



中华人民共和国国家标准

GB 31656.4—2021

食品安全国家标准 水产品中氯丙嗪残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

National food safety standard—
Determination of chlorpromazine residue in fishery products by
liquid chromatography-tandem mass spectrometric method

2021-09-16 发布

2022-02-01 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 发布
国家市场监督管理总局



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。

本文件系首次发布。

食品安全国家标准

水产品中氯丙嗪残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了水产品中氯丙嗪残留检测的制样和液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于鱼、虾、蟹可食组织中氯丙嗪残留量的检测。

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 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 30891—2014 水产品抽样规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样中残留的氯丙嗪,用乙腈提取,混合型阳离子固相萃取柱净化,液相色谱-串联质谱测定,内标法定量。

5 试剂和材料

以下所用试剂,除另有注明外均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈(CH_3CN):色谱纯。

5.1.2 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

5.1.3 甲酸(HCOOH):色谱纯。

5.1.4 乙酸铵($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)。

5.1.5 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

5.2 标准品

5.2.1 盐酸氯丙嗪(Chlorpromazine hydrochloride, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$, CAS 号: 69-09-0):含量 $\geqslant 97.0\%$ 。

5.2.2 盐酸氯丙嗪-d₆(Chlorpromazine-d₆ Hydrochloride, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{D}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$, CAS 号: 1228182-46-4):含量 $\geqslant 97.0\%$ 。

5.3 溶液配制

5.3.1 5%氨化甲醇溶液:取氨水 5 mL、甲醇 95 mL,混匀。

5.3.2 2 mmol/L 乙酸铵溶液:取乙酸铵 0.154 g,加甲酸 1 mL,用适量水溶解并稀释至 1 000 mL。

5.3.3 30%甲醇-乙酸铵溶液:取甲醇 30 mL、2 mmol/L 乙酸铵溶液 70 mL,混匀。

5.4 标准溶液制备

5.4.1 氯丙嗪标准储备液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):取盐酸氯丙嗪标准品约 11 mg,精密称定,加甲醇适量使溶解并

稀释定容至 100 mL 容量瓶, 摆匀, 即得。-18 ℃以下避光保存, 有效期 6 个月。

5.4.2 内标储备液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$): 取盐酸氯丙嗪-D₆标准品约 11mg, 精密称定, 加甲醇适量使溶解并稀释定容至 100 mL 容量瓶, 摆匀, 即得。-18 ℃以下避光保存, 有效期 6 个月。

5.4.3 氯丙嗪标准中间液(500 ng/mL): 准确量取氯丙嗪标准储备液适量, 用甲醇稀释制成浓度为 500 ng/mL 氯丙嗪标准中间液。-18 ℃以下避光保存, 有效期 3 个月。

5.4.4 内标工作液(200 ng/mL): 准确量取内标储备液适量, 用甲醇稀释配制成浓度为 200 ng/mL 氯丙嗪-D₆内标工作液。-18 ℃以下避光保存, 有效期 3 个月。

5.5 材料

5.5.1 混合型阳离子固相萃取柱: 60 mg/3 mL, 或相当者。

5.5.2 水相聚砜醚针式滤器: 0.22 μm 。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-串联质谱仪: 配电喷雾离子源。

6.2 天平: 感量 0.01 g 和 0.000 01 g。

6.3 均质机。

6.4 离心机: 6 000 r/min。

6.5 旋转蒸发仪。

6.6 涡旋混合器。

6.7 超声波清洗器。

7 测定步骤

7.1 试样的制备

按 GB/T 30891—2014 中附录 B 的要求制样。

- a) 取匀浆后的供试样品, 作为供试试样;
- b) 取匀浆后的空白样品, 作为空白试样;
- c) 取匀浆后的空白样品, 添加适宜浓度的标准中间液, 作为空白添加试样。

7.2 试样的保存

-18 ℃以下保存, 有效期 3 个月。

8 测定步骤

8.1 提取

取试样 5 g(准确至 $\pm 0.05 \text{ g}$)于 50 mL 离心管中, 加内标工作液 50 μL , 加乙腈 15 mL, 均质 1 min, 超声 10 min, 4 000 r/min 离心 7 min, 将上清液转移至另一 50 mL 离心管中; 另取乙腈 10 mL 清洗均质机 30 s, 洗液倒入残渣中, 涡旋混合 2 min, 超声 10 min, 4 000 r/min 离心 7 min, 合并上清液, 6 000 r/min 离心 5 min, 取上清液, 备用。

8.2 净化

取固相萃取柱, 依次用甲醇、水各 5 mL 活化, 将上清液过柱, 速度约为每秒 1 滴, 用甲醇 5 mL 淋洗, 弃去流出液, 抽干。用 5% 氨化甲醇溶液 3 mL 洗脱, 收集洗脱液, 40 ℃氮气吹干。准确加入 30% 甲醇-乙酸铵溶液 1 mL 溶解残留物, 用水相针式滤器过滤至进样小瓶中, 供液相色谱-串联质谱测定。

8.3 基质标准曲线的制备

准确量取适量 500 ng/mL 氯丙嗪标准中间液和 200 ng/mL 内标工作液, 40 ℃氮气吹干, 用空白基质液配制成同位素内标物浓度为 10 ng/mL, 氯丙嗪浓度为 2.5 ng/mL、5.0 ng/mL、25.0 ng/mL、100.0 ng/mL 和 250.0 ng/mL 的系列基质标准工作液, 供液相色谱-串联质谱测定。以氯丙嗪特征离子质量色谱峰面积与

同位素内标物特征离子质量色谱峰面积比值为纵坐标、相应的浓度为横坐标绘制标准曲线,求回归方程和相关系数。

8.4 测定

8.4.1 液相色谱条件

- a) 色谱柱: C_{18} 柱,150 mm×2.1 mm,5 μm ,或性能相当;
- b) 流速:0.2 mL/min;
- c) 柱温:25 °C;
- d) 进样量:25 μL ;
- e) 流动相:A为甲醇,B为2 mmol/L乙酸铵,梯度洗脱条件见表1。

表1 梯度洗脱条件

时 间 min	甲 醇 %	2 mmol/L 乙酸铵溶液 %
0.0	60	40
6.0	60	40
6.1	90	10
10.0	90	10
10.1	60	40
15.0	60	40

8.4.2 质谱条件

- a) 离子源:电喷雾离子源;
- b) 扫描方式:正离子扫描;
- c) 检测方式:多反应监测;
- d) 喷雾电压:4 500 V;
- e) 离子传输毛细管温度:300 °C;
- f) 源内碰撞诱导解离电压:8 V;
- g) 雾化气流速:12.3 L/h;
- h) 辅助气流速:1.7 L/h;
- i) 母离子、子离子和碰撞能量参考值见表2。

表2 母离子、子离子和碰撞能量参考质谱条件

目标化合物	母离子 m/z	子离子 m/z	碰撞能量 eV
氯丙嗪	319.0	214.1	42
		86.4 ^a	19
氯丙嗪-D ₆	325.0	92.4	19

^a 为定量离子。

8.4.3 测定法

取试样溶液和基质标准工作液等体积进样,作单点或多点校准,以色谱峰面积定量,内标法计算。基质标准溶液及试样溶液中氯丙嗪的响应值均应在仪器检测的线性范围之内。通过试样中待测物的保留时间、特征离子相对丰度与浓度相近的基质标准溶液的保留时间、特征离子相对丰度相对照定性。试样液中待测物与标准品的保留时间偏差在±2.5%以内;特征离子相对丰度偏差满足表3的要求,则可判定试样中存在相应的被测物。在上述色谱-质谱条件下,氯丙嗪及内标标准溶液特征离子色谱图见附录A。

表3 相对离子丰度的最大允许偏差

单位为百分号

相对离子丰度	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的最大偏差	±20	±25	±30	±50

8.5 空白试验

取空白试料,除不加标准溶液外,采用相同的测定步骤进行平行操作。

9 结果计算和表述

试样中氯丙嗪的残留量按公式(1)计算。

$$X = \frac{C \times V \times f}{m} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中:

X ——试样中氯丙嗪残留量的数值,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

C ——从标准曲线计算得到的试样溶液中氯丙嗪浓度的数值,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——溶解残余物所用体积的数值,单位为毫升(mL);

f ——稀释倍数;

m ——供试样品质量的数值,单位为克(g)。

10 方法灵敏度、准确度和精密度

10.1 灵敏度

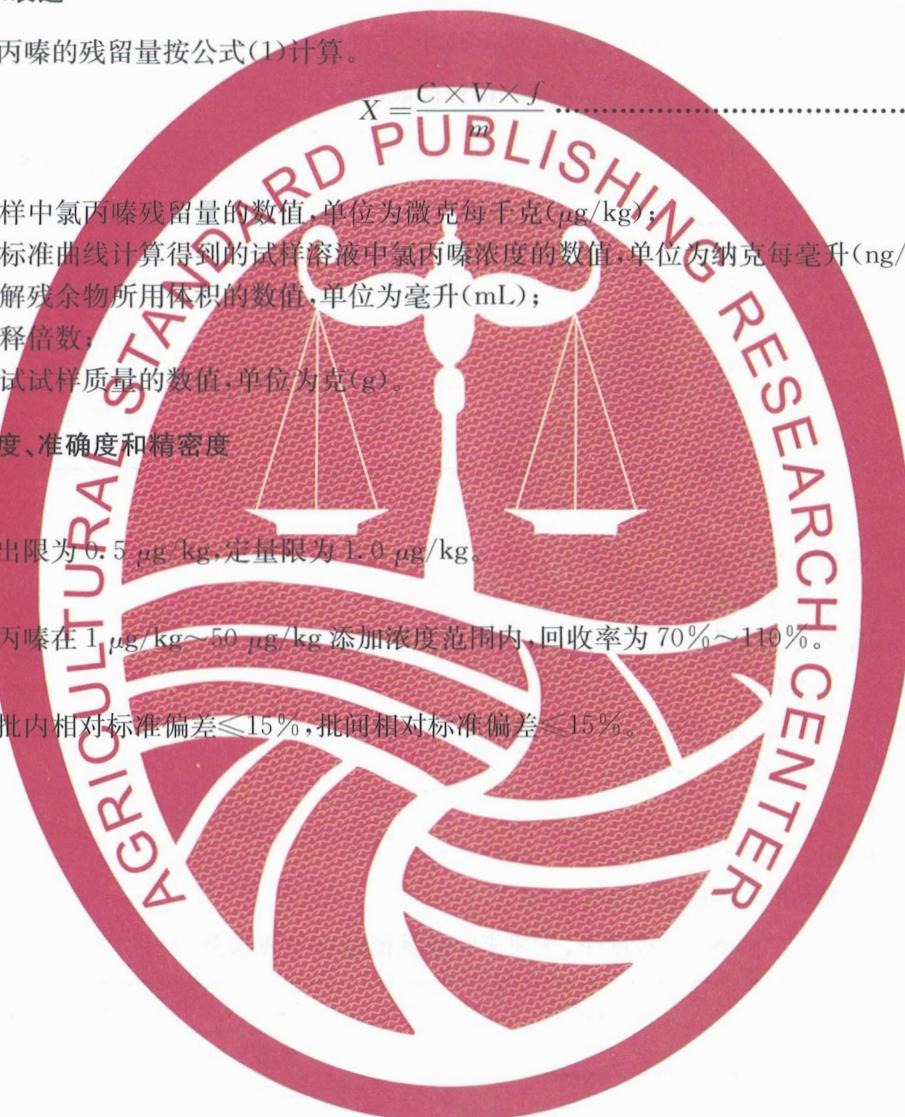
本方法检出限为 $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 准确度

本方法氯丙嗪在 $1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 50 \mu\text{g}/\text{kg}$ 添加浓度范围内,回收率为 $70\% \sim 110\%$ 。

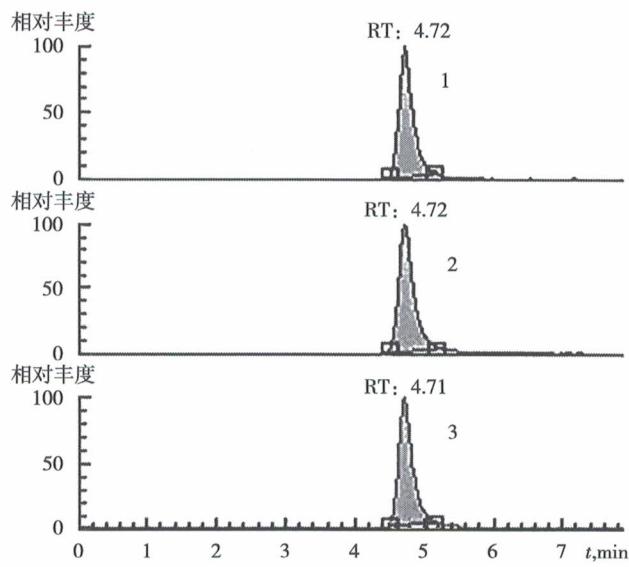
10.3 精密度

本方法的批内相对标准偏差 $\leq 15\%$,批间相对标准偏差 $\leq 15\%$ 。



附录 A
(资料性)
特征离子质量色谱图

氯丙嗪及同位素内标标准溶液特征离子质量色谱图见图 A. 1。



标引序号说明：

- 1——氯丙嗪特征离子质量色谱图($319 > 214.1$)；
- 2——氯丙嗪特征离子质量色谱图($319 > 86.4$)；
- 3——氯丙嗪-D₆特征离子质量色谱图($325 > 92.4$)。

图 A. 1 氯丙嗪及同位素内标标准溶液特征离子质量色谱图(25 ng/mL)

中华人民共和国

国家标准

食品安全国家标准

水产品中氯丙嗪残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

GB 31656.4—2021

* * *

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 0.75 字数 15 千字

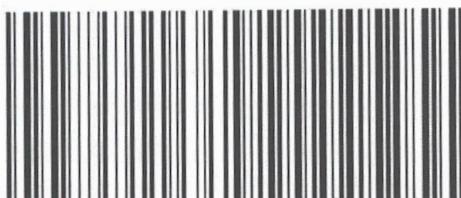
2022 年 1 月第 1 版 2022 年 1 月北京第 1 次印刷

书号: 16109 · 8740

定价: 24.00 元

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 59194261



GB 31656.4—2021