ICS 67.050
CCS X 04

中华人民共和国国家标准

GB 31658.10—2021

食品安全国家标准 动物性食品中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

National food safety standard—Determination of carbamate insecticides residues in animal derived foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry 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
动物性食品中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的测定
液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了猪、牛、羊、鸡组织(肌肉、肝脏、肾脏和脂肪),鸡蛋和牛奶中氨基甲酸酯类杀虫剂(克百威、3-羟基克百威、涕灭威、涕灭威砜、涕灭威亚砜、灭多威、速灭威、灭除威、混杀威、灭虫威、灭虫威砜、灭虫威亚砜、抗蚜威、去甲基抗蚜威、乙硫苯威、异丙威、西维因、恶虫威、残杀威、仲丁威、苯氧威、茚虫威)残留量检测的制样和液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于猪、牛、羊、鸡组织(肌肉、肝脏、肾脏和脂肪),鸡蛋和牛奶中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的测定。

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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样中残留的目标化合物经乙腈提取,正己烷除脂,固相萃取富集净化,液相色谱-串联质谱法测定,外标法定量。

5 试剂与材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,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)。

5.1.3 甲酸(HCOOH):色谱纯。

5.1.4 正己烷(C_6H_{14})。

5.1.5 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

5.1.6 氯化钠(NaCl)。

5.1.7 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。

5.2 溶液配制

5.2.1 二氯甲烷-甲醇溶液:取二氯甲烷 99 mL、甲醇 1 mL,混匀。

5.2.2 25%乙腈溶液:取乙腈 25 mL、水 75 mL,混匀。

5.2.3 0.1%甲酸溶液:取甲酸 1 mL,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

5.2.4 饱和氯化钠溶液:取氯化钠 50 g,加水 100 mL,边加边振摇,静置即得。

5.3 标准品

克百威、3-羟基克百威、涕灭威、涕灭威砜、涕灭威亚砜、灭多威、速灭威、灭除威、混杀威、灭虫威、灭虫威砜、灭虫威亚砜、抗蚜威、去甲基抗蚜威、乙硫苯威、异丙威、西维因、恶虫威、残杀威、仲丁威、苯氧威和茚虫威，含量均≥95%，见附录A。

5.4 **标准溶液的配制**

5.4.1 标准储备液：取各氨基甲酸酯类杀虫剂标准品约10 mg，精密称定，分别加乙腈适量使溶解并稀释定容至10 mL棕色容量瓶，配制成浓度均为1 000 μg/mL的标准储备液。−18 ℃以下避光保存，有效期6个月。

5.4.2 混合标准中间液：分别准确移取标准储备液各1 mL，于100 mL棕色容量瓶，用乙腈稀释至刻度，配制成浓度为10 μg/mL的混合标准中间液。−18 ℃以下避光保存，有效期6个月。

5.4.3 混合标准工作液：准确移取混合标准中间液适量，用25%乙腈溶液稀释成浓度为2 μg/L、5 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、200 μg/L和500 μg/L的系列混合标准工作液。现用现配。

5.5 **材料**

5.5.1 氨基固相萃取柱：500 mg/6 mL，或相当者，使用前用二氯甲烷-甲醇溶液4 mL活化。

5.5.2 针头式过滤器(通用型滤膜)：孔径0.22 μm，有机系。

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 分析天平：感量0.01 g和0.000 01 g。

6.3 氮吹仪。

6.4 固相萃取装置。

6.5 离心管：聚丙烯塑料离心管，50 mL。

6.6 离心机：5 000 r/min或以上。

6.7 涡旋混合器。

7 试料的制备与保存

7.1 **试料的制备**

取适量新鲜或解冻的空白或供试组织，绞碎，并使均质。

a) 取均质后的供试样品，作为供试试料；

b) 取均质后的空白样品，作为空白试料；

c) 取均质后的空白样品，添加适宜浓度的标准工作液，作为空白添加试料。

7.2 **试料的保存**

−18 ℃以下保存，3个月内进行分析检测。

8 测定步骤

8.1 **提取**

取试料5 g(准确至±0.05 g)，于50 mL塑料离心管，依次加入无水硫酸钠5 g、乙腈15 mL，涡旋1 min，振荡30 min，5 000 r/min离心5 min，收集上清液，残渣加乙腈10 mL，重复提取1次，合并提取液，备用。

8.2 **净化**

取备用液，加饱和氯化钠溶液10 mL、正己烷10 mL，涡旋1 min，5 000 r/min离心3 min，取中间层乙腈溶液于50 mL塑料离心管中，40 ℃水浴氮吹至近干，加二氯甲烷-甲醇溶液2 mL溶解残渣，过经活化的氨基固相萃取柱，收集流出液，用二氯甲烷-甲醇溶液2 mL洗50 mL塑料离心管后过柱，并重复1次，收集全部流出液，50 ℃水浴氮吹至近干，用25%乙腈溶液1.0 mL溶解残渣，涡旋混匀，0.22 μm滤膜滤

过，供液相色谱-串联质谱测定。

8.3 标准曲线的制备

取 2 μg/L、5 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、200 μg/L 和 500 μg/L 的系列混合标准工作溶液，进样，供液相色谱-串联质谱测定。以定量离子对峰面积为纵坐标、标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线，求回归方程和相关系数。

8.4 测定

8.4.1 液相色谱参考条件

a) 色谱柱：C_{18}柱(100 mm×2.1 mm，1.7 μm)，或相当者；

b) 流动相：A 为 0.1%甲酸溶液，B 为乙腈，梯度洗脱条件见表 1；

表 1 流动相梯度洗脱条件

时间 min	A %	B %
0	75	25
1.5	75	25
7.5	15	85
9.0	15	85
9.1	75	25
10	75	25

c) 流速：0.3 mL/min；

d) 柱温：35 ℃；

e) 进样量：10 μL。

8.4.2 质谱参考条件

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(MRM)；

d) 毛细管电压：2.5 kV；

e) RF 透镜电压：0.5 V；

f) 离子源温度：150 ℃；

g) 脱溶剂气温度：600 ℃；

h) 锥孔气流速：50 L/h；

i) 脱溶剂气流速：1 000 L/h；

j) 倍增器电压：650 V；

k) 二级碰撞气：氩气；

l) 保留时间、定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞能量参考值见表 2。

表 2 保留时间、定性离子对、定量子离子对、锥孔电压和碰撞能量参考值

中文名称	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
去甲基抗蚜威	0.84	225.0>72.0 225.0>168.1	225.0>72.0	22	18 14
涕灭威亚砜	1.01	207.0>88.9 207.0>131.9	207.0>131.9	12	14 6
涕灭威砜	1.28	223.0>85.9 223.0>148.0	223.0>148.0	16	12 10

表 2 （续）

中文名称	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
抗蚜威	1.39	239.0>72.0 239.0>182.0	239.0>72.0	22	20 16
灭多威	1.46	163.0>88.0 163.0>105.9	163.0>88.0	10	8 8
灭虫威亚砜	1.64	242.0>122.0 242.0>185.0	242.0>185.0	18	28 12
3-羟基克百威	2.00	238.0>163.0 238.0>181.0	238.0>163.0	16	14 12
灭虫威砜	3.03	258.0>122.0 258.0>201.0	258.0>122.0	14	20 8
涕灭威	3.46	208.2>88.9 208.2>116.0	208.2>116.0	8	10 6
速灭威	3.91	166.0>90.9 166.0>109.0	166.0>109.0	26	20 10
残杀威	4.31	210.0>92.9 210.0>111.0	210.0>111.0	12	22 14
恶虫威	4.36	224.0>109.0 224.0>167.0	224.0>167.0	18	16 8
克百威	4.39	222.0>123.0 222.0>165.1	222.0>165.1	18	20 10
西维因	4.69	202.0>145.0 202.0>127.0	202.0>145.0	12	26 8
灭除威	4.73	180.0>95.0 180.0>123.0	180.0>123.0	12	20 10
乙硫苯威	4.84	226.0>107.0 226.0>169.0	226.0>107.0	12	16 6
异丙威	5.10	194.0>95.0 194.0>152.0	194.0>95.0	14	14 7
混杀威	5.11	194.0>109.0 194.0>121.9	194.0>121.9	14	20 26
仲丁威	5.73	208.0>95.0 208.0>151.9	208.0>95.0	14	14 8
灭虫威	5.73	226.1>121.1 226.1>169.1	226.1>169.1	14	18 10
苯氧威	6.55	302.1>88.0 302.1>116.0	302.1>88.0	18	16 10
茚虫威	7.55	527.9>150.0 527.9>203.0	527.9>203.0	20	20 42

8.4.3 测定法

取试样溶液和混合标准溶液，作单点或多点校准，按外标法以色谱峰面积定量。样品溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围内。试样中待测物质的保留时间与标准溶液中待测物质的保留时间偏差在±2.5%之内，且样品中各组分的相对离子丰度与浓度接近的标准溶液的相对离子丰度一致，偏差不

超过表3规定的范围，则可判定为样品中存在对应的待测物。标准工作溶液多反应监测色谱图见附录B。

表3 定性确证时相对离子丰度的允许偏差

单位为百分号

相对离子丰度	允许偏差
>50	±20
>20～50	±25
>10～20	±30
≤10	±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

试样中待测物残留量按标准曲线或公式(1)计算。

$$X=\frac{C_S\times A\times V\times 1000}{A_S\times m\times 1000} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

X ——试料中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的数值，单位为微克每千克(μg/kg)；

C_S ——标准溶液中氨基甲酸酯类杀虫剂浓度的数值，单位为微克每升(μg/L)；

A ——试料溶液中氨基甲酸酯类杀虫剂的峰面积；

A_S ——标准溶液中氨基甲酸酯类杀虫剂的峰面积；

V ——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)。

10 检测方法的灵敏度、准确度和精密度

10.1 灵敏度

本方法在猪、牛、羊、鸡组织(肌肉、肝脏、肾脏和脂肪)，鸡蛋和牛奶中的检测限为0.5 μg/kg，定量限为1.0 μg/kg。

10.2 准确度

本方法在1 μg/kg～5 μg/kg添加浓度水平上的回收率为60%～110%。

10.3 精密度

本方法的批内相对标准偏差≤15%，批间相对标准偏差≤20%。

附 录 A
（资料性）
氨基甲酸酯类杀虫剂的英文名称、分子式、CAS 号

氨基甲酸酯类杀虫剂的英文名称、分子式、CAS 号见表 A.1。

表 A.1 氨基甲酸酯类杀虫剂的英文名称、分子式、CAS 号

化合物	英文名称	分子式	CAS 号
去甲基抗蚜威	pirimicarb-desmethyl	$C_{10}H_{16}N_4O_2$	30614-22-3
涕灭威亚砜	aldicarb-sulfoxide	$C_7H_{14}N_2O_3S$	1646-87-3
涕灭威砜	aldicarb sulfone	$C_7H_{14}N_2O_4S$	1646-88-4
抗蚜威	pirimicarb	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	23103-98-2
灭多威	methomyl	$C_5H_{10}N_2O_2S$	16752-77-5
灭虫威亚砜	methiocarb-sulfoxide	$C_{11}H_{15}NO_3S$	2635-10-1
3-羟基克百威	3-hydroxycarbofuran	$C_{12}H_{15}NO_4$	16655-82-6
灭虫威砜	methiocarb-sulfone	$C_{11}H_{15}NO_4S$	2179-25-1
涕灭威	aldicarb	$C_7H_{14}N_2O_2S$	671-04-5
速灭威	metolcarb	$C_9H_{11}NO_2$	1129-41-5
残杀威	propoxur	$C_{11}H_{15}NO_3$	114-26-1
恶虫威	bendiocarb	$C_{11}H_{13}NO_4$	22781-23-3
克百威	carbofuran	$C_{12}H_{15}NO_3$	1563-66-2
西维因	carbaryl	$C_{12}H_{11}NO_2$	63-25-2
灭除威	XMC	$C_{10}H_{13}NO_2$	2655-14-3
乙硫苯威	ethiofencarb	$C_{11}H_{15}NO_2S$	29973-13-5
异丙威	isoprocarb	$C_{11}H_{15}NO_2$	2631-40-5
混杀威	3,4,5-trimethacarb	$C_{11}H_{15}NO_2$	2686-99-9
仲丁威	fenobucarb	$C_{12}H_{17}NO_2$	3766-81-2
灭虫威	methiocarb	$C_{11}H_{15}NO_2S$	2032-65-7
苯氧威	fenoxycarb	$C_{11}H_{15}NO_3$	72490-01-8
茚虫威	indoxacarb	$C_{22}H_{17}ClF_3N_3O_7$	144171-61-9

附 录 B
(资料性)
氨基甲酸酯类杀虫剂标准溶液 MRM 色谱图

氨基甲酸酯类杀虫剂标准溶液 MRM 色谱图见图 B.1。

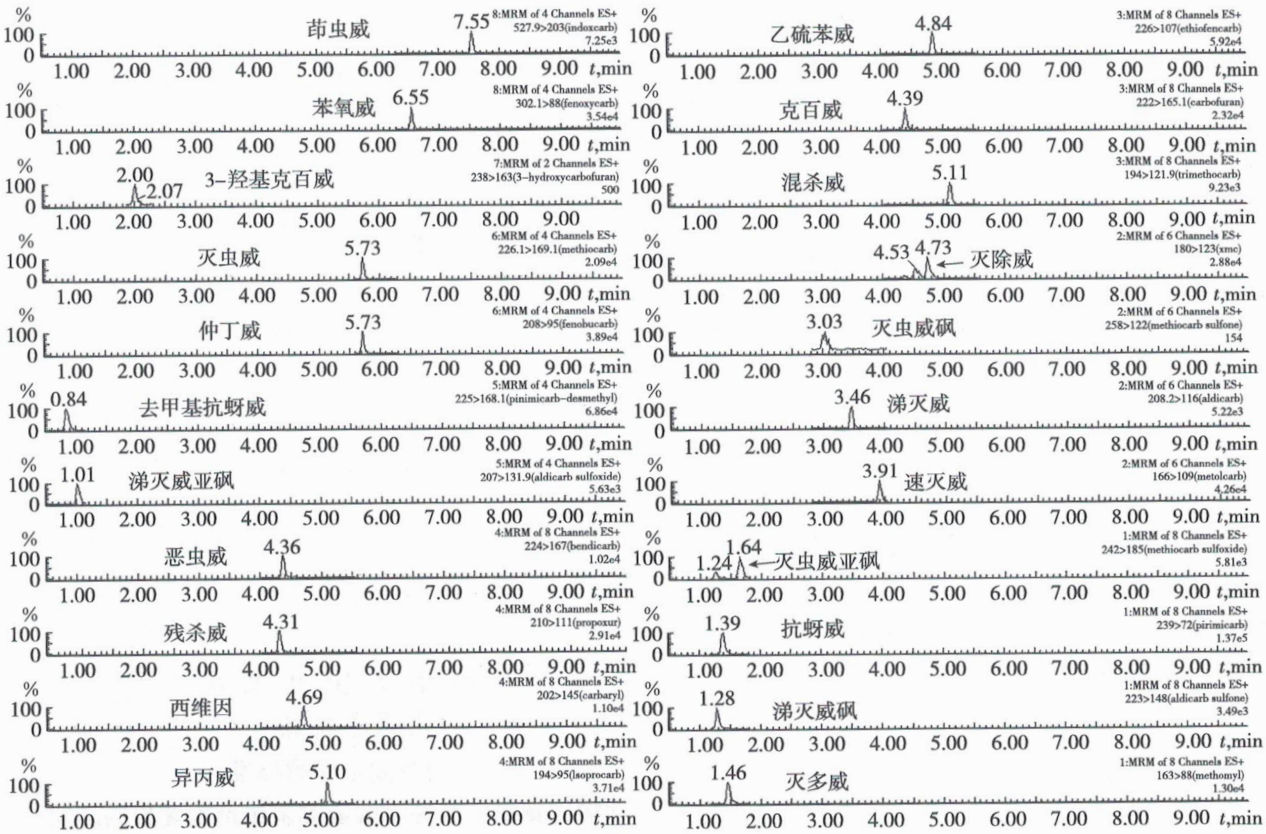

图 B.1 氨基甲酸酯类杀虫剂标准溶液(5.0 μg/L)MRM 色谱图

GB 31658.10—2021

中华人民共和国
国家标准
食品安全国家标准
动物性食品中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的测定
液相色谱-串联质谱法
GB 31658.10—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：16109·8761
定价：24.00元

版权专有　侵权必究
举报电话：(010) 59194261

GB 31658.10—2021