

中华人民共和国国家标准

GB 23200.50—2016

代替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

National food safety standards—

Determination of pyridine pesticides 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 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》。

本标准与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 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、啶虫脒、咪唑乙烟酸、氟啶草酮、啶酰菌胺、噻唑烟酸和氟硫草定等7种吡啶类农药残留量检测的制样和液相色谱-质谱/质谱测定方法。

本标准适用于大米、小麦、土豆、菠菜、柑橘、核桃仁、茶叶、猪肉、鱼肉、猪肝和牛奶中吡虫啉、啶虫脒、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C₁₈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(CH₃CN)：液相色谱级。

4.1.2 甲醇(CH₃OH)：液相色谱级。

4.1.3 甲苯(C₇H₈)。

4.1.4 乙酸(CH₃COOH)。

4.1.5 氯化钠(NaCl)。

4.1.6 无水硫酸钠(Na₂SO₄)：经650℃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1000 mL。

4.2.2 甲醇-水(1+1, V/V)：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、啶虫脒、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≥98%，参见附录A。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准贮备液：分别准确称取适量的上述标准品，用甲醇配制成1.0 mg/mL的标准贮备液，4℃避光下保存。

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

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：500 mg，3 mL或相当者。

4.5.2 石墨化炭黑小柱：500 mg，6 mL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0.0001 g和0.01 g。
- 5.3 涡旋混匀器。
- 5.4 离心机（最大转速10000 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 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。

6.1.1 柑橘、土豆和菠菜

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

6.1.2 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。

6.1.3 鱼肉、猪肉和猪肝

取有代表性样品500 g，取样品经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。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

6.2 试样保存

大米、小麦、核桃仁和茶叶于0℃~4℃下保存；柑橘、土豆、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，于旋涡混合器上混合3 min，5000 r/min离心5 min，将上层清液转移至另一支离心管。再用5 mL乙腈重复以上提取过程，合并提取液。于40℃下氮吹浓缩至约2 mL，待净化。

7.1.2 柑橘、牛奶

称取5 g（精确到0.01 g）样品于50 mL离心管中，加入2 g氯化钠和10 mL乙腈，于旋涡混合器上混合3 min。5000 r/min离心5 min，将上层清液转移至另一支离心管。再用5 mL乙腈重复以上提取过程，合并提取液，于40℃下氮吹浓缩至约2 mL，待净化。

7.1.3 土豆、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，在涡旋混合器上混匀3 min，于5000 r/min离心5 min，将上层清液转移至另一支离心管。再用5 mL乙腈重复以上提取过程，合并提取液。于40℃下氮吹浓缩至约2 mL，待净化。

7.2 净化

7.2.1 大米、小麦、土豆、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1cm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℃下水浴旋转浓缩至约1~2mL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

- 色谱柱：C₁₈柱，150×4.6mm（内径），粒度 5μm 或相当者；
- 流动相：梯度洗脱程序见表 1；
- 流速：0.5 mL/min；
- 柱温：30℃；
- 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

- 离子源：电喷雾离子源；
- 扫描方式：正离子；
- 检测方式：多反应监测（MRM）；
- 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，参考条件见附录 B；
- 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见附录 C 中图 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

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

用色谱数据处理机或按照式（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（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；
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 ）。

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

大米、小麦、土豆、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均为0.01 mg/kg 。

10.2 回收率

大米、小麦、土豆、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见附录D。

附录A
(资料性附录)
标准物质的基本信息

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	分子量
吡虫啉	imidacloprid	138261-41-3	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	255.7
啶虫脒	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
啶酰菌胺	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

参考质谱条件:

- a) 扫描方式: 正离子扫描;
- b) 检测方式: 多反应监测 (MRM);
- c) 气帘气 (CUR): 10 Psi;
- d) 雾化气 (GS1): 40 Psi;
- e) 辅助加热气 (GS2): 50 Psi;
- f) 碰撞气 (CAD): 7 Psi;
- g) 电喷雾电压 (IS): 5000 V;
- h) 离子源温度 (TEM): 450 °C;
- i) 定性离子对、定量离子对、碰撞能量、去簇电压、碰撞室出入口电压和碰撞室出口电压见表 B.1。

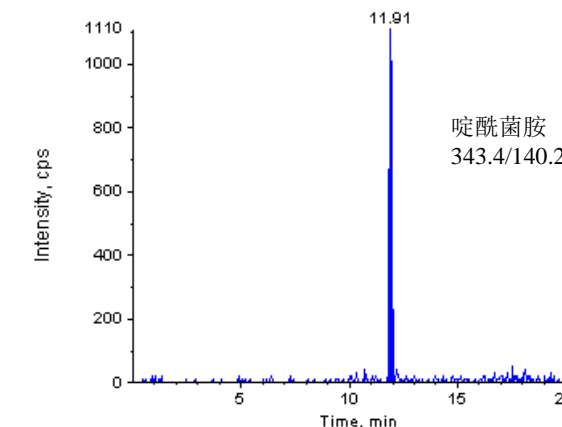
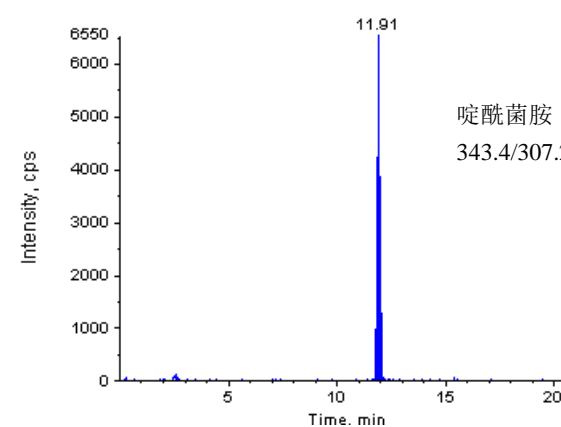
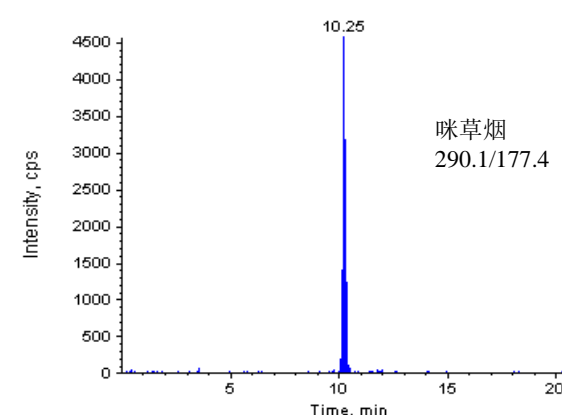
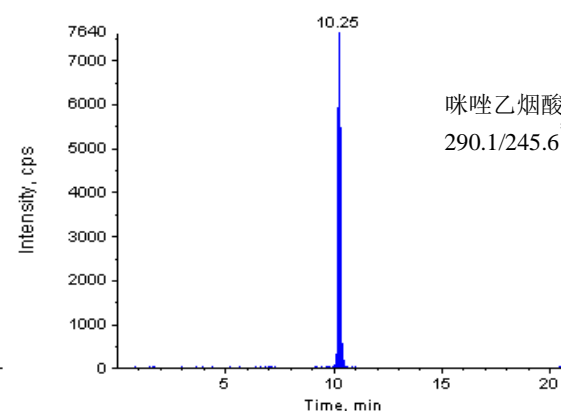
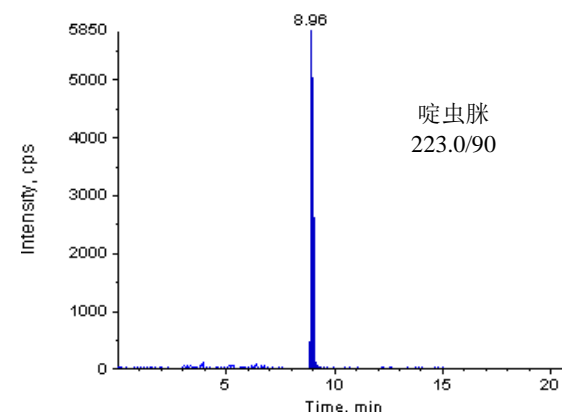
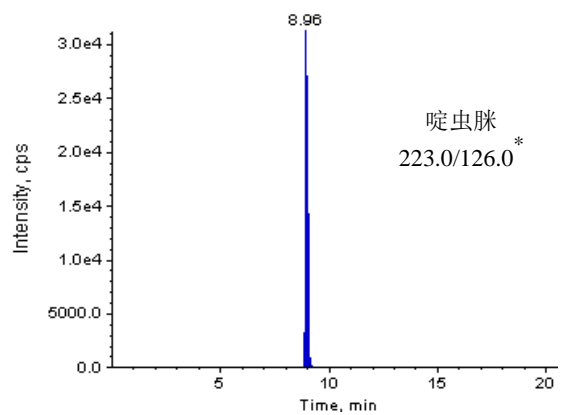
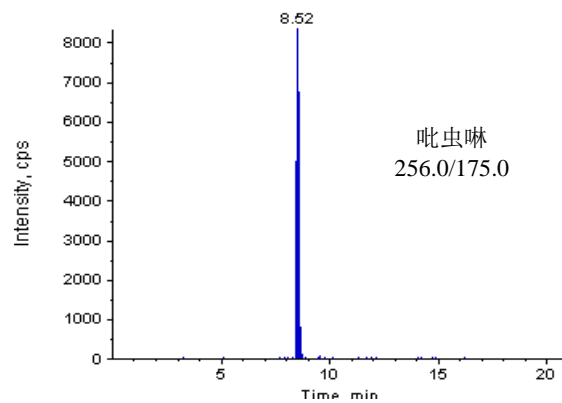
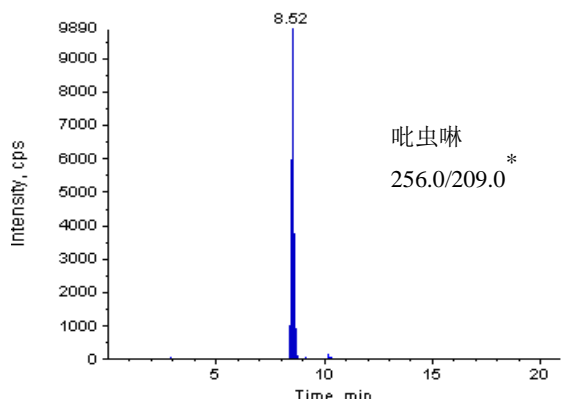
表B.1 多反应监测条件

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*	200	51	21	10	7
		175.0	200	46	33	10	6
啶虫脒	223.0	126.0*	200	36	27	10	4
		90.0	200	36	45	10	12
咪唑乙烟酸	290.1	245.6*	200	62	26	10	16
		177.4	200	62	37	10	15
氟啶草酮	330.5	309.5*	200	124	46	10	15
		259.2	200	124	60	10	15
啶酰菌胺	343.0	307.2*	200	98	27	10	15
		140.2	200	98	30	10	6
噻唑烟酸	397.6	377.2*	200	94	33	10	11
		335.2	200	94	44	10	18
氟硫草定	402.3	354.0*	500	86	26	10	15
		272.4	500	98	410	10	15

注: 带“*”的离子为定量离子。

1) 非商业性声明: 附录 B 所列参数是在 API4000 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 C
 (资料性附录)
 标准溶液的多反应监测 (MRM) 色谱图



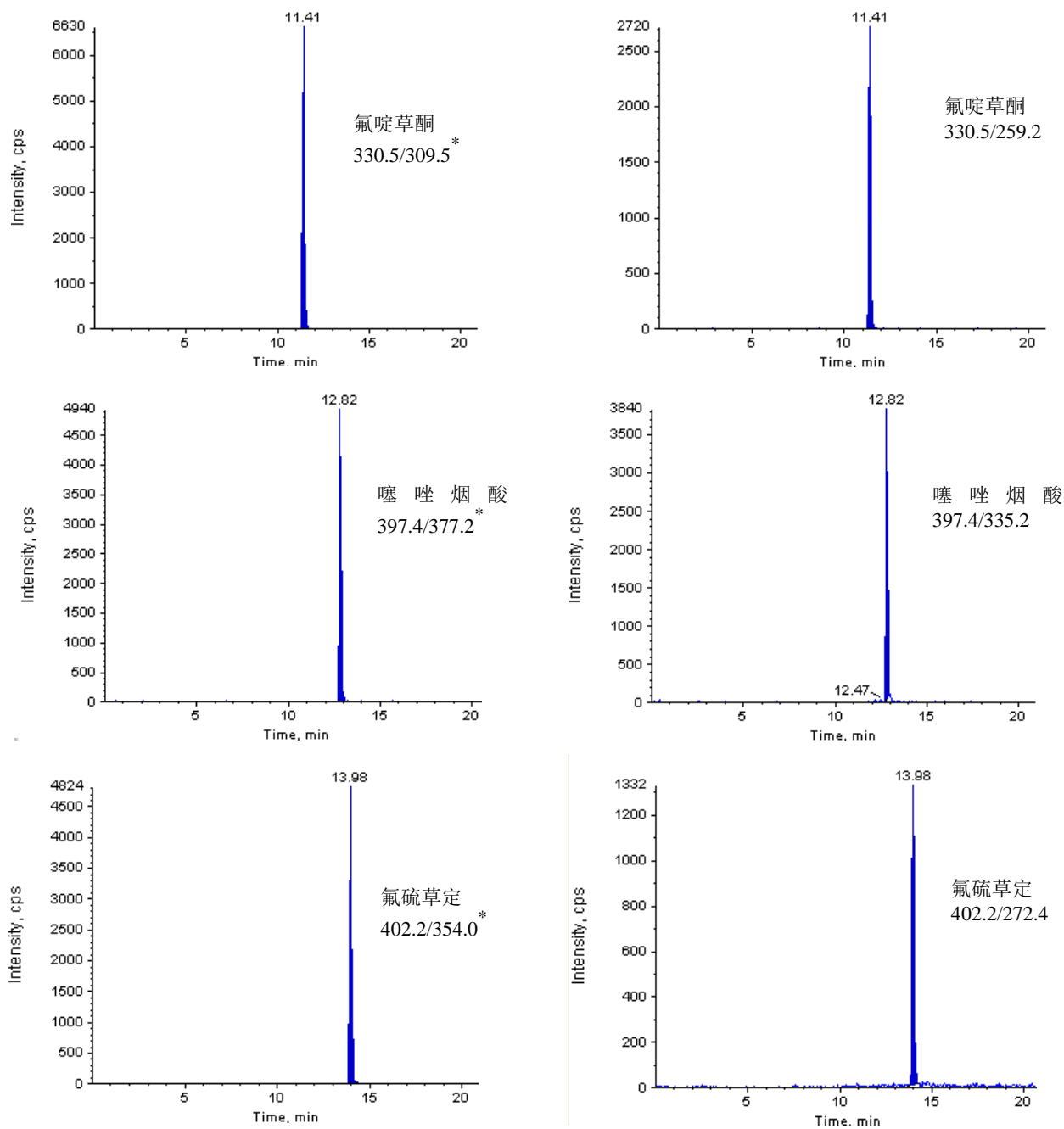


图 C.1 标准溶液的多反应监测 (MRM) 色谱图

附 录 D
(资料性附录)
不同样品基质中吡啶类农药添加回收率

表 D.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	啶虫脒	咪唑乙烟酸	氟啶草酮	啶酰菌胺	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
土豆	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

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