

ICS65.140



中华人民共和国国家标准

GB/T××××—××××

食品安全国家标准

蜂产品中拟除虫菊酯类药物残留量的测定
气相色谱-串联质谱法

(征求意见稿)

20××-××-××实施

中华人民共和国农业农村部
中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局

发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草编制。

征求意见稿

食品安全国家标准

蜂产品中拟除虫菊酯类药物残留量的测定 气相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了蜂产品中拟除虫菊酯类药物残留量测定的制样和气相色谱-串联质谱方法。

本文件适用于蜂蜜和蜂王浆中氟氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯残留量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件。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/T 6682 分析实验室用水规则和试验方法。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

蜂蜜和蜂王浆中的残留药物用乙腈提取，基质固相分散净化，正己烷萃取后用气相色谱-串联质谱检测，外标法定量。

5 试剂和材料

以下所用试剂，除特殊注明外均为分析纯试剂，水为符合GB/T 6682中规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈（ CH_3CN ）：色谱纯。

5.1.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

5.1.3 氯化钠（ NaCl ）。

5.1.4 无水硫酸镁（ MgSO_4 ）。

5.2 标准品及其纯度：氟氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯和氟胺氰菊酯，含量均 $\geq 98\%$ ，具体信息见附录 A。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 拟除虫菊酯类药物单一标准储备液：分别准确称取 6 种拟除虫菊酯类药物标准品适量，用正己烷溶解并稀释至 10 mL，配制成 100 mg/L 的标准储备液。于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光可保存 3 个月。

5.3.2 拟除虫菊酯类药物混合标准工作液：分别准确吸取6种拟除虫菊酯类药物标准储备液100 μL ，于10 mL容量瓶中，用正己烷定容至刻度，配制成浓度为1.0 mg/L的拟除虫菊酯类药物混合标准工作液。于-18 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光可保存1个月。

5.4 材料

有机系滤膜：0.22 μm 。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-串联质谱仪：配电子轰击电离源。

6.2 涡旋振荡仪。

6.3 高速离心机：转速8000 r/min或以上。

6.4 氮吹仪。

6.5 分析天平：感量0.00001 g和0.01 g。

7 试样的制备与保存

7.1 试样的制备

取适量新鲜或解冻的空白或供试蜂产品，将其搅拌均匀。对有结晶的蜂蜜样品。在密闭情况下，置于不超过60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中解晶，待样品全部融化后搅匀，冷却至室温。制备好的试样置于样品瓶中，密封，并做上标记。

a) 取均质后的供试样品，作为供试试样；

b) 取均质后的空白样品，作为空白试样；

c) 取均质后的空白样品，添加适宜浓度的标准工作液，作为空白添加试样。

7.2 试样的保存

蜂蜜样品于室温下避光保存；蜂王浆样品于-18 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。

8 测定步骤

8.1 提取

称取试料(5.0 \pm 0.05) g于50 mL具塞塑料离心管中，加入水5 mL，振荡1 min，加入乙腈10 mL，振荡5 min，再依次加入水10 mL和氯化钠8 g，振荡5 min，于4 $^{\circ}\text{C}$ 下8000 r/min离心5 min，取上层溶液于另一塑料离心管中，残渣加入乙腈5 mL重复提取一次，合并全部上层溶液，备用。

8.2 净化

备用液于40 $^{\circ}\text{C}$ 下氮吹至干，依次加入水1 mL和正己烷1 mL，拧紧离心管盖，超声2 min，振荡1 min，于4 $^{\circ}\text{C}$ 下8000 r/min离心2 min，上清液过滤，供气相色谱串联质谱测定。

8.3 基质匹配标准曲线的制备

精密量取混合标准工作液适量，分别加入经提取和净化的蜂蜜或蜂王浆空白试料残渣中，用正己烷配制成浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 的基质匹配系列混合标准溶液，

供气相色谱串联质谱测定。以待测物定量离子的色谱峰面积为纵坐标，标准溶液浓度为横坐标，绘制基质匹配标准曲线，求回归方程和相关系数。

8.4 测定

8.4.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱：5% 苯基-甲基聚硅氧烷型非极性色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 或相当者；
- b) 升温程序：200 °C 保持1 min, 以10 °C/min升温至310 °C, 保持6.5 min；
- c) 进样口温度：310 °C；
- d) 进样量：1 μL；
- e) 进样方式：不分流进样；
- f) 溶剂延迟时间：5 min；
- g) 载气：高纯氦气；
- h) 柱流量：1.5 mL/min；
- i) 流量控制方式：恒线速度；
- j) 连接线温度：310 °C。

8.4.2 质谱参考条件

- a) 检测方式：多反应监测 (MRM)；
- b) 离子源温度：200 °C；
- c) 电离方式：EI；
- d) 碰撞气：高纯氦气；
- e) 选择离子参数设定见表1。

表1 选择离子参数设定

化合物名称	定性离子对及碰撞能量, eV	定量离子对及碰撞能量, eV
氯氟氰菊酯	197.0>141.0 (12) 197.0>91.0 (26)	197.0>161.0 (8)
氟氯氰菊酯	226.1>199.1 (6) 226.1>151.1 (28)	226.1>206.1 (14)
氯氰菊酯	181.1>127.1 (22) 181.1>77.0 (24)	181.1>152.1 (22)
氰戊菊酯	419.1>167.1 (12) 419.1>125.1 (26)	419.1>225.1 (6)
氟胺氰菊酯	250.1>200.0 (20) 250.1>208.0 (20)	250.1>55.0 (20)
溴氰菊酯	252.9>171.9 (8) 252.9>77.0 (26)	252.9>93.0 (20)

8.4.3 测定法

8.4.3.1 定性测定

在相同试验条件下,试样溶液中拟除虫菊酯类药物的保留时间与基质匹配标准溶液中对应的保留时间的相对偏差在±0.1min之内,且样品中各组分定性离子的相对丰度与浓度接近的基质匹配标准溶液中对应的定性离子的相对丰度一致,其允许偏差为±40%。

8.4.3.2 定量测定

分别取适量试样溶液和相应浓度的基质匹配标准工作液,作单点校准或多点校准,以色谱峰峰面积积分值之和定量。基质匹配标准工作液及试料液中药物的响应值均应在仪器检测的线性范围内,试样液进样过程中应穿插标准工作液,以便准确定量。各拟除虫菊酯类农药标准溶液的多反应监测色谱图参见附录B。

8.5 空白试验

取空白试样,除不药物外,采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

9 结果计算和表述

试样中拟除虫菊酯类药物的残留量按标准曲线或公式(1)计算:

$$X = \frac{C_S \times A \times V \times 1000}{A_S \times m \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X 一试样中相应的拟除虫菊酯类药物残留量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

C_S 一基质匹配标准溶液中相应的拟除虫菊酯类药物浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

A_S 一基质匹配标准溶液中相应的拟除虫菊酯类药物峰面积;

A 一试样中相应的拟除虫菊酯类药物峰面积;

V 一溶解残留物的正己烷体积,单位为毫升(mL);

m 一试料质量,单位为克(g)。

注:有异构体的药物须计算各异构体的峰面积之和。

10 检测方法的灵敏度、准确度和精密度

10.1 灵敏度

本方法蜂蜜和蜂王浆中氟氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯检测限为 $2.5 \mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 准确度

本方法在 $5 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 25 \mu\text{g}/\text{kg}$ 添加浓度的回收率为70%~110%。

10.3 精密度

本方法批内相对标准偏差 $\leq 20\%$,批间相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

附录 A

(资料性)

拟除虫菊酯类药物的英文名称、分子式和 CAS 号

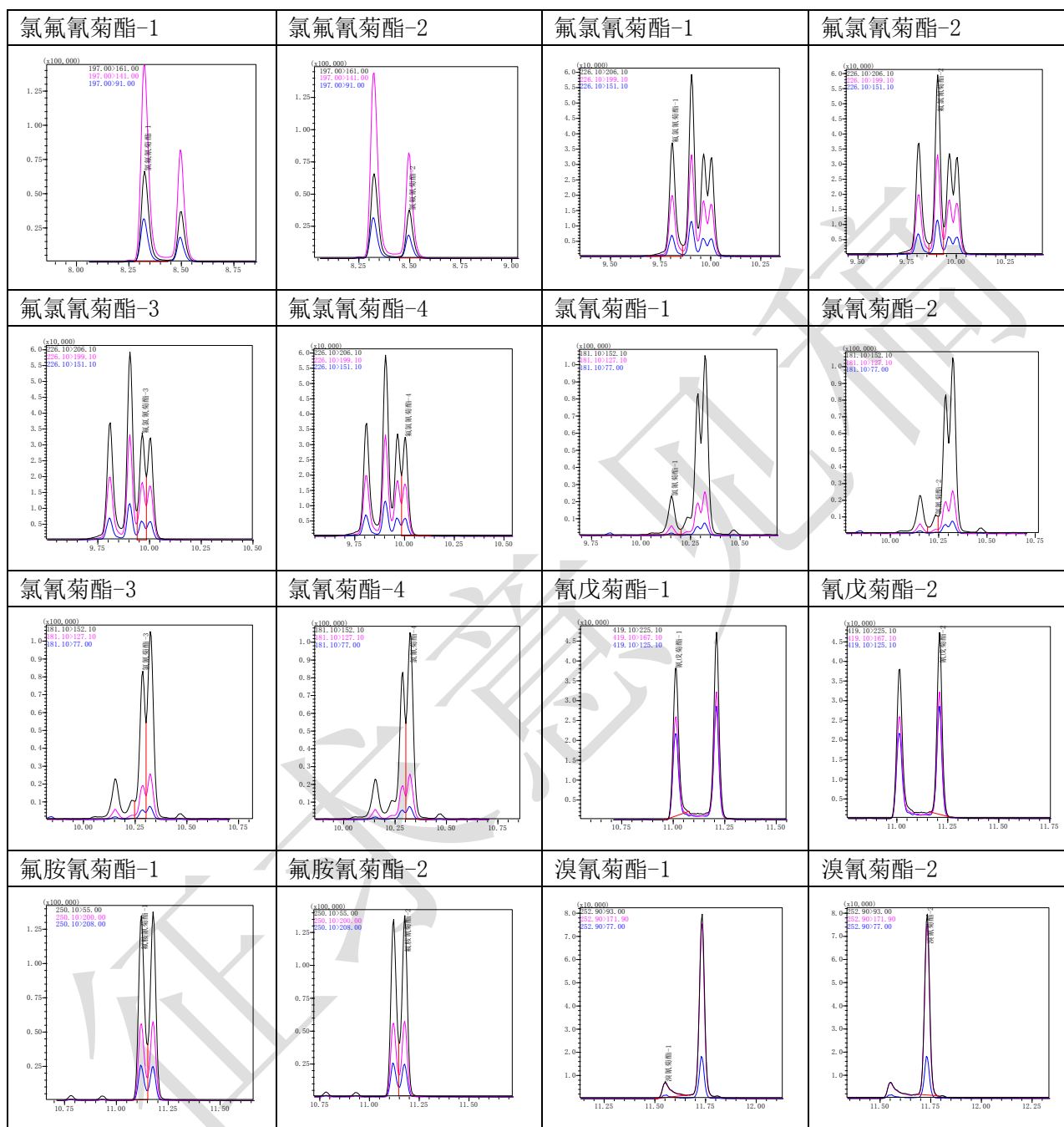
拟除虫菊酯类药物的英文名称、分子式和 CAS 号见表 A.1

表 A.1 拟除虫菊酯类药物的英文名称、分子式和 CAS 号

化合物名称	英文名称	分子式	CAS 号
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	68359-37-5
氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	68085-85-8
氯氰菊酯	Cypermethrin	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	52315-07-8
溴氰菊酯	Deltamethrin	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	52918-63-5
氰戊菊酯	Fenvalerate	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	51630-58-1
氟胺氰菊酯	tau-Fluvalinate	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$	102851-06-9

附录 B

6种拟除虫菊酯类药物混合标准溶液的质量色谱图见图 B.1



图B.1 6种拟除虫菊酯类农药标准物质色谱图 (25 μg/L)