

中华人民共和国国家标准

GB 23200.120—2021

食品安全国家标准 植物源性食品中甜菜安残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

National food safety standard—
Determination of desmedipham residues in foods of plant origin—
Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

2021-03-03 发布

2021-09-03 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

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。

本文件系国内首次发布。

食品安全国家标准

植物源性食品中甜菜安残留量的测定

液相色谱-质谱联用法

1 范围

本文件规定了植物源性食品中甜菜安残留量的液相色谱-质谱联用测定方法。
本文件适用于植物源性食品中甜菜安残留量的定量测定。

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 2763—2021 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

试样中甜菜安用乙腈提取,经乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA)和石墨化炭黑(GCB)分散固相萃取净化,其中,茶叶和香辛料(调味料)样品使用活性炭/氨基复合固相萃取柱(Carb/NH₂)净化,液相色谱-质谱联用法测定,外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈(CH₃CN,CAS 号:75-05-8);色谱纯。

4.1.2 氯化钠(NaCl,CAS 号:7647-14-5)。

4.1.3 乙酸铵(CH₃COONH₄,CAS 号:631-61-8)。

4.1.4 甲苯(C₇H₈,CAS 号:108-88-3)。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸铵溶液(10 mmol/L):称取 0.771 g 乙酸铵(4.1.3)加水溶解,用水定容至 1 L,混匀。

4.2.2 洗脱液 A[乙腈-甲苯溶液(3+1,体积比)]:取 100 mL 甲苯(4.1.4)加入 300 mL 乙腈(4.1.1)中,混匀。

4.2.3 洗脱液 B[乙腈-甲苯溶液(1+1,体积比)]:取 250 mL 甲苯(4.1.4)加入 250 mL 乙腈(4.1.1)中,混匀。

4.3 标准品

甜菜安(C₁₆H₁₆N₂O₄,CAS 号:13684-56-5);标准品纯度建议≥95%,或合适数值。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 甜菜安标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取 100 mg(精确至 0.1 mg)甜菜安标准品于 50 mL 烧杯中,用乙腈(4.1.1)溶解后转移到 100 mL 玻璃容量瓶中,定容至刻度,混匀,-18 ℃以下保存,有效期 6 个月。

4.4.2 甜菜安标准工作溶液(10 mg/L):准确吸取 1 mL 甜菜安标准储备溶液(4.4.1)于 100 mL 玻璃容量瓶中,用乙腈(4.1.1)稀释至刻度,混匀,0 ℃~4 ℃保存,有效期 1 个月。

4.5 材料

- 4.5.1 有机滤膜:0.22 μm。
- 4.5.2 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA):40 μm~60 μm。
- 4.5.3 石墨化炭黑(GCB):40 μm~120 μm。
- 4.5.4 活性炭/氨基复合固相萃取柱(Carb/NH₂):500 mg/500 mg,6 mL。

5 仪器设备

- 5.1 液相色谱-质谱联用仪:配有ESI离子源。
- 5.2 分析天平:感量0.1 mg和感量0.01 g。
- 5.3 组织捣碎机。
- 5.4 涡旋振荡仪。
- 5.5 离心机:转速不低于3 800 r/min。
- 5.6 高速离心机:转速不低于10 000 r/min。
- 5.7 旋转蒸发仪。
- 5.8 固相萃取装置。

6 试样制备

6.1 制备

样品测定部位按照GB 2763—2021中附录A的规定执行。食用菌、热带和亚热带水果(皮可食)随机取样1 kg,水生蔬菜、茎菜类蔬菜、豆类蔬菜、核果类水果、热带和亚热带水果(皮不可食)随机取样2 kg,瓜类蔬菜和水果取4个~6个个体(取样量不少于1 kg),其他蔬菜和水果随机取样3 kg。对于个体较小的样品,取样后全部处理;对于个体较大的基本均匀样品,可在对称轴或对称面上分割或切成小块后处理;对于细长、扁平或组分含量在各部分有差异的样品,可在不同部位切取小片或截成小段后处理;取后的样品将其切碎,充分混匀,用四分法取一部分或全部用组织捣碎机捣碎成匀浆,放入聚乙烯瓶中。

干制蔬菜、水果和食用菌随机取样500 g,粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。谷类随机取样500 g,粉碎后使其全部可通过425 μm的标准网筛,放入聚乙烯瓶或袋中。

油料、茶叶、坚果和香辛料(调味料)随机取样500 g,粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。

植物油类搅拌均匀,放入聚乙烯瓶中。

6.2 储存

试样应于温度为-18 ℃及以下条件保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 蔬菜、水果和食用菌

称取10 g(精确至0.01 g)试样于50 mL聚丙烯离心管中,加入30 mL乙腈(4.1.1),涡旋振荡提取5 min,加入2 g氯化钠(4.1.2)涡旋2 min后,不低于3 800 r/min离心5 min,取上清液15 mL转移至100 mL鸡心瓶,45 ℃旋转蒸发至近干,加入1 mL乙腈(4.1.1)溶解。

7.1.2 谷物、油料、坚果和植物油

称取5 g(精确至0.01 g)试样于50 mL聚丙烯离心管中,加入10 mL水静置30 min后再加入10 mL乙腈(4.1.1),涡旋振荡提取5 min,加入2 g氯化钠(4.1.2)涡旋2 min后,不低于3 800 r/min离心5 min,取上清液5 mL转移至100 mL鸡心瓶,45 ℃旋转蒸发至近干,加入1 mL乙腈(4.1.1)溶解。

7.1.3 茶叶和香辛料(调味料)

称取2 g(精确至0.01 g)试样于50 mL聚丙烯离心管中,加入10 mL水静置30 min后再加入10 mL

乙腈(4.1.1), 涡旋振荡提取 5 min, 加入 2 g 氯化钠(4.1.2) 涡旋 2 min 后, 不低于 3 800 r/min 离心 5 min, 取上清液 5 mL 转移至 100 mL 鸡心瓶, 45 ℃旋转蒸发至近干, 加入 1 mL 乙腈(4.1.1)溶解。

7.2 净化

7.2.1 蔬菜、水果、食用菌、谷物、油料、坚果和植物油

将浓缩液移至装有 50 mg PSA(4.5.2) 和 20 mg GCB(4.5.3) 的 2 mL 离心管中[韭菜净化剂为 100 mg PSA(4.5.2) 和 40 mg GCB(4.5.3)], 涡旋 3 min 后, 10 000 r/min 离心 1 min, 经 0.22 μm 有机滤膜(4.5.1)过滤, 待液相-质谱联用仪检测。

7.2.2 茶叶和香辛料(调味料)

固相萃取柱(4.5.4)用 5 mL 洗脱液 A(4.2.2)活化, 加入待净化的浓缩液, 茶叶用 10 mL 洗脱液 B(4.2.3), 香辛料(调味料)使用 10 mL 洗脱液 A(4.2.2)洗脱。收集洗脱液于 100 mL 鸡心瓶中, 45 ℃下浓缩至近干, 用 1 mL 乙腈(4.1.1)溶解, 将溶解液转移至装有 50 mg PSA(4.5.2) 和 20 mg GCB(4.5.3) 的 2 mL 离心管中二次净化, 涡旋 3 min 后, 10 000 r/min 离心 1 min, 取上清液经 0.22 μm 有机滤膜(4.5.1)过滤, 待液相色谱-质谱联用仪检测。

7.3 测定

7.3.1 仪器参考条件

- 色谱柱: C₁₈ 色谱柱, 50 mm×2.1 mm(内径), 粒径 3 μm, 或相当者;
- 流动相: 乙腈(4.1.1)-乙酸铵溶液(4.2.1)=80+20(体积比);
- 梯度洗脱条件: 等度洗脱;
- 流速: 0.3 mL/min;
- 进样体积: 5 μL;
- 离子源: 电喷雾离子源;
- 电离模式: 正离子模式;
- 干燥气: 氮气;
- 柱温: 25 ℃;
- 干燥气流速: 8.0 L/min;
- 雾化器压力: 241.3 kPa;
- 毛细管电压: 4.0 kV;
- 监测模式: 多反应监测;
- 离子对监测条件: 监测条件应符合表 1 的规定。

表 1 离子对多反应监测(MRM)条件

保留时间 min	定量离子对 <i>m/z</i>	碎裂电压 V	定性离子对 <i>m/z</i>	碰撞能量 eV
0.89	301.1/136.0	125	301.1/182.0	11
			301.1/136.0	23

7.3.2 标准工作曲线

将标准工作液(4.4.2)用相应空白基质提取液(7.2)逐级稀释得到质量浓度分别为 0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L 和 1 mg/L 的基质标准溶液, 质量浓度由低至高依次进样测定, 以峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 计算得到标准曲线回归方程。标准溶液色谱图可参照附录 A。

7.4 定性及定量

7.4.1 保留时间

被测试样中甜菜安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。

7.4.2 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,检出色谱峰保留时间与标准样品一致,且在扣除背景后的样品质谱图中,目标化合物物质谱定量和定性离子均出现,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,允许偏差不超过表 2 规定的范围,则可判断样品中存在甜菜安。

表 2· 定性测定时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
允许相对偏差	±20	±25	±30	±50

7.4.3 测定

将基质标准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,待测样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。

7.5 空白试验

不加试样或仅加空白试样的空白试验，除不加试剂外，应采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

8 结果计算

试料中的醋酸安含量以质量分数 α 计,单位为毫克每千克(mg/kg),按公式(1)或公式(2)计算。

$$\omega = \frac{V_1 \times V_3}{V_2 \times m} \times \rho_X \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

武中。

A —— 样品溶液中甜菜安的峰面积；

A_s — 标准溶液中甜菜安的峰面积；

ρ ——标准溶液中甜菜安质量浓度的数值;单位为毫克每升(mg/L);

ρ_x ——从基质匹配标准工作曲线中得到的试样溶液中被测物的质量浓度的数值, 单位为毫克每升 (mg/L);

V_1 ——提取溶剂总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——吸取出用于浓缩用的提取溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_3 —— 样品溶液定容体积的数值, 单位为毫升(mL);

m —— 试料质量的数值, 单位为克(g)。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独

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,当结果大于 1 mg/kg 时保留 3 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下, 2次独立测定结果的绝对差值不应大于重复性限(r), 重复性限(r)的数据如下:

- a) 含量为 0.01 mg/kg 时,重复性限(r)为 0.004 2;
 - b) 含量为 0.02 mg/kg 时,重复性限(r)为 0.006 7;
 - c) 含量为 0.05 mg/kg 时,重复性限(r)为 0.012 0;
 - d) 含量为 0.1 mg/kg 时,重复性限(r)为 0.030 0;
 - e) 含量为 0.5 mg/kg 时,重复性限(r)为 0.070 0。

9.2 在再现性条件下,2次独立测定结果的绝对差值不应大于再现性限(R),再现性限(R)的数据如下:

- a) 含量为 0.01 mg/kg 时,再现性限(R)为 0.004 7;

- b) 含量为 0.02 mg/kg 时,再现性限(R)为 0.011 0;
- c) 含量为 0.05 mg/kg 时,再现性限(R)为 0.025 0;
- d) 含量为 0.1 mg/kg 时,再现性限(R)为 0.051 0;
- e) 含量为 0.5 mg/kg 时,再现性限(R)为 0.190 0。

10 定量限

本文件方法茶叶、韭菜和香辛料(调味料)基质甜菜安方法定量限为 0.05 mg/kg,其他基质甜菜安的定量限为 0.01 mg/kg。

附录 A

(资料性)

1 mg/L 甜菜安标准品色谱图

A.1 1 mg/L 甜菜安标准溶液总离子流色谱图

见图 A.1。

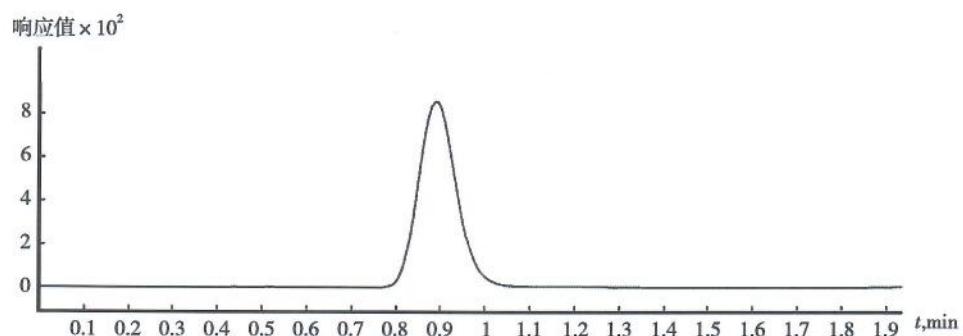


图 A.1 1 mg/L 甜菜安标准溶液总离子流色谱图

A.2 1 mg/L 甜菜安标准溶液多反应监测质量色谱图

见图 A.2。

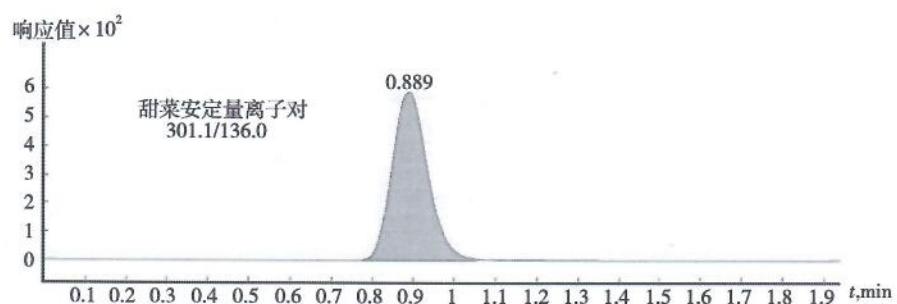


图 A.2 1 mg/L 甜菜安标准溶液多反应监测质量色谱图

中华人民共和国
国家标准
食品安全国家标准 植物源性食品中甜菜安
残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

GB 23200.120—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

* * *

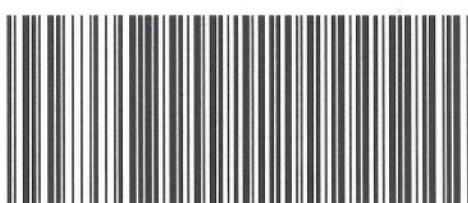
开本 880mm×1230mm 1/16 印张 0.75 字数 15 千字

2021 年 4 月第 1 版 2021 年 4 月北京第 1 次印刷

书号: 16109 • 8545

定价: 24.00 元

版权专有 侵权必究
举报电话: (010) 59194261



GB 23200.120—2021