

T B

团体标准

T/ NAIA×××-××××

枸杞中双丙环虫酯的测定
液相色谱串联质谱法

××××发布

××××实施

宁夏化学分析测试协会 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。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院（国家市场监管重点实验室（枸杞和葡萄酒质量安全））、宁夏回族自治区药品检定研究院、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：张瑶、王泽岚、郭阳、汤丽华、张芦燕、王琛、李强、刘竞泽、吴明、吕毅、马桂娟、张小飞。本文件为首次发布。

枸杞中双丙环虫酯的测定 液相色谱-串联质谱法

1. 范围

本文件规定了枸杞中双丙环虫酯含量的液相色谱-串联质谱测定方法。
本文件适用于枸杞中双丙环虫酯含量的测定和确证。

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. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4. 原理

样品经混匀，乙腈提取，提取液经分散式固相萃取净化，离心，过滤，液相色谱-串联质谱仪测定，外标法定量。

5 试剂和材料

除另有说明，所用试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 甲酸(HCOOH)：色谱纯。

5.1.2 乙腈(CH₃CN)：色谱纯。

5.1.3 无水硫酸镁(MgSO₄)：分析纯。

5.1.4 N-丙基乙二胺(N-primary secondary amine, PSA)：分析纯。

5.1.5 十八烷基键合硅胶吸附剂(C18)：分析纯。

5.1.6 氯化钠(NaCl)：分析纯。

5.2 溶液配制

5.2.1 0.1%甲酸水溶液：取 100 μL 甲酸(5.1.1)，用超纯水定容至 100mL 混合均匀

5.3 标准品

双丙环虫酯标准物质：纯度均不低于 99%，CAS:915972-17-7。分子式：C₃₃H₃₉NO₉。

5.4 标准溶液制备

5.4.1 标准储备液(10 μg/mL)：准确称取适量的标准物质(5.3)，用乙腈(5.1.2)制备浓度为 10 μg/mL 的标准储备液，于-18℃冰箱中避光保存。

5.4.2 标准中间溶液的配制(1.0 μg/mL)：将双丙环虫酯的标准储备液用乙腈配制成质量浓度为 1.0 μg/mL 的标准中间溶液，于-18℃冰箱中避光保存。

5.4.3 基质标准工作溶液的配制：移取适当体积的标准溶液，用阴性样品提取液将双丙环虫酯配制成质量浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 ng/mL 的标准工作液，现用现配。

6 仪器和设备

- 6.1 液相色谱-串联质谱仪：配电喷雾电离源。
- 6.2 分析天平：感量为 0.00001 g 和 0.01 g。
- 6.3 高速离心机：15000 r/min。
- 6.4 涡旋混合器。
- 6.5 具塞塑料离心管。
- 6.6 超声波振荡器。
- 6.7 微孔滤膜（水相）：0.22 μm。

7 分析步骤

7.1 试样制备

将枸杞样本取可食用部分，混合均匀，搅拌破碎，装入密闭洁净容器中标记明示。

7.2 试样的提取

称样 5 g 于 50 mL 离心管中，加入 5 mL 水、20 mL 乙腈、2 g 氯化钠，垂直振荡 5 min，4000 r/min 离心 5 min。取上清液 1 mL，加入 150 mg 无水硫酸镁、25 mg PSA、25 mg C18，涡旋振荡 1 min，4000 r/min 离心 5 min，取上清液 0.5 mL，加 0.5 mL 0.1%甲酸水溶液 1 mL，混合均匀，过 0.22 μm 滤膜于进样小瓶中，待测。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱：Acquity BEH C18 色谱柱（100 mm×2.1 mm，3.5 μm），或相当者；
- b) 柱温：30 °C；
- c) 进样量：5 μL；
- d) 流速：0.25 mL/min；
- e) 流动相 A：0.1%-甲酸水溶液（5.2.1），流动相 B：乙腈（5.1.2）。梯度洗脱条件见表 1。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间 t/min	流动相 A(%)	流动相 B(%)
0.00	50	50
2.00	45	90
2.40	10	90
3.00	10	50
4.00	60	50

7.4.2 质谱参考条件

- a) 离子源：电喷雾离子源（ESI）；
- b) 扫描方式：正离子扫描；

- c) 检测方式：多反应离子监测（MRM）；
- d) 脱溶剂气、碰撞气均为高纯氮气或其它合适气体；
- e) 破碎电压、碰撞能等参数应优化至最优灵敏度；
- f) 监测离子参数情况见表 2。

表 2 离子参数表

化合物	母离子 m/z	子离子 m/z	破碎电压 V	碰撞能 eV
双丙环虫酯	594.3	202.1 ^a	135	58
		149.0	135	0
a 为定量碎片离子。				

7.5 定性与定量测定

7.5.1 定性测定

在同样测试条件下，试样中双丙环虫酯组分的保留时间与标准溶液中双丙环虫酯的保留时间之比，偏差在±2.5%以内，且检测到的相对离子丰度，应当与浓度相当的校正标准溶液相对丰度一致。其允许偏差应符合表 3 的要求。

表 3 定性测定时相对离子丰度最大允许偏差

相对丰度(基峰)	>50%	20%~50%(含)	10%~20%(含)	<10%
允许的相对偏差	±10%	±15%	±20%	±50%

7.5.2 定量测定

取试样溶液和相应的标准溶液，作校准曲线，以色谱峰面积定量，按外标法计算，标准溶液及试样溶液中双丙环虫酯响应值均应在仪器检测的线性范围内，在上述液相色谱质谱条件下，双丙环虫酯标准溶液的特征离子质量色谱图见附录 A。

7.6 空白试验

除不加试样外，采用相同的测定步骤进行操作。

8 结果计算和表述

试样中双丙环虫酯各组分含量按标准曲线法或按公式（1）计算获得，计算结果应扣除空白值，并保留两位有效数字。

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times f}{m} \quad (1)$$

式中：

X—试样中双丙环虫酯的含量，单位为微克每升（mg/kg）；

C—从标准曲线得到的试样中溶液双丙环虫酯的浓度，单位为纳克每升（ng/mL）；

f—样品稀释倍数。

V—提取液体积的数值，单位为毫升（mL）

m—试样质量数值，单位为克（g）

9 定量限

双丙环虫酯的检出限为 0.008mg/kg，定量限为 0.02mg/kg。

10 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过其算术平均值的 10%。

附录 A

(资料性)

双丙环虫酯标准溶液色谱图

双丙环虫酯标准溶液 (20.0 ng/mL) 的色谱图见图 A.1。

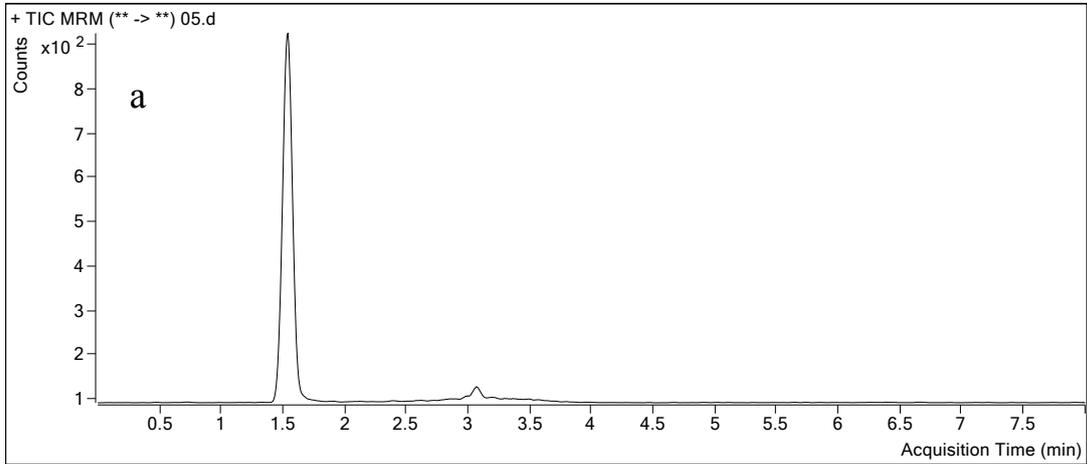


图 A. a 双丙环虫酯标准溶液 (20.0 ng/mL) 离子流色谱图

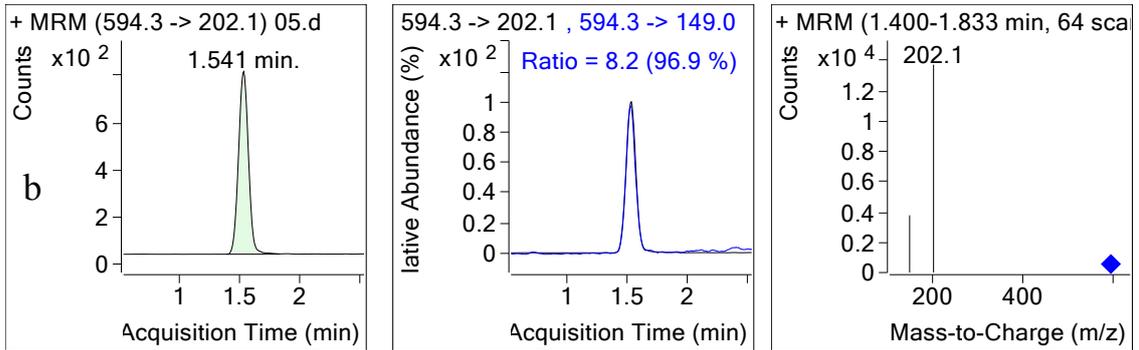


图 A. b 双丙环虫酯特征离子谱图