

中华人民共和国国家标准

GB 23200.111—2018

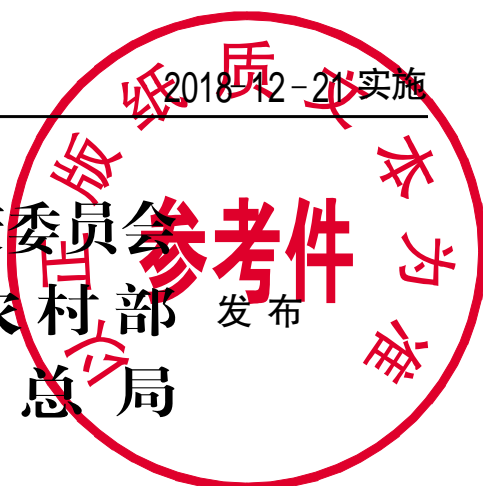
食品安全国家标准 植物源性食品中唑嘧磺草胺残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

National food safety standard—
Determination of flumetsulam in foods of plant origin—
Liquid chromatography tandem mass spectrometry

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

植物源性食品中啞嘧磺草胺残留量的测定

液相色谱-质谱联用法

1 范围

本标准规定了植物源性食品中啞嘧磺草胺残留量液相色谱-质谱联用的测定方法。
本标准适用于植物源性食品中啞嘧磺草胺残留量的测定。

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。凡是注日期的应用文件,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

试样中啞嘧磺草胺用乙腈提取,分散固相萃取净化,液相色谱-质谱联用测定,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 甲酸(HCOOH,CAS号:64-18-6):色谱纯。

4.1.2 乙腈(CH₃CN,CAS号:75-05-8):色谱纯。

4.1.3 无水硫酸镁(MgSO₄,CAS号:7487-88-9)。

4.1.4 氯化钠(NaCl,CAS号:12125-02-9)。

4.2 溶液配制

甲酸溶液(0.2+99.8,体积比):准确吸取1 mL甲酸用水稀释至500 mL,然后将其置于超声波中超声15 min,备用。

4.3 标准品

啞嘧磺草胺标准品(C₁₂H₉F₂N₅O₂S,CAS号:98967-40-9):纯度≥99.5%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 啞嘧磺草胺标准储备溶液(100 mg/L):准确称取10 mg(精确到0.1 mg)啞嘧磺草胺标准品于50 mL烧杯中,用乙腈溶解并转移至100 mL容量瓶中,用乙腈定容至刻度,混匀,-18℃冷冻避光保存,有效期6个月。

4.4.2 啞嘧磺草胺标准工作溶液(10 mg/L):准确吸取1 mL标准储备溶液,加到10 mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,混匀。4℃下保存,有效期1个月。

4.5 材料

4.5.1 N-丙基乙二胺(PSA):40 μm~60 μm;

4.5.2 石墨化炭黑(GCB):120 μm~400 μm;

4.5.3 十八烷基键合硅胶(C₁₈):50 μm;

4.5.4 弗罗里硅土(Florisil):50 μm。

4.5.5 滤膜:0.22 μm,有机系。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-质谱联用仪:配备电喷雾离子源(ESI)。

5.2 分析天平。

5.3 离心机。

5.4 涡旋振荡器。

6 试样制备

蔬菜、水果和食用菌样品按相关标准取一定量,样品取样部位按 GB 2763 的规定执行。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,用四分法取样或直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆。匀浆放入聚乙烯容器中。

取谷类样品 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。取油料作物、茶叶、坚果和香辛料样品各 500 g,粉碎后充分混匀,放入聚乙烯瓶或袋中。

植物油类样品搅拌均匀。

试样于-18℃及以下保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 蔬菜、水果、食用菌、植物油

称取 10 g(精确到 0.01 g)试样于 50 mL 的离心管中,加入 10 mL 乙腈,涡旋振荡提取 3 min;向离心管中加入 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠,涡旋振荡 3 min;然后 4 000 r/min 离心 5 min,上清液待净化。

7.1.2 谷物、油料、坚果

称取 5 g(精确到 0.01 g)试样于 50 mL 的离心管中,加入 10 mL 水于离心管中、静置 15 min,待试样完全润湿;然后加入 10 mL 乙腈,涡旋振荡提取 3 min;向离心管中加入 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠,涡旋振荡 3 min;然后 4 000 r/min 离心 5 min,上清液待净化。

7.1.3 茶叶、香辛料

称取 2 g(精确到 0.01 g)试样于 50 mL 的离心管中,加入 10 mL 水于离心管中、静置 15 min,待试样完全润湿;然后加入 10 mL 乙腈,涡旋振荡提取 3 min;向离心管中加入 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠,涡旋振荡 3 min;然后 4 000 r/min 离心 5 min,上清液待净化。

7.2 净化

7.2.1 蔬菜、水果、食用菌、谷物、油料、茶叶

将 1.5 mL 蔬菜、水果、食用菌、谷物、油料或茶叶样品上清液放入装有 30 mg GCB 和 150 mg 无水硫酸镁的 2 mL 离心管中,盖上盖子,涡旋 30 s,5 000 r/min 离心 5 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜,待测。

7.2.2 植物油、坚果

将 1.5 mL 植物油样品上清液放入装有 50 mg 弗罗里硅土和 150 mg 无水硫酸镁的 2 mL 离心管中,盖上盖子,涡旋 30 s,5 000 r/min 离心 5 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜,待测。

7.2.3 香辛料

将 1.5 mL 上清液放入装有 40 mg PSA、10 mg GCB 和 150 mg 无水硫酸镁的 2 mL 离心管中, 盖上盖子, 涡旋 30 s, 5 000 r/min 离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜, 待测。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱: BEH C_{18} 1.7 μm (2.1 mm \times 100 mm) 或相当者;
- 柱温: 45 $^{\circ}\text{C}$;
- 流动相: A 为乙腈, B 为甲酸溶液 (0.2%);
- 进样量: 5.0 μL ;
- 流速: 0.3 mL/min;
- 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 | 10 | 90 |
| 1.5 | 70 | 30 |
| 3.0 | 90 | 10 |
| 3.1 | 10 | 90 |
| 4.5 | 10 | 90 |

7.3.2 质谱参考条件

- 离子源类型: ESI;
- 毛细管电压: 3 kV;
- 锥孔气: 氮气, 50 L/h;
- 离子源温度: 120 $^{\circ}\text{C}$;
- 干燥气: 氮气, 流速 600 L/h, 温度 350 $^{\circ}\text{C}$;
- 碰撞气: 氩气, 0.16 mL/min;
- 扫描方式: 正离子扫描;
- 检测方式: 多反应监测 (MRM), 监测条件见表 2。

表 2 唑啉磺草胺的多反应监测 (MRM) 条件

| 化合物名称 | 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 V |
|-------|-------------|----------------|----------------|-----------|-----------|
| 唑啉磺草胺 | 1.85 | 326.4/129.4 | 326.4/129.4 | 38 | 22 |

7.4 标准工作曲线的制备

准确吸取适量 4.4.2 中配制的系列标准溶液、用基质空白提取液稀释, 配制成质量浓度为 0.002 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L 系列基质匹配标准溶液, 供液相色谱-质谱联用仪测定。以测得峰面积为纵坐标、对应的标准溶液质量浓度为横坐标, 绘制标准工作曲线。求出回归方程和相关系数测定。基质匹配标准溶液应现配现用。

7.5 定性及定量测定

7.5.1 保留时间

被测试样中目标化合物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 $\pm 2.5\%$ 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性离子应出现,而且同一检测批次,对同一化合物,样品中目标化合物的2个子离子的相对丰度比与浓度相当的标准溶液相比,其相对偏差不超过表3规定的范围,则可判断样品中存在啞嘧磺草胺。

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 |

7.6 测定

将标准工作溶液和待测溶液分别注入液相色谱-质谱联用仪中,以保留时间和定性离子定性,样品中啞嘧磺草胺质量浓度应在标准工作曲线质量浓度范围内,超过工作曲线最高点时则应稀释后再进行分析,采用外标法定量。

7.7 空白试验

除不加试样外,按7.1~7.6的规定进行平行操作。

8 结果计算

试样中啞嘧磺草胺残留量用质量分数 ω 计,单位以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算。

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

式中:

- ω —— 试样中啞嘧磺草胺残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A —— 试样溶液中啞嘧磺草胺的峰面积;
- ρ —— 标准溶液中啞嘧磺草胺的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 试样溶液定容体积,单位为毫升(mL);
- A_s —— 标准溶液中啞嘧磺草胺的峰面积;
- m —— 试样质量,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。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不大于重复性限(r),重复性限(r)的数据为:

- a) 含量为0.01 mg/kg时,重复性限(r)为0.004;
- b) 含量为0.05 mg/kg时,重复性限(r)为0.007;
- c) 含量为0.1 mg/kg时,重复性限(r)为0.016;
- d) 含量为0.5 mg/kg时,重复性限(r)为0.06;
- e) 含量为1 mg/kg时,重复性限(r)为0.069;

9.2 在再现性条件下,2次独立测定结果的绝对差不大于再现性限(R),再现性限(R)的数据为:

- a) 含量为0.01 mg/kg时,再现性限(R)为0.005;
- b) 含量为0.05 mg/kg时,再现性限(R)为0.043;
- c) 含量为0.1 mg/kg时,再现性限(R)为0.051;

- d) 含量为 0.5 mg/kg 时,再现性限(R)为 0.043;
e) 含量为 1 mg/kg 时,再现性限(R)为 0.091。

10 其他

香辛料的方法定量限为 0.1 mg/kg,其他样品的方法定量限为 0.01 mg/kg。

11 图谱

0.1 mg/L 唑啉磺草胺标准溶液总离子流色谱图见图 1。

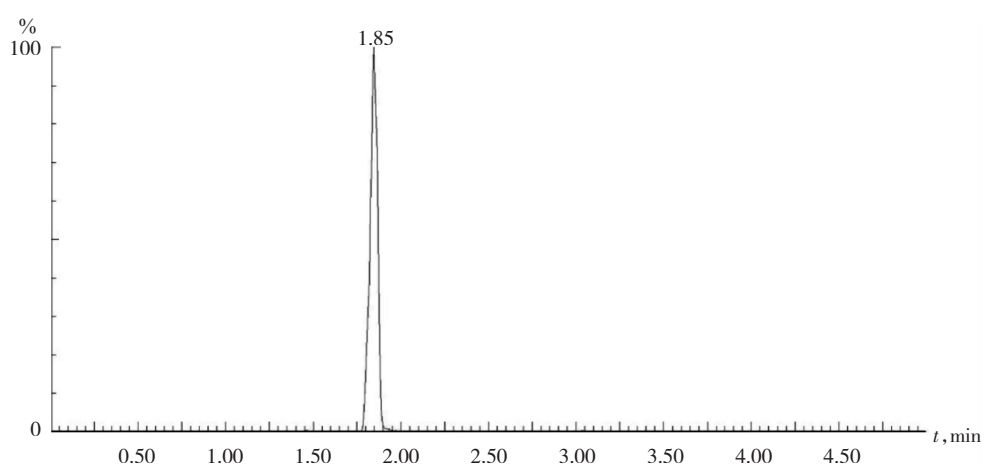


图 1 0.1 mg/L 唑啉磺草胺标准溶液总离子流色谱图