

ICS 67.180.10
X 31



中华人民共和国国家标准

GB/T 18932.10—2002

蜂蜜中溴螨酯、4,4'-二溴二苯甲酮 残留量的测定方法 气相色谱-质谱法

Method for the determination of bromopropylate and
4,4'-dibromobenzophenone residues in honey—
Gas chromatography-mass spectrometry

2002-12-30 发布

2003-06-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发布

353

前 言

GB/T 18932—2002 分为 12 个部分,本部分为第 10 部分。

GB/T 18932 的本部分遵循 GB/T 20001. 4—2001《标准编写规则 第 4 部分:化学分析方法》的编写规则。

本部分的附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

本部分由中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局提出。

本部分由中华全国供销合作总社归口。

本部分起草单位:中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局。

本部分主要起草人:庞国芳、刘永明、林忠。

本部分系首次发布的国家标准。

蜂蜜中溴螨酯、4,4'-二溴二苯甲酮 残留量的测定方法 气相色谱-质谱法

1 范围

GB/T 18932 的本部分规定了蜂蜜中溴螨酯、4,4'-二溴二苯甲酮残留量气相色谱-质谱测定及质谱确证方法。

本部分适用于蜂蜜中溴螨酯、4,4'-二溴二苯甲酮残留量的测定。

本部分的方法检出限:溴螨酯为 0.012 mg/kg;4,4'-二溴二苯甲酮为 0.040 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 18932 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6376—1986 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性 (neq ISO 5725:1994)

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法 (neq ISO 3696:1987)

3 原理

试样中残留的溴螨酯和 4,4'-二溴二苯甲酮用甲醇+水提取,经过 Oasis HLB 固相萃取柱或相当者萃取净化后,用气相色谱-质谱仪选择离子检测方式直接测定,外标法定量。必要时,用多离子检测方式确证。

4 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—1992 规定的一级水。

4.1 甲醇:一级色谱纯。

4.2 正己烷:重蒸馏。

4.3 甲醇+水(8+7):将 80 mL 的甲醇与 70 mL 的水混合。

4.4 Oasis HLB 固相萃取柱或相当者:3 mL,60 mg。使用前,用 3 mL 甲醇活化和 3 mL 水平衡萃取柱。

4.5 标准物质:溴螨酯纯度 $\geq 98.5\%$;4,4'-二溴二苯甲酮纯度 $\geq 97\%$ 。

4.6 标准溶液:分别准确称取适量的溴螨酯、4,4'-二溴二苯甲酮标准物质(4.5),用正己烷溶解配成浓度为 0.1 mg/mL 的标准储备溶液。根据需要用正己烷稀释成适当浓度的标准工作溶液。

5 仪器

5.1 气相色谱-质谱联用仪。

5.2 液体混匀器。

- 5.3 旋转蒸发器。
- 5.4 真空泵。
- 5.5 固相萃取真空装置。
- 5.6 玻璃储液器:50 mL。
- 5.7 微量注射器:10 μ L。

6 试样的制备与保存

6.1 试样的制备

对无结晶的实验室样品,将其搅拌均匀;对有结晶的样品,在密闭情况下,置于不超过 60℃ 的水浴中温热,振荡,待样品全部融化后搅匀,迅速冷却至室温。分出 0.5 kg 作为试样。制备好的试样置于样品瓶中,密封,并标明标记。

6.2 试样的保存

将试样于常温下保存。

7 分析步骤

7.1 提取

称取 5 g 试样,精确至 0.01 g,置于 150 mL 三角瓶中。加入 15 mL 甲醇+水(4.3),在液体混匀器上快速混合 1 min,使试样完全溶解。

7.2 净化

将上接玻璃储液器(5.6)的 Oasis HLB 固相萃取柱(4.4)安装在固相萃取真空装置(5.5)上,把混合均匀的样液倒入玻璃储液器,在减压情况下,调节样液以约 2 mL/min 速度通过固相萃取柱,待样液完全流出后,用 10 mL 甲醇+水分三次洗涤三角瓶,并过柱。弃去全部流出液,萃取柱在 65 kPa 负压下减压抽干 15 min,用 10 mL 正己烷洗脱萃取柱,洗脱液收集于鸡心瓶中。在旋转蒸发器上浓缩至干,用正己烷定容 1 mL,摇匀。此溶液供气相色谱-质谱仪测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱/质谱测定条件

- a) 色谱柱:DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.10 μ m)石英毛细管柱或相当者;
- b) 色谱柱温度:50℃ 保持 0.5 min,然后以 20℃/min 程序升温至 280℃,保持 5 min;
- c) 载气:氦气,纯度 $\geq$ 99.999%,流速:1.4 mL/min;
- d) 进样口温度:290℃;
- e) 进样量:1 μ L;
- f) 进样方式:无分流进样,1 min 后开阀;
- g) 电子轰击源(EI):70 eV;
- h) 离子源温度:250℃;
- i) GC-MS 接口温度:280℃;
- j) 电子倍增电压:自动调谐;
- k) 选择离子检测:m/z 341,m/z 340;辅助离子:m/z 183,m/z 261。

7.3.2 气相色谱-质谱测定

根据样液中杀螨剂浓度,选定峰面积相近的标准工作液。标准工作液和样液中杀螨剂的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准工作液与样液等体积参插进样测定。溴螨酯选择 m/z 341,4,4'-二溴二苯甲酮选择 m/z 340 作为定量离子进行定量测定。根据峰面积计算样品中溴螨酯、4,4'-二溴二苯甲酮的实际含量。在上述色谱-质谱条件下,4,4'-二溴二苯甲酮的保留时间约为 8.8 min,溴螨酯的保留时间约为 10.2 min。

标准物质的选择离子检测色谱图参见附录 A 中图 A. 1。

本方法的添加回收率数据参见附录 C。

7.4 确证

7.4.1 色谱-质谱确证条件

确证的测定条件除检测方式外,其他条件同 7.3.1。

检测方式:多离子检测。

7.4.2 色谱-质谱确证

用标准溶液测定溴螨酯和 4,4'-二溴二苯甲酮多离子(m/z 341, m/z 340, m/z 183, m/z 261)检测质谱图,根据质谱图,得到所选择的离子之间丰度之比值。溴螨酯的丰度比约为 100 : 12 : 48 : 10;4,4'-二溴二苯甲酮的丰度比约为 10 : 57 : 100 : 22。在对样液和标准工作液按 7.3.1 条件进行测定时,如果样液和标准工作液在相同保留时间有检测离子峰出现,则用多离子检测方式进行检测,得出被测物中离子之间丰度之比值,并与标准溶液相对照来确证。标准物质的扫描质谱图参见附录 B 中图 B. 1、图 B. 2。

7.5 平行试验

按上述步骤,对同一试样进行平行试验测定。

7.6 空白试验

除不称取试样外,均按上述分析步骤进行。

8 结果计算

结果按式(1)计算:

$$X = \frac{A \cdot C \cdot V}{A_s \cdot m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中杀螨剂残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——样品溶液中杀螨剂的峰面积;

C ——标准工作溶液中杀螨剂的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样品溶液定容体积,单位为毫升(mL);

A_s ——标准溶液中杀螨剂的峰面积;

m ——样品溶液所代表的试样量,单位为克(g)。

注:计算结果应扣除空白值。

9 精密度

GB/T 18932 的本部分精密度数据是按照 GB/T 6379—1986 的规定,通过八个实验室对四个添加水平的试样所做的试验中确定的。获得重复性和再现性的值是以 95% 的可信度来计算。

9.1 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超过重复性限(r),溴螨酯和 4,4'-二溴二苯甲酮的含量范围及重复性方程见表 1。

表 1 含量范围及重复性和再现性方程

单位为毫克每千克

名称	含量范围	重复性限 r	再现性限 R
溴螨酯	0.012~0.12	$\lg r = 0.804\ 2\ \lg m - 1.534\ 0$	$R = 0.091\ 1\ m + 0.001\ 5$
4,4'-二溴二苯甲酮	0.040~0.40	$r = 0.058\ 1\ m - 0.000\ 4$	$\lg R = 0.541\ 2\ \lg m - 1.409\ 7$

注: m 为两次测定值的平均值。

如果差值超过重复性限,应舍弃试验结果并重新完成两次单个试验的测定。

9.2 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超过再现性限(R),溴螨酯和 4,4'-二溴二苯甲酮的含量范围及再现性方程见表 1。

附录 A
(资料性附录)
选择离子检测色谱图

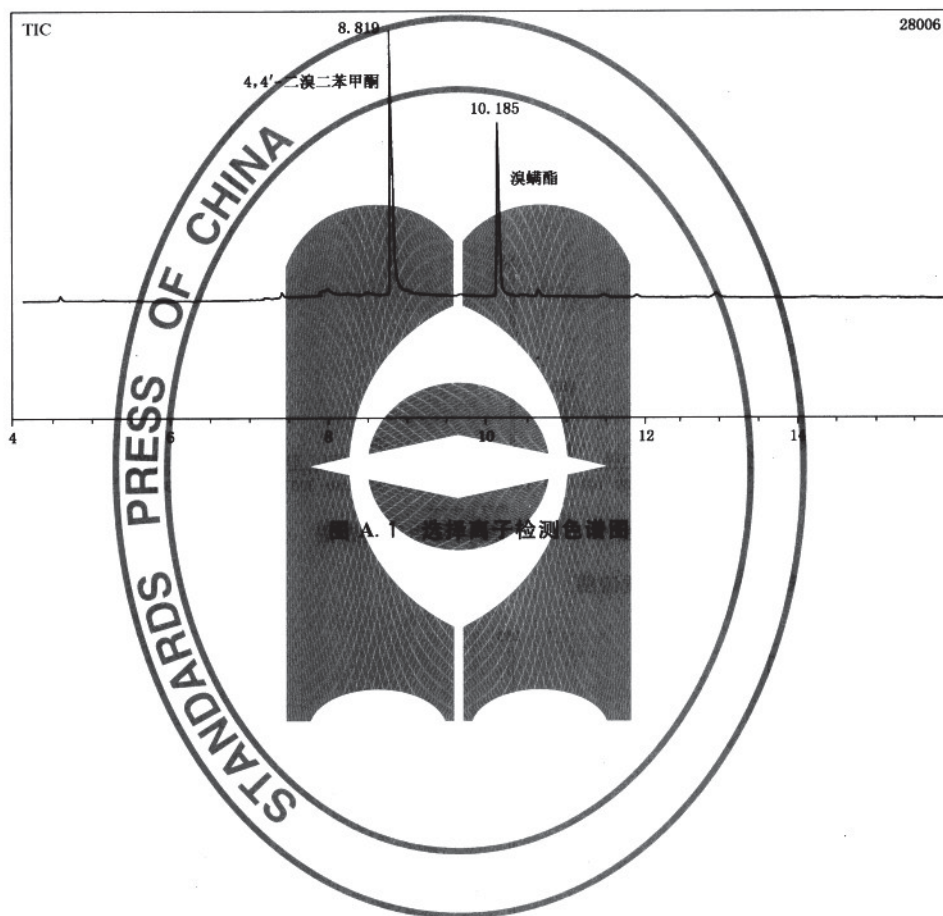


图 A. 1 选择离子检测色谱图

附录 B
(资料性附录)
标准物质质谱图

B.1 溴螨酯标准物质质谱图

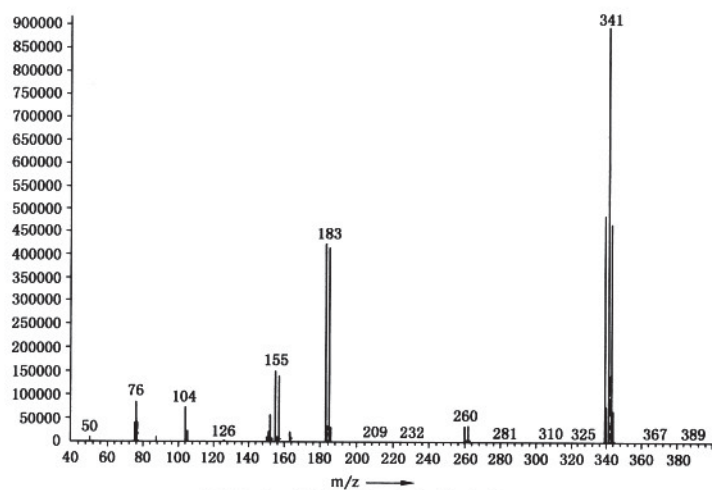


图 B.1 溴螨酯标准物质质谱图

B.2 4,4'-二溴二苯甲酮标准物质质谱图

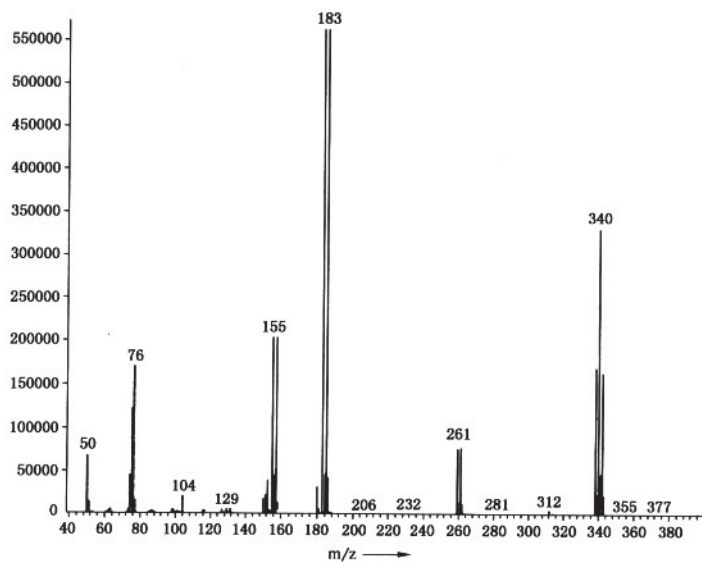


图 B.2 4,4'-二溴二苯甲酮标准物质质谱图

附 录 C
(资料性附录)
回 收 率

本方法中溴螨酯和 4,4'-二溴二苯甲酮添加浓度及其回收率的试验数据:

溴螨酯在添加量为 0.012 mg/kg 时,平均回收率为 93.81%;

在添加量为 0.060 mg/kg 时,平均回收率为 93.17%;

在添加量为 0.120 mg/kg 时,平均回收率为 98.87%。

4,4'-二溴二苯甲酮在添加量为 0.040 mg/kg 时,平均回收率为 92.34%;

在添加量为 0.20 mg/kg 时,平均回收率为 93.90%;

在添加量为 0.40 mg/kg 时,回收率为 92.51%。
