

ICS 67.060

X 11

备案号: 35810-2013

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 1680—2012

人参及其制品中醚菌酯残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

Determination of kresoxim-methyl residues in ginseng and its products—

LC-MS/MS method

地方标准信息服务平台

2012 - 12 - 17 发布

2013 - 01 - 01 实施

吉林省质量技术监督局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009和GB/T 20001.4-2001给出的规则起草。

本标准由吉林出入境检验检疫局提出并归口。

本标准起草单位：吉林出入境检验检疫局检验检疫技术中心、中国医科大学临床医学学院、通化出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：胡婷婷、李爱军、赵庆松、牛茜、王双、赵薇薇、史晓丽。

地方标准信息服务平台

人参及其制品中醚菌酯残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了野山参、红参、生晒参、白参、保鲜参、西洋参、人参精、人参茶、人参酒中醚菌酯的液相色谱-质谱/质谱测定方法。

本标准适用于野山参、红参、生晒参、白参、保鲜参、西洋参、人参精、人参茶、人参酒中醚菌酯的测定。

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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

3 原理

试样中残留的醚菌酯用丙酮高速匀浆、离心提取，经GPR固相萃取小柱净化，液相色谱-质谱/质谱仪测定，外标法定量。

4 试剂与材料

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。

- 4.1 甲苯 (C_7H_8)：色谱纯。
- 4.2 丙酮 (C_3H_6O)：色谱纯。
- 4.3 乙腈 (CH_3CN)：色谱纯。
- 4.4 甲酸 (CH_2O_2)：优级纯。
- 4.5 乙腈-甲苯溶液 (3+1)：准确量取 300 mL 乙腈和 100 mL 甲苯，混匀后备用。
- 4.6 醚菌酯 (Kresoxim-methyl, $C_{18}H_{19}NO_4$, CAS 号 143390-89-0)：纯度 $\geq 98.0\%$ 。
- 4.7 标准储备溶液：分别准确称取醚菌酯标准物质 10 mg(精确至 0.1 mg)，置于 100.0 mL 容量瓶中，用丙酮溶解，并定容至刻度配制浓度 100 $\mu g/mL$ 的标准储备液。该溶液储备于棕色容量瓶中，在 0 $^{\circ}C \sim 4^{\circ}C$ 条件下保存 12 个月。
- 4.8 标准工作溶液：用移液管准确移取标准储备溶液，用乙腈稀释、定容，配制标准工作溶液。密封贮存于 4 $^{\circ}C$ 冰箱中，建议现用现配。
- 4.9 GPR 固相萃取柱：1.5g/12 mL (CARB, PSA, C_{18}) 或相当者。
- 4.10 有机相微孔滤膜：0.22 μm 。

5 仪器与设备

- 5.1 液相色谱-质谱/质谱仪：API 4000 色谱，质谱联用仪，配有电喷雾离子源（ESI）。
- 5.2 氮吹仪。
- 5.3 涡漩混匀器。
- 5.4 离心机：10 000 r/min。
- 5.5 天平：感量为 0.01 g 和 0.0001 g。
- 5.6 旋转蒸发仪。
- 5.7 超纯水机。
- 5.8 匀浆机。

6 试样的制备

取有代表性样品，粉碎，过0.28 mm筛，混匀备用。

7 分析步骤

7.1 提取

称取1.0 g样品（精确至0.01g）于50 mL离心管中，加入20 mL丙酮，高速匀浆1 min后，以8000 r/min离心5 min，取上清液，再向离心管中加入20 mL丙酮，重复提取一次，合并上清液于35 ℃下旋转蒸发至近干，加入5 mL乙腈-甲苯溶液（4.6）溶解残渣，待净化。

7.2 净化

用10 mL乙腈-甲苯溶液（4.5）预淋洗GPR固相萃取柱，弃去流出液。将7.1中的待净化液转移至GPR固相萃取柱中，并用20 mL乙腈-甲苯溶液（4.6）进行洗脱，收集全部洗脱液于浓缩瓶中，于35 ℃水浴中旋转浓缩至近干。残留物用1 mL乙腈定容，过0.22 μm滤膜，供LC-MS/MS测定。

7.3 空白试验

除不称取试样外，均按7.1及7.2进行。

7.4 测定

7.4.1 色谱参考条件

色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱：C18，2.1 mm×150 mm；
- b) 流动相及流速见表 1；
- c) 色谱柱柱温度：40 ℃；
- d) 进样量：10 μL；
- e) 流动相及流速见表 1。

表1 流动相及流速选择

步骤	总时间 min	流速 $\mu\text{L}/\text{min}$	0.1%甲酸水 %	乙腈 %
1	0	250	50	50
2	8	250	10	90
3	12	250	10	90
4	12.1	250	50	50
5	18	250	50	50

7.4.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 电离方式：电喷雾电离（ESI）；
- b) 扫描方式：正离子扫描，多反应监测（MRM）；
- c) 电离电压：3 kV~5 kV；
- d) 离子源温度：300 °C~550 °C；
- e) 脱溶剂气：0.75 MPa；
- f) 雾化气：1.5 MPa；
- g) 辅助气：1.5 MPa；
- h) 定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞能量见表2。

表2 醚菌酯监测离子对、去簇电压和碰撞能量

化合物名称	母离子 m/z	子离子m/z	去簇电压 V	碰撞能量 V
醚菌酯	404.3	372*	80	20
		344	80	36
注：加“*”的为定量离子。				

7.4.3 定性分析

在同一色谱/质谱条件下进行标准溶液和样品溶液的测定，如果样品溶液中检出的色谱峰的保留时间与标准物质色谱峰的保留时间一致，所选择的两对子离子的质荷比也一致，而且样品定性离子的相对丰度与浓度相当标准工作溶液的定性离子的相对丰度相比较，相对标准偏差不超过表3规定的范围，则可判定样品中存在该物质。标准溶液的多反应监测色谱图参见附录A。

表3 定性确定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%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.4.4 定量测定

根据试样中被测样液中被测组分的含量情况，选取响应值相近的标准工作液进行分析，对于高浓度样品须适当进行系列稀释。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。在上述色谱条件下，醚菌酯参考保留时间为9.28 min，外标法定量。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按公式（1）计算试样中醚菌酯残留含量，计算结果需扣除空白值。

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

式中：

X —— 试样中被测组分残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c —— 从标准曲线读出的被测组分溶液浓度，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）；

m —— 样液所代表的最终试样的质量，单位为克（g）；

计算结果保留三位有效数字。

9 定量限、回收率

9.1 定量限

本方法定量限为0.01 mg/kg。

9.2 回收率

样品中醚菌酯的添加浓度及其回收参见附录B。

10 精密度

10.1 重复性

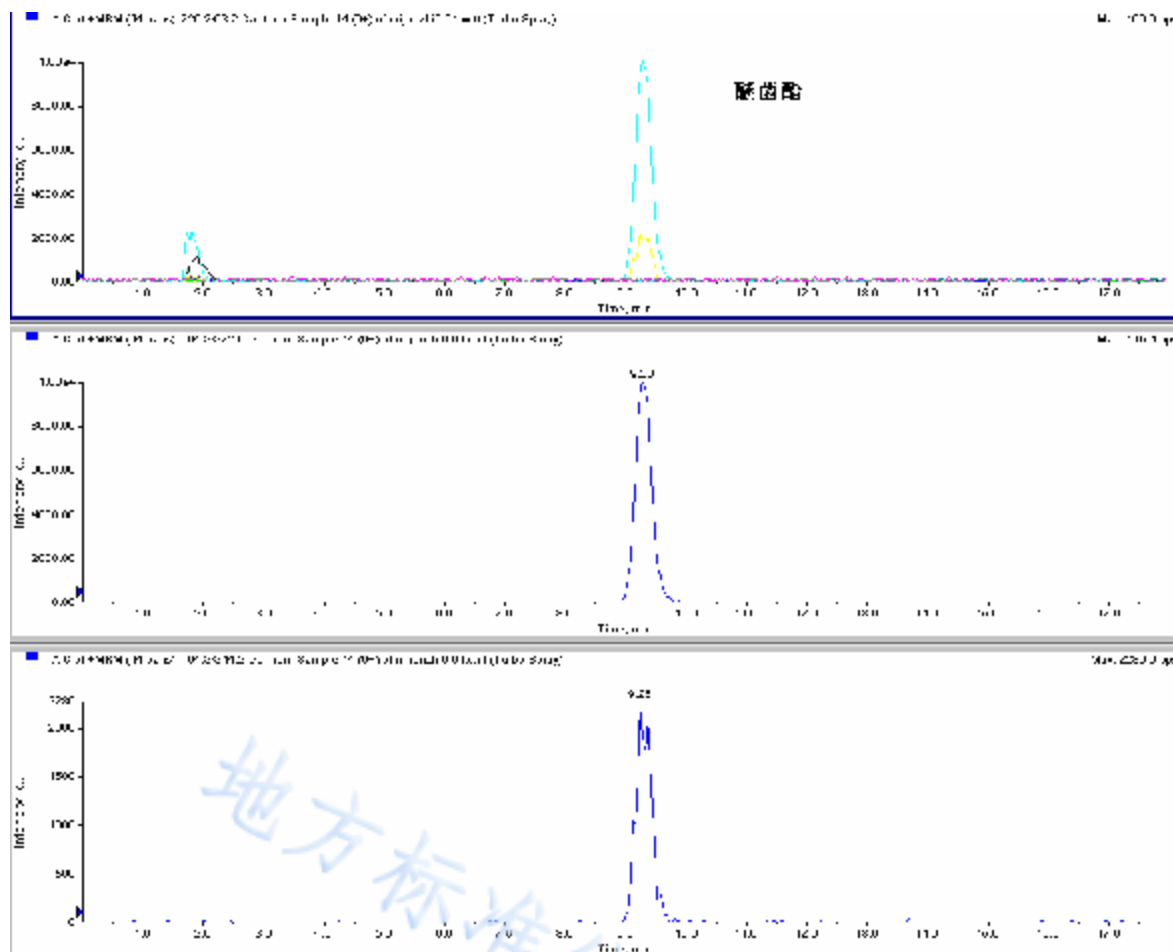
在重复性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定结果的算术平均值的15%。

10.2 再现性

在再现性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定结果的算术平均值的20%。

附录 A
(资料性附录)

醚菌酯标准品液相色谱-质谱/质谱图



图A.1 醚菌酯标准品液相色谱-质谱/质谱图 (0.01mg/kg)

附 录 B
(资料性附录)

不同添加水平平均回收率及相对标准偏差

表B.1 醚菌酯添加回收率和精密度 (n=10)

样品	添加水平 mg/kg	回收率范围 %	对标准偏差 %
野山参	0.01	84~99	5.64
	0.02	81~98	7.22
	0.20	81~97	7.05
红参	0.01	86~97	3.50
	0.02	91~98	5.55
	0.20	81~98	7.32
生晒参	0.01	83~99	6.13
	0.02	81~99	7.25
	0.20	81~99	7.95
白参	0.01	79~100	6.73
	0.02	80~95	7.86
	0.20	77~98	12.66
保鲜参	0.01	89~99	5.01
	0.02	81~99	6.80
	0.20	81~98	7.75
西洋参	0.01	83~100	6.65
	0.02	80~99	7.18
	0.20	85~99	5.87
人参精	0.01	82~96	5.52
	0.02	82~95	5.61
	0.20	83~99	5.23
人参茶	0.01	82~99	6.52
	0.02	82~98	5.83
	0.20	83~98	6.36
人参酒	0.01	81~100	8.08
	0.02	83~99	5.16
	0.20	80~93	5.52