

/

National food safety standards—

Determination of thiamethoxam and its metabolite clothianidin residues in foods

Liquid chromatography - mass spectrometry

本标准代替SN/T 3139-2012《出口农产品中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》。

本标准与SN/T 3139-2012相比，主要变化如下：

—标准文本格式修改为食品安全国家标准文本格式；

—标准名称中“出口农产品”改为“食品”；

—标准范围中增加“其它食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

—SN/T 3139-2012。

/

1

本标准规定了食品中噻虫嗪和噻虫胺残留量的液相色谱-质谱/质谱检测方法。

本标准适用于大米、大豆、栗子、菠菜、油麦菜、洋葱、茄子、马铃薯、柑橘、蘑菇、茶等植物源性产品和鸡肝、猪肉、牛奶等动物源性产品中噻虫嗪、噻虫胺残留量的检测和确证，其它食品可参照执行。

2

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3

用0.1%乙酸-乙腈超声提取试样中的噻虫嗪和噻虫胺残留物，采用基质分散固相萃取剂净化，超高效液相色谱-质谱/质谱仪测定，外标法定量。

4

除另有说明外，所用试剂均为色谱级，水为符合GB/T 6682中规定的一级水。

4.1

4.1.1 乙腈（ CH_3CN ）。

4.1.2 乙酸铵（ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ）。

4.1.3 乙酸（ CH_3COOH ）：分析纯。

4.1.4 甲酸（ HCOOH ）。

4.1.5 甲醇（ CH_3OH ）。

4.1.6 正己烷（ C_6H_{14} ）。

4.1.7 无水硫酸镁（ MgSO_4 ）：分析纯。

4.1.8 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：分析纯。

4.1.9 N-丙基乙二胺（PSA）吸附剂：粒径 $40\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ 。

4.1.10 石墨化炭黑吸附剂（GCB）：粒径 $120\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$ 。

4.1.11 十八烷基硅烷（ODS）键合相吸附剂（ C_{18} ）：粒径 $40\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ 。

4.1.12 基质分散固相萃取剂：

a) 针对大米、茄子、洋葱、马铃薯、柑橘样品：50 mg PSA、150 mg MgSO_4 ；

b) 针对菠菜、油麦菜样品：50 mg PSA、150 mg MgSO_4 、10 mg GCB；

c) 针对栗子、蘑菇、牛奶样品：50 mg PSA、150 mg MgSO_4 、50 mg C_{18} ；

d) 针对茶叶、大豆样品：50 mg PSA、150 mg MgSO_4 、50 mg C_{18} 、10 mg GCB；

e) 针对鸡肝、猪肉样品：50 mg PSA、150 mg MgSO_4 、50 mg C_{18} 。

4.2

4.2.1 0.1%乙酸-乙腈溶液：取 1 mL 乙酸，加入乙腈定容到 1000 mL，混匀。

4.2.2 10 mmol/L 乙酸铵溶液（含 0.1% 甲酸）：准确称取 0.16 g 乙酸铵于 200 mL 容量瓶中，先用少量水溶解后加入 200 μL 甲酸，再用水定容至刻度，混匀，现用现配。

4.3

4.3.1 噻虫嗪标准品 (thiamethoxam): CAS 号 153719-23-4, 分子式 $C_8H_{10}ClN_5O_3S$, 分子量 291.7, 纯度 99%。

4.3.2 噻虫胺标准品 (clothianidin): CAS 号 205510-53-8, 分子式 $C_8H_8ClN_5O_2S$, 分子量 250.2, 纯度 99%。

4.4

4.4.1 噻虫嗪标准储备溶液: 准确称取适量的噻虫嗪标准品 (精确至 0.01 mg), 用乙腈溶解, 配制成 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液, -18°C 下保存。

4.4.2 噻虫胺标准储备溶液: 准确称取适量的噻虫胺标准品 (精确至 0.01 mg), 用乙腈溶解, 配制成 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液, -18°C 下保存。

4.4.3 噻虫嗪和噻虫胺混合标准工作溶液: 根据需要分别取适量噻虫嗪标准储备溶液和噻虫胺标准储备溶液, 用乙腈稀释成 1 $\mu\text{g/mL}$ 标准工作溶液, -18°C 下保存。

4.4.4 基质空白溶液: 将不同基质的阴性样品分别按照“提取与净化”处理后得到的溶液。

4.4.5 基质标准工作液: 根据实验需要吸取适量混合标准工作溶液、用基质空白溶液稀释成适当浓度的标准工作液, 现用现配。

4.5

4.5.1 微孔滤膜: 尼龙, 13 mm (i.d.), 0.2 μm 。

5

5.1 超高效液相色谱-串联质谱仪: 配有电喷雾离子源 (ESI)。

5.2 粉碎机。

5.3 组织捣碎机。

5.4 分析天平: 感量分别为 0.01 mg 和 0.01 g。

5.5 超声波振荡器。

5.6 旋涡混匀器。

5.7 离心机: 转速不低于 4 000 r/min。

5.8 离心管: 具塞, 聚四氟乙烯, 50 mL。

5.9 分液漏斗: 100 mL, 具塞。

6

在制样的操作过程中, 应防止样品受到污染或发生农药残留含量的变化。

6.1

6.1.1

取代表性样品 500 g, 用粉碎机粉碎。混匀, 均分成两份作为试样, 分装, 密闭, 于 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 保存。

6.1.2

取代表性样品 1000 g, 将其 (不可用水洗涤) 切碎后, 依次用捣碎机将样品加工成浆状。混匀, 均分成两份作为试样, 分装, 密闭, 于 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 保存。

6.1.3

取代表性样品 500 g, 将其切碎后, 依次用捣碎机将样品加工成浆状, 混匀, 均分成两份作为试样, 分装, 密闭, 于 -18°C 保存。

6.1.4

取代表性样品约 500 g, 混匀, 均分成两份作为试样, 分装, 密闭, 于 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 保存。

注: 以上样品取样部位按 GB 2763 附录 A 执行。

7

7.1

7.1.1

称取 5 g (精确至 0.01 g) 试样于 50 mL 离心管中, 如果为干燥样品则加 5~8 mL 水, 视具体样品而定, 浸泡 0.5 h。加入乙酸-乙腈溶液使乙腈和水总体积为 20 mL, 均质 0.5 min, 摇匀, 在 40°C 以下超声提取 30 min, 4000 r/min 离心 10 min。取上清液 1.0 mL, 加适量基质分散固相萃取剂净化, 剧烈振摇 1 min, 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液用 0.2 μm 滤膜过滤, 用液相色谱-质谱/质谱仪测定。

7.1.2

称取5g（精确至0.01g）试样于50 mL离心管中，加入约3g无水硫酸钠，混匀，加入10 mL乙酸-乙腈溶液，10 mL正己烷，均质3min，4000 r/min离心10min，转移提取液到分液漏斗中，充分摇匀后静置分层，收集乙腈层。按同样操作重复提取一次。用10 mL乙腈洗涤正己烷层，摇匀后静置分层，收集乙腈层。合并三次收集的乙腈层，在40℃下旋蒸至近干，用乙酸-乙腈溶液定容到20 mL，取1.0 mL，加适量基质分散固相萃取剂净化，剧烈振摇1min，4000 r/min离心10min，取上清液用0.2 μm滤膜过滤，用液相色谱-质谱/质谱仪测定。

7.2

7.2.1

- a) 液相色谱柱：ACQUITY UPLC BEH C₁₈，50 mm×2.1 mm (i. d.)，粒度1.7 μm，或性能相当者。
b) 柱温：35℃。
c) 流动相梯度：见表1。

表1 流动相洗脱梯度表

	时间(min)	流速 (mL/min)	10 mmol/L 乙酸铵溶液 (4.10) (%)	甲醇 (%)	曲线类型
1	Initial	0.25	90.0	10.0	
2	0.50	0.25	90.0	10.0	1
3	2.50	0.25	50.0	50.0	6
4	3.00	0.25	90.0	10.0	1

d) 进样量：2.0 μL。

e) 样品室温度：10℃。

7.2.2

见附录A。

7.2.3

以5.0g空白样品通过前处理步骤制备基质空白溶液，将标准中间溶液稀释至2.0、5.0、10.0、20.0、40.0、100.0 ng/mL，不过原点做基质标准工作曲线，宜现用现配。

7.2.4

本方法中采用外标校准曲线法定量测定。为减少基质对定量测定的影响，定量用标准曲线应采用基质混合标准工作溶液绘制的标准工作曲线，并且保证所测样品中农药的响应值均在线性范围以内。在上述仪器条件下，噻虫嗪和噻虫胺的保留时间分别约为2.51min和2.92min，多反应离子监测色谱图参见附录B中图B.1。

7.2.5

在上述条件下进行测定，试液中待测物的保留时间应在标准溶液保留时间的窗口内，各离子对的相对丰度应与标准品的相对丰度一致，误差不超过表2中规定的范围。噻虫嗪和噻虫胺标准品的多反应离子监测色谱图参见附录B中图B.1。

表2 定性测定时相对离子丰度最大容许偏差

相对丰度（基峰）	>50 %	>20 %至 50 %	>10 %至 20 %	≤10 %
允许的相对偏差	±20 %	±25 %	±30 %	±50 %

7.3

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

8

液相色谱-质谱/质谱法测定试样中噻虫嗪或噻虫胺农药的残留量采用标准曲线法定量，标准曲线法定量结果按式（1）计算：

$$X_i = c_i \times \frac{V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——试样中噻虫嗪或噻虫胺农药的残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c_i ——从标准曲线上得到的被测组分溶液浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V ——样品提取液总体积，单位为毫升（mL）（本方法中为20.0 mL）；

m ——最终样品溶液所代表试样的质量，单位为克（g）。

注：计算结果须扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留两位有效数字。

9

9.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值（百分率），应符合附录D的要求。

9.2 在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值（百分率），应符合附录E的要求。

10

10.1

本方法对噻虫嗪和噻虫胺的测定低限为0.010 mg/kg。

10.2

本方法的添加浓度和回收率范围见附录C。

A

噻虫嗪和噻虫胺质谱分析参考条件：

- a) 电离方式：ESI+；
- b) 检测方式：MRM；
- c) 毛细管电压：3.00kV；
- d) 氮吹气流量：800 L/h；
- e) 锥孔气流量：50 L/h；
- f) 去溶剂气温度：350℃；
- g) 放大器电压：650 V；
- h) 离子源温度：110 ℃；
- i) 监测离子、碰撞能量和锥孔电压（见表 A.1）：

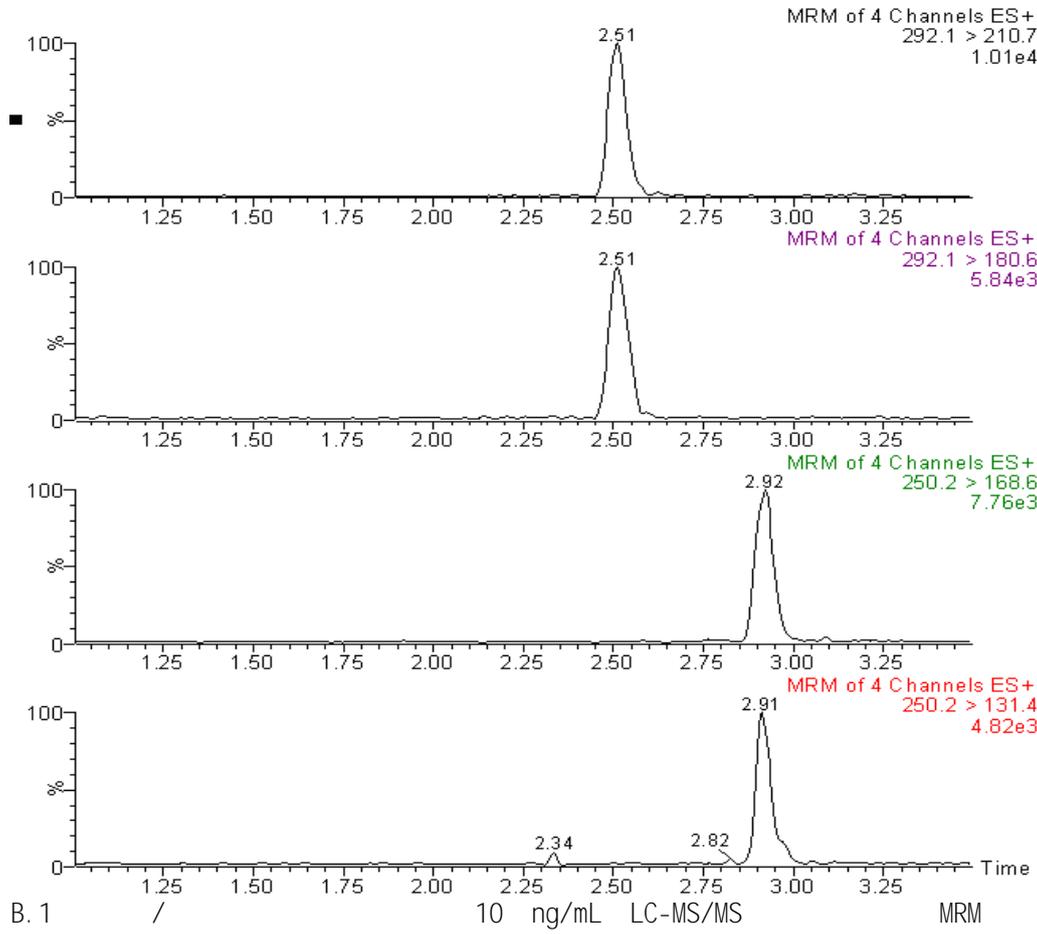
表 A.1 噻虫嗪和噻虫胺的多反应离子监测分析参数

组分	监测离子对 (Channel Reaction) (m/z)	驻留时间 (Dwell) (s)	锥孔电压 (Cone) (V)	碰撞能量 (Collision Energy) (V)
噻虫嗪	*292 / 211	0.050	20.0	19.0
	292 / 181	0.050	20.0	10.0
噻虫胺	*250 / 169	0.050	16.0	15.0
	250 / 131	0.050	16.0	10.0

*为定量离子对

以上所列参数是在Waters Acquity™ UPLC-Quattro Premier 质谱仪上完成的，列出试验用仪器型号仅是为了提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号仪器。

B



C

C.1

% n=10

样品	添加浓度 (mg/kg)	噻虫嗪回收率范围 (%)	噻虫胺回收率范围 (%)
大米	0.010	72.4~79.6	84.4~106.4
	0.020	88.2~103.6	92.2~106.6
	0.040	92.3~102.1	92.4~108.7
大豆	0.010	73.2~93.6	76.8~94
	0.020	71.6~76.2	79.2~93.2
	0.050	70~78.1	90.16~102.8
	0.10	87.2~105.8	87.8~100.6
栗子	0.010	82.0~99.2	74.0~94.4
	0.020	83.2~98.2	83.2~95.8
	0.040	88.5~95.5	85.9~95.1
菠菜	0.010	104.4~109.2	84.4~97.2
	0.020	94.4~109.6	90.4~107.2
	0.040	84.7~108.7	72.6~89.3
	2.0	91.4~95.5	78.2~89.7
油麦菜	0.010	74.8~101.2	73.6~99.6
	0.020	78.2~99.0	75.2~100.2
	0.040	86.1~99.1	80.6~104.2
茄子	0.010	90~102.4	72.8~97.2
	0.50	99.3~108.4	94.7~104.9
	1.0	100.3~105	98.5~107.8
洋葱	0.010	96.8~109.6	82.4~100.8
	0.020	98.0~110.0	86.2~103.2
	0.040	101.1~109.3	84.0~91.0
马铃薯	0.010	75.2~98.8	92.0~100.0
	0.25	72.5~84.0	91.1~100.2
	0.50	70.6~89.0	71.8~87.7

样品	添加浓度 (mg/kg)	噻虫嗪回收率范围 (%)	噻虫胺回收率范围 (%)
蘑菇	0.010	73.6~99.2	87.6~106.0
	0.020	102.8~107.4	100.6~109.4
	0.040	103.0~112.8	101.1~109.8
柑橘	0.010	75.6~85.2	84.0~95.6
	0.040	93.0~105.5	94.9~107.1
	0.50	89.6~108.0	96.4~112.4
	1.0	97.6~104.4	98.2~101.8
茶	0.010	71.6~95.2	83.6~101.6
	0.050	82.6~91.1	90.7~101.4
	0.10	80.9~88.1	95.0~100.7
	20 (噻虫嗪) /50 (噻虫胺)	79.2~97.2	80.3~95.5
鸡肝	0.010	78.0~93.2	88.8~107.6
	0.020	80.4~96.6	83.4~96.8
	0.040	79.6~97.0	74.1~93.3
猪肉	0.010	70.8~86.4	80.8~98.4
	0.020	70.2~84.6	73.4~91.8
	0.040	82.1~92.7	80.5~90.4
牛奶	0.010	83.2~92.8	94.4~109.2
	0.020	76.2~86.8	92.6~103.8
	0.040	95.0~105.3	97.6~108.8

注：因有些样品的 MRL 值较高，为确保定量结果准确以及避免污染仪器，将较高水平的添加浓度在上机前进行如下稀释：

- A. 添加水平为 2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，稀释 10 倍后上机检测；
- B. 添加水平为 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，稀释 10 倍后上机检测；
- C. 添加水平为 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，稀释 5 倍后上机检测；
- D. 添加水平为 20 mg/kg （噻虫嗪）、50 mg/kg （噻虫胺）时，稀释 200 倍后上机检测。

D**D.1**

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	36
$> 0.001 \leq 0.01$	32
$> 0.01 \leq 0.1$	22
$> 0.1 \leq 1$	18
> 1	14

E

E.1

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	54
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19
