



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 5362—2021

出口食品中氟啶虫胺腈残留量的测定

Determination of the Sulfoxaflor residues in foods for export

2021-11-22 发布

2022-06-01 实施

中华人民共和国海关总署 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020 给出的规则起草。

本文件由中华人民共和国海关总署提出并归口。

本文件起草单位：中华人民共和国长春海关。

本文件主要起草人：胡婷婷、高明、杨帆、张勋、陈光宇、刘韬、康明芹、荣会、杨璐、付瑶、王佳慧。

正式出版文本为准
行业标准信息平台

出口食品中氟啶虫胺胍残留量的测定

1 范围

本文件规定了出口食品中氟啶虫胺胍残留量的液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)和高效液相色谱(HPLC)检测方法。

本文件适用于大米、高粱、松子仁、辣椒、黄瓜、苹果、梨、鸡蛋、牛肉、鸡肉、鱼、猪肝、牛奶及蜂蜜中的氟啶虫胺胍残留量的测定。

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;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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 2763—2019 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

第一法 液相色谱-质谱/质谱法

4 方法提要

试样中的氟啶虫胺胍残留采用乙腈提取,提取液经无水硫酸镁、石墨化炭黑、PSA 粉末、C₁₈ 固相吸附剂分散固相萃取净化,用液相色谱-质谱/质谱方法检测和确证,基质匹配标准曲线外标法定量。

5 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 乙腈(CH₃CN):色谱纯。

5.2 甲酸(CH₂O₂):色谱纯。

5.3 氯化钠(NaCl)。

5.4 C₁₈ 固相吸附剂:粒径 40 μm~60 μm。

5.5 无水硫酸镁(MgSO₄):550 °C 灼烧 4 h,在干燥器内冷却至室温,贮于密封瓶中备用。

5.6 石墨化炭黑(GCB)。

5.7 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)吸附剂:粒径 40 μm~60 μm。

5.8 氟啶虫胺胍标准品(Sulfoxaflo, C₁₀H₁₀F₃N₃OS, CAS 号:946578-00-3,纯度大于等于 98%)。

5.9 标准储备溶液:准确称取适量上述标准品,用乙腈溶解并配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备溶液,−18 °C 下保存。

5.10 标准中间溶液:用乙腈稀释标准储备液至终浓度为 10 mg/L,4 °C 下保存。

5.11 基质标准工作液:吸取适量的标准中间溶液,用空白样品提取液配成适当浓度的基质匹配标准工作溶液。现配现用。

5.12 微孔滤膜:0.22 μm,有机系。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-质谱/质谱仪:带电喷雾离子源(ESI)。

6.2 组织捣碎机。

6.3 粉碎机。

6.4 分析天平:感量 0.01 mg 和 0.01 g。

6.5 均质仪。

6.6 超声波清洗器。

6.7 旋涡混合器。

6.8 低温离心机:10 000 r/min,控温范围为−10 °C 至室温。

6.9 旋转蒸发器。

7 样品制备与保存

7.1 试样制备

大米、高粱、松子仁、辣椒、黄瓜、苹果、梨、鸡蛋、牛肉、鸡肉、鱼、猪肝取代表性样品约 500 g,样品取样部位按 GB 2763—2019 附录 A 执行,经捣碎机充分捣碎均匀;牛奶及蜂蜜混合均匀,装入洁净容器,密封,标明标记。

7.2 试样保存

鸡蛋和牛奶等试样于 4 °C 以下保存;辣椒、黄瓜、苹果、梨、牛肉、鸡肉、鱼、猪肝等试样于−18 °C 以下保存。大米、高粱、松子仁及蜂蜜等试样常温保存。

在制样的操作过程中,应防止样品污染或发生残留物含量的变化。

8 测定步骤

8.1 提取

8.1.1 大米、高粱、松子仁

准确称取 10 g(精确到 0.01g)试样于 50 mL 具塞离心管中,加入 20 mL 乙腈、1.0 g 无水硫酸镁、1.0 g 氯化钠,高速均质 1 min,超声 10 min,10 000 r/min 离心 5 min。上清液过滤纸收集到鸡心瓶中,残渣加入 20 mL 乙腈重复提取一次,合并两次上清液于旋转蒸发器上减压蒸馏至近干,用 1 mL 乙腈复溶,待净化。

8.1.2 辣椒、黄瓜、苹果、梨、鸡蛋、牛奶

准确称取 10 g(精确到 0.01g)试样于 50 mL 具塞离心管中,加入 20 mL 乙腈、4.0 g 无水硫酸镁、

2.0 g 氯化钠,高速均质 1 min,超声 10 min,10 000 r/min 离心 5 min。上清液过滤纸收集到鸡心瓶中,残渣加入 20 mL 乙腈重复提取一次,合并两次上清液于旋转蒸发仪上减压蒸馏至近干,用 1 mL 乙腈复溶,待净化。

8.1.3 牛肉、鸡肉、鱼、猪肝、蜂蜜

准确称取 10 g(精确到 0.01g)试样于 50 mL 具塞离心管中,加入 20 mL 乙腈、2.0 g 无水硫酸镁、2.0 g 氯化钠,高速均质 1 min,超声 10 min,10 000 r/min 离心 5 min。上清液过滤纸收集到鸡心瓶中,残渣加入 20 mL 乙腈重复提取一次,合并两次上清液于旋转蒸发仪上减压蒸馏至近干,用 1 mL 乙腈复溶,待净化。

8.2 净化

8.2.1 大米、高粱、蜂蜜、苹果、梨

将全部提取液转移至预先加有 25 mg C_{18} 、25 mg PSA、50 mg 石墨化炭黑及 150 mg 无水硫酸镁的离心管中,涡旋 30 s,以 4 000 r/min 离心 5 min,静置 10 min,过 0.22 μ m 滤膜后,吸取 0.1 mL 净化液,加入 0.9 mL 超纯水定容至 1 mL,供液相色谱-质谱/质谱仪分析。

8.2.2 辣椒、黄瓜

将全部提取液转移至预先加有 25 mg C_{18} 、50 mg PSA、50 mg 石墨化炭黑及 150 mg 无水硫酸镁的离心管中,涡旋 30 s,以 4 000 r/min 离心 5 min,静置 10 min,过 0.22 μ m 滤膜后,吸取 0.1 mL 净化液,加入 0.9 mL 超纯水定容至 1 mL,供液相色谱-质谱/质谱仪分析。

8.2.3 松子仁、牛肉、鸡肉、鱼、牛奶、鸡蛋、猪肝

将全部提取液转移至预先加有 50 mg C_{18} 、25 mg PSA、50 mg 石墨化炭黑及 150 mg 无水硫酸镁的离心管中,涡旋 30 s,以 4 000 r/min 离心 5 min,静置 10 min,过 0.22 μ m 滤膜后,吸取 0.1 mL 净化液,加入 0.9 mL 超纯水定容至 1 mL,供液相色谱-质谱/质谱仪分析。

8.3 测定

8.3.1 液相色谱-质谱/质谱条件

液相色谱-质谱/质谱条件¹⁾如下:

- 色谱柱: C_{18} 柱,100 mm \times 2.1 mm,3 μ m;或功能相当者;
- 流动相:乙腈-0.1%甲酸水溶液,梯度洗脱程序见表 1;
- 流速:0.25 mL/min;
- 柱温:30 $^{\circ}$ C;
- 进样量:5 μ L;
- 离子源:电喷雾离子源;
- 离子化模式:正离子;
- 扫描方式:多反应监测(MRM);母离子 m/z 278.1,定量离子 m/z 174.1,定性离子 m/z 105.0、 m/z 153.9。
- 其他质谱条件参见附录 A。

1) 非商业性声明:所提供参数是在安捷伦 1200 液相色谱仪和 API4000 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。

表 1 液相色谱洗脱条件

时间 (min)	乙腈/%	0.1%甲酸水/%
0.0	10	90
2.0	10	90
5.0	90	10
7.0	90	10
7.1	10	90
10.0	10	90

8.3.2 标准曲线的绘制

取空白样品按照 8.1 及 8.2 处理。用所得的样品溶液将氟啶虫胺胍标准中间溶液(5.10)稀释得到的标准工作液,按浓度由低到高的顺序进样检测,以定量离子峰面积-浓度作图,得到标准曲线。

8.3.3 定性测定

按照上述条件测定试样和标准工作溶液,如果试样中的质量色谱峰保留时间与标准工作溶液中对应的保留时间的偏差在 $\pm 2.5\%$,且样品中目标化合物的定性离子的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液一致,相对丰度偏差不得超过表 2 规定的范围,则可判定样品中存在氟啶虫胺胍。标准物质多反应监测色谱图参见附录 B 中图 B.1。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许误差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤ 10
允许的相对偏差/%	± 20	± 25	± 30	± 50

8.3.4 定量测定

待测样液中氟啶虫胺胍的响应值应在标准曲线线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。标准工作液和样液中被测组分的响应值均应在仪器线性响应范围内。在液相色谱-质谱/质谱条件下,氟啶虫胺胍的参考保留时间为 5.31 min,标准物质多反应监测色谱图参见附录 B 中图 B.1。

8.3.5 空白试验

除不加试样外,均按上述步骤进行。

9 结果计算

用色谱数据处理机或按照式(1)计算样品中待测物的残留量,计算结果需扣除空白。

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

式中:

X —— 试样中氟啶虫胺胍残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

- A —— 样液中氟啶虫胺胍的峰面积；
 c —— 从标准工作曲线得到的试样溶液中氟啶虫胺胍的浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
 V —— 样液最终定容体积，单位为毫升(mL)；
 A_s —— 标准工作液中氟啶虫胺胍的峰面积；
 m —— 最终样液所代表的试样质量，单位为克(g)。

10 测定低限、回收率和精密度

10.1 测定低限

本方法的测定低限为 0.005 mg/kg。

10.2 回收率和精密度

不同基质中不同添加浓度水平的回收率范围及精密度参见附录 C 中的表 C.1。

第二法 液相色谱法

11 方法提要

试样中氟啶虫胺胍残留采用乙腈提取，提取液经无水硫酸镁、石墨化炭黑、 C_{18} 固相吸附剂分散固相萃取净化，用配有紫外检测器的液相色谱仪检测，外标法定量。

12 试剂和材料

12.1 40%乙腈溶液(乙腈+水=4+6, v/v)：量取 40 mL 乙腈与 60 mL 水混合备用。

12.2 除另有说明外，所用其他试剂和材料均同 5.1~5.12。

13 仪器和设备

13.1 液相色谱仪：配有紫外检测器。

13.2 除另有说明外，其他所用仪器和设备均同 6.2~6.9。

14 测定步骤

14.1 提取

同 8.1。

14.2 净化

14.2.1 大米、高粱、蜂蜜、苹果、梨

将提取液转移至预先加有 25 mg C_{18} 、50 mg 石墨化炭黑及 150 mg 无水硫酸镁的离心管中，涡旋 30 s，以 4 000 r/min 离心 5 min，静置 10 min，吸取 500 μL 上清液，加入 500 μL 超纯水定容至 1 mL，过 0.22 μm 滤膜后，供液相色谱仪分析。

14.2.2 辣椒、黄瓜

将提取液转移至预先加有 25 mg C₁₈、75 mg 石墨化炭黑及 150 mg 无水硫酸镁的离心管中,涡旋 30 s,以 4 000 r/min 离心 5 min,静置 10 min,吸取 500 μL 上清液,加入 500 μL 超纯水定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜后,供液相色谱仪分析。

14.2.3 松子仁、牛肉、鸡肉、鱼、牛奶、鸡蛋、猪肝

将提取液转移至预先加有 50 mg C₁₈、75 mg 石墨化炭黑及 150 mg 无水硫酸镁的离心管中,涡旋混合 30 s,以 4 000 r/min 离心 5 min,静置 10 min,吸取 500 μL 上清液,加入 500 μL 超纯水定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜后,供液相色谱仪分析。

14.3 测定

14.3.1 液相色谱条件

液相色谱条件²⁾如下:

- a) 色谱柱: T3 柱,250 mm×4.6 mm,5 μm;或功能相当者;
- b) 流动相:乙腈-水,梯度洗脱时间表参见表 3;
- c) 流速:1 mL/min;
- d) 柱温:35 ℃;
- e) 进样量:10 μL;
- f) 检测波长:264 nm。

表 3 液相色谱洗脱条件

时间 (min)	乙腈/%	水/%
0.0	40	60
3.0	40	60
7.0	70	30
10.0	70	30
10.1	40	60
15.0	40	60

14.3.2 标准曲线的绘制

用 40%乙腈溶液(12.1)将氟啶虫胺胍标准中间溶液(5.10)稀释得到的标准工作液,按浓度由低到高的顺序进样检测,以峰面积-浓度作图,得到标准曲线。

14.3.3 定量测定

待测样液中氟啶虫胺胍的响应值应在标准曲线线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。

2) 非商业性声明:所提供参数是在 Waters e2695 液相色谱仪上完成的,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。

标准工作液和样液中被测组分的响应值均应在仪器线性响应范围内。在高效液相色谱条件下,氟啶虫胺睛的参考保留时间为 3.585 min,标准物质多反应监测色谱图参见附录 B 中图 B.2。

14.3.4 空白试验

除不加试样外,均按上述步骤进行。

15 结果计算

同第 9 章。

16 测定低限、回收率和精密度

16.1 测定低限

本方法的测定低限均为 0.005 mg/kg。

16.2 回收率和精密度

不同基质中不同添加浓度水平的回收率范围及精密度参见附录 C 中的表 C.2。

附 录 A
(资料性)
质谱测定参考条件

A.1 质谱参考条件如下³⁾：

- a) 气帘气(CUR):0.31 MPa(氮气)；
- b) 雾化气(GAS1):0.24 MPa(氮气)；
- c) 检测方式:多反应监控(MRM)；
- d) 辅助气(GAS2):0.28 MPa(氮气)；
- e) 喷雾电压(IS):5 500 V；
- f) 碰撞气(CAD):0.15 MPa；
- g) 离子源温度(TEM):550 ℃；
- h) 碰撞池出口电压(CXP):14 V；
- i) 碰撞池入口电压(EP):10 V；
- j) 其他质谱参数见表 A.1。

表 A.1 主要参考质谱条件

化合物名称	母离子	子离子	碰撞气能量 (eV)	去簇电压 (V)
氟啶虫胺胍	278.1	174.1*	11	22
		105.0	141	
		53.9	37	
注：带*的为定量离子。				

3) 非商业性声明:所提供参数是在 API4000 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)

多反应监测(MRM)色谱图和液相色谱图

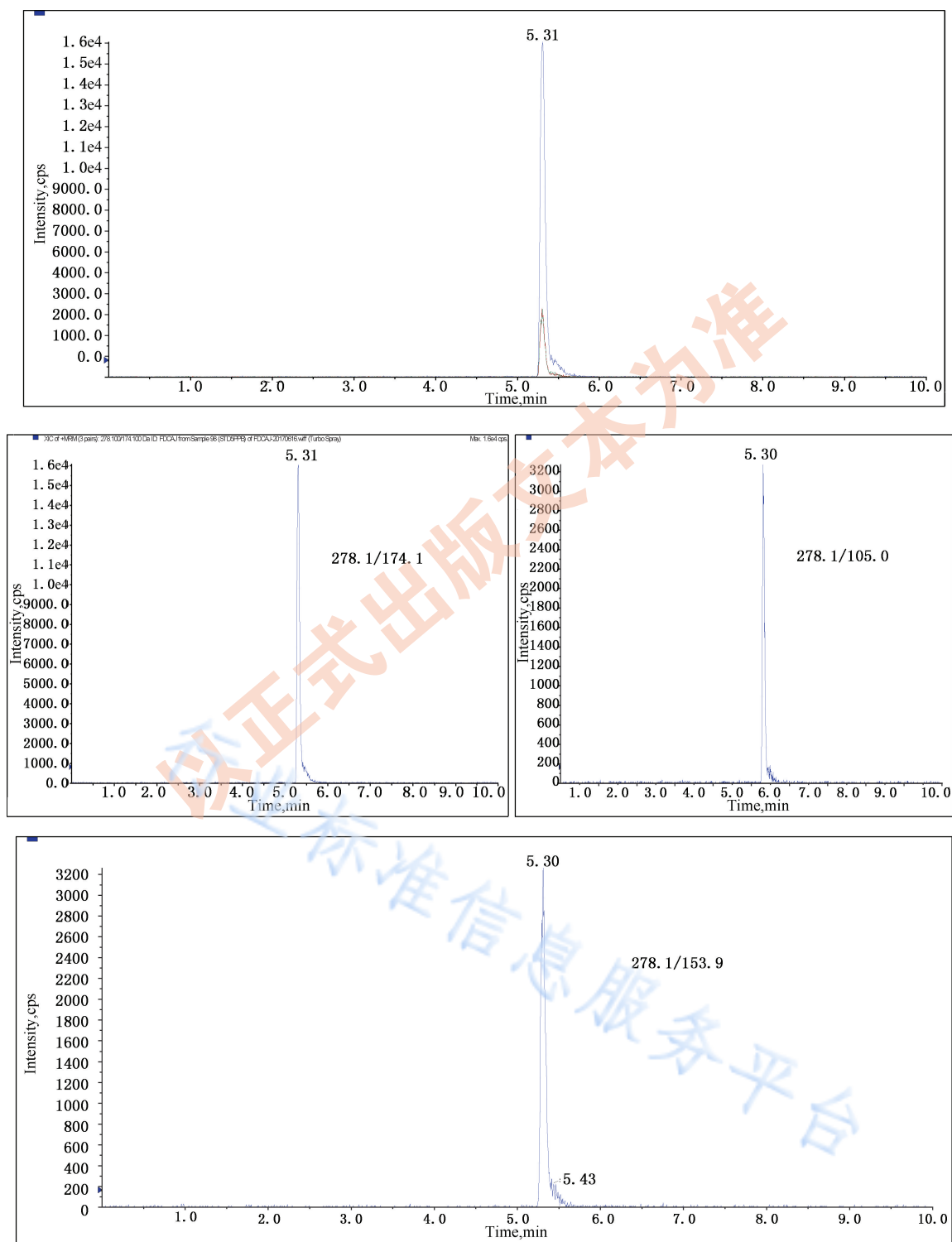


图 B.1 氯吡啶胺腈溶液的多反应监测色谱图(0.005 mg/L)

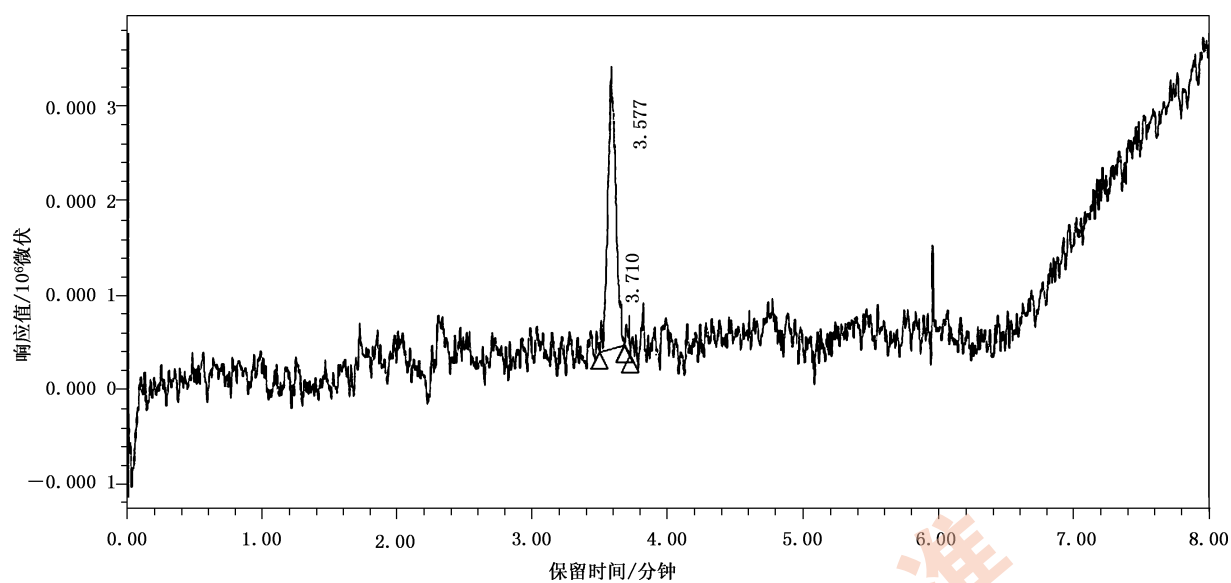


图 B.2 氟啞虫胺腈溶液的液相色谱图(0.005 mg/L)

附录 C

(资料性)

各基质添加水平、精密度及回收率范围

表 C.1 氟啶虫胺胍各添加水平的回收率范围及精密度(LC-MS/MS 法)

样品种类	加标水平(mg/kg)	回收率范围(%)	相对标准偏差(%)
大米	0.005	81.0~98.8	7.0
	0.010	76.2~86.6	5.2
	0.050	84.5~95.1	4.4
高粱	0.005	82.6~100.4	8.5
	0.010	86.2~93.2	2.9
	0.050	81.6~97.8	7.2
辣椒	0.005	81.8~100.8	7.0
	0.010	80.0~93.1	5.4
	0.050	82.5~94.0	6.0
黄瓜	0.005	80.3~86.7	7.2
	0.010	80.6~93.6	5.3
	0.050	83.7~96.2	6.8
苹果	0.005	87.3~90.0	4.7
	0.010	80.1~92.5	5.9
	0.050	89.7~96.9	4.5
梨	0.005	85.0~98.0	8.2
	0.010	82.4~93.4	4.4
	0.050	89.2~96.4	4.7
鸡蛋	0.005	84.0~88.0	8.3
	0.010	80.1~93.6	5.6
	0.050	89.9~96.5	5.7
牛肉	0.005	86.0~95.0	6.4
	0.010	82.4~93.1	4.5
	0.050	86.6~91.7	2.2
鸡肉	0.005	84.0~93.5	7.8
	0.010	80.6~92.6	4.6
	0.050	84.9~89.5	4.9
鱼	0.005	87.0~90.5	5.7
	0.010	80.8~89.9	3.8
	0.050	89.7~94.5	6.3

表 C.1 氟啉虫胺腈各添加水平的回收率范围及精密度(LC-MS/MS 法)(续)

样品种类	加标水平(mg/kg)	回收率范围(%)	相对标准偏差(%)
猪肝	0.005	89.9~89.8	6.7
	0.010	80.2~93.3	5.7
	0.050	84.5~98.0	
牛奶	0.005	86.0~95.0	7.2
	0.010	81.1~87.8	2.3
	0.050	86.6~91.7	3.7
松子仁	0.005	82.4~89.6	7.0
	0.010	81.0~93.7	5.0
	0.050	89.7~96.9	5.3
蜂蜜	0.005	74.0~90.0	7.4
	0.010	82.8~93.0	4.3
	0.050	89.2~96.4	5.9

表 C.2 氟啉虫胺腈各添加水平的回收率范围及精密度(HPLC 法)

样品种类	加标水平(mg/kg)	回收率范围(%)	相对标准偏差(%)
大米	0.005	85.6~98.4	5.3
	0.010	83.0~93.7	4.2
	0.050	82.6~97.5	5.8
高粱	0.005	82.8~97.2	5.6
	0.010	81.5~93.5	5.7
	0.050	83.3~95.3	4.8
辣椒	0.005	82.2~99.6	6.8
	0.010	83.4~92.7	4.7
	0.050	82.5~94.0	5.3
黄瓜	0.005	80.3~86.7	8.1
	0.010	79.1~98.0	5.7
	0.050	83.7~96.2	4.6
苹果	0.005	87.3~90.0	7.7
	0.010	87.0~99.5	3.4
	0.050	89.7~96.9	5.8
梨	0.005	85.0~98.0	3.8
	0.010	87.0~102.5	4.9
	0.050	89.2~96.4	3.1

表 C.2 氟啉虫胺腈各添加水平的回收率范围及精密度(HPLC 法)(续)

样品种类	加标水平(mg/kg)	回收率范围(%)	相对标准偏差(%)
鸡蛋	0.005	81.0~97.6	7.2
	0.010	80.3~92.0	5.5
	0.050	82.3~96.6	5.2
牛肉	0.005	84.6~100.4	6.5
	0.010	81.4~92.9	6.1
	0.050	85.3~98.6	2.8
鸡肉	0.005	85.0~89.0	6.5
	0.010	87.0~99.5	2.7
	0.050	89.9~96.5	4.6
鱼	0.005	89.9~93.6	8.3
	0.010	84.5~98.0	4.8
	0.050	85.3~98.6	5.9
猪肝	0.005	86.0~94.2	8.4
	0.010	79.2~98.0	5.1
	0.050	83.7~96.2	5.4
牛奶	0.005	80.9~95.3	8.0
	0.010	87.0~90.5	3.8
	0.050	89.2~92.5	6.0
松子仁	0.005	85.0~89.0	6.4
	0.010	87.0~99.5	3.9
	0.050	89.9~96.5	5.0
蜂蜜	0.005	74.6~88.4	7.6
	0.010	83.2~93.4	4.1
	0.050	81.8~96.3	6.3

行业标准信息服务平台
正式出版文本为准

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
出口食品中氟啶虫胺腈残留量的测定
SN/T 5362—2021

*

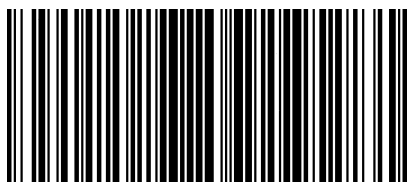
中国海关出版社有限公司出版发行
北京市朝阳区东四环南路甲 1 号(100023)
编辑部:(010)65194242-7509
网址 www.customskb.com/book
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 字数 千字
2021 年 月第一版 2021 年 月第一次印刷
印数 1—

*

书号: 155175 • 750 定价 .00 元



SN/T 5362-2021