

GB

中华人民共和国国家标准

GB 23200.51—2016

代替SN/T 2231—2008

食品安全国家标准
食品中呋虫胺残留量的测定
液相色谱-质谱/质谱法

National food safety standards—

Determination of dinotefuran residue in foods

Liquid chromatography - mass spectrometry

2016-12-18 发布

2017-06-18 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
中华人民共和国农业部
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替SN/T 2231-2008 《食品中呋虫胺残留量的测定 气相色谱—质谱法》。

本标准与SN/T 2231-2008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“出口食品”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 2231-2008。

食品安全国家标准

食品中呋虫胺残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了进出口食品中呋虫胺残留量的制样和液相色谱-质谱/质谱检测方法。

本标准适用于小麦、花生、玉米、菠菜、苹果、胡萝卜、紫苏叶、猪肉及马哈鱼中呋虫胺残留量的检测和确证。其它食品可参照执行。

2 规范性引用文件

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 原理

样品用乙腈提取，提取液加入无水硫酸钠脱水后，用石墨化非多孔碳柱（Envi-Carb）/酰胺丙基甲基硅烷基化硅胶柱（LC-NH₂）净化，液相色谱-质谱/质谱法测定，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外，所有试剂均为分析纯，水为符合GB/T 6682中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（C₂H₃N）：色谱纯。

4.1.2 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

4.1.3 丙酮（C₃H₆O）：色谱纯。

4.1.4 乙醚（C₄H₁₀O）：色谱纯。

4.1.5 氯化钠（NaCl）：优级纯。

4.1.6 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：分析纯，650 °C灼烧4 h，自然冷却后贮于密封瓶中备用。

4.1.7 磷酸氢二钾（K₂HPO₄）：分析纯。

4.1.8 磷酸二氢钾（KH₂PO₄）：分析纯。

4.1.9 氢氧化钠（NaOH）：分析纯。

4.1.10 盐酸（HCl）：优级纯。

4.2 溶液配制

4.2.1 1 mol/L氢氧化钠：称取40 g氢氧化钠，溶于1L水中。

4.2.2 1 mol/L盐酸：称取36.5 g 纯盐酸，溶于1L水中。

4.2.3 正己烷饱和的乙腈：在250 mL的分液漏斗中分别加入100 mL乙腈和100 mL正己烷，充分振摇，静置分层，下层为正己烷饱和乙腈。

4.2.4 丙酮-正己烷（1+1，V/V）：将等体积丙酮和正己烷混合，充分振摇。

4.2.5 磷酸缓冲液：0.5 mol/L（pH=7.0），称取52.7 g磷酸氢二钾和30.2 g磷酸二氢钾，加入约500 mL水溶解，用1 mol/L氢氧化钠或1 mol/L盐酸调整pH7.0后，加水定容至1 L。

4.3 标准品

4.3.1 呋虫胺标准物质：（dinotefuran, C₇H₁₄N₄O₃），CAS NO: 165252-70-0，纯度大于等于98%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 呋虫胺标准储备液：称取适量呋虫胺标准品，用丙酮-正己烷（1+1，V/V）配制成1.0 mg/mL的标准储备液；0~4 °C保存。保存期一年。

4.4.2 呋虫胺标准工作液：根据需要用丙酮-正己烷（1+1，V/V）将储备液稀释配制成适用浓度的标准工作液。0~4 °C保存。保存期一个月。

4.5 材料

4.5.1 Envi-Carb/LC-NH₂ 固相萃取柱：500 mg/500 mg。Supelclean ENVI-Carb SPE9(石墨化非多孔碳)与Supelclean LC-NH₂ SPE(酰胺丙基甲硅烷基化硅胶)串联。

4.5.2 滤膜：0.2 μm。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-质谱/质谱联用仪：配备电喷雾离子源（ESI）。

5.2 分析天平：感量0.01 g和0.0001 g。

5.3 漩涡混合器。

5.4 旋转蒸发仪。

5.5 高速均质器。10000转/分。

5.6 离心机。

5.7 离心管：100mL。

5.8 分液漏斗：250 mL、150 mL。

5.9 粮谷粉碎机。

5.10 食品捣碎机。

5.11 花生粉碎机。

5.12 振荡器。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 小麦、玉米

取有代表性样品约 500 g，用粉碎机全部粉碎并通过 2.0 mm 圆孔筛。混匀，装入洁净的容器内，密闭，标明标记。

6.1.2 水果、蔬菜、鱼、肉

取有代表性样品约 500 g，切碎后，用食品捣碎机将样品加工成浆状。混匀，装入洁净的容器内，密闭，标明标记。

6.1.3 花生

取有代表性样品 500 g，用磨碎机全部磨碎。混匀，装入洁净的容器内，密闭，标明标记。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

6.2 试样保存

小麦、玉米、花生试样于 0~4 °C 保存；鱼、肉及水果和蔬菜类试样于-18 °C 以下冷冻保存。

在抽样及制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 小麦、玉米、花生

称取5 g试样（精确至0.01 g）于100mL离心管中，加20 mL水，放置5 min。加30 mL乙腈，于10000 r/min均质提取1 min，离心3 min，提取液过滤至250 mL分液漏斗中，残留物再用20 mL乙腈重复提取一次。合并提取液于分液漏斗中，依次加入20 g氯化钠和60 mL磷酸缓冲液，振摇3 min。静置后，弃去水层。乙腈层加入5 g无水硫酸钠脱水后于40 °C旋转浓缩至近干。

7.1.2 水果、蔬菜

称取10 g试样（精确至0.01 g）于100 mL离心管中，加30 mL乙腈，于10000 r/min均质提取1 min，离心3 min，提取液过滤至250 mL分液漏斗中，残留物再用20 mL乙腈重复提取一次。合并提取液于分液漏斗中，依次加入20 g氯化钠和60 mL磷酸缓冲液，振摇3 min。静置后，弃去水层。乙腈层加入5 g无水硫酸钠脱水后于40 °C旋转浓缩至近干。

7.1.3 鱼、肉

称取10g试样（精确至0.01 g）于100 mL离心管中，加30 mL乙腈，漩涡混合均匀后于超声波中提取15 min，离心3 min，提取液过滤至250 mL分液漏斗中，残留物再用20 mL乙腈重复提取一次。合并提取液于分液漏斗中，依次加入20 g氯化钠和60 mL磷酸缓冲液，振摇3 min。静置后，弃去水层。乙腈层加入5 g无水硫酸钠脱水后于40 °C旋转浓缩至近干。

7.2 净化

7.2.1 小麦、玉米、花生、鱼、肉

提取物用 20 mL 正己烷溶解残留物，转入 150 mL 分液漏斗中，分别用 20 mL 正己烷饱和乙腈对溶解液萃取 2 次，取下层溶液合并萃取液，40 °C 减压浓缩干，加入 2 mL 乙腈溶解。

用 10 mL 乙腈预淋洗 Envi-carb/LC-NH₂ (500 mg/500 mg) 小柱，弃去流出液。注入上述所得溶液，再用 20 mL 乙腈淋洗，收集洗脱液，于 40 °C 旋转浓缩至近干，残留物用 2.0 mL 乙腈溶解，过 0.2 μm 滤膜，供液相色谱-质谱测定。

7.2.2 蔬菜、水果

用 10 mL 乙腈预淋洗 Envi-carb/LC-NH₂ (500 mg/500 mg) 小柱，弃去流出液。注入上述所得溶液，再用 20 mL 乙腈淋洗，收集洗脱液，于 40 °C 旋转浓缩至近干，残留物用 2.0 mL 乙腈溶解，过 0.2 μm 滤膜，供液相色谱-质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

- a. 色谱柱: Waters Acquity Uplc BEH C8 1.7 μm
- b. 流动相: 水 (A) + 乙腈 (B) 梯度

表 1 流动相梯度

时间/min	流速/mL/min	%A	%B
0.00	0.25	60	40
0.30	0.25	60	40
2.00	0.25	30	70
2.50	0.25	60	40

- c. 柱温: 30 °C。
- d. 流速: 0.2 mL/min。
- e. 进样量: 10 μL。
- f. 运行时间: 3.5 min
- g. 质谱条件
参见附录 A。

7.3.2 色谱测定与确证

根据样液中被测物含量，选定浓度相近的标准工作溶液，对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定，标准工作溶液和待测样液中呋虫胺的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

如果样液与标准工作溶液的质量色谱图中，在相同保留时间有色谱峰出现，所选离子均出现，所选择离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比，其值在允许范围内（允许范围见表 1）。在 7.3.1 条件下，呋虫胺保留时间是 0.6 min，在 7.3.1 条件下，呋虫胺标准物的液相色谱-质谱谱图见附录 B。

表 2 使用定性液相色谱-质谱时相对离子丰度最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%至50%	>10%至20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.4 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式 (1) 计算样品中呋虫胺残留量。

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_S \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——试样中呋虫胺残留量，单位为微克每千克 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)；

A ——样品溶液中呋虫胺的峰面积；

c ——呋虫胺标准工作液的浓度单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{L}$)；

V ——样品溶液最终定容体积，单位为毫升 (mL)；

A_s ——呋虫胺标准工作溶液的峰面积；

m ——最终样液代表的试样质量，单位为 (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 精密度

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 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法呋虫胺的定量限为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 回收率

样品的添加浓度及回收率的实验数据见附录C。

附录 A
(资料性附录)

表A.1 质谱条件

电离方式	ESI+
毛细管电压	3.0 kV
源温度	120℃
去溶剂温度	350℃
锥孔气流	氮气, 50L/h
去溶剂气流	氮气, 600L/h
碰撞气压	氩气, 3.10×10^{-6} Pa
监测模式	多反应监测

表A.2 多反应监测条件

化合物	母离子	子离子	驻留时间	锥孔电压	碰撞能量
呋虫胺	202.9	128.8*	0.10 s	20 V	12 eV
		156.8	0.10 s	20 V	10 eV

注：加“*”的离子用于定量。

非商业性声明：附录A所列参数是在Waters Quattro Premier质谱仪上完成的，此处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的仪器。

附录 B
(资料性附录)

标准物质色谱图

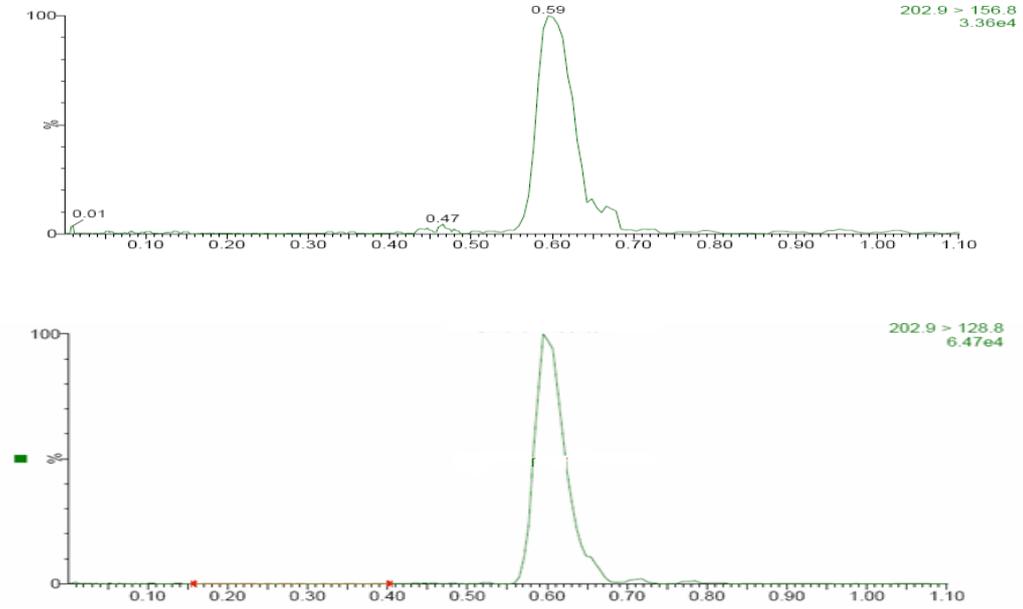


图 B.1 呋虫胺液相色谱-质谱/质谱多反应监测色谱图

附 录 C
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表C.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

样品名称	添加浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)
花生	10	67.57%
	20	74.17%
	40	82.68%
玉米	10	73.27%
	20	80.33%
	40	83.19%
小麦	10	68.50%
	20	74.23%
	40	81.81%
紫苏	10	76.55%
	20	83.03%
	40	89.17%
猪肉	10	70.77%
	20	79.76%
	40	84.73%
菠菜	10	79.83%
	20	83.40%
	40	88.16%
马哈鱼	10	72.20%
	20	80.18%
	40	87.94%
苹果	10	78.53%
	20	82.36%
	40	87.07%

附 录 D
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 D.1 实验室内重复性要求

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

附 录 E
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 E.1 实验室间再现性要求

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
