

T/GBC

广西物品编码与标准化促进会标准

T/GBC XXXX—2024

沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱- 串联质谱联用法

Determination of dithianon in Orah—Liquid chromatography-tandem
mass spectrometry

（征求意见稿）

2024 - XX - XX 发布

2024 - XX - XX 实施

广西物品编码与标准化促进会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广西壮族自治区标准技术研究院提出。

本文件由广西物品编码与标准化促进会归口。

本文件起草单位：广西壮族自治区标准技术研究院、广西壮族自治区产品质量检验研究院。

本文件主要起草人：。

沃柑中二氰蒽醌残留量的测定 液相色谱-串联质谱联用法

1 范围

本文件规定了沃柑中二氰蒽醌残留量的液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于沃柑中二氰蒽醌残留量的测定。

本文件二氰蒽醌的检出限为0.001mg/kg。

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；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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样用甲酸水溶液提取，经HLB净化后，分别经SCX固相萃取柱串联和WCX固相萃取柱净化，液相色谱-质谱联用法检测，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 试剂

5.1.1 除另有说明外，所用试剂均为色谱纯，水为符合 GB/T 6682 要求的一级水。

5.1.2 乙腈。

5.1.3 甲醇。

5.1.4 甲酸。

5.1.5 甲酸铵。

5.1.6 氯化钠。

5.1.7 无水硫酸镁。

5.2 溶液配制

5.2.1 甲酸乙腈溶液（0.2%）：准确吸取 2 mL 甲酸，用乙腈稀释至 1 000 mL，摇匀备用。

5.2.2 0.1%甲酸-甲酸铵（5mmol/L）溶液：准确称取 0.3153g 甲酸铵（1.4）固体溶于 100 mL 水，加入 1mL 甲酸，用超纯水稀释至 1000 mL 摇匀，过微孔过滤膜，现用现配。

5.3 标准品

二氰蒽醌（ $C_{14}H_{25}N_3O_9$ ，CAS号：6980-18-3）标准品：纯度 $\geq 98\%$ 。

5.4 二氰蒽醌标准储备溶液（1 000 mg/L）

准确称取适量的二氰蒽醌标准品（5.3.1）于10 mL容量瓶中，用甲醇溶液（5.1.3）溶解并定容至刻度，0℃~4℃贮存，有效期6个月。材料如下：

——微孔过滤膜（有机相）：0.22 μm ，或相当者。

——乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：粒径 40 μm ~60 μm 。

- 陶瓷均质子：2 cm（长）×1 cm（外径），或相当者。
- 微孔过滤膜（有机相）：0.22 μm 或相当者。

6 仪器和设备

- 6.1 液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。
- 6.2 分析天平：感量 0.1 mg 和感量 0.01 g。
- 6.3 组织捣碎仪。
- 6.4 涡旋振荡仪。
- 6.5 离心机：转速不低于 4 500 r/min。
- 6.6 旋转蒸发仪。

7 试样制备

7.1 试样制备

样品取样部位按照GB 2763的规定执行。对于个体较小的样品，取样后全部处理。对于个体较大的基本均匀样品，可在对称轴或对称面上分割或切成小块后处理。用四分法取样或直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆，匀浆放入聚乙烯容器中。

7.2 试样储存

将试样按照测试和备用分别存放于-18℃及以下条件储存。

8 分析步骤

8.1 提取

称取10 g试样（精确至0.01 g）于50 mL聚丙烯离心管中，加入10 mL乙腈甲酸溶液，及1颗陶瓷均质子，剧烈振荡1 min，加入4 g无水硫酸镁、1g氯化钠，剧烈振荡5 min后，以4 500 r/min离心5 min。

8.2 净化

定量吸取上清液至内含净化材料的塑料离心管中（每毫升提取液使用125 mg无水硫酸镁、20 mg PSA）。

8.3 测定

8.3.1 液相色谱条件

参考条件如下：

- 色谱柱：Acclaim™ RSLCB 120 C18 2.1 mm×100 mm 粒径 2.2 μm，或相当者；
- 流动相：流动相：A 相为 0.1%甲酸-甲酸铵（5 mmol/L）水溶液，B 相为乙腈，流动相及其梯度条件见表 1；
- 流速：0.3 mL/min；
- 柱温：25℃；
- 进样量：2 μL

表1 流动相及其梯度条件

时间	流动相A(%)	流动相B (%)
0.00	95	5
1	95	5
4	50	50

表1 流动相及其梯度条件（续）

时间	流动相A(%)	流动相B(%)
8	10	90
10	10	90
11	95	5
12	95	5

8.3.2 质谱条件

- 参考条件如下：
- 离子源类型：电喷雾离子源；
 - 扫描方式：负离子扫描；
 - 电喷雾电压：负离子 4 000 V；
 - 离子源温度：500℃；
 - 雾化气压力：50 psi；
 - 气帘气压力：40 psi；
 - 辅助加热气压力：50 psi；
 - 多反应监测：选择至少 2 个子离子，二氰蒽醌的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数，参见表 2。

表2 二氰蒽醌的质谱参数

电离方式	保留时间(min)	去簇电压 (V)	离子对 I	碰撞能(V)	离子对 II	碰撞能(V)
负	5.93	-70	295.8/264.0	-30	295.8/294.7	-30

8.3.3 基质匹配标准工作曲线

空白样品按照8.1、8.2进行前处理得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L的基质匹配标准工作溶液，根据仪器性能和检测需要选择不少于5个浓度点，供液相色谱-串联质谱仪测定。以农药定量用子离子的质量色谱图面积为纵坐标、相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

8.3.4 定性及定量

8.3.4.1 保留时间

被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较，相对误差应在±2.5%之内。

8.3.4.2 离子丰度比

在相同实验条件下进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间标准样相一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，目标化合物选择的子离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品目标化合物的离子丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比，其允许偏差不超过表2规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表3 定性时离子丰度比的最大允许偏差

单位为百分比				
离子丰度比	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许相对偏差	±20	±25	±30	±50

8.3.5 定量

外标法定量。

8.3.6 试样溶液的测定

将基质匹配标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱-质谱联用仪中，保留时间和离子丰度比定性，测得定量离子质量色谱图峰面积，待测样液中农药的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内，超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

8.3.7 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

8.3.8 空白试验

除不加试样外，采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

9 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数 ω 计，单位为毫克每千克 (mg/kg)，按公式(1)或公式(2)计算。

$$\omega = \frac{\rho_1 \times A \times V}{m \times A_s} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

$$\omega = \frac{\rho_2 \times V}{m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω —试样中各被测物残留量的数值，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

ρ_1 —基质匹配标准工作溶液中被测物的质量浓度的数值，单位为毫克每升 (mg/L)；

ρ_2 —从基质匹配标准工作曲线中得到的试样溶液中被测物的质量浓度的数值，单位为毫克每升 (mg/L)；

A—试样溶液中被测物的质量色谱图峰面积；

A_s —基质匹配标准工作溶液中被测物的质量色谱图峰面积；

V—提取液的体积，单位为毫升 (mL)；

m—试样质量的数值，单位为克 (g)。