



中华人民共和国国家标准

GB 23200.50—2016

食品安全国家标准 食品中吡啶类农药残留量的测定 液相色谱—质谱/质谱法

National food safety standards—
Determination of pyridine pesticide residues 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 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 2561—2010《进出口食品中吡啶类农药残留量的测定 液相色谱—质谱/质谱法》。与 SN/T 2561—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“进出口食品”改为“食品”;
- 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 2561—2010。

食品安全国家标准

食品中吡啶类农药残留量的测定 液相色谱—质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了食品中吡虫啉、啉虫脒、咪唑乙烟酸、氟啶草酮、啶酰菌胺、噻唑烟酸和氟硫草定 7 种吡啶类农药残留量检测的制样和液相色谱—质谱/质谱法。

本标准适用于大米、小麦、马铃薯、菠菜、柑橘、核桃仁、茶叶、猪肉、鱼肉、猪肝和牛奶中吡虫啉、啉虫脒、咪唑乙烟酸、氟啶草酮、啶酰菌胺、噻唑烟酸和氟硫草定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

试样中残留量的农药用氯化钠盐析后乙腈提取,提取液经石墨化炭黑或 C_{18} 固相萃取小柱净化,用液相色谱—质谱/质谱仪检测和确证,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(CH_3CN):液相色谱级。

4.1.2 甲醇(CH_3OH):液相色谱级。

4.1.3 甲苯(C_7H_8)。

4.1.4 乙酸(CH_3COOH)。

4.1.5 氯化钠($NaCl$)。

4.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4):经 $650^\circ C$ 灼烧 4 h,置于干燥器内备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 0.1%乙酸溶液:取 1 mL 乙酸,用水稀释并定容至 1 000 mL。

4.2.2 甲醇—水(1+1,体积比):量取 100 mL 甲醇,加入 100 mL 水,混匀备用。

4.2.3 甲苯—乙腈酸性溶液:量取 100 mL 甲苯,加入 300 mL 乙腈和 4 mL 乙酸,混匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 吡虫啉、啉虫脒、咪唑乙烟酸、氟啶草酮、啶酰菌胺、噻唑烟酸和氟硫草定标准物质:纯度 $\geq 98\%$,参见附录 A。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备液:分别准确称取适量的上述标准品,用甲醇配制成 1.0 mg/mL 的标准储备液,4℃避

光保存。

4.4.2 混合标准中间液的配制:取上述标准储备液适量,用甲醇配制成 10 g/mL 的混合标准溶液,4℃ 避光保存。

4.4.3 标准工作溶液的配制:吸取适量的混合标准中间液,用空白样品基质配制成适当浓度的标准工作溶液,使用前配制。

4.5 材料

4.5.1 C₁₈固相萃取小柱:3 mL/500 mg,或相当者。

4.5.2 石墨化炭黑小柱:6 mL/500 mg,或相当者。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱—质谱/质谱仪:带电喷雾离子源(ESI)。

5.2 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.01 g。

5.3 涡旋振荡器。

5.4 离心机(最大转速 10 000 r/min)。

5.5 氮气吹干仪。

5.6 旋转蒸发器。

5.7 固相萃取装置。

5.8 捣碎机。

6 试样制备与保存

6.1 取样部位

样品取样部位按 GB 2763 的规定执行。

6.2 试样制备

在制样的操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6.2.1 柑橘、马铃薯和菠菜

取有代表性样品 500 g,切碎后(不可用水洗)用捣碎机加工成浆状。混匀,装入洁净的盛样容器内,密封并标明标记。

6.2.2 大米、小麦、核桃仁和茶叶

取有代表性样品 500 g,用粉碎机粉碎。混匀,装入洁净的盛样容器内,密封并标明标记。

6.2.3 鱼肉、猪肉和猪肝

取有代表性样品 500 g,用捣碎机充分捣碎均匀,装入洁净的盛样容器内,密封并标明标记。

6.3 试样保存

大米、小麦、核桃仁和茶叶于 0℃~4℃ 下保存;柑橘、马铃薯、菠菜、猪肉、鱼肉、猪肝和牛奶于 -18℃ 以下冷冻保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 大米、小麦、核桃仁和茶叶

对于大米、小麦、核桃仁样品,称取 2 g 试样(精确至 0.01 g)。对于茶叶样品,称取 1 g 试样(精确至 0.01 g)。将称取的试样置于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 水混匀后浸泡 30 min,加入 2 g 氯化钠和 10 mL 乙腈,于涡旋振荡器上混合 3 min,5 000 r/min 离心 5 min,将上层清液转移至另一支离心管中。再

用 5 mL 乙腈重复以上提取过程,合并提取液,于 40℃下氮吹浓缩至 2 mL,待净化。

7.1.2 柑橘、牛奶

称取 5 g (精确至 0.01 g) 样品于 50 mL 离心管中,加入 2 g 氯化钠和 10 mL 乙腈,于涡旋振荡器上混合 3 min。5 000 r/min 离心 5 min,将上层清液转移至另一支离心管中。再用 5 mL 乙腈重复以上提取过程,合并提取液,于 40℃下氮吹浓缩至 2 mL,待净化。

7.1.3 马铃薯、菠菜、猪肉、鱼肉和猪肝

称取 2 g (精确至 0.01 g) 样品于 50 mL 离心管中,加入 3 mL 水、2 g 氯化钠和 10 mL 乙腈,于涡旋振荡器上混合 3 min。5 000 r/min 离心 5 min,将上层清液转移至另一支离心管中。再用 5 mL 乙腈重复以上提取过程,合并提取液,于 40℃下氮吹浓缩至 2 mL,待净化。

7.2 净化

7.2.1 大米、小麦、马铃薯、柑橘、猪肉、鱼肉和牛奶

在 C₁₈ 固相萃取小柱上端装入 1 cm 高的无水硫酸钠,先用 5 mL 乙腈预淋洗小柱,弃去淋洗液。然后将上述所得提取液过柱,并用 4 mL 乙腈洗脱,控制流速为 0.5 mL/min,收集所有流出液。在 40℃下氮吹浓缩至近干,用 1.0 mL 甲醇—水溶液溶解残渣,过 0.45 μm 有机滤膜供液相色谱—质谱/质谱仪测定。

7.2.2 菠菜、猪肝、核桃仁和茶叶

在石墨化炭黑固相萃取小柱上端装入 1 cm 高的无水硫酸钠,先用 10 mL 甲苯—乙腈酸性溶液预淋洗小柱,弃去淋洗液。然后加入上述提取液过柱,用 25 mL 甲苯—乙腈酸性溶液洗脱,控制流速为 0.5 mL/min,收集所有流出液。在 40℃下水浴旋转浓缩至 1 mL~2 mL 后,再用氮气流吹至近干。用 1.0 mL 甲醇—水溶液溶解残渣,过 0.45 μm 有机相微孔滤膜后,供液相色谱—质谱/质谱仪测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱: C₁₈ 柱, 150 mm×4.6 mm (内径), 粒度 5 μm, 或相当者;
- b) 流动相: 梯度洗脱程序见表 1;
- c) 流速: 0.5 mL/min;
- d) 柱温: 30℃;
- e) 进样量: 10 μL。

表 1 流动相梯度洗脱程序

时间 min	0.1%乙酸 %	甲醇 %
0	80	20
6	20	80
15	5	95
16	80	20
20	80	20

7.3.2 质谱参考条件

- a) 离子源: 电喷雾离子源;
- b) 扫描方式: 正离子;
- c) 检测方式: 多反应监测 (MRM);
- d) 雾化气、气帘气、辅助加热气、碰撞气均为高纯氮气; 使用前应调节各气体流量以使质谱灵敏度达到检测要求, 参考条件参见附录 B;
- e) 喷雾电压、去集簇电压、碰撞能量等参数应优化至最优灵敏度, 参考条件参见附录 B。

7.3.3 定量测定

根据试样中被测物的含量,选取响应值适宜的标准工作溶液进行分析。标准工作液和待测样液中吡啶类农药的响应值均应在仪器线性响应范围内。如果含量超过标准曲线范围,应稀释到合适浓度后分析。在上述色谱条件下吡啶类农药的参考保留时间分别为吡虫啉(8.5 min)、啶虫脒(9.0 min)、咪唑乙烟酸(10.3 min)、氟啶草酮(11.4 min)、啶酰菌胺(11.9 min)、噻唑烟酸(12.8 min)和氟硫草定(14.0 min)。标准溶液的多反应监测色谱图参见图 C.1。

7.3.4 定性测定

在相同的实验条件下,样液中被测物的色谱峰保留时间与标准工作液相同,并且在扣除背景后的样液谱图中,所选择的离子对均出现,各定性离子的相对丰度与标准品离子的相对丰度相比,偏差不超过表 2 规定的范围内,则可判断样品中存在对应的被测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位为百分率

相对离子丰度	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤10
允许的相对偏差	±20	±25	±30	±50

7.4 空白试验

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)计算试样中吡啶类农药的残留量,计算结果需扣除空白。

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

式中:

- X —— 试样中吡啶类农药组分的残留量,单位为微克每千克(μg/kg);
- A —— 样液中吡啶类农药组分的峰面积;
- c —— 标准工作溶液中吡啶类农药组分的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- A_s —— 标准工作溶液中吡啶类农药组分的峰面积;
- m —— 最终样液所代表的试样质量,单位为克(g)。

计算结果需扣除空白值,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

大米、小麦、马铃薯、菠菜、柑橘、核桃仁、猪肉、鱼肉、猪肝和牛奶中吡啶类农药的定量限均为 0.005 mg/kg;茶叶中吡啶类农药的定量限为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

大米、小麦、马铃薯、菠菜、柑橘、核桃仁、茶叶、猪肉、鱼肉、猪肝和牛奶中吡啶类农药的添加水平及回收率数据参见附录 F。

附 录 A
(资料性附录)
标准物质的基本信息

标准物质的基本信息见表 A.1。

表 A.1 标准物质的基本信息

中文名称	英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量
吡虫啉	imidacloprid	138261-41-3	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	255.7
啉虫脒	acetamiprid	160430-64-8	$C_{10}H_{11}ClN_4$	222.7
咪唑乙烟酸	imazethapyr	81385-77-5	$C_{15}H_{19}N_3O_3$	289.3
噻唑烟酸	thiazopyr	117718-60-2	$C_{16}H_{17}F_5N_2O_2S$	396.4
氟啶草酮	fluridone	59756-60-4	$C_{19}H_{14}F_3NO$	329.3
啉酰菌胺	boscalid	188425-85-6	$C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$	343.2
氟硫草定	dithiopyr	97886-45-8	$C_{15}H_{16}F_5NO_2S_2$	401.4

附 录 B
(资料性附录)
参考质谱条件¹⁾

- B.1** 扫描方式:正离子扫描。
- B.2** 检测方式:多反应监测(MRM)。
- B.3** 气帘气(CUR):10 psi。
- B.4** 雾化气(GS1):40 psi。
- B.5** 辅助加热气(GS2):50 psi。
- B.6** 碰撞气(CAD):7 psi。
- B.7** 电喷雾电压(IS):5 000 V。
- B.8** 离子源温度(TEM):450 ℃。
- B.9** 定性离子对、定量离子对、碰撞能量、去簇电压、碰撞室入口电压和碰撞室出口电压见表 B.1。

表 B.1 多反应监测条件

化合物	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	驻留时间 ms	去簇电压(DP) V	碰撞能量(CE) V	碰撞室入口 电压(EP) V	碰撞室出口 电压(CXP) V
吡虫啉	256.0	209.0 ^a	200	51	21	10	7
		175.0	200	46	33	10	6
啉虫脒	223.0	126.0 ^a	200	36	27	10	4
		90.0	200	36	45	10	12
咪唑乙烟酸	290.1	245.6 ^a	200	62	26	10	16
		177.4	200	62	37	10	15
氟啉草酮	330.5	309.5 ^a	200	124	46	10	15
		259.2	200	124	60	10	15
啉酰菌胺	343.0	307.2 ^a	200	98	27	10	15
		140.2	200	98	30	10	6
噻唑烟酸	397.6	377.2 ^a	200	94	33	10	11
		335.2	200	94	44	10	18
氟硫草定	402.3	354.0 ^a	500	86	26	10	15
		272.4	500	98	410	10	15
^a 为定量离子。							

1) 非商业性声明:附录 B 所列参数是在 API 4000 质谱仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅为提供参考,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 C
(资料性附录)
标准溶液的多反应监测(MRM)色谱图

标准溶液的多反应监测(MRM)色谱图见图 C.1。



图 C.1 标准溶液的多反应监测(MRM)色谱图

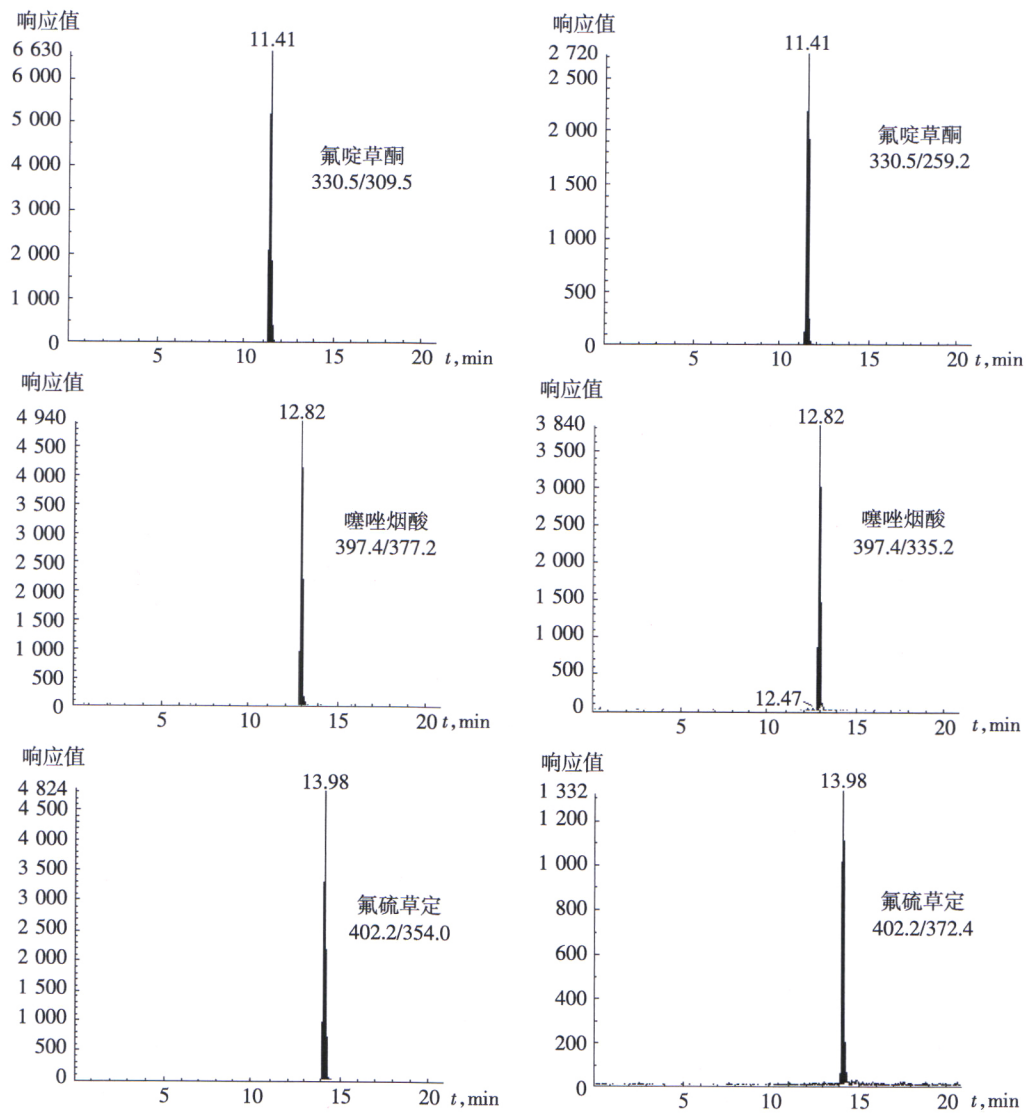


图 C.1 (续)

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)

不同样品基质中吡啶类农药添加回收率

不同样品基质中吡啶类农药添加回收率见表 F.1。

表 F.1 不同样品基质中吡啶类农药添加回收率

样品基质	添加水平 mg/kg	回收率, %						
		吡虫啉	啉虫脒	咪唑乙烟酸	氟啶草酮	啉酰菌胺	噻唑烟酸	氟硫草定
大米	0.005	87.8~103.0	89.4~97.2	73.2~90.2	86.2~97.6	82.4~95.6	64.6~83.6	61.2~73.4
	0.01	97.6~105.0	95.5~100.5	86.5~92.3	89.5~103.5	80.8~89.9	74.9~82.0	60.9~78.7
	0.025	89.8~100.6	92.2~99.4	79.0~97.6	88.7~98.8	86.6~99.6	77.8~87.5	67.9~87.0
马铃薯	0.005	85.0~100.2	86.6~100.4	65.0~86.0	77.0~91.2	65.0~82.4	69.6~79.6	60.6~79.6
	0.01	88.0~96.1	92.9~98.5	83.5~99.5	79.7~87.8	80.5~89.0	75.6~88.0	65.9~76.0
	0.025	81.0~99.0	82.6~100.0	79.6~94.7	86.6~94.6	79.4~88.7	75.2~88.1	66.2~75.2
核桃仁	0.005	82.0~95.0	80.2~93.2	63.4~77.0	79.0~95.0	63.6~81.0	60.8~69.6	66.4~74.6
	0.01	83.0~92.4	89.7~96.1	72.5~80.3	82.5~93.4	78.5~89.7	68.0~83.4	69.9~80.1
	0.025	76.4~96.6	76.4~100.8	69.6~77.8	75.8~86.2	84.2~93.6	64.9~76.9	66.2~75.2
猪肉	0.005	76.4~87.6	75.4~101.0	60.4~77.6	75.2~90.0	61.6~86.0	60.2~77.8	60.8~76.6
	0.01	96.7~100.3	91.5~101.0	70.6~101.0	88.5~93.0	76.1~88.6	71.0~81.5	63.4~70.1
	0.025	87.2~99.2	87.1~100.0	72.4~91.8	87.4~95.0	73.4~84.3	77.8~87.6	63.6~68.6
鱼肉	0.005	91.0~102.0	84.8~99.4	67.8~90.6	79.6~91.2	74.2~87.4	69.6~81.2	64.6~79.8
	0.01	96.6~102.5	94.2~102.0	78.9~83.4	76.5~85.2	80.7~89.5	65.5~78.9	62.4~80.6
	0.025	86.5~96.6	91.2~101.2	80.3~91.6	75.8~86.2	84.2~102.0	66.2~83.1	64.9~76.9
小麦	0.005	87.0~100.2	79.8~102.4	81.0~93.0	79.4~87.8	73.4~86.4	73.2~83.0	60.2~73.0
	0.01	89.4~104.5	86.8~99.9	79.0~90.4	85.5~95.0	79.5~95.5	81.5~90.8	62.3~78.7
	0.025	91.4~100.5	86.8~99.9	76.6~87.9	79.4~94.1	71.6~87.5	84.0~93.0	69.1~73.5
柑橘	0.005	78.0~91.2	84.4~101.2	75.6~95.6	81.2~100.0	77.4~97.2	75.6~94.4	61.4~77.8
	0.01	87.4~97.0	89.0~95.6	72.6~99.2	81.2~100.0	77.2~97.8	71.6~86.2	79.1~85.9
	0.025	83.4~91.6	84.0~99.2	79.6~91.2	82.9~89.1	77.5~87.2	71.8~85.8	71.0~78.0
牛奶	0.005	76.4~95.2	77.0~108.0	69.0~93.0	64.6~85.0	73.8~92.2	65.0~82.6	60.0~68.8
	0.01	81.6~97.2	82.4~98.0	78.9~88.8	83.6~91.5	68.4~88.4	67.2~84.2	63.2~81.2
	0.025	82.4~94.0	81.9~92.8	80.8~97.2	85.8~106.8	78.2~87.6	71.6~87.6	67.2~77.7
菠菜	0.005	72.4~88.4	76.6~97.8	68.6~80.4	77.2~91.4	64.6~82.4	63.6~77.6	60.4~69.0
	0.01	81.4~92.0	87.6~98.5	74.2~87.6	79.8~88.8	77.8~84.5	67.9~82.3	61.3~80.1
	0.025	76.6~98.0	78.6~89.2	78.6~87.0	82.8~91.6	77.4~92.8	67.4~79.5	64.0~76.6
猪肝	0.005	75.0~89.0	70.6~89.2	62.8~74.0	72.6~80.8	74.6~82.6	61.6~71.8	64.4~75.6
	0.01	72.7~84.6	84.4~91.5	60.0~80.4	82.5~92.9	71.2~81.4	72.3~80.1	60.3~73.8
	0.025	72.8~90.4	78.8~99.9	72.9~76.9	77.7~95.0	74.4~85.6	68.5~82.3	63.0~76.4
茶叶	0.01	70.0~82.0	83.2~94.1	66.6~77.8	79.6~94.6	68.4~80.2	62.6~78.2	62.0~78.8
	0.02	78.9~94.5	76.8~94.5	71.7~84.8	78.6~101.5	67.8~91.0	73.5~86.5	62.5~84.5
	0.05	70.2~85.2	78.8~93.2	68.0~75.8	76.5~91.9	65.4~73.4	71.1~79.8	70.2~85.2

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
食 品 中 吡 啶 类 农 药 残 留 量 的 测 定
液 相 色 谱 — 质 谱 / 质 谱 法
GB 23200.50—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: 16109·4151
定 价: 24.00 元



GB 23200.50—2016

版 权 专 有 侵 权 必 究
举 报 电 话: (010) 65005894