

中华人民共和国国家标准

GB/T 23584—2009

水果、蔬菜中啮虫脒残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of acetamiprid residue in fruits and vegetables—
Liquid chromatography-tandem mass spectrometry

2009-04-14 发布

2009-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的附录 A、附录 B 均为资料性附录。

本标准由中国标准化研究院提出并归口。

本标准起草单位：国家加工食品质量监督检验中心(山东)、天津市产品质量监督检测技术研究院。

本标准主要起草人：王骏、张卉、祝建华、张喜琦、刘祥、华京君、胡梅、杨颖。

水果、蔬菜中啶虫脒残留量的测定

液相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了水果、蔬菜中啶虫脒残留量的液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于水果、蔬菜中啶虫脒残留量的测定。

本标准定量限:0.01 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准。然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

3 原理

试样经粉碎、混匀后,以酸性乙腈提取,经基质分散固相萃取净化后,用液相色谱-串联质谱测定。

4 试剂和材料

除非另有说明,所有试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 乙腈:色谱纯。

4.2 甲醇:色谱纯。

4.3 甲酸:色谱纯。

4.4 乙酸。

4.5 氯化钠。

4.6 无水硫酸镁。

4.7 乙酸-乙腈溶液:1+99(体积比)。

4.8 甲酸水溶液:0.1%(体积分数)。

4.9 *N*-丙基乙二胺(PSA)吸附剂:150 μm~300 μm。

4.10 十八烷基键和硅胶(C₁₈)吸附剂:150 μm~300 μm。

4.11 啶虫脒标准品:啶虫脒含量不低于96.0%。

4.12 标准储备溶液:准确称取10.0 mg 啶虫脒标准品,用乙腈溶解并定容于100 mL 容量瓶中,此溶液浓度为100 μg/mL,作为标准储备溶液;4℃冷藏保存,有效期3个月。

4.13 标准工作溶液:量取标准储备溶液(4.12)适量,用乙腈稀释成浓度为0.05 μg/mL、0.25 μg/mL、0.5 μg/mL、2.5 μg/mL、5.0 μg/mL 的系列标准工作溶液。

4.14 微孔滤膜:孔径0.22 μm,有机相。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联四极杆质谱仪:配有电喷雾电离源。

5.2 分析天平:感量0.1 mg。

- 5.3 组织捣碎机。
- 5.4 超声波振荡器。
- 5.5 涡旋混合器。
- 5.6 振荡器。
- 5.7 高速离心机:转速不低于 10 000 r/min。

6 样品制备

取有代表性的水果、蔬菜样品适量,将可食用部分充分捣碎、混匀,置于洁净的容器中,密封并做好标记,于-18℃避光冷冻保存。

7 样品处理

7.1 提取

称取 5 g(精确到 0.01 g)试样匀浆,置于 30 mL 具塞离心管中,加入 5 mL 乙酸-乙腈溶液(4.7),摇匀,超声波提取 15 min,加入 5 g 氯化钠,盖上塞子,振荡 5 min,4 000 r/min 离心 5 min,将上层有机相转移至 10 mL 容量瓶中。在离心管中再加入 4 mL 乙酸-乙腈溶液(4.7),重复上述操作,合并有机相至同一 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,摇匀。

7.2 净化

移取 7.1 中提取液 1.5 mL,加入预先装有 300 mg 无水硫酸镁的离心管中,混匀后再加入 50 mg C₁₈吸附剂(4.10)、100 mg PSA 吸附剂(4.9),涡旋混合 1 min,10 000 r/min 离心 5 min,移取上清液 200 μL,加入 800 μL 水,混匀后经微孔滤膜(4.14)过滤备用。

8 测定

8.1 操作条件

8.1.1 液相色谱条件

- a) 色谱柱:C₁₈柱,50 mm×2.1 mm(内径),1.7 μm,或相当者;
- b) 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

时间/min	流动相 A(甲醇)/%	流动相 B(0.1%甲酸水溶液)/%
0	10	90
0.5	10	90
4.0	60	40
5.0	90	10
5.1	10	90
7.0	10	90

- c) 流速:0.30 mL/min;
- d) 柱温:40℃;
- e) 进样量:10 μL。

8.1.2 质谱参考条件

参见附录 A。

8.2 标准曲线的绘制

称取相同基质的空白样品 5 份,每份 5 g(精确至 0.01 g),分别加入系列标准工作溶液(4.13)各

1.00 mL,按 7.1 和 7.2 操作,所得系列溶液中啶虫脒的浓度依次为:1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL。按照浓度由低到高进样检测,以定量离子峰面积-浓度作图,得到标准曲线回归方程。啶虫脒标样的多反应监测质量色谱图参见附录 B 中的图 B.1。

8.3 测定

8.3.1 定性测定

将空白添加标准溶液和待测样品在上述条件下进样测定,若样品和基质标准溶液质量色谱图中啶虫脒的保留时间一致,且定性离子对的相对丰度偏差符合表 2 的规定,则可判定样品中存在啶虫脒残留。

表 2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

8.3.2 定量测定

外标法定量。待测样液中啶虫脒的响应值应在标准曲线线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。

8.4 结果计算

按式(1)计算试样中啶虫脒残留量:

$$X = \frac{c \times V}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——样品中啶虫脒残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——由标准曲线得出的测定液中啶虫脒的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——测定液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——样品质量,单位为克(g)。

测定结果保留两位有效数字,以两次平行测定的算术平均值报出结果。

8.5 空白实验

除不称取样品外,均按上述测定条件和步骤进行。

9 方法定量限

本方法的定量限为 0.01 mg/kg。

10 回收率

在添加浓度 0.01 mg/kg~1.0 mg/kg 浓度范围内,回收率在 80%~110%之间,相对标准偏差小于 10%。

11 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

附录 A
(资料性附录)
质谱参考条件

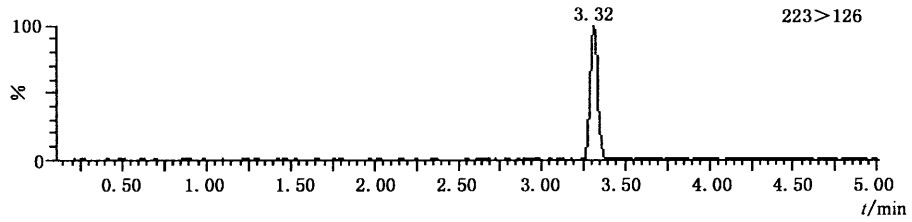
质谱参考条件:

- a) 电离方式:电喷雾电离,正离子;
- b) 毛细管电压:3.2 kV;
- c) 离子源温度:110 °C;
- d) 脱溶剂气温度:450 °C;
- e) 脱溶剂气(N₂)流量:600 L/h;
- f) 锥孔气(N₂)流量:50 L/h;
- g) 分辨率:Q1(单位质量分辨)Q3(单位质量分辨);
- h) 碰撞室压力: 3.6×10^{-3} mPa;
- i) 扫描方式:多反应监测(MRM);
- j) 啉虫脒参考保留时间、定性定量离子对及锥孔电压、碰撞能量见表 A.1。

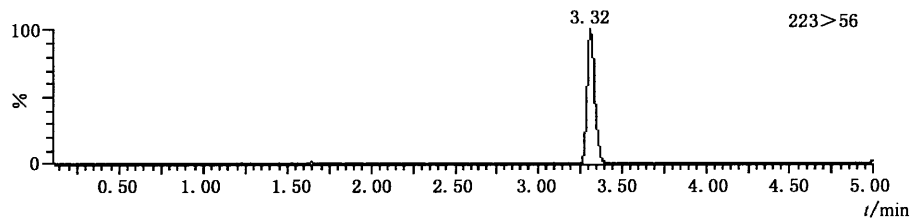
表 A.1 啉虫脒参考保留时间、定性定量离子对及锥孔电压、碰撞能量

名称	保留时间/ min	定性离子对 (m/z)	定量离子对 (m/z)	锥孔电压/ V	碰撞能量/ eV
啉虫脒	3.3	223>126	223>126	32	20
		223>56			16

附录 B
(资料性附录)
啶虫脒标样的质量色谱图



a)



b)

图 B.1 10 ng/mL 啶虫脒标样的多反应监测质量色谱图