

中华人民共和国国家标准

GB 23200.90—2016

代替SN/T 3156—2012

食品安全国家标准 乳及乳制品中多种氨基甲酸酯类农药残留 量的测定 液相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of multiple carbamate pesticides residues in milk and dairy products

Liquid 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
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替SN/T 3156-2012 《乳及乳制品中多种氨基甲酸酯类农药残留量测定方法 液相色谱-串联质谱法》。

本标准与SN/T 3156-2012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；

—标准范围中增加“其它食品可参照执行”；

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

—SN/T 3156-2012。

食品安全国家标准

乳及乳制品中多种氨基甲酸酯类农药残留量的测定

液相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了乳和乳制品中杀线威、灭多威、抗蚜威、涕灭威、速灭威、噁虫威、克百威、甲萘威、呋线威、异丙威、乙霉威、仲丁威、残杀威和甲硫威等14种氨基甲酸酯类农药残留量的液相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于纯奶、酸奶、奶粉、奶酪和果奶中杀线威、灭多威、抗蚜威、涕灭威、速灭威、噁虫威、克百威、甲萘威、呋线威、异丙威、乙霉威、仲丁威、残杀威和甲硫威残留量的测定和确证，其它食品可参照执行。

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，仅所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

试样用乙腈提取，提取液经固相萃取柱净化后，甲醇洗脱，用液相色谱-串联质谱仪检测和确证，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_5N)：残留级。

4.1.2 甲醇 (CH_4O)：残留级。

4.1.3 甲酸 (CH_2O_2)：优级纯。

4.1.4 甲醇-水溶液 (3+2, V/V)：准确量取 60 mL 甲醇和 40 mL 水，混合后备用。

4.1.5 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：分析纯，经 650 °C 灼烧 4 h，贮于密封容器中备用。

4.1.6 氯化钠 ($NaCl$)：分析纯。

4.2 标准品

4.2.1 农药标准物质：杀线威、灭多威、抗蚜威、涕灭威、速灭威、噁虫威、克百威、甲萘威、呋线威、异丙威、乙霉威、仲丁威、残杀威和甲硫威等，纯度均 $\geq 98.5\%$ 。标准物质信息参考附录 A。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 标准储备溶液：分别准确称取适量的各种氨基甲酸酯标准物质，用甲醇配制成浓度为 100 $\mu g/mL$ 的标准储备溶液，-18 °C 保存。

4.3.2 混合标准中间溶液：分别准确吸取适量的氨基甲酸酯类农药标准储备溶液，用甲醇配制成浓度为 5 μg/mL 的混合标准中间溶液，-18℃ 保存。

4.3.3 基质混合标准工作溶液：根据需要吸取适量的混合标准中间溶液，用空白样品基质溶液配制成适当浓度的混合标准工作溶液，0~4℃ 冰箱中保存，使用前配制。

4.4 材料

4.4.1 微孔过滤膜：13 mm × 0.22 μm，有机系。

4.4.2 C₁₈固相萃取柱：ENVI™-18¹⁾ 1 000 mg，6 mL，或相当者。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联质谱仪：配备电喷雾离子源（ESI）。

5.2 天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。

5.3 均质器。

5.4 离心机：4 000 r/min。

5.5 旋转蒸发器。

5.6 聚丙烯离心管：50 mL。

5.7 烧瓶：100 mL。

6 试样保存

纯奶、酸奶、果奶、奶酪等于 0~4℃ 保存，奶粉密封常温保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 纯奶、酸奶、果奶、奶酪等

称取试样 5 g（精确到 0.01 g）于 50 mL 离心管中，加入 20 mL 乙腈以及 5 g 无水硫酸钠，均质提取 1 min，加入 2 g 氯化钠，振荡，于 4 000 r/min 离心 3 min。吸取上清液，残渣再用 10 mL 乙腈重复提取 1 次，合并上清液，于 40℃ 水浴中旋转蒸发浓缩至近干，加 5 mL 甲醇溶解，待净化。

7.1.2 奶粉等

称取试样 3 g（精确到 0.01 g）于 50 mL 离心管中，加入 5 mL 水，30℃ 水浴振荡 10 min。再加入 20 mL 乙腈以及 5 g 无水硫酸钠，均质提取 1 min，加入 2 g 氯化钠，振荡，于 4 000 r/min 离心 3 min。吸取上清液，残渣再用 10 mL 乙腈重复提取 1 次，合并上清液，于 40℃ 水浴中旋转蒸发浓缩至近干，加 3 mL 甲醇溶解，待净化。

7.2 净化

用 10 mL 甲醇活化 ENVI-18 固相萃取柱后，弃去活化液，吸取 2 mL 提取液上样。用 15 mL 甲醇进行洗脱（流速不超过 1 mL/min）。收集上样液和全部洗脱液于 100 mL 烧瓶中，于 40℃ 水浴中旋转蒸发浓缩至近干。用氮气吹干，甲醇-水溶液（3+2，V/V）溶解并定容至 1.0 mL，过滤膜，供液相色谱-串联质谱仪测定和确证。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱：Thermo Hypersil GOLD C₁₈，150 mm×2.1 mm（i.d.），5 μm，或相当者；
- b) 柱温：30℃；

1) ENVI™-18 固相萃取柱是 SUPELCO 公司产品的商品名称，给出这一信息是为了方便本标准的使用者，并不是表示对该产品的认可，如果其他等效产品具有相同的效果，则可以使用这些等效产品。

- c) 流速：0.25 mL/min；
- d) 进样量：10 μ L；
- e) 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

时间 (min)	流速 (μ L/min)	甲醇 (%)	0.1% 甲酸水溶液 (%)
0.00	250	30.0	70.0
1.00	250	40.0	60.0
2.00	250	60.0	40.0
3.00	250	80.0	20.0
5.00	250	95.0	5.0
9.00	250	95.0	5.0
9.10	250	30.0	70.0
12.00	250	30.0	70.0

7.3.2 质谱参考条件

- a) 电离方式：电喷雾电离（ESI）；
- b) 扫描方式：正离子扫描；
- c) 检测方式：多反应监测（MRM）；
- d) 电喷雾电压：4.2 kV；
- e) 鞘气、辅助气均为高纯氮气，碰撞气为高纯氩气。使用前应调节各气体流量以使质谱灵敏度达到检测要求；
- f) 离子源温度：350 $^{\circ}$ C；
- g) 定性离子对、定量离子对、透镜补偿电压及碰撞能量等参数参见附录 A。

7.3.3 色谱测定与确证

根据样液中被测物含量情况，选定浓度相近的基质混合标准工作溶液，基质混合标准工作溶液和待测样液中14种氨基甲酸酯类农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。基质混合标准工作溶液与样液等体积穿插进样测定。14种氨基甲酸酯类农药标准品的多反应监测（MRM）色谱图参见附录B。

标准溶液及样液均按7.3.1和7.3.2规定的条件进行测定，如果样液中与标准溶液相同的保留时间有峰出现，则对其进行确证。经确证分析被测物质量色谱峰保留时间与标准物质相一致，并且在扣除背景后的样品谱图中，所选择的离子均出现；同时所选择离子的丰度比与标准物质相关离子的相对丰度一致，相似度在允许偏差之内（见表2），则可判定样品中存在对应的被测物。采用基质溶液标准曲线外标法定量。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%至50%	>10%至20%	\leq 10%
允许的相对偏差	\pm 20%	\pm 25%	\pm 30%	\pm 50%

7.4 空白试验

除不称取试样外，均按上述步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理软件或按(1)式计算试样中14种氨基甲酸酯类农药残留量:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V \times 1000}{A_{is} \times m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i —— 试样中农药*i*残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i —— 样液中氨基甲酸酯类农药的峰面积(或峰高);

c_i —— 标准工作液中农药*i*的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_{is} —— 标准工作液中农药*i*的峰面积(或峰高);

m —— 最终样液所代表的试样质量,单位为克(g)。

注:计算结果应扣除空白值,测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的两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。

9.2 在再现性条件下获得的两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D的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法的定量限均为0.01 mg/kg。

10.2 回收率

本方法添加浓度及回收率参见附录E。

附录 A
(资料性附录)
质谱条件

Thermo TSQ Quantum Access LC-MS-MS 检测氨基甲酸酯质谱参考条件:

- a) 电离方式: 电喷雾电离 (ESI) ;
- b) 电喷雾电压: 4200 V;
- c) 鞘气压力: 0.276 MPa;
- d) 辅助气压力: 0.138 MPa;
- e) 离子源温度: 350 °C;
- f) 碰撞气压力: 0.20 Pa;
- g) 扫描方式: 正离子扫描;
- h) 检测方式: 多反应监测 (MRM) 。

表 A.1 14 种氨基甲酸酯类农药的质谱参数 (多反应监测条件)

被测物名称	英文名称	分子式	CAS 号	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	透镜补偿电压 (V)	碰撞能量 (eV)	保留时间 (min)
杀线威	Oxamyl	C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	023135-22-0	242.1	72.3*	95	20	2.10
					112.2	95	15	
灭多威	Methomyl	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	16752-77-5	163.1	88.1*	63	6	2.41
					106.1	63	11	
抗蚜威	Pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	023103-98-2	239.1	72.4	64	20	3.97
					182.2*	64	15	
涕灭威	Aldicarb	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	000116-06-3	213.1	89.3*	78	16	5.36
					116.3	78	12	
速灭威	Metolcarb	C ₉ H ₁₁ NO ₂	001129-41-5	166.1	94.3	74	31	5.61
					109.3*	74	8	
噁虫威	Bendiocarb	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	022781-23-3	224.1	109.2	76	17	5.85
					167.2*	76	7	
克百威	Carbofuran	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	001563-66-2	222.1	123.2	77	21	5.85
					165.2*	77	11	
甲萘威	Carbaryl	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	000063-25-2	202.1	127.2	80	28	6.04
					145.2*	80	10	
呋线威	Furathiocarb	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₅ S	65907-30-4	383.1	195.0*	77	17	7.94
					252.1	77	11	
异丙威	Isoprocarb	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	002631-40-5	194.0	95.2*	80	15	6.34
					137.2	80	9	
乙霉威	Diethofencarb	C ₁₄ H ₂₁ NO ₄	087130-20-9	268.1	124.2*	72	32	6.59
					226.2	72	6	
仲丁威	Fenobucarb	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	3766-81-2	208.1	77.3*	80	34	6.70
					152.2	80	6	

残杀威	Propoxur	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	114-26-1	210.1	111.2*	68	14	5.79
					168.1	68	5	
甲硫威	Methiocarb	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	029973-13-5	226.0	121.2	74	19	6.79
					169.1*	74	10	

注：加“*”的离子为定量离子。

非商业性声明：附录 A 中所列参数是在 Thermo TSQ Quantum Access 液相色谱-串联质谱仪上完成的。此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试不同厂家和型号的仪器。

附录 B
(资料性附录)

14种氨基甲酸酯农药的多反应监测(MRM)色谱图

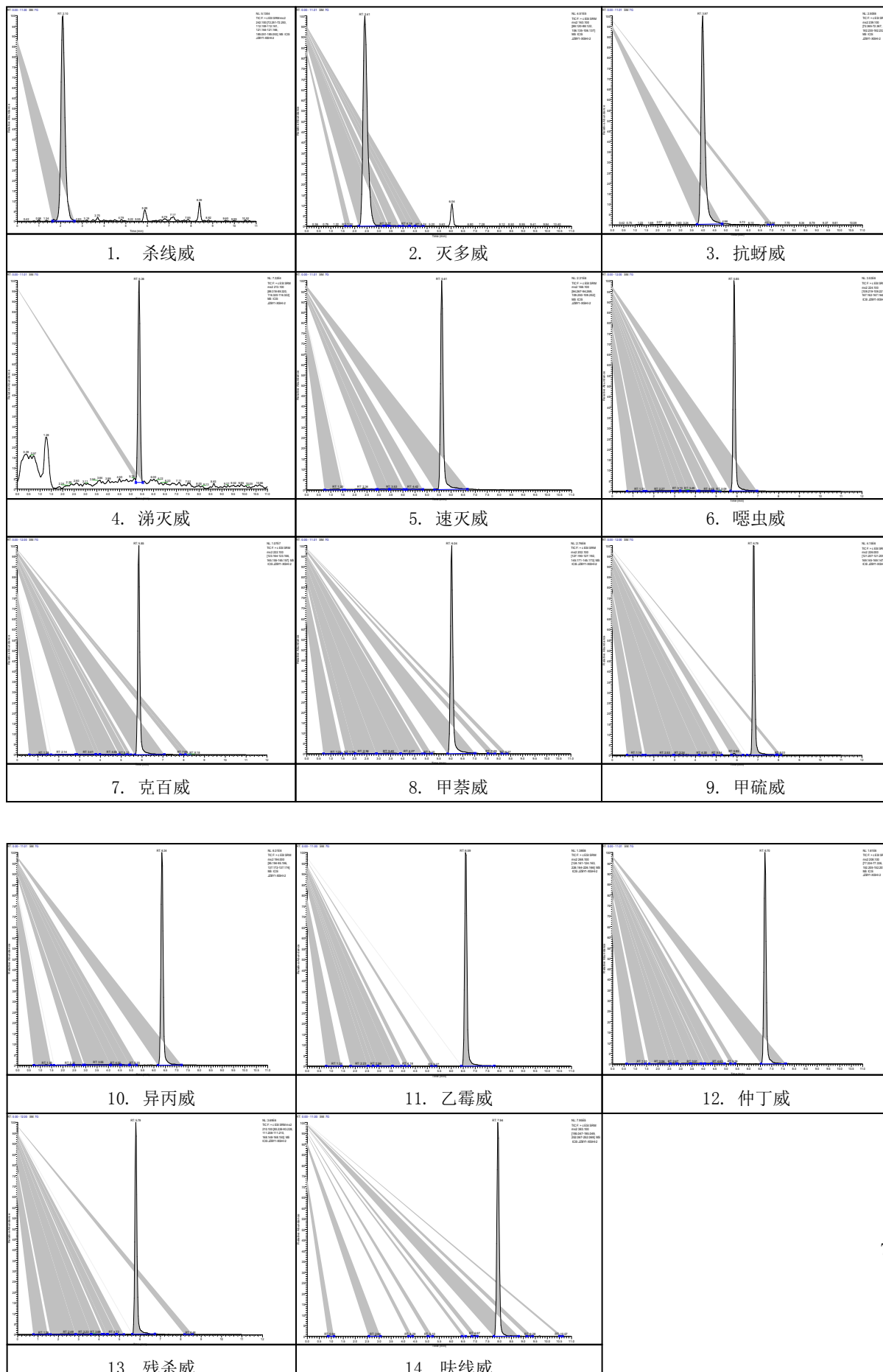


图 B.1 14 种氨基甲酸酯农药的多反应监测 (MRM) 色谱图

附 录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 C.1 实验室内重复性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	36
$> 0.001 \leq 0.01$	32
$> 0.01 \leq 0.1$	22
$> 0.1 \leq 1$	18
> 1	14

附 录 D
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 D.1 实验室间再现性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	54
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19

附录 E
(资料性附录)

乳及乳制品中 14 种氨基甲酸酯类农药添加回收率范围

表 E.1 乳及乳制品中 14 种氨基甲酸酯类农药添加回收率范围 (n=10)

农药名称	样品名称	添加水平 (mg/kg)	回收率范围 (%)	RSD%
杀线威	纯奶	0.010	81.8~98.5	6.95
		0.050	78.0~98.4	8.44
		0.100	81.8~99.6	7.27
	酸奶	0.010	81.0~94.5	5.40
		0.050	86.4~102.4	6.84
		0.100	90.2~98.8	3.21
	奶粉	0.010	81.0~99.0	7.27
		0.050	81.0~96.8	6.53
		0.100	81.4~97.6	5.68
	奶酪	0.010	80.5~93.6	5.60
		0.050	83.0~105.2	7.51
		0.100	91.6~106.3	4.39
	果奶	0.010	81.6~108.0	10.7
		0.050	83.2~104.8	8.46
		0.100	85.5~108.9	8.57
灭多威	纯奶	0.010	80.3~98.8	6.30
		0.050	82.2~99.2	5.74
		0.100	82.1~101.7	7.13
	酸奶	0.010	82.5~105.1	8.37
		0.050	85.2~102.4	7.50
		0.100	81.5~97.9	5.81
	奶粉	0.010	81.6~95.7	6.62
		0.050	80.4~96.4	6.42
		0.100	82.2~99.7	6.96
	奶酪	0.010	81.1~94.8	6.15
		0.050	80.4~96.8	6.07
		0.100	82.4~108.7	9.72
果奶	0.010	81.3~96.8	5.85	
	0.050	79.2~98.0	7.74	
	0.100	76.5~92.1	5.99	
抗蚜威	纯奶	0.010	84.8~97.8	4.74
		0.050	74.2~88.6	6.41
		0.100	80.8~93.6	5.55
	酸奶	0.010	77.0~93.5	6.65

		0.050	81.0~102.4	8.66	
		0.100	92.5~106.2	5.05	
	奶粉	0.010	81.0~97.6	6.38	
		0.050	82.0~102.2	7.98	
		0.100	88.0~107.0	5.84	
	奶酪	0.010	82.4~96.0	6.04	
		0.050	84.6~103.2	7.17	
		0.100	89.3~108.1	6.12	
	果奶	0.010	77.6~86.6	3.62	
		0.050	82.8~104.0	7.22	
		0.100	85.2~98.7	4.97	
	涕灭威	纯奶	0.010	88.5~108.9	6.62
0.050			80.8~105.6	9.51	
0.100			79.2~99.3	8.27	
酸奶		0.010	80.5~92.1	5.50	
		0.050	91.2~106.4	5.40	
		0.100	83.1~108.0	8.64	
奶粉		0.010	74.2~91.0	6.40	
		0.050	84.0~97.6	5.66	
		0.100	84.4~98.8	5.20	
奶酪		0.010	78.1~98.9	8.91	
		0.050	80.0~97.4	7.37	
		0.100	81.1~94.7	6.17	
果奶		0.010	88.5~104.7	4.90	
		0.050	83.0~98.6	6.55	
		0.100	85.0~98.2	4.59	
速灭威		纯奶	0.010	80.6~93.5	4.58
			0.050	77.8~93.8	5.63
			0.100	82.8~93.0	3.92
	酸奶	0.010	77.3~95.3	6.56	
		0.050	87.0~109.2	7.93	
		0.100	81.0~107.9	8.42	
	奶粉	0.010	80.9~94.2	5.59	
		0.050	83.4~102.8	6.45	
		0.100	82.2~98.1	6.28	
	奶酪	0.010	76.8~86.1	3.75	
		0.050	84.2~106.0	7.83	
		0.100	78.6~98.3	7.37	
	果奶	0.010	82.1~107.0	7.64	
		0.050	81.8~97.2	7.24	
		0.100	84.1~97.2	5.00	

噁虫威	纯奶	0.010	83.2~94.5	3.96
		0.050	81.2~95.0	5.24
		0.100	82.9~93.3	4.20
	酸奶	0.010	80.6~90.1	4.38
		0.050	87.0~104.2	5.64
		0.100	91.2~102.1	3.56
	奶粉	0.010	78.6~94.0	6.50
		0.050	83.6~96.6	5.48
		0.100	81.0~98.6	7.03
	奶酪	0.010	76.5~88.4	5.38
		0.050	82.8~102.4	7.63
		0.100	83.0~100.1	6.82
	果奶	0.010	82.6~93.6	4.70
		0.050	84.2~98.6	5.99
		0.100	81.4~97.4	6.45
克百威	纯奶	0.010	84.5~98.6	5.43
		0.050	83.4~97.8	4.03
		0.100	78.1~91.9	5.24
	酸奶	0.010	80.6~95.1	5.95
		0.050	87.2~104.8	5.76
		0.100	81.0~96.4	6.21
	奶粉	0.010	83.0~106.7	8.15
		0.050	89.8~108.6	5.96
		0.100	81.4~95.7	5.85
	奶酪	0.010	80.1~91.4	4.83
		0.050	81.8~102.2	7.67
		0.100	80.4~93.8	5.77
	果奶	0.010	83.5~101.1	6.11
		0.050	83.2~97.0	5.97
		0.100	83.6~97.4	5.05
甲萘威	纯奶	0.010	81.9~108.6	11.9
		0.050	84.0~94.6	3.69
		0.100	80.9~95.8	5.46
	酸奶	0.010	81.2~98.8	5.80
		0.050	81.2~105.2	8.57
		0.100	84.5~104.5	7.31
	奶粉	0.010	80.0~93.6	6.35
		0.050	82.2~100.6	6.65
		0.100	76.8~96.3	8.86
	奶酪	0.010	80.6~94.0	5.50
0.050		82.0~99.8	6.76	

		0.100	79.1~97.8	6.83
	果奶	0.010	83.6~106.7	8.01
		0.050	77.2~93.6	5.83
		0.100	81.2~96.8	5.89
呋线威	纯奶	0.010	83.3~96.1	4.70
		0.050	74.0~92.6	7.06
		0.100	83.3~94.3	3.91
	酸奶	0.010	82.2~109.6	9.77
		0.050	81.0~106.0	10.0
		0.100	83.5~105.6	8.61
	奶粉	0.010	81.0%~97.8	6.11
		0.050	80.2~96.0	6.32
		0.100	81.0~97.4	7.48
	奶酪	0.010	76.0~87.0	4.24
		0.050	82.4~98.6	7.30
		0.100	90.6~106.0	5.18
	果奶	0.010	83.6~109.0	9.64
		0.050	78.6~90.2	4.42
		0.100	78.0~95.2	7.30
异丙威	纯奶	0.010	81.1~108.5	11.6
		0.050	80.4~95.0	5.20
		0.100	81.1~87.3	2.86
	酸奶	0.010	81.4~95.6	5.90
		0.050	85.8~107.2	6.67
		0.100	83.6~103.6	7.87
	奶粉	0.010	78.2~94.2	6.40
		0.050	77.4~97.4	7.25
		0.100	81.6~98.5	6.81
	奶酪	0.010	81.9~93.4	4.90
		0.050	88.2~106.4	6.56
		0.100	76.1~92.1	6.78
	果奶	0.010	83.6~96.7	4.66
		0.050	84.0~104.2	7.11
		0.100	82.6~102.0	6.86
乙霉威	纯奶	0.010	84.1~98.3	4.71
		0.050	75.4~93.0	6.50
		0.100	78.1~87.0	3.46
	酸奶	0.010	81.7~95.2	5.36
		0.050	83.0~106.2	7.03
		0.100	85.2~106.9	7.78
	奶粉	0.010	78.6~95.0	6.63

		0.050	81.0~100.2	7.94	
		0.100	81.3~98.0	6.46	
		0.010	80.0~97.9	7.23	
	奶酪	0.050	82.4~99.2	5.68	
		0.100	81.7~109.7	10.8	
		0.010	80.1~99.5	7.74	
	果奶	0.050	80.4~97.0	6.84	
		0.100	85.2~105.7	7.07	
		0.010	83.0~92.4	4.17	
仲丁威	纯奶	0.050	79.2~97.6	8.04	
		0.100	80.7~91.4	3.86	
		0.010	78.5~91.9	4.85	
	酸奶	0.050	84.2~106.6	7.12	
		0.100	92.1~107.4	5.74	
		0.010	80.9~97.8	8.01	
	奶粉	0.050	75.0~95.8	8.51	
		0.100	90.6~98.6	2.99	
		0.010	78.5~87.2	3.42	
	奶酪	0.050	80.0~102.4	8.62	
		0.100	81.4~96.3	7.22	
		0.010	82.1~97.0	5.70	
	果奶	0.050	80.4~97.8	6.83	
		0.100	82.3~95.1	5.13	
		0.010	80.4~93.9	8.05	
	残杀威	纯奶	0.050	79.0~93.4	4.72
			0.100	83.5~96.8	4.99
			0.010	80.9~89.6	3.31
酸奶		0.050	82.0~103.2	8.17	
		0.100	82.4~101.0	7.13	
		0.010	81.7~97.8	7.04	
奶粉		0.050	81.0~99.2	7.75	
		0.100	80.4~97.5	6.78	
		0.010	78.4~94.8	5.27	
奶酪		0.050	80.6~97.8	7.38	
		0.100	83.1~95.8	4.24	
		0.010	81.5~104.0	7.24	
果奶		0.050	79.2~97.2	6.82	
		0.100	83.6~99.1	5.60	
		0.010	83.9~109.3	8.41	
甲硫威		纯奶	0.050	84.0~99.2	5.74
			0.100	80.2~94.4	5.21

	酸奶	0.010	80.5~96.7	6.37
		0.050	84.2~99.6	5.87
		0.100	83.6~98.1	5.49
	奶粉	0.010	80.6~96.1	5.69
		0.050	84.0~98.6	6.47
		0.100	81.5~97.1	6.23
	奶酪	0.010	81.2~98.8	7.09
		0.050	81.6~99.2	7.40
		0.100	81.1~99.4	7.72
	果奶	0.010	78.5~89.7	4.77
		0.050	87.6~100.4	5.33
		0.100	80.6~97.1	6.28