

中华人民共和国国家标准

GB 23200.99—2016

食品安全国家标准 蜂王浆中多种氨基甲酸酯类农药残留量的 测定 液相色谱—质谱/质谱法

National food safety standards—
Determination of multiple carbamate pesticide residues in royaljelly—
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 发布
国家食品药品监督管理总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SN/T 2572—2010《进出口蜂王浆中多种氨基甲酸酯类农药残留量检测方法 液相色谱—质谱/质谱法》。与 SN/T 2572—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“其他食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- SN/T 2572—2010。

食品安全国家标准

蜂王浆中多种氨基甲酸酯类农药残留量的测定

液相色谱—质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了蜂王浆中甲硫威、噁虫威、异丙威、甲萘威、灭多威、克百威、抗蚜威、仲丁威残留量的液相色谱—质谱/质谱测定方法。

本标准适用于蜂王浆中甲硫威、噁虫威、异丙威、甲萘威、灭多威、克百威、抗蚜威、仲丁威残留量的测定和确证,其他食品可参照执行。

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

试样用乙腈提取,经中性氧化铝柱层析净化,液相色谱—质谱/质谱测定,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 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

4.1.2 乙腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$):色谱纯。

4.1.3 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$):色谱纯。

4.1.4 乙醚($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$):色谱纯。

4.1.5 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$):色谱纯。

4.1.6 氯化钠(NaCl)。

4.2 溶液配制

4.2.1 0.005 mol/L 乙酸铵溶液:称取 0.19 g 乙酸铵溶于适量水中,再定容到 500 mL。

4.2.2 甲醇—0.005 mol/L 乙酸铵溶液(6+4,体积比):取 600 mL 甲醇,加入 400 mL 0.005 mol/L 乙酸铵溶液,摇匀备用。

4.2.3 丙酮—乙醚溶液(2+8,体积比):取 200 mL 丙酮,加入 800 mL 乙醚,摇匀备用。

4.3 标准品

氨基甲酸酯类标准品:甲硫威、噁虫威、异丙威、甲萘威、克百威、抗蚜威、仲丁威纯度 $\geq 99.0\%$,灭多威为 98.8%,参见附录 A。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 氨基甲酸酯标准储备液:精确称取适量氨基甲酸酯标准品,用甲醇溶解,分别配制成浓度为

200 μg/mL 的标准储备液。4℃ 冰箱储存。

4.4.2 氨基甲酸酯混合工作溶液: 根据需要, 分别取适量储备液于同一容量瓶中, 用甲醇—0.005 mol/L 乙酸铵溶液稀释至适当浓度的工作溶液。保存于 4℃ 冰箱内。

4.4.3 氨基甲酸酯校正溶液配制: 将标准混合溶液用按 7.1 和 7.2 处理的空白样品溶液稀释成浓度为 5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L。保存于 4℃ 冰箱内。

4.5 材料

中性氧化铝固相萃取小柱(3 mL/500 mg): 使用前, 用 5 mL 乙醚淋洗。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱—串联质谱联用仪: 配有电喷雾离子源和四极杆质量分析器。

5.2 分析天平: 感量 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.3 涡旋振荡器。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 离心机: 转速 > 5 000 r/min。

5.6 固相萃取装置, 带真空泵。

5.7 具盖塑料离心管: 50 mL。

6 试样制备与保存

取代表性样品约 500 g, 取样部位按 GB 2763 的规定执行。将其用力搅拌均匀, 装入洁净容器内密封, 并标明标记。于 -18℃ 以下保存。在制样的操作过程中, 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)置于 50 mL 离心管中, 加 10 mL 水涡旋混匀 1 min, 静置 5 min。加入 15 mL 乙腈涡旋混匀 1 min, 以 4 000 r/min 离心 2 min, 转移上层溶液到 50 mL 离心管中。残渣中再加入 2 mL 水和 15 mL 乙腈, 重复提取一次。合并 2 次提取液, 加过量的氯化钠涡旋混匀 1 min, 以 4 000 r/min 离心 2 min。转移上层乙腈相到浓缩瓶中, 40℃ 以下水浴减压浓缩至近干。残渣用 3 mL 丙酮—乙醚混合溶剂溶解, 待净化。

7.2 净化

将上述提取液转移到中性氧化铝小柱上, 用 10 mL 丙酮—乙醚混合溶剂分 3 次洗涤残渣, 上柱, 调整流速在 1 mL/min 左右。收集全部洗脱液。40℃ 以下水浴减压浓缩至近干, 用甲醇—0.005 mol/L 乙酸铵溶液溶解并定容至 4.0 mL, 待测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱—质谱参考条件

- a) 色谱柱: C₈, 粒径 5 μm, 150 mm × 4.6 mm(内径), 或相当的色谱柱;
- b) 流动相: A: 甲醇, B: 0.005 mol/L 的乙酸铵溶液, 流动相梯度洗脱程序见表 1;

表 1 梯度洗脱程序

时间 min	A %	B %
0.00	70	30
8.00	90	10
8.10	100	0

表 1 (续)

时间 min	A %	B %
15.00	100	0
15.10	70	30
20.00	70	30

- c) 流速:0.3 mL/min;
d) 进样量:20 μ L;
e) 柱温:20 $^{\circ}$ C;
f) 扫描方式:正离子模式;
g) 检测方式:多反应监测;
h) 雾化气、气帘气、辅助气、碰撞气均为高纯氮气;监测离子对(m/z)和其他参考条件参见附录 B。

7.3.2 LC/MS-MS 测定

根据样液中待测物的含量,选定浓度相近的标准校正溶液,试液中待测物的响应值应在仪器检测的线性范围内。校正溶液及样液等体积进样测定,在上述色谱条件下,氨基甲酸酯的色谱图参见图 C.1。

7.3.3 液相色谱—质谱确证

在上述液相色谱—串联质谱条件下进行测定,试液中待测物的保留时间应在校正溶液保留时间的时间内,各离子对的相对丰度应与校正溶液的相对丰度一致,误差不超过表 2 规定的范围。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许误差

单位为百分率				
相对离子丰度	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤ 10
允许的最大偏差	± 20	± 25	± 30	± 50

7.4 空白实验

除不加试样外,均按 7.1~7.3 的规定执行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中氨基甲酸酯类农药的含量。

$$X_i = \frac{A_i \times C_s \times V}{A_s \times m} \dots \dots \dots (1)$$

式中:

- X_i —— 试样中各氨基甲酸酯类农药的残留含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 A_i —— 样液中各氨基甲酸酯类农药的峰面积;
 C_s —— 标准工作液中各氨基甲酸酯类农药的浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);
 V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
 A_s —— 标准工作液中各氨基甲酸酯类农药的峰面积;
 m —— 最终样液所代表的试样量,单位为克(g)。

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 2 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的 2 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 2 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

本方法氨基甲酸酯类农药定量限均为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

蜂王浆中添加 0.01 mg/kg~0.05 mg/kg 浓度水平时,回收率参见附录 F。



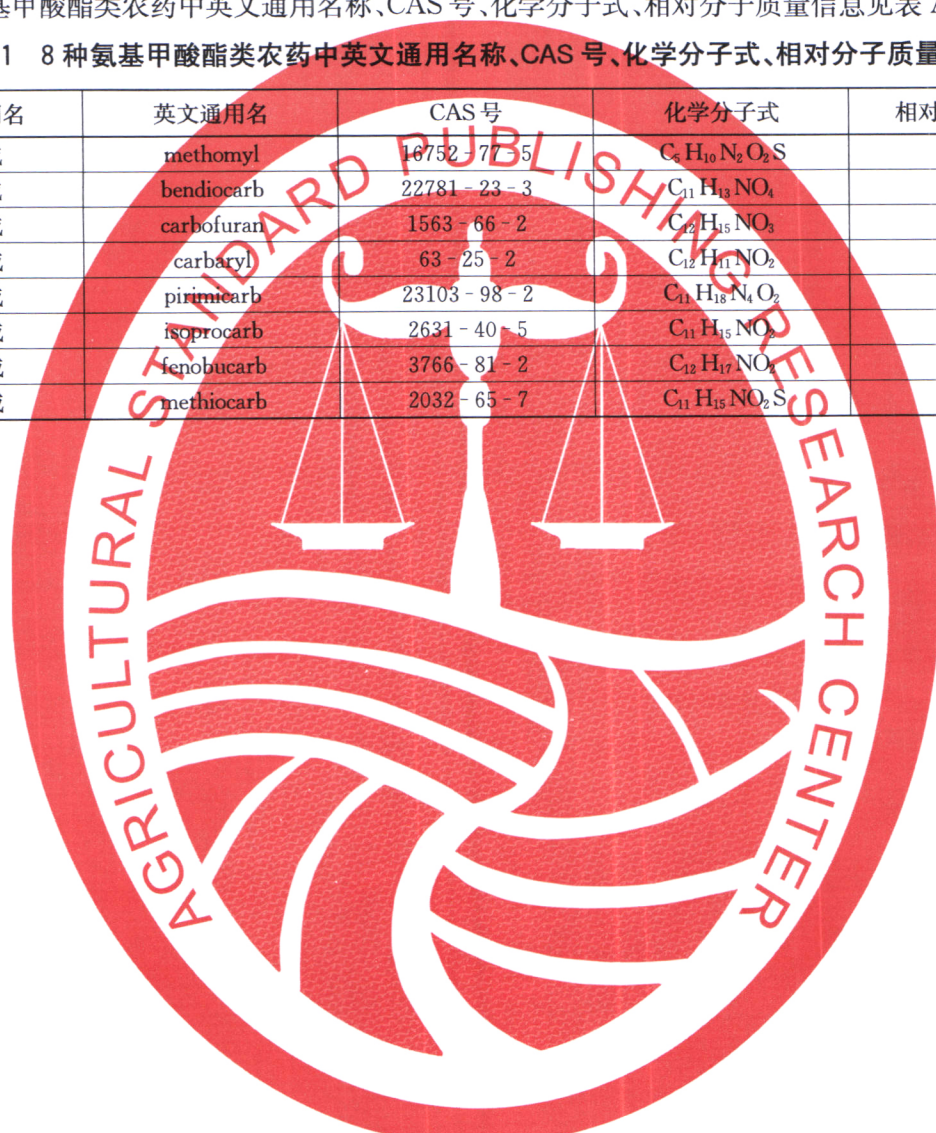
附录 A
(资料性附录)

8 种氨基甲酸酯类农药中英文通用名称、CAS 号、化学分子式、相对分子质量信息

8 种氨基甲酸酯类农药中英文通用名称、CAS 号、化学分子式、相对分子质量信息见表 A.1。

表 A.1 8 种氨基甲酸酯类农药中英文通用名称、CAS 号、化学分子式、相对分子质量信息

农药通用名	英文通用名	CAS 号	化学分子式	相对分子质量
灭多威	methomyl	16752-77-5	$C_6H_{10}N_2O_2S$	162
噁虫威	bendiocarb	22781-23-3	$C_{11}H_{13}NO_4$	223
克百威	carbofuran	1563-66-2	$C_{12}H_{15}NO_3$	221
甲萘威	carbaryl	63-25-2	$C_{12}H_{11}NO_2$	201
抗蚜威	pirimicarb	23103-98-2	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	238
异丙威	isoprocarb	2631-40-5	$C_{11}H_{15}NO_2$	193
仲丁威	fenobucarb	3766-81-2	$C_{12}H_{17}NO_2$	207
甲硫威	methiocarb	2032-65-7	$C_{11}H_{15}NO_2S$	225



附录 B
(资料性附录)

API 4000 LC-MS/MS 系统电喷雾离子源参考条件¹⁾

B.1 监测离子对及电压参数

- a) 离子源温度:400℃;
- b) 电喷雾电压:5 250 V;
- c) 碰撞气流速:5 L/min;
- d) 气帘气流速:25 L/min;
- e) 雾化气流速:55 L/min;
- f) 辅助气流速:30 L/min。

B.2 待测物定性/定量离子对、去簇电压(DP)、碰撞气能量(CE)及保留时间

见表 B.1。

表 B.1 待测物定性/定量离子对、去簇电压(DP)、碰撞气能量(CE)及保留时间

序号	农药	定性离子对 <i>m/z</i>	定量离子对 <i>m/z</i>	去簇电压(DP) V	碰撞气能量(CE) V	保留时间 ms
1	灭多威	163.0/88.1	163.0/88.1	43	13	500
		163.0/106.2		43	15	
2	噁虫威	224.1/167.4	224.1/167.4	60	13	500
		224.1/109.2		65	25	
3	克百威	222.1/165.5	222.1/165.5	75	18	500
		222.1/123.1		75	31	
4	甲萘威	202.0/145.2	202.1/145.2	60	13	500
		202.0/127.2		55	39	
5	抗蚜威	239.1/71.9	239.1/71.9	75	30	500
		239.1/182.4		75	23	
6	异丙威	194.1/95.0	194.1/95.0	60	25	500
		194.1/137.4		60	13	
7	仲丁威	208.1/94.9	208.1/94.9	60	24	500
		208.1/152.3		60	14	
8	甲硫威	226.1/169.4	226.1/169.4	50	14	500
		226.1/121.1		50	27	

1) 非商业性声明:附录 B 所列参数是在 API 4000 质谱仪完成的。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不同厂家和型号的仪器。

附录 C
(资料性附录)

8 种氨基甲酸酯标准品多反应检测(MRM) 色谱图

8 种氨基甲酸酯标准品多反应检测(MRM) 色谱图见图 C.1。

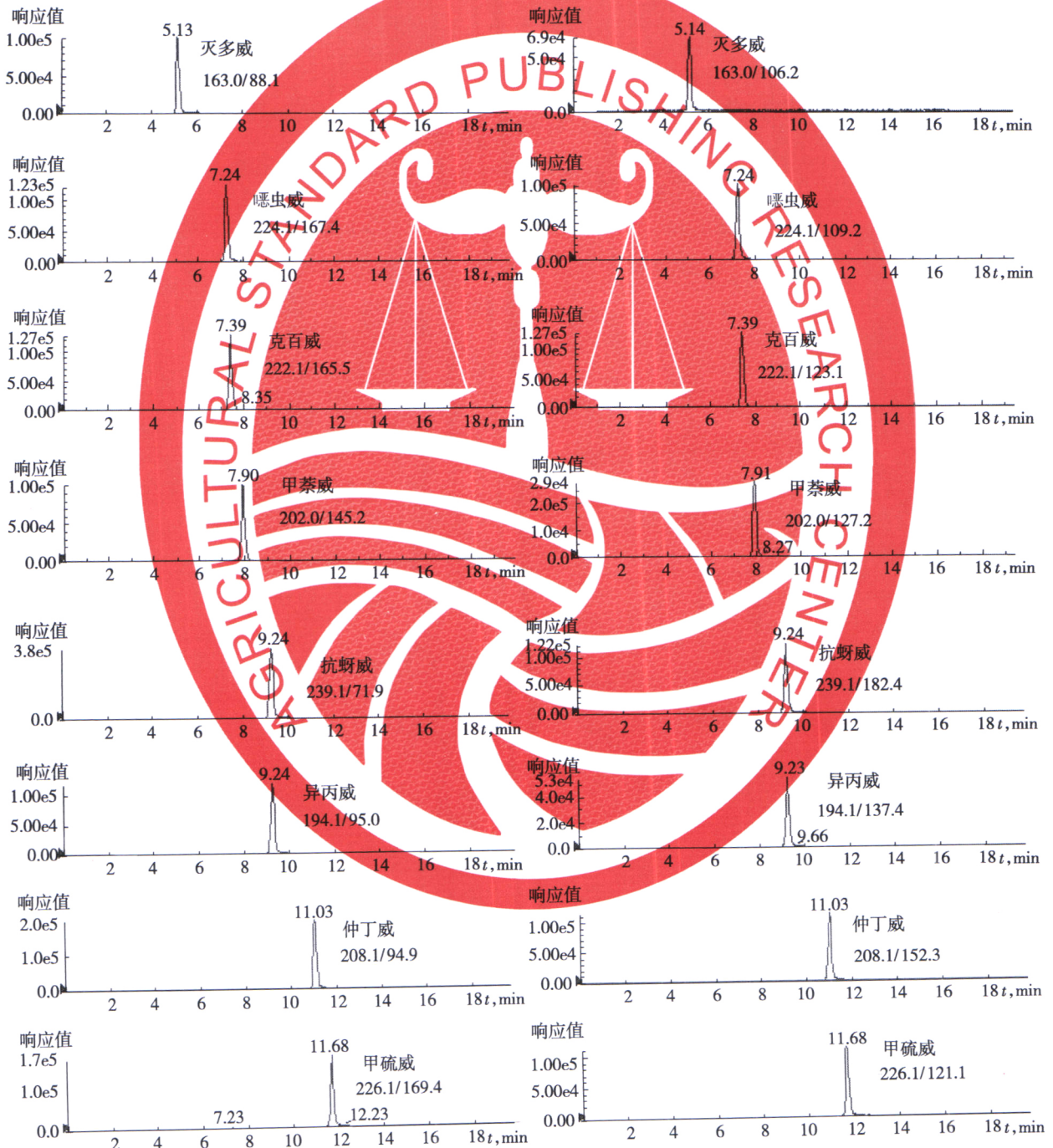


图 C.1 8 种氨基甲酸酯标准品多反应检测(MRM) 色谱图

附录 D
(规范性附录)
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 D.1。

表 D.1 实验室内重复性要求

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

附录 E
(规范性附录)
实验室间再现性要求

实验室间再现性要求见表 E.1。

表 E.1 实验室间再现性要求

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

附 录 F
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率

样品的添加浓度及回收率见表 F.1。

表 F.1 样品的添加浓度及回收率

农药名称	添加浓度 mg/kg	回收率 %	精密度 %
灭多威	0.01	70.3~89.4	13.5
	0.02	84.2~96.4	10.8
	0.05	77.5~106	9.6
噁虫威	0.01	75.1~96.2	10.2
	0.02	85.3~98.0	4.9
	0.05	77.7~91.1	12.9
克百威	0.01	78.5~97.8	10.9
	0.02	85.4~93.7	8.7
	0.05	82.7~93.3	8.5
甲萘威	0.01	72.6~97.2	9.3
	0.02	93.3~98.3	5.4
	0.05	81.4~90.5	6.3
抗蚜威	0.01	73.8~98.0	8.4
	0.02	86.7~94.9	9.2
	0.05	84.5~100	5.1
异丙威	0.01	75.0~93.4	9.0
	0.02	89.6~102	7.9
	0.05	89.0~103	13.1
仲丁威	0.01	77.7~95.7	8.5
	0.02	97.1~114	12.0
	0.05	97.2~103	11.6
甲硫威	0.01	70.9~89.8	10.8
	0.02	85.0~101	9.1
	0.05	81.8~88.2	8.9

中华人民共和国
国家标准
食品安全国家标准
蜂王浆中多种氨基甲酸酯类农药残留量的
测定

液相色谱—质谱/质谱法

GB 23200.99—2016

* * *

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)

(邮政编码: 100125 网址: www.ccap.com.cn)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 1 字数 20 千字

2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月北京第 1 次印刷

书号: 16109·4140

定价: 24.00 元



GB 23200.99—2016

版权专有 侵权必究
举报电话: (010) 65005894