

中华人民共和国国家标准

GB 23200.75—2016

食品安全国家标准 食品中氟啶虫酰胺残留量的检测方法

National food safety standards—
Determination of flonicamid residue in foods

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 2796—2011《进出口食品中氟啶虫酰胺残留量的检测方法》。与 SN/T 2796—2011 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;
- 标准名称和范围中“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 2796—2011。

食品安全国家标准

食品中氟啶虫酰胺残留量的检测方法

1 范围

本标准规定了食品中氟啶虫酰胺残留量的气相色谱法检测和液相色谱—质谱/质谱确证方法。

本标准适用于生菜、胡萝卜、菜心、大米、柑橘、葡萄、板栗、牛肉、羊肝、鸡肉、罗非鱼、番茄酱、茶叶、蜂蜜中氟啶虫酰胺残留量的定量测定和定性确证,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

试样经乙酸乙酯提取后,通过凝胶渗透色谱(GPC)和固相萃取柱(SPE)净化,气相色谱外标法定量测定,液相色谱—质谱/质谱法确证。

4 试剂和材料

除另有规定外,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 环己烷(C_6H_{12} ,CAS号:110-82-7)。

4.1.2 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$,CAS号:141-78-6):色谱纯。

4.1.3 甲醇(CH_3OH ,CAS号:67-56-1):色谱纯。

4.1.4 氯化钠($NaCl$,CAS号:7647-14-5)。

4.1.5 无水硫酸钠(Na_2SO_4 ,CAS号:15124-09-1):650℃灼烧4h,在干燥器内冷却至室温,储于密封瓶中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸乙酯—环己烷溶液(1+1):取200 mL乙酸乙酯,加入200 mL环己烷,摇匀备用。

4.2.2 甲醇—水溶液(9+1):取900 mL甲醇,加入100 mL水,摇匀备用。

4.3 标准品

氟啶虫酰胺(flonicamid)标准物质($C_9H_6F_3N_3O$,CAS号:158062-67-0):纯度 $\geq 98.8\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 氟啶虫酰胺标准储备液(1.0 mg/mL):准确称取适量氟啶虫酰胺,用乙酸乙酯配制成浓度为1.0 mg/mL的标准储备液。该溶液于-18℃中保存。

4.4.2 氟啶虫酰胺标准中间溶液(100 μ g/mL):准确吸取适量标准储备液,用乙酸乙酯稀释至浓度为100 μ g/mL的标准中间溶液。该溶液在-18℃中保存。

4.4.3 氟啶虫酰胺标准工作液:使用前根据需要将标准中间溶液用各种样本的空白基质稀释成适当浓

度的标准工作液。

4.5 材料

4.5.1 氨基固相萃取柱:3 mL/200 mg 和 3 mL/500 mg,或相当者。临用前用 2 mL 乙酸乙酯活化 2 次。

4.5.2 XTR 硅藻土固相萃取柱:15 mL/3 000 mg,或相当者。

4.5.3 微孔滤膜:0.45 μm,有机相。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪:配 ECD 检测器。

5.2 液相色谱—质谱/质谱仪:配有电喷雾离子源。

5.3 凝胶渗透色谱仪:配有自动浓缩设备。

5.4 分析天平:感量 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.5 高速均质机。

5.6 高速低温冷冻离心机:10 000 r/min。

5.7 聚四氟乙烯塑料离心管:50 mL,带盖。

5.8 心形瓶:50 mL。

5.9 试管:15 mL。

5.10 旋转蒸发器。

5.11 氮气吹干浓缩仪。

5.12 玻璃刻度试管:5 mL、10 mL,具塞。

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。在抽样及制样的操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6.2 试样制备

6.2.1 生菜、胡萝卜、菜心、柑橘、葡萄、板栗

取有代表性样品约 500 g,切碎后,用捣碎机加工成浆状或细颗粒状。混匀,装入洁净容器,密封,标明标记。

6.2.2 大米、茶叶

取有代表性样品约 500 g,用粉碎机粉碎并通过孔径 2.0 mm 圆孔筛。混匀,装入洁净容器,密封,标明标记。

6.2.3 牛肉、鸡肉、羊肝、罗非鱼

取有代表性样品约 500 g,用绞肉机绞碎,混匀,装入洁净容器,密封,标明标记。

6.2.4 番茄酱

取有代表性样品约 500 g,混匀,装入洁净容器,密封,标明标记。

6.2.5 蜂蜜

取代表性样品约 500 g,对无结晶的蜂蜜样品将其搅拌均匀;对有结晶析出的蜂蜜样品,在密闭情况下,将样品瓶置于不超过 60℃ 的水浴中温热,振荡,待样品全部融化后搅匀,迅速冷却至室温,在融化时必须注意防止水分挥发。装入洁净容器,密封,标明标记。

6.3 试样保存

茶叶、蜂蜜、粮谷及坚果类等试样于0℃~4℃保存；水果蔬菜类和动物源性食品等试样于-18℃以下冷冻保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 生菜、胡萝卜、菜心、柑橘、葡萄、板栗、牛肉、羊肝、鸡肉、罗非鱼、番茄酱

称取10 g(精确至0.01 g)试样于50 mL离心管中,加15.0 mL乙酸乙酯,匀质提取1 min;另取一个50 mL离心管,加入10 mL乙酸乙酯洗匀质器刀头,合并均质液。加入10 g无水硫酸钠,盖好,振荡10 min。将提取液10 000 r/min离心5 min,吸取10 mL上清液,冰箱0℃以下放置10 h,再过0.45 μm有机滤膜,待凝胶渗透色谱净化。

7.1.2 大米

称取10 g(精确至0.01 g)试样于50 mL离心管中,加入10.0 mL水,浸泡20 min,加15.0 mL乙酸乙酯,匀质提取1 min,另取一个50 mL离心管,加入10 mL乙酸乙酯洗匀质器刀头,合并均质液。加入10 g无水硫酸钠,盖好,振荡10 min。将样本10 000 r/min离心5 min,吸取10 mL上清液,冰箱0℃以下放置10 h,再过0.45 μm有机滤膜,待凝胶渗透色谱净化。

7.1.3 茶叶

称取2 g(精确至0.01 g)试样于50 mL离心管中,加10 mL水浸泡20 min;加1 g无水硫酸钠。加10.0 mL乙酸乙酯,震荡提取10 min,提取2次。将样本4 000 r/min离心5 min,吸取上清液,定容至20 mL;取10 mL过0.45 μm有机相滤膜,待凝胶渗透色谱净化。

7.1.4 蜂蜜

称取2 g试样(精确至0.01 g)于50 mL离心管中,加3 mL水,0.5 g氯化钠,振荡混匀,过固相萃取柱,静置5 min后,用35 mL乙酸乙酯淋洗,流速控制为1 mL/min,收集滤液于50 mL浓缩瓶中,在45℃以下旋转浓缩至约1 mL,待净化。

7.1.1~7.1.4的样品取样部位按GB 2763的规定执行。

7.2 净化

7.2.1 生菜、胡萝卜、菜心、柑橘、葡萄、板栗、大米、牛肉、羊肝、鸡肉、罗非鱼、番茄酱、茶叶

将7.1.1~7.1.3所得溶液取10 mL过凝胶渗透色谱仪,收集7 min~14 min的流出液,2 mL乙酸乙酯定容,作为初净化液。

将初净化液过氨基柱后,用乙酸乙酯1 mL洗涤3次收集瓶,洗液同样过柱,流速控制为1 mL/min,收集全部洗脱液于试管中,在45℃下吹氮浓缩至近干,用乙酸乙酯涡漩振荡溶解残渣,定容1.0 mL,待测。

7.2.2 蜂蜜

活化前在氨基柱上填装0.5 g无水硫酸钠。将待净化浓缩液过柱后,用2 mL乙酸乙酯洗脱2次,流速控制为1 mL/min,收集全部洗脱液于试管中,在45℃下吹氮浓缩至约0.5 mL,用乙酸乙酯定容至1.0 mL,待测。

7.3 测定

7.3.1 凝胶色谱净化参考条件

- 凝胶净化柱:300 mm×25(内径)mm;填料:Bio-Beads, S-X3,38 μm~75 μm;
- 浓缩温度:45℃;
- 流动相:环己烷-乙酸乙酯(1+1,体积比);
- 定容试剂:乙酸乙酯;
- 流速:5 mL/min;

f) 进样量:5 mL。

7.3.2 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-1701 毛细管柱,30 m×0.32 mm(内径),膜厚 0.25 μm,或性能相当者;
- b) 升温程序:初始温度 80℃,保持 1 min,以每分钟 15℃升到 240℃,保持 1 min,以每分钟 10℃升到 260℃,保持 10 min;
- c) 进样口温度:260℃;
- d) 检测器温度:320℃;
- e) 载气:氮气(纯度 99.999%),流量 2.5 mL/min;
- f) 进样模式:不分流进样;
- g) 进样量:1.0 μL。

7.3.3 气相色谱测定

根据样液中氟啶虫酰胺含量情况,选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中氟啶虫酰胺响应值均应在仪器检测线性范围内。标准工作溶液和样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下,氟啶虫酰胺的保留时间约为 13.1 min。标准品的色谱图参见图 A.5。

7.3.4 LC-MS/MS 质谱参考条件

7.3.4.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱:Waters Atlantis HILIC Silica 柱,3 μm,3.0 mm(内径)×50 mm,或性能相当者;
- b) 柱温:40℃;
- c) 流动相:甲醇—水(9+1,体积比);
- d) 流速:0.30 mL/min;
- e) 进样量:10 μL。

7.3.4.2 质谱参考条件

参见附录 B。

7.3.5 液相色谱质谱法测定

乙酸乙酯定容的样液进行溶剂转换为甲醇—水(9+1,体积比)后再进行上机测定。根据样液中氟啶虫酰胺含量情况,选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中氟啶虫酰胺响应值均应在仪器检测线性范围内。标准工作溶液和样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下,氟啶虫酰胺的保留时间约为 1.03 min。

被测组分选择 1 个母离子,2 个以上子离子,在相同实验条件下,如果样品中待检测物质与标准溶液中对应的保留时间偏差在±2.5%之内;且样品谱图中各组分定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性离子的相对丰度进行比较,偏差不超过表 1 规定的范围,被确证的样品可判定为氟啶虫酰胺阳性检出。标准品的质谱图参见图 C.1、图 C.2。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位为百分率

相对丰度(基峰)	>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,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)计算试样中氟啶虫酰胺的残留含量,计算结果需扣除空白值。

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

式中:

X ——试样中氟啶虫酰胺含量,单位为纳克每克(ng/g);

A ——样液中氟啶虫酰胺的色谱峰面积;

c ——标准工作溶液中氟啶虫酰胺浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——最终样液的定容体积,单位毫升(mL);

A_s ——标准工作溶液中氟啶虫酰胺的色谱峰面积;

m ——最终样液所代表试样量,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

本方法中氟啶虫酰胺在生菜、胡萝卜、菜心、柑橘、葡萄、茶叶、牛肉、鸡肉、羊肝、番茄酱中的定量限为 $20.0 \mu\text{g/kg}$,在大米、板栗、罗非鱼、蜂蜜中的定量限为 $10.0 \mu\text{g/kg}$ 。

10.2 回收率

当添加水平为 0.02 mg/kg 、 0.04 mg/kg 、 0.4 mg/kg 、 4 mg/kg 时,氟啶虫酰胺的添加回收率参见附录 F。

附录 A
(资料性附录)

氟啶虫酰胺标准品(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的气相色谱图(GC-ECD)

氟啶虫酰胺标准品(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的气相色谱图(GC-ECD)见图 A. 1。

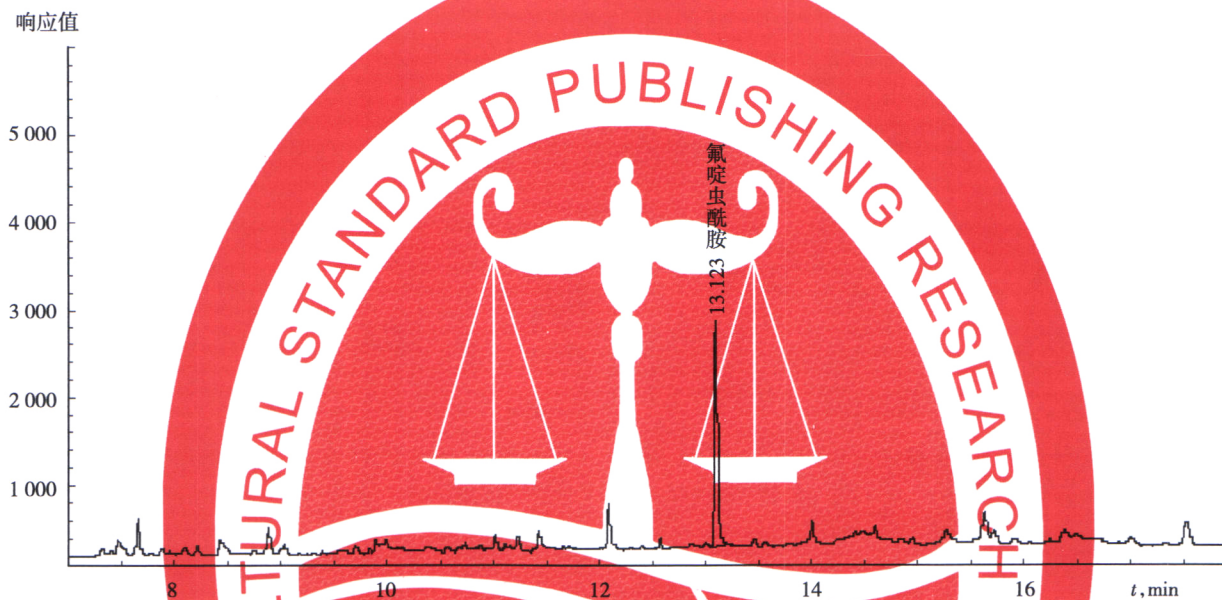


图 A. 1 氟啶虫酰胺标准品(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的气相色谱图(GC-ECD)

附录 B

(资料性附录)

氟啶虫酰胺质谱测定参考条件¹⁾

- B.1 离子源:电喷雾离子源(ESI),温度 500℃。
- B.2 扫描方式:负离子扫描。
- B.3 检测方式:多反应选择离子检测(MRM)。
- B.4 电喷雾电压(IS):4 500 V。
- B.5 雾化气、气帘气、辅助加热气、碰撞气均为高纯氮气及其他合适气体,使用前应调节各气体流量以使质谱灵敏度达到检测要求。
- B.6 辅助气温度(TEM):500℃。
- B.7 监测离子对、定量离子对、驻留时间、去簇电压及碰撞能量见表 B.1。

表 B.1 氟啶虫酰胺监测离子对、定量离子对、驻留时间、去簇电压及碰撞能量

被测物名称	监测离子对 m/z	定量离子对 m/z	驻留时间 ms	去簇电压 V	碰撞能量 V
氟啶虫酰胺	228.0/81.1	228.0/81.1	100	64	-14
	228.0/146.0				-30

注:对于不同质谱仪器,仪器参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳。

1) 非商业性声明:附录 B 所列参考质谱条件是在 API3000 型液质联用仪上完成的,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不同厂家或型号的仪器。

附录 C
(资料性附录)
氟啶虫酰胺标准品 LC/MS-MS 质谱图

C.1 氟啶虫酰胺标准品子离子全扫描质谱图

见图 C.1。

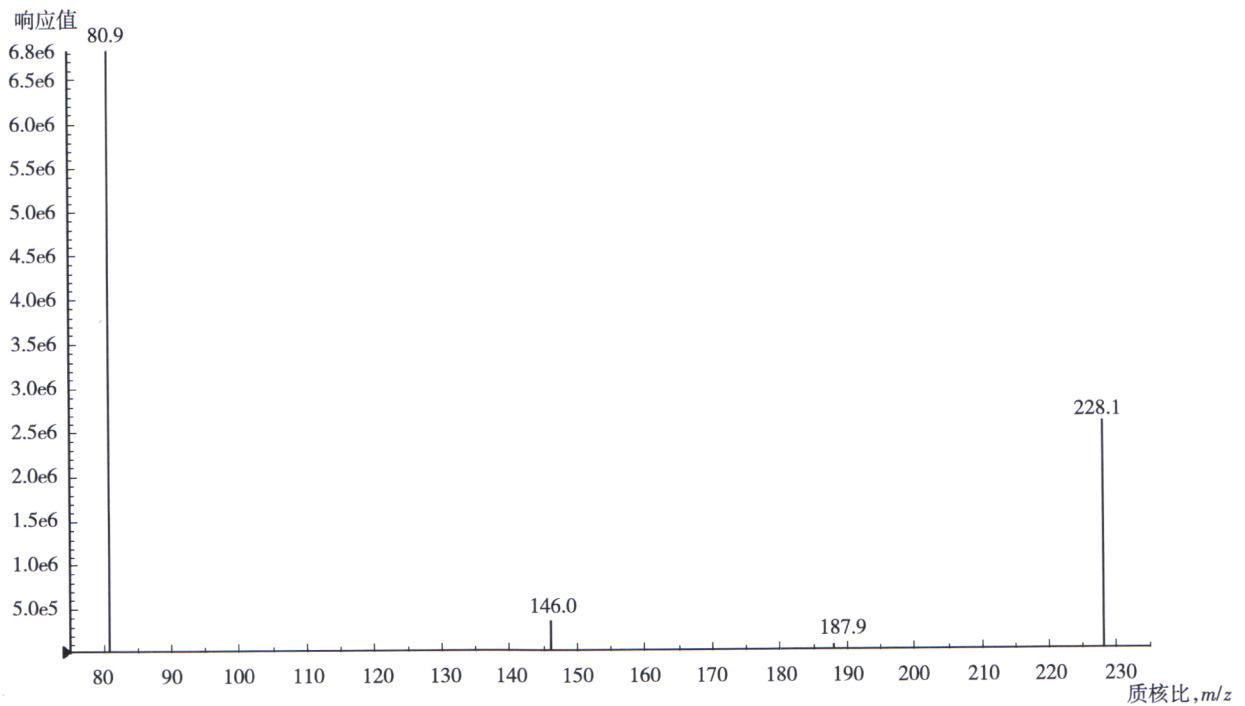


图 C.1 氟啶虫酰胺标准品子离子全扫描质谱图

C.2 氟啶虫酰胺标准品多反应监测(MRM)色谱图(20 µg/L)

见图 C.2。

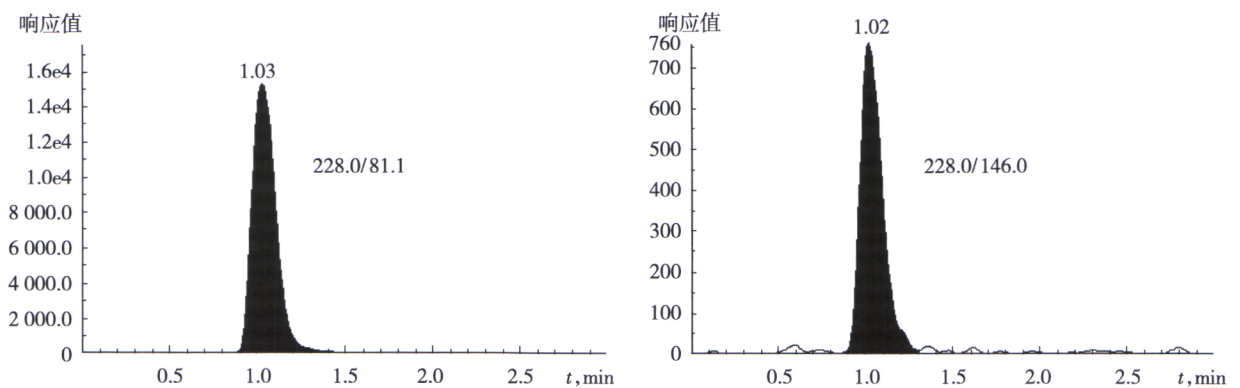


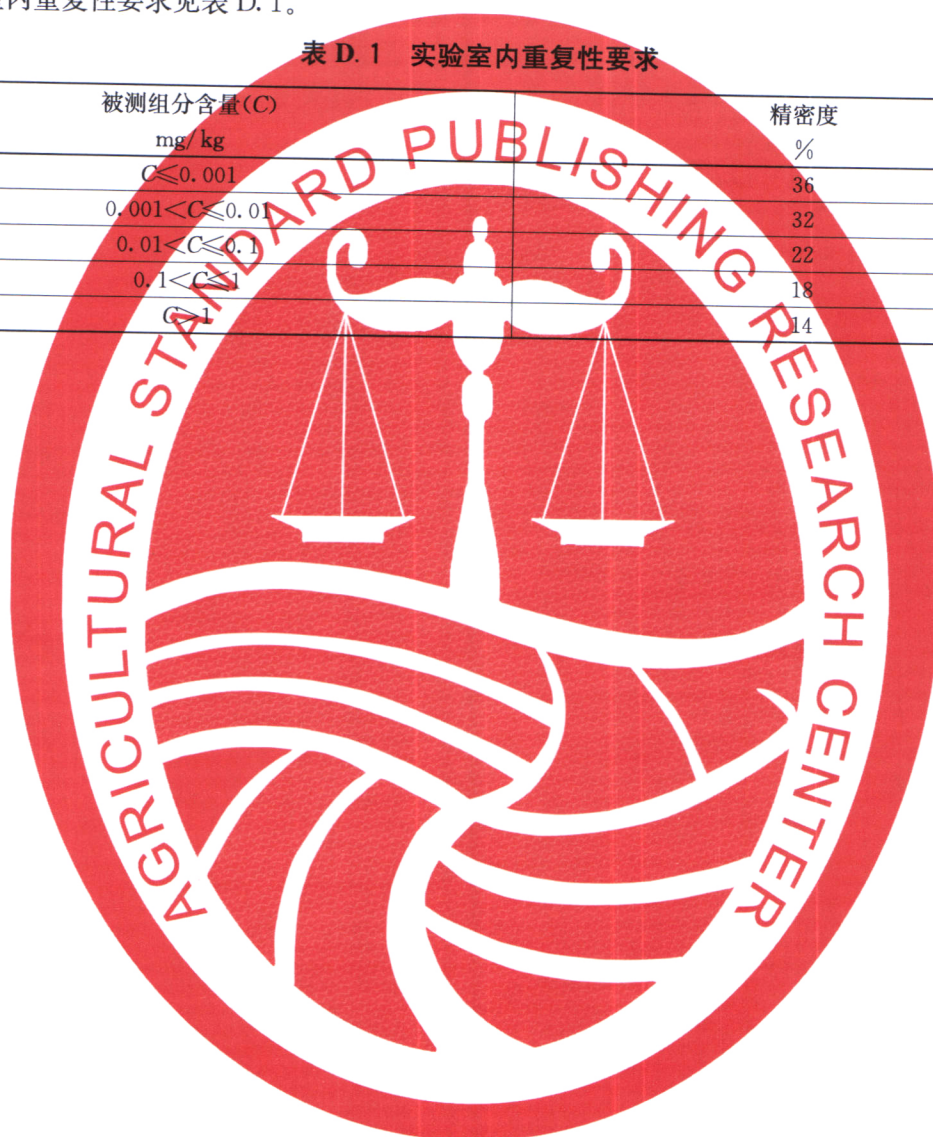
图 C.2 氟啶虫酰胺标准品多反应监测(MRM)色谱图(20 µg/L)

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)

氟啶虫酰胺添加水平及添加回收率

氟啶虫酰胺添加水平及添加回收率见表 F.1。

表 F.1 氟啶虫酰胺添加水平及添加回收率

样品名称	添加水平 $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 %
生菜	20	92.5~112.5
	40	87.3~95.3
	400	83.0~87.8
	4 000	84.7~94.1
菜心	20	102.0~108.5
	40	94.0~114.5
	400	92.9~100.6
	4 000	92.5~106.4
胡萝卜	20	83.0~91.5
	40	84.3~95.0
	400	90.4~95.5
	4 000	86.7~100.6
大米	10	85.0~99.0
	20	82.0~90.5
	100	90.1~98.7
柑橘	20	101.0~116.0
	40	90.8~107.0
	400	101.7~105.6
葡萄	20	87.5~92.5
	40	88.8~94.3
	400	89.4~106.5
板栗	10	89.0~109.0
	20	83.5~97.0
	100	91.1~99.3
茶叶	20	83.0~99.5
	40	83.0~98.5
	500	96.8~98.7
	40 000	95.0~109.9
牛肉	20	74.5~92.5
	50	80.2~95.4
	100	87.2~92.6
羊肝	20	78.5~86.5
	80	82.8~91.4
	200	83.7~98.2
鸡肉	20	80.5~91.0
	40	80.3~91.8
	100	87.5~89.6

表 F.1 (续)

样品名称	添加水平 $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 %
罗非鱼	10	89.0~97.0
	20	80.0~85.0
	100	84.4~93.5
番茄酱	20	80.5~99.5
	40	84.8~98.3
	500	84.4~95.3
	2 000	96.8~104.9
蜂蜜	10	87.0~91.0
	20	83.0~96.5
	100	85.0~91.4

中华人民共和国
国家标准
食品安全国家标准
食品中氟啶虫酰胺残留量的检测方法

GB 23200.75—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 1.25 字数 25 千字

2017年6月第1版 2017年6月北京第1次印刷

书号: 16109·4165

定价: 30.00 元



GB 23200.75—2016

版权专有 侵权必究
举报电话: (010) 65005894