

中华人民共和国国家标准

GB 23200.101—2016

代替SN/T 2571—2010

食品安全国家标准

蜂王浆中多种杀螨剂残留量的测定

气相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of multiple miticide 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 2571-2010 《进出口蜂王浆中多种杀螨剂残留量检测方法 气相色谱-质谱法》。
本标准与SN/T 2571-2010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 2571-2010。

食品安全国家标准

蜂王浆中多种杀螨剂残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了蜂王浆中杀螨醚、甲基克杀螨、杀螨酯、乐杀螨、乙酯杀螨醇、溴螨酯、三氯杀螨砒、哒螨灵残留量的气相色谱-质谱测定和确证方法。

本标准适用于蜂王浆中杀螨醚、甲基克杀螨、杀螨酯、乐杀螨、乙酯杀螨醇、溴螨酯、三氯杀螨砒、哒螨灵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

试样中的杀螨剂残留经正己烷+丙酮（1+1，体积比）混合溶剂提取，用弗罗里硅土柱净化，气相色谱-质谱-负化学源测定，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 乙醚（C₄H₁₀O）：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 氯化钠（NaCl）。

4.1.5 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：650℃灼烧4h，在干燥器内冷却至室温，贮于密封瓶中备用。

4.2 标准品

4.2.1 杀螨醚、甲基克杀螨、杀螨酯、乐杀螨、乙酯杀螨醇、溴螨酯、三氯杀螨砒、哒螨灵标准物质：纯度≥99%，见附录A。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 杀螨醚、甲基克杀螨、杀螨酯、乐杀螨、乙酯杀螨醇、溴螨酯、三氯杀螨砒、哒螨灵标准储备溶液：分别准确称取适量标准物质，用正己烷配成浓度为100μg/mL的标准储备液。保存于4℃冰箱内。

4.3.2 杀螨醚、甲基克杀螨、杀螨酯、乐杀螨、乙酯杀螨醇、溴螨酯、三氯杀螨砒、哒螨灵标准工作液：根据需要用正己烷稀释混合至适当浓度的混合标准工作液。保存于4℃冰箱内。

4.4 材料

4.4.1 弗罗里硅土固相萃取柱：（1g，6 mL）或相当者。使用前柱内填约10 mm高无水硫酸钠层，用5 mL正己烷淋洗活化固相萃取柱。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：配负化学源（NCI）。

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5 000 r/min。

5.5 氮吹仪。

5.6 旋转蒸发器。

6 试样制备与保存

取代表性样品约 500g，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 水涡旋混匀 1 min，静置 5 min。加入 20 mL 正己烷+丙酮 (1+1, 体积比) 混合溶剂，涡旋混匀 1 min，以 4000 r/min 离心 3 min，将上层有机相转移入浓缩瓶中。残渣中再加入 10 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 3 mL 正己烷溶解洗涤二次，转移到弗罗里硅土固相萃取柱中。用 5 mL 正己烷淋洗，弃去流出液，用 10 mL 正己烷+乙醚 (8+2, 体积比) 混合溶剂洗脱。收集洗脱液于 10 mL 玻璃离心管中，在 45℃ 水浴中用氮吹仪缓缓吹至近干，用正己烷溶解并定容至 0.5 mL，供气相色谱-质谱测定。

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 1 min，以 20℃/min 的升温速率升至 220℃，保持 1 min，以 5℃/min 的升温速率升至 250℃，以 20℃/min 的升温速率升至 280℃，保持 8 min；
- 进样口温度：250℃；
- 色谱-质谱接口温度：280℃；
- 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：不分流进样，1.5 min 后开阀；
- 电离方式：NCI；
- 电离能量：184 eV；
- 离子源温度：150℃；
- 四极杆温度：150℃；
- 反应气：甲烷，纯度大于等于 99.99%，反应气流速：2 mL/min；
- 测定方式：选择离子监测方式 (SIM)；
- 溶剂延迟时间：10 min；
- 选择离子测定：每种化合物分别选择一个定量离子，2-3 个定性离子。每组所有需要测定的离子按照出峰顺序，分时段分别测定。每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比，参见附录 B。

7.3.2 定量测定

根据样液中杀螨剂含量的情况，选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中杀螨剂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，8 种杀螨剂的保留时间见附录 B，标准品的总离子流图参见附录 C 中图 C.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 1 的最大容许偏差之内 (见表 1)，可判定样品中存在该物质。

表 1 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 %
容许的相对偏差	±20 %	±25 %	±30 %	±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) 计算试样中各种杀螨剂的残留含量:

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \quad \text{-----} \quad (1)$$

式中：

X —试样中各种杀螨剂残留量，单位为毫克/千克(mg/kg)；

A —样液中各种杀螨剂峰的面积；

c —标准工作液中各种杀螨剂浓度，单位为微克/毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V —最终样液定容体积，单位为毫升(mL)；

A_s —标准工作液中各种杀螨剂峰面积；

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E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F的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法的定量限为：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D。

附录A
(资料性附录)
8种杀螨剂类农药中英文通用名称、化学分子式、CAS号信息

表 A.1 8种杀螨剂类农药中英文通用名称、化学分子式、CAS号信息

中文通用名称	英文通用名称	化学分子式	分子量	CAS. 号
杀螨醚	Chlorbenside	$C_{13}H_{10}Cl_2S$	269	103-17-3
甲基克杀螨	Quinomethionate	$C_{10}H_6N_2OS_2$	234	2439-01-2
杀螨酯	Chlorfenson	$C_{12}H_8Cl_2O_3S$	302	80-33-1
乐杀螨	Binapacryl	$C_{15}H_{18}N_2O_6$	322	485-31-4
乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	$C_{16}H_{14}Cl_2O_3$	324	510-15-6
溴螨酯	Bromopropylate	$C_{17}H_{16}Br_2O_3$	426	18181-80-1
三氯杀螨砜	Tetradifon	$C_{12}H_6Cl_4O_2S$	354	116-29-0
哒螨灵	Pyridaben	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	364	96489-71-3

附录 B
(资料性附录)
8 种杀螨剂的保留时间、定量离子、定性离子及相对丰度

表 B.1 8 种杀螨剂的保留时间、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	定性离子 3	保留时间 (min)
杀螨醚	143 (100)	144 (7.7)	145 (36.1)		13.5
甲基克杀螨	206 (100)	207 (12.8)	208 (11.8)		13.6
杀螨酯	175 (100)	176 (8.3)	177 (38.9)		14.0
乐杀螨	223 (100)	224 (16.1)	239 (46.6)		14.6
乙酯杀螨醇	324 (100)	326 (68.2)	278 (34.5)	262 (40.2)	15.1
溴螨酯	428 (100)	426 (51.)	430 (50.4)		17.5
三氯杀螨砒	320 (100)	318 (75.4)	356 (43.9)		18.1
哒螨灵	217 (100)	219 (39.1)	218 (15.8)		19.8

附录 C
(资料性附录)
8 种杀螨剂标准物资的总离子流图

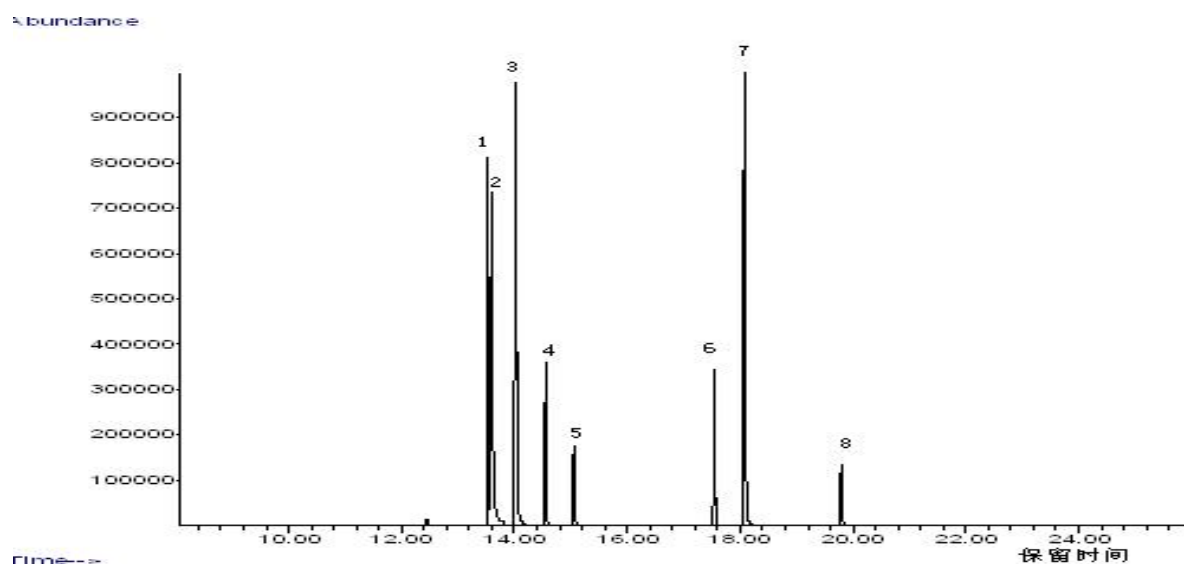


图 C.1 8 种杀螨剂标准物质总离子流图

1. 杀螨醚 2. 甲基克杀螨 3. 杀螨酯 4. 乐杀螨 5. 乙酯杀螨醇 6. 溴螨酯
7. 三氯杀螨砒 8. 哒螨灵

附 录 D
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表D.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%	农药名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范 围%	精密度范 围%
杀螨醚	0.01	86.7~112	11.2	乙酯杀螨醇	0.01	77.5~113	6.8
	0.02	94.5~112	8.6		0.02	84.0~104	7.9
	0.05	81.2~107	9.3		0.05	72.6~107	4.5
甲基克杀螨	0.01	82.1~118	9.6	溴螨酯	0.01	71.3~115	13.0
	0.02	76.8~107	10.2		0.02	78.0~114	11.8
	0.05	79.4~102	7.5		0.05	73.6~106	10.8
杀螨酯	0.01	79.7~118	13.1	三氯杀螨砒	0.01	76.7~115	6.9
	0.02	85.0~110	12.6		0.02	75.0~107	7.6
	0.05	74.4~109	10.8		0.05	74.8~108	8.9
乐杀螨	0.01	69.1~108	14.1	哒螨灵	0.01	78.2~118	8.4
	0.02	76.5~108	10.6		0.02	75.0~109	9.8
	0.05	77.4~109	13.1		0.05	78.8~109	12.3

附 录 E
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表E.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 F
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表F.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