

ICS
CCS

T/GXAS

团 体 标 准

T/GXA1A XXXX—2023

水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色
谱-串联质谱法

Determination of iminoctadine residues in fruits and vegetables—
Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

广西分析测试协会 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。

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。

本文件由广西分析测试协会提出、归口并宣贯。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

警示：实验操作过程使用的有机溶剂具有较强的挥发性和毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行操作；操作时应按要求佩戴防护器具。

1 范围

本标准规定了水果蔬菜中双胍辛胺残留量的液相色谱-串联质谱法的测定方法。

本标准适用于沃柑、菠萝蜜、苹果、葡萄、生菜、黄瓜、西红柿、芦笋等水果蔬菜中双胍辛胺残留量的测定。

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/T 27404 实验室质量控制规范 食品理化检测

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法原理

试样用1%甲酸水提取，经二氯甲烷萃取除杂，WCX固相萃取柱净化，高效液相色谱-串联质谱测定，基质加标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，实验用水应符合 GB/T 6682 中一级水的要求。

4.1 乙腈（CH₃CN）：色谱纯。

4.2 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

4.3 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

4.4 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯。

4.5 氨水（NH₃）：优级纯。

4.6 甲酸铵：分析纯。

4.7 1% 甲酸水：取 1 mL 甲酸（4.3）加入 100 mL 水中。

4.8 10% 甲酸乙腈：取 10 mL 甲酸（4.3）加入 100 mL 乙腈（4.1）中。

4.9 10% 氨水溶液：取 10 mL 氨水（4.5）加入 100 mL 水中。

4.10 10 mmol 甲酸铵+ 0.1%(v/v)甲酸的水溶液：称取 0.631 g 甲酸铵(4.6)，用 950 mL 水溶解，加入 1.0 mL 甲酸(4.3)，用水稀释至 1000 mL。

4.11 0.1%(v/v)甲酸甲醇乙腈（2:1）溶液：取 600 mL 甲醇(4.2)和 300 mL 乙腈(4.1)进行混合，再加入 1.0 mL 甲酸(4.3)。

4.12 双胍辛胺醋酸盐标准品：CAS: 57520-17-9，纯度≥90.1%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

4.13 双胍辛胺标准储备液：称取适量双胍辛胺醋酸盐标准品（精确至 0.1 mg），用甲醇（4.3）溶解配制成浓度为 100 mg/L，以双胍辛胺浓度计，储存于塑料样品瓶中，避光-18℃保存，保存期 12 个月。

4.14 双胍辛胺标准中间液：准确移取适量的标准储备液，用乙腈稀释配制成浓度为 1 mg/L，储存于塑料样品瓶中，避光-18℃保存，保存期 1 个月。

4.15 0.22 μm 疏水性 PTFE 针式滤器。

4.16 OASIS WCX 固相萃取柱 (3 cc, 60 mg)。

4.17 聚丙烯离心管: 50 mL, 15 mL。

4.18 聚丙烯 (PP) 进样瓶: 2 mL。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联质谱仪: 三重四级杆质谱, 配有电喷雾离子源 (ESI), 具备多反应监测功能。

5.2 分析天平: 感量分别为 0.1 mg 和 0.01 g。

5.3 固相萃取装置。

5.4 涡旋振荡器。

5.5 刀式混合研磨仪。

5.6 离心机。

5.7 垂直或水平往复型振荡器。

5.8 移液器: 100 μ L, 1000 μ L, 5000 μ L。

6 样品制备

取代表性样品 500 g, 取样部位按 GB 2763 附录 A 执行, 用组织捣碎机捣碎并混合均匀, 装入洁净的容器中, 密封并标识。将试样置于-18°C 以下保存。在抽样及制样过程中应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取和净化

将水果、蔬菜样品切碎后, 用刀式混合研磨仪制成细碎均匀的试样。称取 5.00 g 试样, 置于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 20 mL 1% 甲酸水 (4.7) 和 15 mL 二氯甲烷 (4.4), 振荡提取 20 min, 于 4000 r/min 离心 5 min。

分别用 3 mL 甲醇 (4.2) 和 3 mL 水活化平衡 WCX 固相萃取柱, 取 1 mL 上清液以 1 滴/s 通过小柱; 先后加入 2 mL 水和 2 mL 甲醇 (4.2) 淋洗小柱; 再用 2 mL 10% 甲酸乙腈 (4.8) 洗脱并收集至 15 mL 聚丙烯离心管中; 取 1 mL 洗脱液加入 1 mL 10% 氨水溶液 (4.9), 涡旋混匀, 过 0.22 μ m 疏水性 PTFE 针式滤器装入 PP 进样瓶, 供仪器分析。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱参考条件

7.2.1.1 色谱柱: Eclipse Plus C18, 2.1 \times 100 mm, 1.8 μ m, 或性能相当者。

7.2.1.2 柱温: 40 °C。

7.2.1.3 进样量: 5 μ L。

7.2.1.4 流动相 A: 0.1% (v/v) 甲酸甲醇乙腈 (2:1) 溶液; 流动相 B: 10 mmol 甲酸铵 + 0.1% (v/v) 甲酸的水溶液; 以 0.3 mL/min 进行梯度洗脱; 洗脱程序梯度见表 1。

表1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 min	流动相A %	流动相B %
0	5	95
2.0	5	95
3.0	85	15
5.8	95	5
6.0	5	95
8.0	5	95

7.2.2 质谱参考条件

7.2.2.1 离子化模式：电喷雾电离正离子模式（ESI+）。

7.2.2.2 质谱扫描方式：多反应监测（MRM）扫描。

7.2.2.3 质谱所用气体均为高纯氮气, 使用前应调节各参数使质谱灵敏度达到检测要求, 参考条件及监测离子对(m/z)参见附录A。

7.3 标准工作曲线

精确吸取一定量的双胍辛胺标准中间液，逐级加入空白基质样品中，经提取净化（7.1）过程后装瓶，供上机测定。以双胍辛胺定量离子的峰面积为纵坐标，标准溶液对应的质量浓度为横坐标，绘制基质加标曲线。

7.4 定性测定

按照上述条件测定样品和标准工作液，如果检测的定量色谱峰保留时间与标准工作液色谱峰的时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内；定性离子对的相对丰度与相当浓度的标准工作液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过表2的规定，则可判断样品中存在相应的被测物。

根据试样中被测项目的含量情况,选择响应值相近的基质加标工作液进行色谱分析。以峰面积进行基质加标曲线定量。标准溶液的多反应监测(MRM)离子色谱图参见附录B。

表2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度K%	K>50	50≥K>20	20≥K>10	K≤10
允许最大偏差%	±20	±25	±30	±50

7.5 定量测定

采用空白基质加标曲线定量。选择与试样一致的空白基质，添加系列双胍辛胺标准溶液，与样品一同处理（7.1）后进样，采用仪器软件绘制标准曲线并进行定量分析。

7.6 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步（7.1）骤进行。

8 结果计算与表示

按色谱数据处理软件中的外标曲线定量或按式（1）计算试样中被测项目残留量，计算结果需扣除空白值：

式中：

X ——试样中目标化合物的残留量, 单位为mg/kg;

c ——从基质加标曲线中得到的试样中目标化合物的浓度, 单位为 $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V —样液最终定容体积, 单位为mL;

m ——样液相当的试样质量, 单位为g。

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

本标准的精密度数据是按照GB/T 27404-2008规定确定的,以相对标准偏差(RSD)表示,参见附录C。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本标准中被测项目的定量限为0.020 mg/kg。

10.2 回收率

本标准添加水平及回收率数据参见附录C。

附录 A
(资料性)
质谱参考条件¹⁾

质谱参考条件如下：

- a) 电喷雾电压 (IS): 4500 V;
- b) 离子源温度 (TEM): 500°C;
- c) 气帘气 (CUR): 1.4×10^5 Pa;
- d) 雾化气压力(GS1): 3.8×10^5 Pa;
- e) 辅助气压力(GS2): 3.8×10^5 Pa;
- f) 碰撞室入口电压(EP): 10V;
- g) 碰撞室出口电压(CXP): 10V;
- h) 驻留时间: 200 ms;
- i) 双胍辛胺的离子对参数、去簇电压(DP)和碰撞电压(CE)见表A.1。

表 A.1 双胍辛胺的母离子、子离子、去簇电压(DP)和碰撞电压(CE)参数

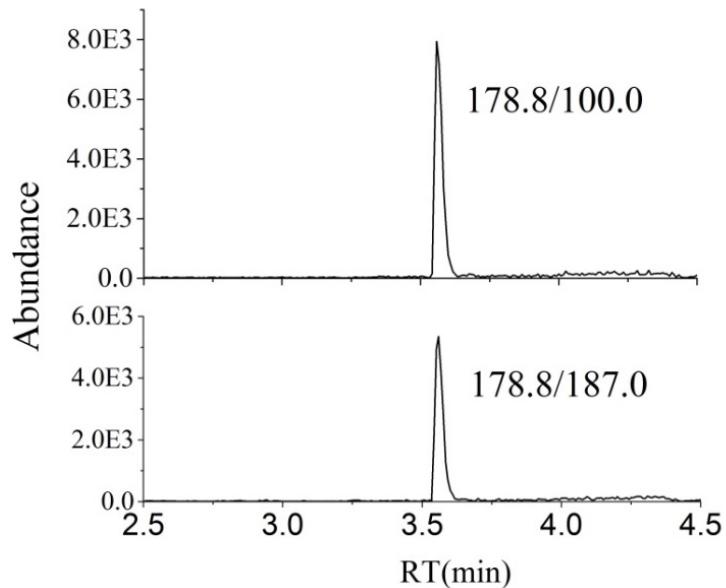
化合物	母离子/(<i>m/z</i>)	子离子/(<i>m/z</i>)	去簇电压(DP) 锥孔电压/V	碰撞电压 (CE)/eV
Iminoctadine (双胍辛胺)	178.8	100.0*	80	19
	178.8	187.0	80	19.5

注：* 为定量离子

1) 非商业性声明：附录A所列参考质谱条件是在AB4500 QTRAP型液相色谱-质谱/质谱仪上完成的，此处列出试验用仪器型号仅为提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

附录 B
(资料性附录)

双胍辛胺标准溶液的多反应监测 (MRM) 离子色谱图



附录 C
(资料性附录)

不同基质中不同加标水平双胍辛胺的回收率范围和相对标准偏差

基质名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围(%)	RSD(%)
柑橘	0.020	90.0~96.0	2.0
	0.040	99.7~102.3	1.8
	0.20	100.5~106.8	1.8
菠萝蜜	0.020	87.5~103.6	2.0
	0.040	92.9~106.4	1.9
	0.20	97.7~105.0	1.8
苹果	0.020	99.0~104.9	<u>1.9</u>
	0.040	99.0~109.8	<u>1.8</u>
	0.20	98.3~104.9	1.8
葡萄	0.020	97.1~102.5	<u>1.9</u>
	0.040	99.1~103.6	<u>1.8</u>
	0.20	91.0~98.9	2.0
生菜	0.020	92.0~96.9	2.0
	0.040	92.1~96.7	2.0
	0.20	100.2~101.8	1.9
黄瓜	0.020	93.0~100.1	1.9
	0.040	98.9~104.7	1.9
	0.20	91.6~98.1	1.8
西红柿	0.020	98.9~104.4	<u>2.0</u>
	0.040	99.3~104.4	<u>1.9</u>
	0.20	99.4~105.7	1.8
芦笋	0.020	100.2~105.5	<u>1.8</u>
	0.040	101.2~106.7	<u>1.8</u>
	0.20	99.5~104.2	<u>1.8</u>