

中华人民共和国国家标准

GB 23200.102—2016

代替SN/T 2573—2010

食品安全国家标准

蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量的测定

气相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of chlordimeform and its metabolites residues in royal jelly

Gas 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 2573-2010 《进出口蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量检测方法 气相色谱-质谱法》。

本标准与 SN/T 2573-2010 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“进出口蜂王浆”改为“蜂王浆”；

—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 2573-2010。

食品安全国家标准

蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量的气相色谱-质谱测定及确证方法。
本标准适用于蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量的测定和确证，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

样品用三氯乙酸溶液沉淀蛋白质，在碱性条件下用正己烷-丙酮（1+1，体积比）混合溶剂提取，提取液经正己烷-乙腈液液分配净化后，气相色谱-质谱测定和确证，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 丙酮（C₃H₆O）：色谱纯。

4.1.3 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

4.1.4 三氯乙酸（CCl₃COOH）。

4.1.5 氢氧化钠（NaOH）。

4.1.6 氯化钠（NaCl）：650℃灼烧4 h，在干燥器内冷却至室温，贮于密封瓶中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 正己烷-丙酮（1+1，体积比）混合溶剂：取100 mL正己烷，加入100 mL丙酮，摇匀备用。

4.2.2 三氯乙酸溶液（5%）：称取5 g三氯乙酸，加水溶解并定容至100 mL。

4.2.3 氢氧化钠溶液（2 mol/L）：称取8 g氢氧化钠溶于100 mL蒸馏水中。

4.3 标准品

4.3.1 杀虫脒（Chlordimeform, C₁₀H₁₃ClN₂, CAS No. 6164-98-3，分子量为196.68）标准物质：纯度>98.5%。

4.3.2 4-氯邻甲基苯胺（4-Chloro-2-methylaniline, C₇H₈ClN, CAS No. 95-69-2，分子量为141.60）标准物质：纯度>98.5%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 准确称取适量的杀虫脒和4-氯邻甲基苯胺标准物质，用丙酮配成浓度为100 μg/mL的单一标准储备液。根据需要用丙酮稀释混合至适当浓度的混合标准工作液。保存于4℃冰箱内。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源（EI）。

5.2 分析天平：感量0.01 g和0.0001 g。

5.3 旋涡混合器。

5.4 离心机：转速大于10000 r/min。

5.5 旋转蒸发器。

6 试样制备与保存

取代表性样品约500 g，样品取样部位按GB 2763附录A执行，将其用力搅拌均匀，装入洁净容器

内，密封，并标明标记，将试样于-18℃冷冻保存。

在抽样和制样的操作过程中，应防止样品污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

称取2 g试样(精确到0.01 g)于50 mL离心管中，加10 mL 三氯乙酸溶液涡旋混匀1 min，以8 000 r/min离心3 min。将上层水相转移到另一50 mL离心管中，加4mL左右的氢氧化钠溶液调pH大于12。加入5 g氯化钠和20 mL正己烷-丙酮(1+1, 体积比)混合溶剂，涡旋混匀1 min，将上层有机相转移入浓缩瓶中。水相中再加入20 mL正己烷-丙酮(1+1, 体积比)混合溶剂，重复提取一次，合并上层有机相，在45℃以下水浴减压浓缩至近干，待净化。

7.2 净化

浓缩瓶中残留物用10 mL乙腈溶解洗涤二次，转移到50 mL离心管中，加入10 mL正己烷，涡旋混匀1 min，以3 000 r/min离心3 min，将上层正己烷相转移到另一50 mL离心管中，乙腈相再加入10 mL正己烷，重复操作一次，合并正己烷相。加入10 mL乙腈，涡旋混匀1 min，以3000 r/min离心3 min，弃去上层正己烷相。合并乙腈相，在45℃以下水浴减压浓缩至近干，用丙酮溶解并定容至1.0 mL，用气相色谱-质谱测定，外标法定量。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

- 色谱柱：DB-5ms 石英毛细管柱，30 m×0.25 mm (id) ×0.25 μm，或相当者；
- 色谱柱温度：50℃保持2 min，以10℃/min的升温速率升至160℃，保持1 min，以30℃/min的升温速率升至320℃，保持5 min；
- 进样口温度：250℃；
- 载气：氦气，纯度大于等于99.999%，流速，1.0 mL/min；
- 进样量：2 μL；
- 进样方式：脉冲不分流进样，脉冲压力25 psi, 0.75 min后开阀；
- 溶剂延迟时间：10 min；
- 离子源：电子轰击源(EI)；
- 接口温度：280℃；
- 电离能量：70 eV；
- 离子源温度：280℃；
- 测定方式：选择离子监测方式；
- 选择离子及相对丰度：见表1。

表1 杀虫脒和4-氯邻甲苯胺的定量离子、定性离子及相对丰度

农药名称	定量离子	定性离子1	定性离子2
杀虫脒	196 (100)	181 (85.4)	152 (54.1)
4-氯邻甲苯胺	141 (100)	77 (25.8)	143 (34.1)

7.3.2 定量测定

根据样液中杀虫脒和4-氯邻甲苯胺含量的情况，选定与样液中杀虫脒和4-氯邻甲苯胺浓度相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中杀虫脒和4-氯邻甲苯胺响应值应在仪器测定的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下，杀虫脒和4-氯邻甲苯胺的保留时间分别约为15.0 min、12.0 min，标准品的总离子流色谱图参见附录A中图A.1。

7.3.3 定性测定

对标准溶液及样液均按7.3.1规定的条件进行测定，如果样液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现，则对其进行质谱确证，在扣除背景后的样品谱图中，所选择离子全部出现，同时所选择的离子的离子丰度比与标准品相关离子的相对丰度一致，波动范围符合表2的最大容许偏差之内(见表2)，可判定样品中存在杀虫脒和4-氯邻甲苯胺。被确证的样品可判定为杀虫脒和4-氯邻甲苯胺阳性检出。杀虫脒和4-氯邻甲苯胺标准品的质谱图参见附录A中图A.2、图A.3。

表2 质谱相对离子丰度最大容许偏差

相对离子丰度(%基峰)	>50 %	>20 %至50 %	>10 %至20 %	≤10 %
容许的相对误差	±10 %	±15 %	±20 %	±50 %

7.4 空白试验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理软件或按式(1)计算试样中杀虫脒或4-氯邻甲苯胺的残留含量：

$$X = \frac{A \times C \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X —— 试样中杀虫脒或4-氯邻甲苯胺残留量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

A —— 样液中杀虫脒或4-氯邻甲苯胺的峰面积；

C —— 标准工作液中杀虫脒或4-氯邻甲苯胺的浓度，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

V —— 最终样液定容体积，单位为毫升 (mL)；

A_s —— 标准工作液中杀虫脒或4-氯邻甲苯胺峰面积；

m —— 最终样液所代表的试样量，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 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C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D的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法对杀虫脒和4-氯邻甲苯胺的定量线为：0.01 mg/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B。

附录A
(资料性附录)
色谱图和质谱图

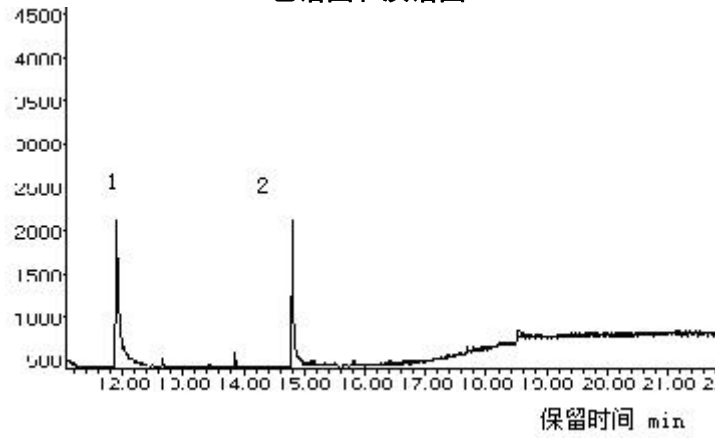


图 A.1 杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺的总离子流图

1. 4-氯邻甲苯胺 2. 杀虫脒 (浓度为 0.02 μ g/mL)

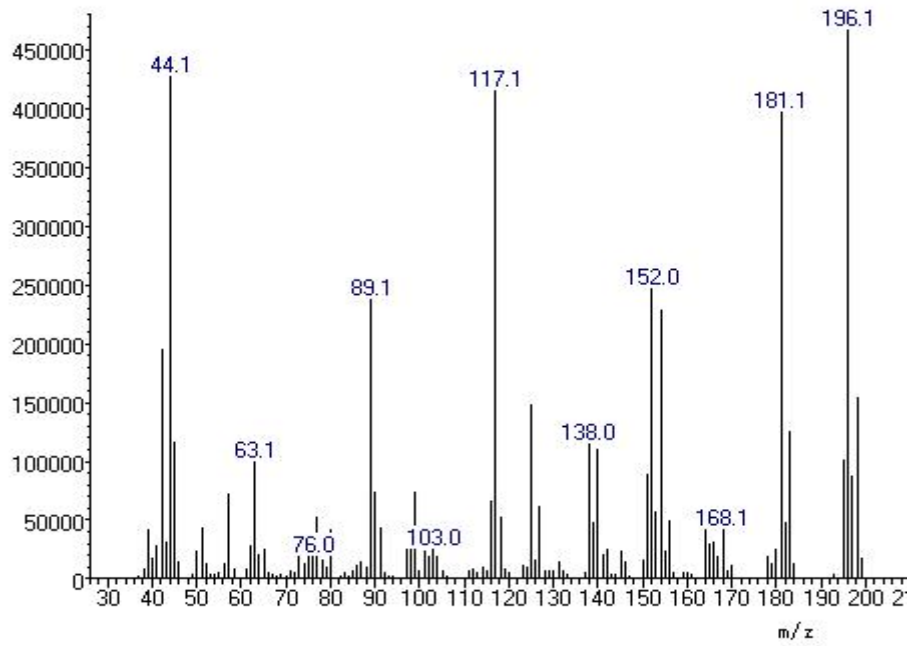


图 A.2 杀虫脒的 EI 质谱图

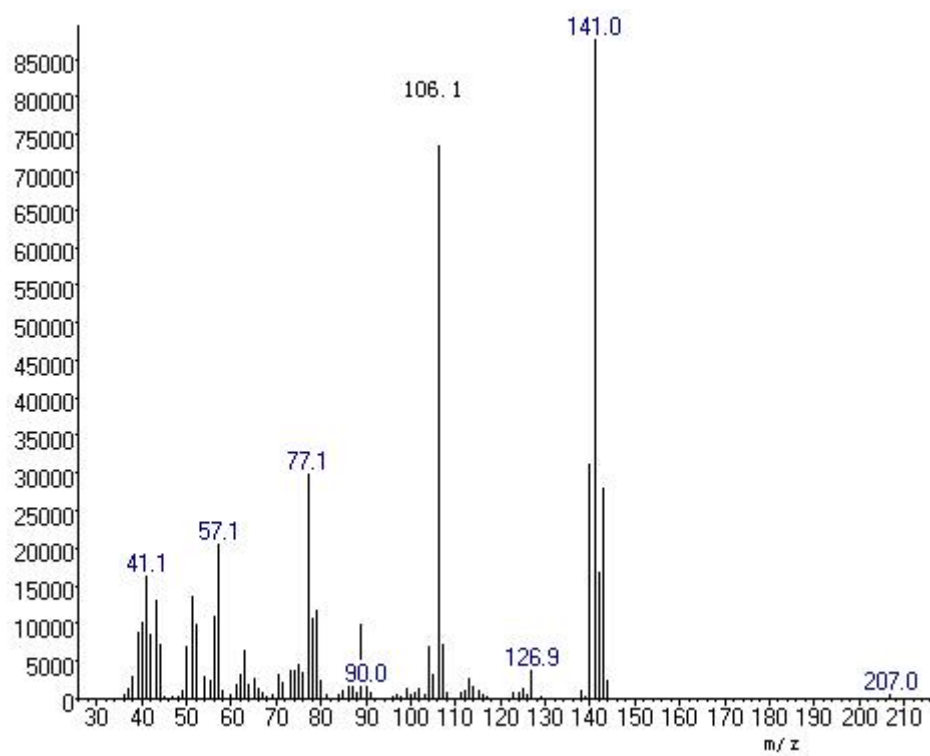


图 A.3 4-氯邻甲苯胺的 EI 质谱图

附 录 B
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表B.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

农药名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围%	精密度范围%
杀虫脒	0.01	86.7~112	10.8
	0.02	91.0~112	9.5
	0.05	81.2~107	11.6
4-氯邻甲苯胺	0.01	82.1~118	8.9
	0.02	85.5~107	9.1
	0.05	79.4~102	12.3

附 录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表C.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 D
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表D.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