

## 中华人民共和国国家标准

GB 23200.64—2016

代替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

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  
国家食品药品监督管理总局

发布

## 前 言

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》。

本标准与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 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 ( $\text{MgSO}_4$ )。

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  $\mu\text{m}$ ，色谱级。

4.1.6 甲酸 ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ )：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: 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  $\mu\text{g}/\text{mL}$  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  $\mu\text{m}$ ，有机相型。

### 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 0.0001 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 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。

### 6.2 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。

在制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

## 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，4000 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，4000 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，4000 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，4000 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 4000 r/min 离心 5 min。

准确吸取 200  $\mu$ L 上清液用水定容至 1 mL，混匀后过 0.2  $\mu$ 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

- 色谱柱：色谱柱：CAPCELL PAK C<sub>18</sub> 柱，50mm×2.0mm(i.d.)，3  $\mu$ m 或相当者。
- 流动相：A：0.1%甲酸乙腈溶液，B：0.025%甲酸水溶液（含 5 mmol/L 乙酸铵）。
- 流速：300  $\mu$ 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  $\mu$ L。

#### 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) 其它参数条件见附录 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得超过表 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

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

### 7.4 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

## 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 (μg/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 (μg/mL)；  
V — 样液最终定容体积，单位为毫升 (mL)；  
A<sub>s</sub> — 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)；

注：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D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 E 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 μg/kg；  
本方法大豆、大米、蘑菇和茶叶中的定量限为 15.0 μg/kg。

### 10.2 回收率

不同基质中吡丙醚的添加回收率见附录 C。

## 附录 A

## (资料性附录)

API 4000 液相色谱—四级杆串联质谱仪参数<sup>1)</sup>

监测离子对及电压、气压参数

- a) 离子源温度: 350 °C;
- b) 电喷雾电压: 5250 V;
- c) 碰撞压力: 34.475 kPa (5 psi);
- d) 气帘气压力: 206.85 kPa (30 psi)
- e) 雾化气压力: 344.75 kPa (50 psi);
- f) 辅助气压力: 413.7 kPa(60 psi);
- g) 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 DP/v	碰撞气能量 CE/v	保留时间 T/min
吡丙醚	322.2→185.0	322.2→185.0	110	16	1.4
	322.2→227.2			14	

1) 非商业性声明: 附录表 A.1 所列参数是在 API 4000 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

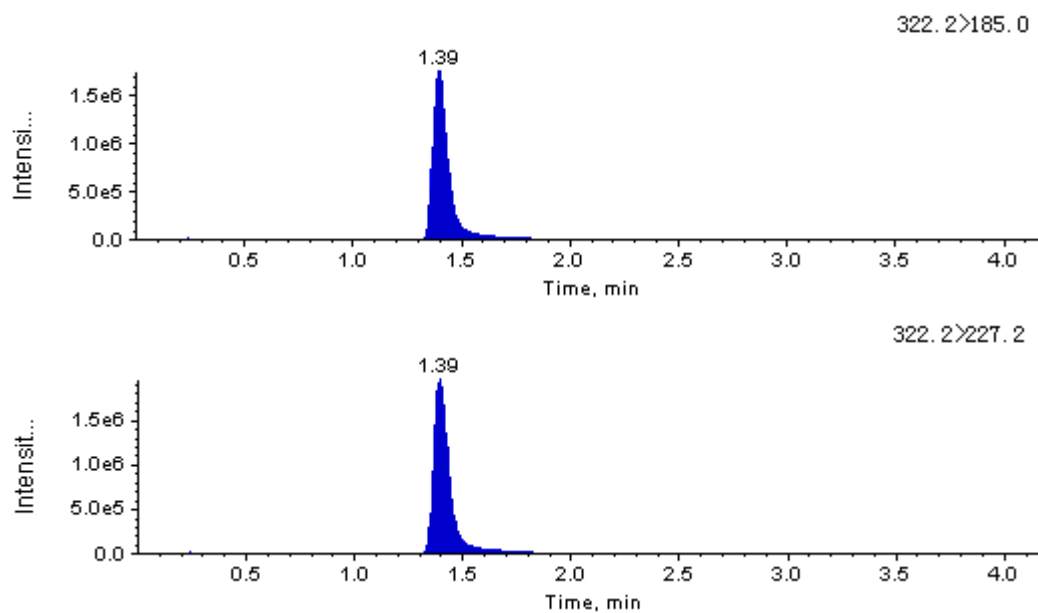


图 B.1 吡丙醚 MRM 色谱图

**附录 C**  
**(资料性附录)**  
**方法添加浓度及回收率范围**

**表 C.1 吡丙醚的添加浓度及回收率范围**

样品名称	添加浓度 (μg/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



**附 录 D**  
**(规范性附录)**  
**实验室内重复性要求**

**表 D.1 实验室内重复性要求**

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

**附 录 E**  
**(规范性附录)**  
**实验室间再现性要求**

**表 E.1 实验室间再现性要求**

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