



中华人民共和国国家标准

GB 23200.115—2018

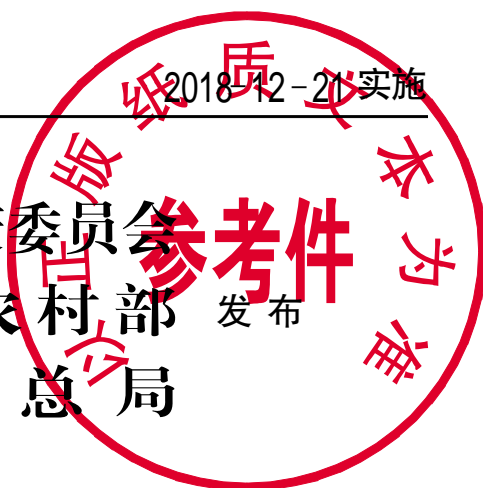
食品安全国家标准 鸡蛋中氟虫腈及其代谢物 残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

National food safety standard—
Determination of fipronil and metabolites residues in eggs—
Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

2018-06-21 发布

2018-12-21 实施

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



食品安全国家标准

鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的测定

液相色谱-质谱联用法

1 范围

本标准规定了鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的液相色谱-质谱联用测定方法。
本标准适用于鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留量的测定。

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,提取液经分散固相萃取净化,液相色谱-质谱联用仪检测,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用分析纯的试剂,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈(CH_3CN ,CAS号:75-05-8):色谱纯。

4.1.2 甲酸(HCOOH ,CAS号:64-18-6):色谱纯。

4.1.3 甲醇(CH_3OH ,CAS号:67-56-1):色谱纯。

4.1.4 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$,CAS号:631-61-8):色谱纯。

4.1.5 无水硫酸镁(MgSO_4 ,CAS号:7487-88-9)。

4.1.6 氯化钠(NaCl ,CAS号:7647-14-5)。

4.1.7 无水硫酸钠(Na_2SO_4 ,CAS号:7757-82-6)。

4.2 溶液配制

4.2.1 甲酸溶液(0.1%):取1 mL甲酸用水稀释至1 000 mL,摇匀。

4.2.2 乙酸铵-甲酸溶液(5 mmol/L):称取0.385 4 g乙酸铵,用0.1%甲酸溶液溶解并稀释至1 000 mL,摇匀。

4.3 标准品

氟虫腈及其代谢物标准品,参见附录A,纯度 $\geq 95\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液(100 mg/L):分别准确称取氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒和氟虫腈亚砒(4.3)各10 mg(精确至0.1 mg),用乙腈溶解并稀释至100 mL,摇匀,制成质量浓度为100 mg/L标准储备溶液,避光 -18°C 保存,有效期1年。

4.4.2 混合标准中间溶液(1 mg/L):分别准确吸取氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒和氟虫腈亚砒标准储备溶液(4.4.1)各1 mL,用乙腈稀释至100 mL,摇匀,制成1 mg/L的混合标准中间溶液,避光0℃~4℃保存,有效期1个月。

4.5 材料

4.5.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA):40 μm~60 μm。

4.5.2 十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈):40 μm~60 μm。

4.5.3 微孔滤膜(有机相):0.22 μm。

5 仪器

5.1 液相色谱-三重四极杆质谱联用仪:配备ESI源。

5.2 分析天平:感量0.1 mg和0.01 g。

5.3 离心机:转速不低于5 000 r/min。

5.4 涡旋振荡器。

5.5 振荡器。

5.6 组织匀浆机。

6 试样制备

6.1 试样制备

取16枚新鲜鸡蛋(约1 kg),洗净去壳后用组织匀浆机充分搅拌均匀,放入聚乙烯瓶中。

6.2 试样储存

将试样按照测试和备用分别存放,于-20℃~-16℃条件下保存。

7 分析步骤

7.1 提取

准确称取5 g试样(精确至0.01 g)置于50 mL离心管中,加入20 mL乙腈,涡旋混匀1 min,振荡提取5 min,加入2 g氯化钠和6 g无水硫酸钠,涡旋1 min,以5 000 r/min离心5 min,上清液待净化。

7.2 净化

准确吸取1 mL上清液于2 mL聚丙烯离心管中,加入50 mg PSA粉末、50 mg C₁₈粉末和150 mg无水硫酸镁,涡旋混合30 s,以5 000 r/min离心5 min,上清液过0.22 μm滤膜,用于测定。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱:C₁₈(2.1 mm×100 mm,2.7 μm),或性能相当者;
- 柱温:35℃;
- 流动相:乙酸铵-甲酸溶液(A相),甲醇(B相);
- 流速:0.4 mL/min;
- 进样量:2 μL;
- 流动相及梯度洗脱条件见表1。

表1 流动相及梯度洗脱条件(V_A+V_B)

时间 min	流动相 V _A	流动相 V _B
0	40	60

表 1 (续)

时间 min	流动相 V_A	流动相 V_B
3	30	70
3.5	2	98
4.5	2	98
6	40	60

7.3.2 质谱参考条件

- 扫描方式:负离子扫描(ESI^-);
- 毛细管电压:3 500 V;
- 离子源温度:250℃;
- 干燥气流量:7 L/min;
- 雾化气压力:35 psi;
- 鞘气温度:325℃;
- 鞘气(N_2)流量:11 L/min;
- 喷嘴电压:400 V;
- 检测方式:多反应监测(MRM),监测条件见表 2。

表 2 多反应监测(MRM)条件

序号	中文名称	保留时间 min	定量离子对 m/z	碰撞能量 V	定性离子对 m/z	碰撞能量 V
1	氟虫腈	3.69	434.9 - 329.8	15	434.9 - 249.8	30
2	氟甲腈	3.43	386.9 - 350.8	10	386.9 - 281.8	35
3	氟虫腈砒	4.11	450.9 - 281.8	10	450.9 - 243.8	66
4	氟虫腈亚砒	3.91	418.9 - 382.8	30	418.9 - 261.8	30

7.4 基质混合标准工作曲线

准确吸取一定量的混合标准中间溶液,用空白基质提取液逐级稀释成质量浓度为 0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.004 mg/L 和 0.01 mg/L、0.02 mg/L 的基质混合标准工作溶液,供液相色谱-质谱联用仪测定。以农药定量离子峰面积为纵坐标、农药基质标准溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。

7.5 定性及定量

7.5.1 保留时间

被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较,相对误差应在±2.5%之内。

7.5.2 定量离子、定性离子及子离子丰度比

在相同实验条件下进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,目标化合物的质谱定量和定性离子均出现,而且同一检测批次,对同一化合物,样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比,其允许偏差不得超过表 3 规定的范围,则可判断样品中存在目标农药。

表 3 定性测定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
允许相对偏差	±20	±25	±30	±50

7.5.3 试样溶液的测定

将基质混合标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱-质谱联用仪中,保留时间和定性离子定性,测得定量离子峰面积,待测液中农药的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内,超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

7.6 平行试验

按 7.1~7.3、7.5 的规定对同一试样进行平行试验测定。

7.7 空白试验

除不加试料外,按 7.1~7.3、7.5 的规定进行平行操作。

8 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数 ω 计,单位以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算。

$$\omega = \frac{\rho \times A \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω —— 试样中被测物残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ —— 基质标准工作溶液中被测物的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- A —— 试样溶液中被测物的色谱峰面积;
- A_s —— 基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积;
- V —— 试样溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m —— 试样溶液所代表试样的质量,单位为克(g)。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示,保留 2 位有效数字。含量超 1 mg/kg 时,保留 3 位有效数字。

9 精密度

在重复性条件下,获得的 2 次独立测试结果的绝对差值不得超过重复性限(r),见表 4。
在再现性条件下,获得的 2 次独立测试结果的绝对差值不得超过再现性限(R),见表 4。

表 4 重复性限(r)和再现性限(R)

序号	中文名称	重复性(r)			再现性(R)		
		0.005 mg/kg	0.02 mg/kg	0.5 mg/kg	0.005 mg/kg	0.02 mg/kg	0.5 mg/kg
1	氟虫腈	0.000 50	0.003 6	0.044	0.000 91	0.009 2	0.089
2	氟甲腈	0.000 59	0.002 5	0.024	0.000 63	0.011	0.083
3	氟虫腈砒	0.000 42	0.004 1	0.031	0.000 56	0.007 1	0.10
4	氟虫腈亚砒	0.000 60	0.002 7	0.008 0	0.001 02	0.012	0.054

10 其他

本方法氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒和氟虫腈亚砒的定量限均为 0.005 mg/kg。

11 谱图

0.004 mg/L 氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈亚砒和氟虫腈砒标准溶液的总离子流色谱图见图 1。

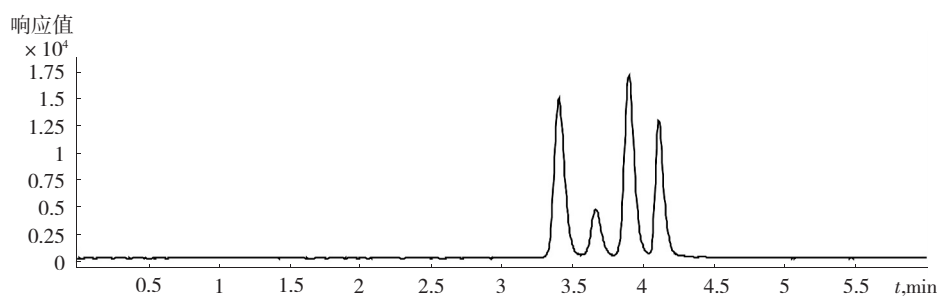


图1 0.004 mg/L 氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈亚砷和氟虫腈砷标准溶液的总离子流色谱图
0.004 mg/L 氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈亚砷、氟虫腈砷标准溶液的提取离子色谱图见图2。

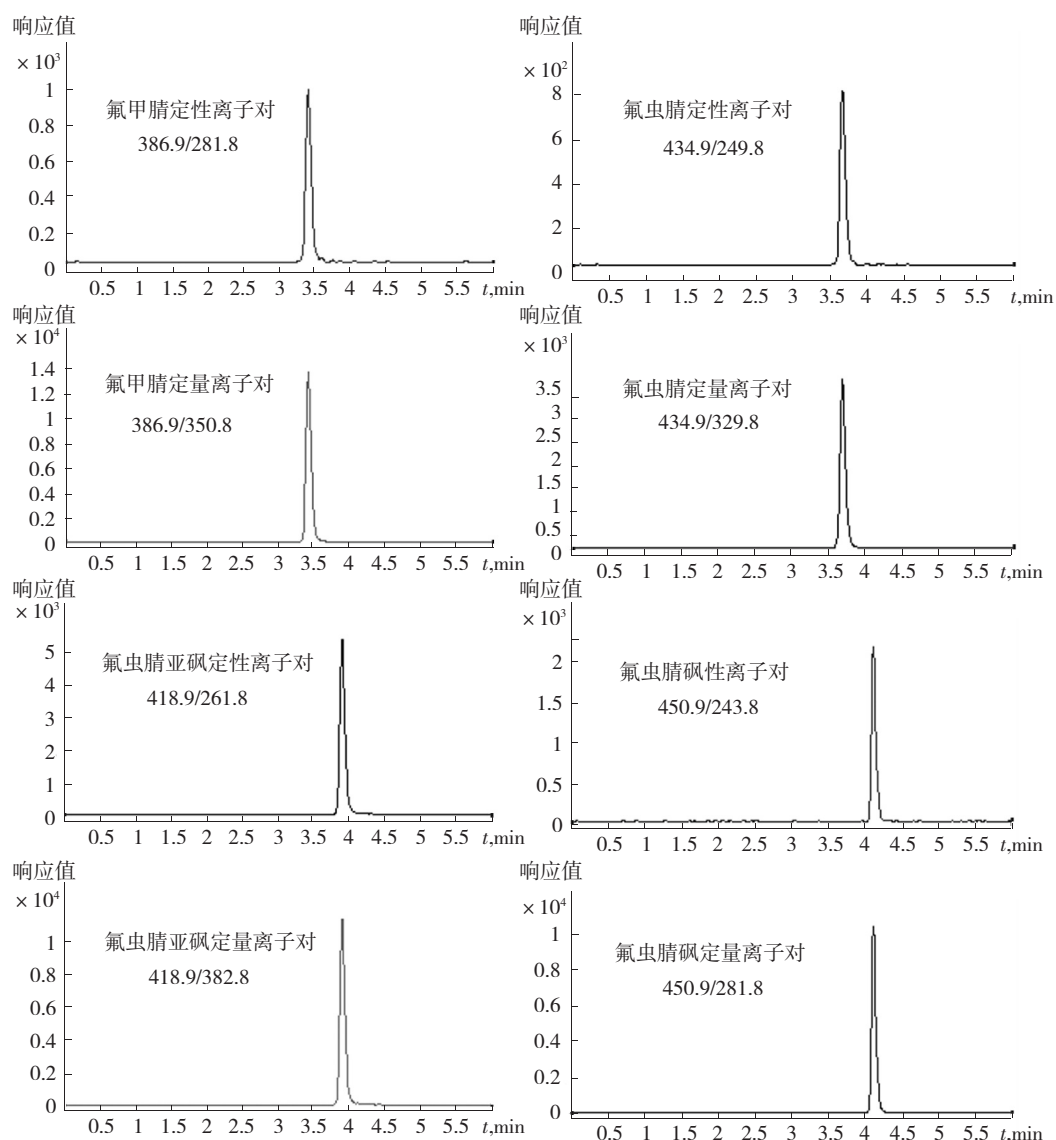
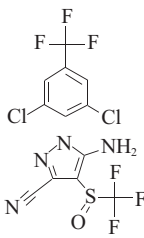
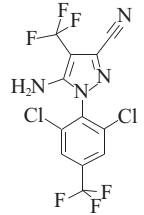
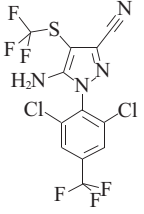


图2 0.004 mg/L 氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈亚砷、氟虫腈砷标准溶液的提取离子色谱图

附 录 A
(资料性附录)
化合物相关信息

氟虫腓、氟甲腓、氟虫腓砒和氟虫腓亚砒相关信息见表 A.1。

表 A.1 化合物中文名称、英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量、结构式

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	结构式
1	氟虫腓	fipronil	120068 - 37 - 3	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	437.15	
2	氟甲腓	fipronil - desulfinyl	205650 - 65 - 3	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4$	389.09	
3	氟虫腓亚砒	fipronil - sulfide	120067 - 83 - 6	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4S$	421.15	
4	氟虫腓砒	fipronil - sulfone	120068 - 36 - 2	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4O_2S$	453.15	