

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 0500—2022

代替 SN 0500—1995

出口水果中多果定残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

Determination of dodine residue in fruits for export
LC-MS/MS Method

2022-03-14 发布

2022-10-01 实施

中华人民共和国海关总署 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》和 SN/T 0001—2016 给出的规定起草。

本文件代替 SN 0500—1995《出口水果中多果定残留量检验方法》，与 SN 0500—1995 相比，主要修改如下：

- 对原文件的结构进行了修改；
- 采用液相色谱-质谱/质谱法代替原文件的分光光度法；
- 修改了方法的定量限。

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。

本文件由中华人民共和国海关总署提出并归口。

本文件起草单位：中华人民共和国广州海关。

本文件主要起草人：张思群、丁博、曾广丰。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1995 年首次发布为 SN 0500—1995；
- 本次为第一次修订。

以正式出版文本为准

出口水果中多果定残留量的测定

液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本文件规定了出口水果中多果定残留量的液相色谱-质谱/质谱测定方法。

本文件适用于苹果、柑橘、香蕉、葡萄、梨、樱桃、油桃、草莓、牛油果等出口水果中多果定残留量的测定。

2 规范性文件

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 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 方法提要

试样中残留的多果定经甲醇提取，弱阳离子固相萃取柱净化后，用液相色谱-质谱/质谱法测定，外标法定量。

5 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 中规定的一级水。

5.1 甲醇：色谱纯。

5.2 乙腈：色谱纯。

5.3 甲酸：色谱纯。

5.4 无水硫酸钠。

5.5 1%甲酸-甲醇溶液：量取 5.0 mL 甲酸，用甲醇定容至 500 mL。

5.6 多果定标准品(Dodine), $C_{15}H_{33}N_3O_2$, CAS 号:2439-10-3, 纯度大于等于 98%。

5.7 标准储备液：准确称取 25 mg(精确到 0.1 mg)多果定标准品，用甲醇溶解并转移至 25 mL 容量瓶中定容，配制成浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备溶液，-18 °C 避光保存，有效期为 6 个月。

5.8 标准中间液：准确移取 0.25 mL 的多果定标准储备液(5.7)于 25 mL 容量瓶中，用甲醇定容，配制成浓度为 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准中间液，-18 °C 避光保存，有效期为 1 个月。

5.9 标准工作液：准确移取一定体积的标准中间液(5.8)，用 1% 的甲酸-甲醇溶液分别稀释成 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的系列浓度，现用现配。

5.10 弱阳离子固相萃取柱(WCX,硅胶键合醋酸基,60 mg,3 mL)。

5.11 微孔滤膜:有机相,0.22 μm 。

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:感量分别为0.01 g和0.1 mg。

6.3 涡旋混合器。

6.4 均质机。

6.5 高速离心机:10 000 r/min。

7 试样制备和保存

取代表性样品约500 g用均质机均质,装入洁净容器,密封并标记。试样置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。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 样品处理

7.1.1 提取

称取5.0 g试样(精确到0.01 g)置于50 mL离心管中,加入4 g无水硫酸钠,加入20 mL甲醇在涡旋混合器上提取20 min,以10 000 r/min转速离心5 min,转移上清液至25 mL容量瓶中,用甲醇定容。

7.1.2 净化

弱阳离子交换柱先分别用2 mL甲醇、2 mL水活化,然后取1 mL提取液过柱,用3 mL水和3 mL甲醇淋洗后,用5 mL1%甲酸-甲醇洗脱并定容至5 mL,过0.22 μm 有机滤膜,待上机测定。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱条件

液相色谱测定条件如下:

- 色谱柱: C_{18} 柱,3.0 mm(内径) \times 150 mm,粒径2.7 μm ,或性能相当者;
- 流动相:0.2%甲酸水溶液和乙腈(体积比30:70),等度洗脱;
- 流速:0.4 mL/min;
- 进样量:5 μL ;
- 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.2.2 质谱条件

质谱测定条件如下:

- 离子化模式:电喷雾正离子模式(ESI^+);
- 检测方式:多反应监测(MRM);
- 其他参考质谱条件参见附录A。

7.2.3 定性测定

在上述液相色谱-质谱/质谱条件下测定样品和标准工作溶液,如果样品中检测的质量色谱峰保留时间与多果定标准品相差在±5%以内,并且在扣除背景后所选择的兩对离子对与浓度相当标准溶液的相对丰度一致,其相对丰度允许偏差不超过表1的范围,则可判定样品中存在多果定。

表1 定性确证时相对离子丰度的最大允许误差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对误差/%	±20	±25	±30	±50

7.2.4 定量测定

按照液相色谱-质谱/质谱条件测定样品和标准工作溶液,标准曲线法测定样液中多果定的含量。样品中被测物的量应在标准曲线范围之内,如果含量超出标准曲线范围,应适当稀释至标准曲线范围之内进行检测。多果定标准溶液的提取离子流图参见附录B。

7.3 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

8 结果计算和表述

采用外标法定量,用色谱数据处理软件或按式(1)计算样品中待测物残留量。计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{A \times c \times V \times 1\,000}{A_s \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X —— 试样中多果定残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A —— 样液中多果定的峰面积;
- c —— 标准工作溶液中多果定的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- V —— 样液最终定容体积,单位为升(L);
- A_s —— 标准工作溶液中多果定的峰面积;
- m —— 最终样液代表的试样量,单位为克(g)。

9 定量限和回收率

9.1 定量限

本方法的定量限为0.025 0 mg/kg。

9.2 回收率

本标准方法分别以苹果、柑橘、香蕉、葡萄、梨、樱桃、油桃、草莓、牛油果为空白样品基质,进行4个浓度水平的添加回收试验,每个浓度水平进行6次重复实验,测得各种基质多果定的回收率范围参见附录C。

附 录 A
(资料性)
质谱参考条件¹⁾

A.1 质谱参考条件如下:

- a) 电喷雾电压:5 000 V;
- b) 离子源温度:500 °C;
- c) 气帘气:30 psi;
- d) 雾化气:50 psi;
- e) 加热辅助气:50 psi;
- f) 定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞能量和驻留时间见表 A.1。

表 A.1 多反应监测条件

化合物	母离子 m/z	子离子 m/z	去簇电压 V	碰撞能量 eV	驻留时间 sec.
多果定	228.2	57.2 ^a	98	43	0.2
		186.2	98	26	0.2
^a 为定量离子对,对于不同质谱仪器,仪器参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳。					

1) 非商业性声明:附录 A 所列参考质谱条件是在 API 4000 型液质联用仪上完成的,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)

多果定标准溶液的多反应监测(MRM)色谱图

多果定标准溶液的多反应监测色谱图如图 B.1 所示。

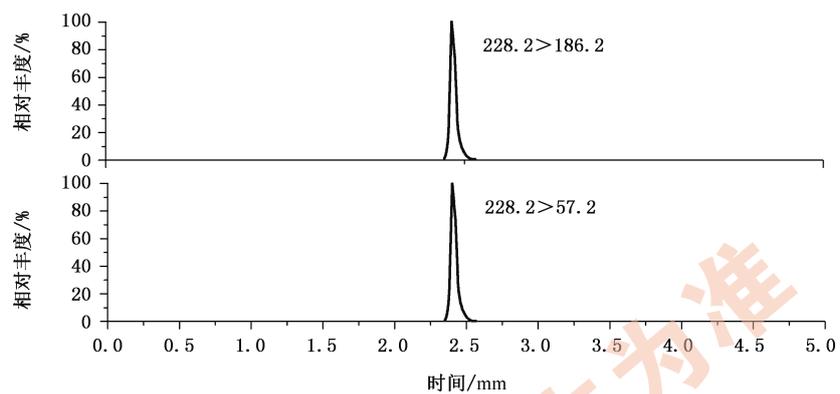


图 B.1 多果定标准溶液(20.0 $\mu\text{g/L}$)的多反应监测色谱图

附录 C

(资料性)

水果中多果定的添加回收率

表 C.1 给出了水果中多果定的添加回收率。

表 C.1 水果中多果定的添加回收率

基质	添加浓度/(mg/kg)	回收率范围/%
苹果	0.025 0	85.6~98.8
	0.050 0	90.4~107
	5.00	90.4~101
	15.0	86.0~98.0
柑橘	0.025 0	99.6~106
	0.050 0	89.0~109
	0.500	99.0~103
	1.00	94.5~99.6
香蕉	0.025 0	85.6~94.0
	0.050 0	90.4~94.2
	5.00	85.6~98.2
	10.0	91.9~99.2
葡萄	0.025 0	90.4~98.8
	0.050 0	97.4~103
	5.00	93.8~101
	10.0	91.5~99.8
梨	0.025 0	96.4~102
	0.050 0	96.0~106
	5.00	101~107
	10.0	99.2~105
樱桃	0.025 0	85.6~96.4
	0.050 0	90.6~103
	3.00	93.7~97.0
	6.00	90.5~94.8
油桃	0.025 0	85.6~99.2
	0.050 0	82.8~101
	5.00	89.6~99.2
	10.0	95.2~99.7

表 C.1 水果中多果定的添加回收率 (续)

基质	添加浓度/(mg/kg)	回收率范围/%
草莓	0.0250	90.0~101
	0.0500	85.2~96.8
	5.00	85.6~97.8
	10.0	92.8~99.1
牛油果	0.0250	85.6~98.0
	0.0500	85.0~97.0
	5.00	85.0~98.6
	10.0	92.4~97.2

以正式出版文本为准

以正式出版文本为准

中华人民共和国出入境检验检疫
行业标准
出口水果中多果定残留量的测定
液相色谱-质谱/质谱法

SN/T 0500—2022

*

中国海关出版社有限公司出版发行
北京市朝阳区东四环南路甲1号(100023)

编辑部:(010)65194242-7530

网址 www.customskb.com/book

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 20 千字

2022 年 月第一版 2022 年 月第一次印刷

印数 1—500

*

书号: 155175·792 定价 12.00 元



SN/T 0500-2022