



# 中华人民共和国国家标准

GB 23200.102—2016

## 食品安全国家标准 蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量的 测定 气相色谱—质谱法

National food safety standards—  
Determination of chlordimeform and its metabolite residues in royal jelly—  
Gas chromatography-mass spectrometry

2016-12-18 发布

2017-06-18 实施



中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会

中华人民共和国农业部 发布

国家食品药品监督管理总局

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SN/T 2573—2010《进出口蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量检测方法 气相色谱—质谱法》。与 SN/T 2573—2010 相比,主要变化如下:

- 标准文本格式修改为食品安全国家标准文本格式;
- 标准名称中“进出口蜂王浆”改为“蜂王浆”;
- 标准范围中增加“其他食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- SN/T 2573—2010。

# 食品安全国家标准

## 蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量的测定 气相色谱—质谱法

### 1 范围

本标准规定了蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量的气相色谱—质谱测定及确证方法。  
本标准适用于蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量的测定和确证,其他食品可参照执行。

### 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。凡是注日期的引用文件,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

样品用三氯乙酸溶液沉淀蛋白质,在碱性条件下用正己烷—丙酮(1+1,体积比)混合溶剂提取,提取液经正己烷—乙腈液液分配净化后,气相色谱—质谱测定和确证,外标法定量。

### 4 试剂和材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

#### 4.1 试剂

4.1.1 乙腈( $C_2H_3N$ ):色谱纯。

4.1.2 丙酮( $C_3H_6O$ ):色谱纯。

4.1.3 正己烷( $C_6H_{14}$ ):色谱纯。

4.1.4 三氯乙酸( $CCl_3COOH$ )。

4.1.5 氢氧化钠( $NaOH$ )。

4.1.6 氯化钠( $NaCl$ ): $650^{\circ}C$ 灼烧 4 h,在干燥器内冷却至室温,储于密封瓶中备用。

#### 4.2 溶液配制

4.2.1 正己烷—丙酮(1+1,体积比)混合溶剂:取 100 mL 正己烷,加入 100 mL 丙酮,摇匀备用。

4.2.2 三氯乙酸溶液(5%):称取 5 g 三氯乙酸,加水溶解并定容至 100 mL。

4.2.3 氢氧化钠溶液(2 mol/L):称取 8 g 氢氧化钠,溶入 100 mL 蒸馏水中。

#### 4.3 标准品

4.3.1 杀虫脒(Chlordimeform, $C_{10}H_{13}ClN_2$ ,CAS 号:6164-98-3,相对分子质量为 196.68)标准物质:纯度 $>98.5\%$ 。

4.3.2 4-氯邻甲基苯胺(4-Chloro-2-methylaniline, $C_7H_8ClN$ ,CAS 号:95-69-2,相对分子质量为 141.60)标准物质:纯度 $>98.5\%$ 。

#### 4.4 标准溶液配制

准确称取适量的杀虫脒和 4-氯邻甲基苯胺标准物质,用丙酮配成浓度为  $100\mu g/mL$  的单一标准储

备液。根据需要,用丙酮稀释混合至适当浓度的混合标准工作液。保存于4℃冰箱内。

## 5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱—质谱仪:配有电子轰击源(EI)。
- 5.2 分析天平:感量0.01 g和0.000 1 g。
- 5.3 涡旋振荡器。
- 5.4 离心机:转速 $>10\,000\text{ r/min}$ 。
- 5.5 旋转蒸发器。

## 6 试样制备与保存

取代表性样品约500 g,样品取样部位按GB 2763的规定执行,将其用力搅拌均匀,装入洁净容器内,密封,并标明标记,将试样于-18℃冷冻保存。

在抽样和制样的操作过程中,应防止样品污染或发生残留物含量的变化。

## 7 分析步骤

### 7.1 提取

称取2 g试样(精确到0.01 g)于50 mL离心管中,加10 mL三氯乙酸溶液涡旋混匀1 min,以8 000 r/min离心3 min。将上层水相转移到另一50 mL离心管中,加4 mL左右的氢氧化钠溶液调pH大于12。加入5 g氯化钠和20 mL正己烷—丙酮(1+1,体积比)混合溶剂,涡旋混匀1 min,将上层有机相转入浓缩瓶中。水相中再加入20 mL正己烷—丙酮(1+1,体积比)混合溶剂,重复提取一次,合并上层有机相,在45℃以下水浴减压浓缩至近干,待净化。

### 7.2 净化

浓缩瓶中残留物用10 mL乙腈溶解洗涤2次,转移到50 mL离心管中,加入10 mL正己烷,涡旋混匀1 min,以3 000 r/min离心3 min,将上层正己烷相转移到另一50 mL离心管中,乙腈相再加入10 mL正己烷,重复操作1次,合并正己烷相。加入10 mL乙腈,涡旋混匀1 min,以3 000 r/min离心3 min,弃去上层正己烷相。合并乙腈相,在45℃以下水浴减压浓缩至近干,用丙酮溶解并定容至1.0 mL,用气相色谱—质谱测定,外标法定量。

### 7.3 测定

#### 7.3.1 气相色谱—质谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-5 ms石英毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm(内径),膜厚0.25  $\mu\text{m}$ ,或相当者;
- b) 色谱柱温度:50℃保持2 min;以10℃/min的升温速率升至160℃,保持1 min;以30℃/min的升温速率升至320℃,保持5 min;
- c) 进样口温度:250℃;
- d) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$ ,流速为1.0 mL/min;
- e) 进样量:2  $\mu\text{L}$ ;
- f) 进样方式:脉冲不分流进样,脉冲压力25 psi,0.75 min后开阀;
- g) 溶剂延迟时间:10 min;
- h) 离子源:电子轰击源(EI);
- i) 接口温度:280℃;
- j) 电离能量:70 eV;
- k) 离子源温度:280℃;
- l) 测定方式:选择离子监测方式;

m) 选择离子及相对丰度:见表 1。

表 1 杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺的定量离子、定性离子及相对丰度

| 农药名称    | 定量离子     | 定性离子 1    | 定性离子 2    |
|---------|----------|-----------|-----------|
| 杀虫脒     | 196(100) | 181(85.4) | 152(54.1) |
| 4-氯邻甲苯胺 | 141(100) | 77(25.8)  | 143(34.1) |

7.3.2 定量测定

根据样液中杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺含量的情况,选定与样液中杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺浓度相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺响应值应在仪器测定的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下,杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺的保留时间分别为 15.0 min、12.0 min,标准品的总离子流色谱图参见图 A.1。

7.3.3 定性测定

对标准溶液及样液均按 7.3.1 规定的条件进行测定。如果样液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现,则对其进行质谱确证。在扣除背景后的样品谱图中,所选择离子全部出现,同时所选择的离子的离子丰度比与标准品相关离子的相对丰度一致,波动范围符合表 2 的最大容许偏差之内(见表 2),可判定样品中存在杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺。被确证的样品可判定为杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺阳性检出。杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺标准品的质谱图参见图 A.2、图 A.3。

表 2 质谱相对离子丰度最大容许偏差

单位为百分率

| 相对离子丰度(基峰) | >50 | 20~50(含) | 10~20(含) | ≤10 |
|------------|-----|----------|----------|-----|
| 容许的相对误差    | ±10 | ±15      | ±20      | ±50 |

7.4 空白试验

除不加试样外,均按 7.1~7.3 的规定执行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理软件或按式(1)计算试样中杀虫脒或 4-氯邻甲苯胺的残留含量。

$$X=\frac{A\times c\times V}{A_s\times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X——试样中杀虫脒或 4-氯邻甲苯胺残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A——样液中杀虫脒或 4-氯邻甲苯胺的峰面积;
- c——标准工作液中杀虫脒或 4-氯邻甲苯胺的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V——最终样液定容体积,单位为毫升(mL);
- A<sub>s</sub>——标准工作液中杀虫脒或 4-氯邻甲苯胺峰面积;
- m——最终样液所代表的试样量,单位为克(g)。

计算结果须扣除空白值,测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留 2 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率),应符合附录 B 的要求。

9.2 在再现性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率),应符合附录 C 的要求。

## 10 定量限和回收率

### 10.1 定量限

本方法对杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺的定量线为 0.01 mg/kg。

### 10.2 回收率

样品的添加浓度及回收率参见附录 D。



附录 A  
(资料性附录)  
色谱图和质谱图

A.1 杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺的总离子流图

见图 A.1。



图 A.1 杀虫脒和 4-氯邻甲苯胺的总离子流图

A.2 杀虫脒的 EI 质谱图

见图 A.2。

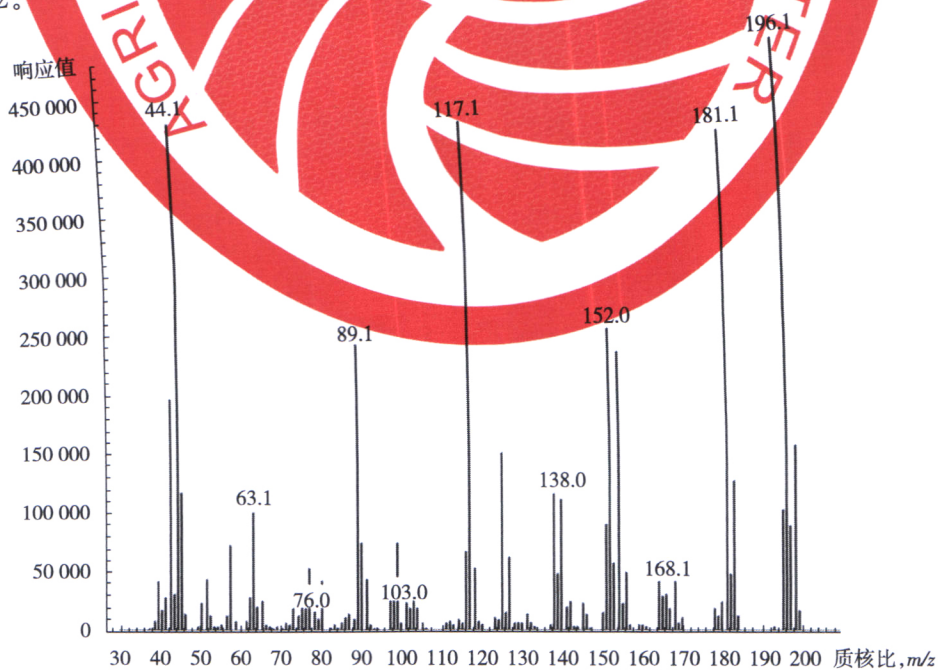


图 A.2 杀虫脒的 EI 质谱图

A.3 4-氯邻甲苯胺的 EI 质谱图

见图 A.3。

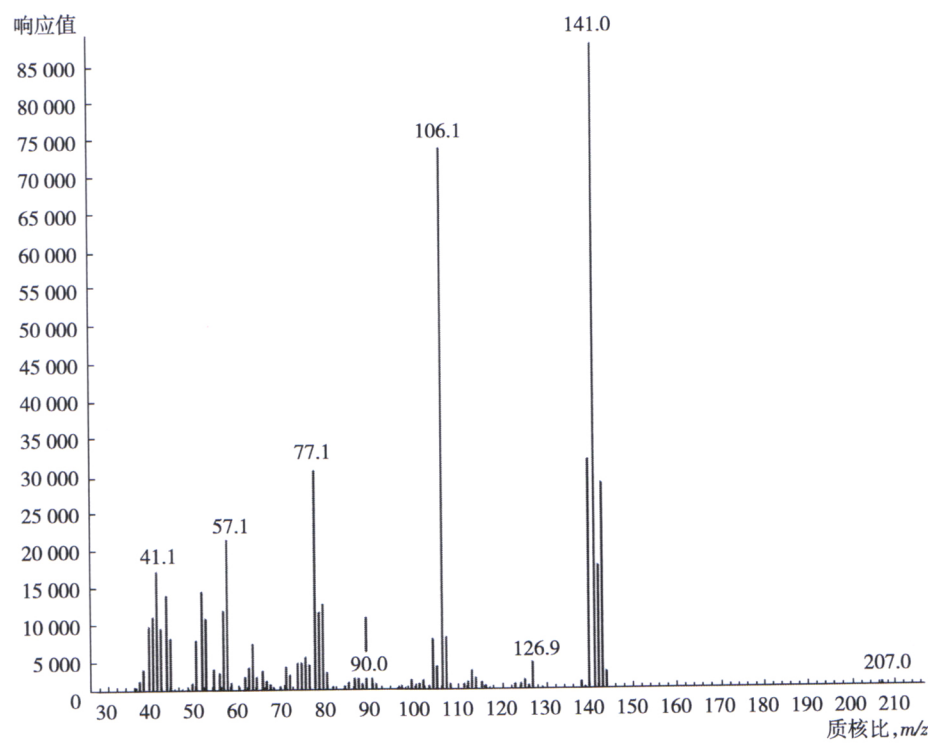


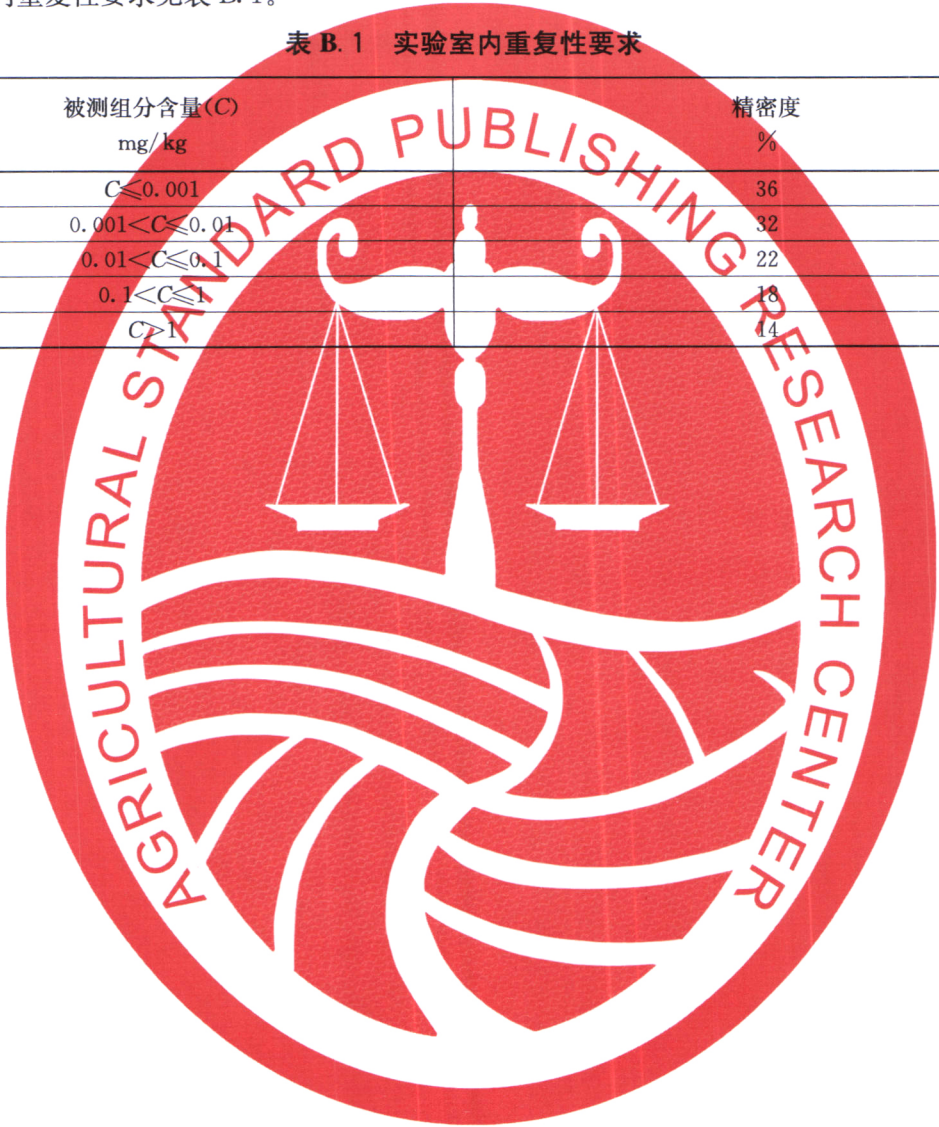
图 A.3 4-氯邻甲苯胺的 EI 质谱图

附 录 B  
(规范性附录)  
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 B. 1。

表 B. 1 实验室内重复性要求

| 被测组分含量(C)<br>mg/kg    | 精密度<br>% |
|-----------------------|----------|
| $C \leq 0.001$        | 36       |
| $0.001 < C \leq 0.01$ | 32       |
| $0.01 < C \leq 0.1$   | 22       |
| $0.1 < C \leq 1$      | 18       |
| $C > 1$               | 14       |



附 录 C  
(规范性附录)  
实验室间再现性要求

实验室间再现性要求见表 C. 1。

表 C. 1 实验室间再现性要求

| 被测组分含量(C)<br>mg/kg    | 精密度<br>% |
|-----------------------|----------|
| $C \leq 0.001$        | 54       |
| $0.001 < C \leq 0.01$ | 46       |
| $0.01 < C \leq 0.1$   | 34       |
| $0.1 < C \leq 1$      | 25       |
| $C > 1$               | 19       |

附 录 D  
(资料性附录)  
样品的添加浓度及回收率

样品的添加浓度及回收率见表 D. 1。

表 D. 1 样品的添加浓度及回收率

| 农药名称    | 添加浓度<br>mg/kg | 回收率<br>%  | 精密度<br>% |
|---------|---------------|-----------|----------|
| 杀虫脒     | 0. 01         | 86. 7~112 | 10. 8    |
|         | 0. 02         | 91. 0~112 | 9. 5     |
|         | 0. 05         | 81. 2~107 | 11. 6    |
| 4-氯邻甲苯胺 | 0. 01         | 82. 1~118 | 8. 9     |
|         | 0. 02         | 85. 5~107 | 9. 1     |
|         | 0. 05         | 79. 4~102 | 12. 3    |

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
食 品 安 全 国 家 标 准  
蜂王浆中杀虫脒及其代谢产物残留量的测定  
气相色谱—质谱法  
GB 23200.102—2016

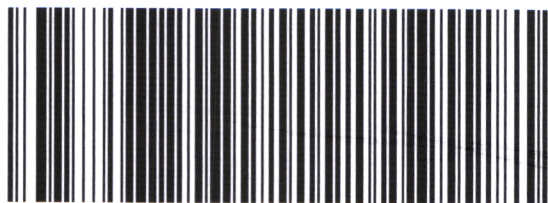
\* \* \*

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](http://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 1 字 数 20 千 字  
2017 年 6 月 第 1 版 2017 年 6 月 北 京 第 1 次 印 刷  
书 号: 16109·4143  
定 价: 24.00 元



GB 23200.102—2016

---

版 权 专 有 侵 权 必 究  
举 报 电 话: (010) 65005894