



中华人民共和国国家标准

GB 23200.64—2016

食品安全国家标准 食品中吡丙醚残留量的测定 液相色谱—质谱/质谱法

National food safety standards—
Determination of pyriproxyfen residue in foods—
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 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 2623—2010《进出口食品中吡丙醚残留量的检测方法 液相色谱—质谱/质谱法》。与 SN/T 2623—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“进出口食品”改为“食品”;
- 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 2623—2010。

食品安全国家标准

食品中吡丙醚残留量的测定 液相色谱—质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了食品中吡丙醚残留量的制样和测定方法。

本标准适用于大米、大豆、菠菜、柠檬、茶叶、蘑菇、牛肉、猪肝和牛奶中吡丙醚残留量的检测,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

试样中残留的吡丙醚在醋酸钠缓冲剂作用下用酸性乙腈提取,再用 PSA 填料净化,液相色谱—质谱进行测定,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 无水硫酸镁(MgSO_4)。

4.1.2 无水乙酸钠($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$)。

4.1.3 乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):色谱级。

4.1.4 乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$):色谱级。

4.1.5 N-丙基乙二胺(PSA)填料:50 μm ,色谱级。

4.1.6 甲酸(CH_2O_2):色谱级。

4.1.7 乙酸铵($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$)。

4.2 溶液配制

4.2.1 0.025%甲酸水溶液(含 5 mmol/L 乙酸铵):准确吸取 0.25 mL 甲酸和称取 0.386 g 乙酸铵于 1 L 容量瓶中,用水溶解并稀释定容至 1 L。

4.2.2 1%乙酸乙腈溶液。

4.3 标准品

4.3.1 吡丙醚标准品(pyriproxyfen, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, CAS 号:95737-68-1):纯度>99%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 吡丙醚标准储备液:准确称取适量的吡丙醚标准品,用乙腈溶解并稀释配制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标

准储备液,4℃以下保存。

4.4.2 吡丙醚标准工作液:根据需要,用10%乙腈水溶液稀释成适当浓度的标准工作液,4℃以下保存。

4.5 材料

4.5.1 微孔滤膜:0.2 mm,有机相。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱—质谱/质谱仪:配有电喷雾(ESI)离子源。

5.2 离心机:4 000 r/min。

5.3 分析天平:感量0.000 1 g和0.01 g。

5.4 具塞聚丙烯离心管:2 mL和50 mL。

5.5 粉碎机。

6 试样制备与保存

6.1 取样部位

样品取样部位按照GB 2763的规定执行。在取样和制样的操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6.2 大米、大豆、菠菜、柠檬、茶叶、蘑菇、牛肉、猪肝

取有代表性样品约500 g,用组织捣碎机充分捣碎混匀,均分成两份,分别装入洁净容器内作为试样。密封,并标明标记。将试样置于-18℃冷冻避光保存。

6.3 牛奶

取有代表性样品约500 g,充分混匀,均分成两份,分别装入洁净容器内作为试样,密封,并标明标记。将试样置于低于4℃冷藏避光保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 茶叶、大豆、蘑菇、大米样品

称取上述样品5 g(精确至0.01 g)于50 mL聚丙烯塑料离心管中,加10 mL水,混匀,静置30 min。将离心管置于冰浴中,然后加6 g无水硫酸镁和1.5 g无水乙酸钠,恢复至室温后,准确加入15.0 mL 1%乙酸乙腈溶液,振荡提取4 min,4 000 r/min离心5 min。

7.1.2 菠菜、柠檬和牛奶样品

称取15 g(精确至0.01 g)于预先称有6 g无水硫酸镁和1.5 g无水乙酸钠的50 mL聚丙烯塑料离心管中,将离心管置于冰浴中,恢复至室温后,准确加入15.0 mL 1%乙酸乙腈溶液,振荡提取4 min,4 000 r/min离心5 min。

7.1.3 牛肉、猪肝样品

称取15 g(精确至0.01 g)于50 mL聚丙烯塑料离心管中,准确加入15 mL 1%乙酸乙腈溶液,振荡提取4 min,4 000 r/min离心5 min。另取称有6 g无水硫酸镁和1.5 g无水乙酸钠的50 mL聚丙烯塑料离心管,加入10 mL水,溶解,待水溶液恢复到室温后,再将乙腈提取液转移至其中,振荡4 min,4 000 r/min离心5 min。

7.2 净化

取1 mL上述乙腈提取液于预先称有50 mg PSA和150 mg无水硫酸镁的2 mL聚丙烯塑料离心管

中,振荡提取 1 min,在 4 000 r/min 离心 5 min。

准确吸取 200 μ L 上清液用水定容至 1 mL,混匀后过 0.2 μ m 滤膜。滤液供液相色谱—质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 高效液相色谱参考条件

- a) 色谱柱:色谱柱:CAPCELL PAK C₁₈柱,50 mm×2.0 mm(内径),膜厚 3 μ m,或相当者;
- b) 流动相:流动相 A 为 0.1%甲酸乙腈溶液,流动相 B 为 0.025%甲酸水溶液(含 5 mmol/L 乙酸铵);
- c) 流速:300 μ L/min,梯度洗脱程序见表 1;

表 1 梯度洗脱程序表

梯度时间,min	流动相 A,%	流动相 B,%
0	20	80
1	20	80
2	90	10
4	90	10
4.5	20	80
8.5	20	80

- d) 柱温:35℃;
- e) 进样量:20 mL。

7.3.2 质谱参考条件

- a) 离子源:电喷雾 ESI,正离子;
- b) 扫描方式:多反应监测(MRM);
- c) 其他参数条件参见附录 A。

7.3.3 定量测定

根据试样中被测物的含量,选取响应值相近的标准工作液同时进行分析。标准工作液和待测液中吡丙醚的响应值均应在仪器线性响应范围内。在上述色谱条件下的吡丙醚的参考保留时间为 1.4 min,标准溶液的多反应监测色谱图参见附录 B。

7.3.4 定性测定

按照液相色谱—质谱/质谱条件测定样品和标准工作溶液,如果检测的质量色谱峰保留时间与标准品一致,定性离子对的相对丰度是用相对于最强离子丰度的强度百分比表示,应当与浓度相当标准工作溶液的相对丰度一致,相对丰度允许偏差不超过表 2 规定的范围,则可判断样品中存在对应的被测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位为百分率

相对丰度(基峰)	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤10
允许的相对偏差	±20	±25	±30	±50

7.4 空白实验

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

用色谱数据处理机或按式(1)计算样品中待测药物残留量。计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X ——试样中吡丙醚的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);
- A ——样液中吡丙醚的峰面积;
- c ——标准溶液中吡丙醚的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- A_s ——标准溶液中吡丙醚的峰面积;
- m ——最终溶液所代表试样的质量,单位为克(g);
- 1 000 ——换算系数。

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 C 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 D 的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法菠菜、柠檬、牛肉、猪肝和牛奶中的定量限为 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

本方法大豆、大米、蘑菇和茶叶中的定量限为 $15.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 回收率

不同基质中吡丙醚的添加回收率见附录 E。

附录 A
(资料性附录)

API 4 000 液相色谱—四级杆串联质谱仪参数¹⁾

- A.1 离子源温度:350℃。
 A.2 电喷雾电压:5 250 V。
 A.3 碰撞压力:34.475 kPa(5 psi)。
 A.4 气帘气压力:206.85 kPa(30 psi)。
 A.5 雾化气压力:344.75 kPa(50 psi)。
 A.6 辅助气压力:413.7 kPa(60 psi)。
 A.7 吡丙醚定量离子对、定性离子对、去簇电压(DP)、碰撞气能量(CE)和保留时间见表 A.1。

表 A.1 吡丙醚定量离子对、定性离子对、去簇电压(DP)、碰撞气能量(CE)和保留时间

组分名称	定性离子对 m/z	定量离子对 m/z	去簇电压 V	碰撞气能量 V	保留时间 min
吡丙醚	322.2→185.0	322.2→185.0	110	16	1.4
	322.2→185.0			14	

1) 非商业性声明:附录 A 所列参数是在 API 4 000 液相色谱—四级杆串联质谱仪完成的,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)

吡丙醚多反应监测(MRM)色谱图

吡丙醚多反应监测(MRM)色谱图见图 B.1。

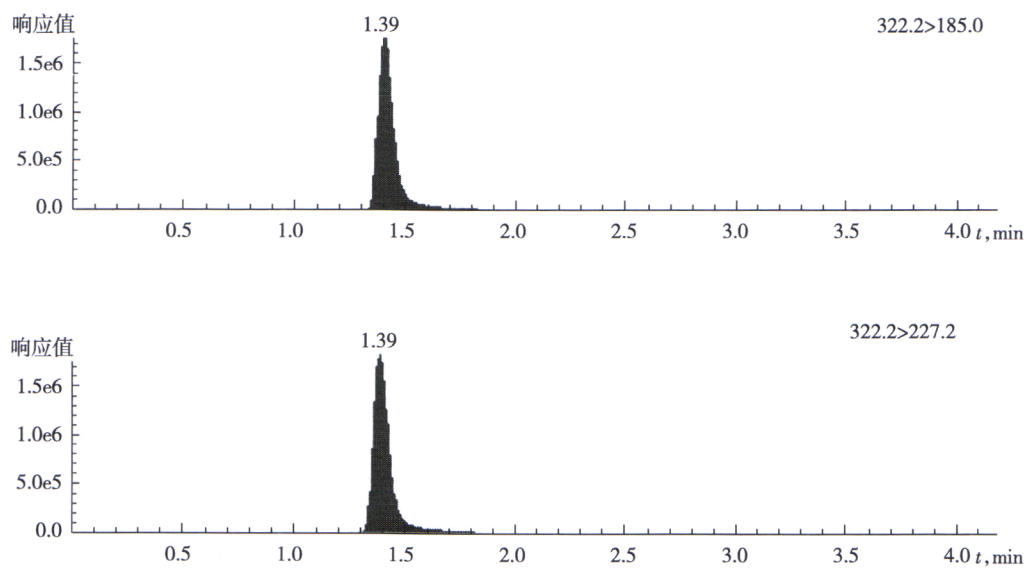


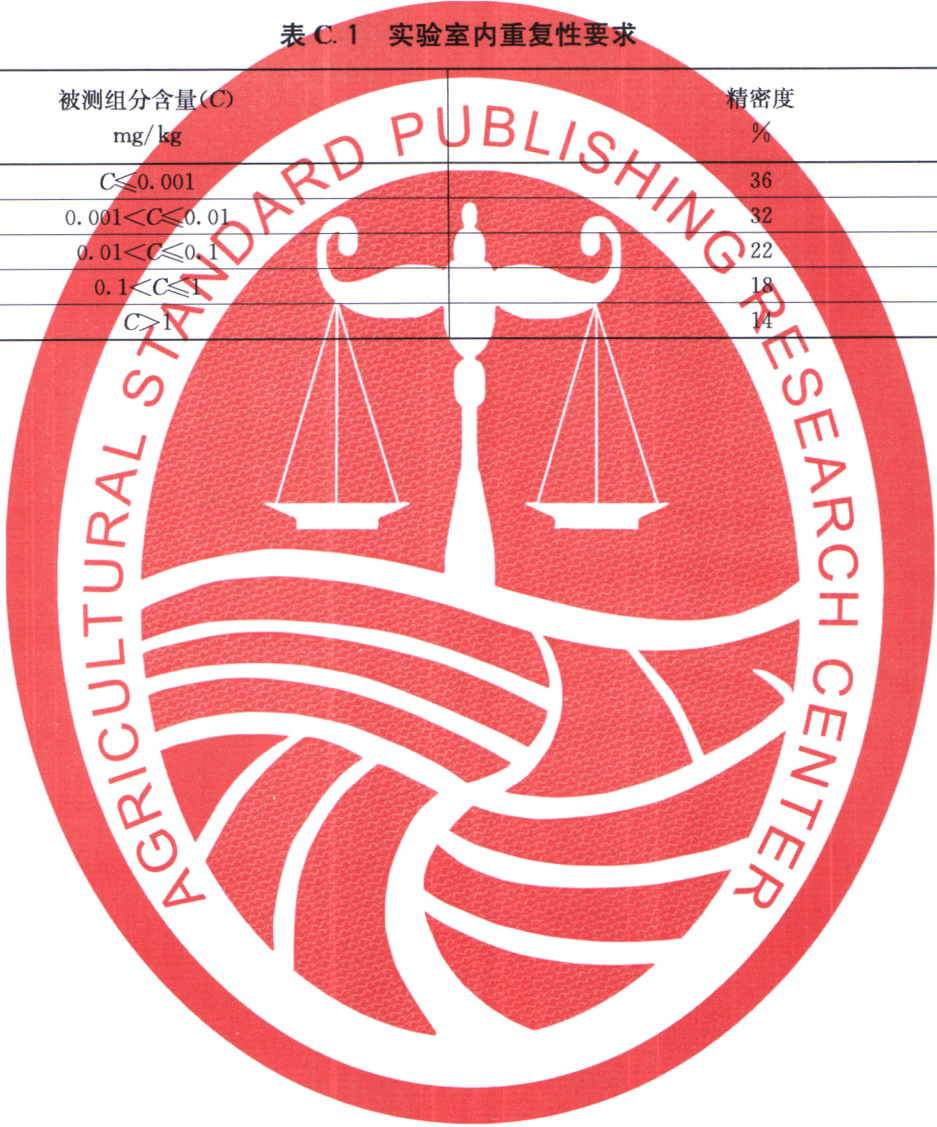
图 B.1 吡丙醚多反应监测(MRM)色谱图

附 录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 C.1。

表 C.1 实验室内重复性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	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 D
(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 D. 1。

表 D. 1 实验室间再现性要求

被测组分含量(<i>C</i>) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	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 E
(资料性附录)
吡丙醚添加浓度及回收率

吡丙醚添加浓度及回收率见表 E.1。

表 E.1 吡丙醚添加浓度及回收率

样品名称	添加浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$	平均回收率, %	精密度, %
大米	15.0	89.3~107.3	9.2
	100	83.5~101.3	6.4
	200	86.3~102.1	6.9
菠菜	5.0	81.4~101.8	7.2
	50	86.2~103.8	7.0
	100	79.7~101.3	8.8
柠檬	5.0	70.6~100.4	10.9
	50	73.8~103.2	6.2
	500	80.1~100.2	8.5
茶叶	15.0	83.3~101.3	6.6
	100	86.8~108.9	9.7
	200	79.1~104.8	8.0
猪肝	5.0	77.6~101.8	8.5
	20	81.5~113.0	10.5
	100	77.7~107.2	10.9
牛肉	5.0	80.6~99.8	7.5
	10	83.5~106.0	8.3
	100	80.5~108.2	10.9
牛奶	5.0	81.4~99.4	6.3
	20	81.5~103.0	7.8
	100	78.2~100.8	9.2
大豆	15	83.3~104.7	7.8
	50	75.8~103.2	8.4
	100	84.0~99.0	8.1
蘑菇	15	84.7~104.0	7.1
	100	83.1~106.8	8.1
	600	82.9~103.1	8.8

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
食 品 中 吡 丙 醚 残 留 量 的 测 定
液 相 色 谱 — 质 谱 / 质 谱 法
GB 23200.64—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)

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: 16109·4194
定 价: 24.00 元



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