ICS 67.120.30

CCS X 04

团 体 标 准

T /LAIA 003-2023

贝类产品中9种除草剂残留量的测定

液相色谱-串联质谱法

Determination of nine kinds of herbicide residues in clam-derived foods by Liquid chromatography —tandem mass spectrometry method

2024-12-12发布 2024年-12-12实施

辽宁省分析测试协会 发 布

目次

[前言 II](#_Toc157601111)

[1 范围 3](#_Toc157601112)

[2 原理 3](#_Toc157601113)

[3 试剂或材料 3](#_Toc157601114)

[4 仪器设备 4](#_Toc157601129)

[5 试样的制备 4](#_Toc157601130)

[6 试验步骤 4](#_Toc157601134)

[7 结果计算 5](#_Toc157601139)

[8 精密度 6](#_Toc157601142)

1. 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。

本文件由中国科学院沈阳应用生态研究所提出。

本文件由辽宁省分析测试协会归口。

本文件起草单位：丹东安德生物科技有限公司、辽宁大学、丹东海关综合技术服务中心、大连海关技术中心。

本文件主要起草人：李芳、于杰、张以圣、胡风庆、高世光、张跃瀚、郝俊峰、王颖、梁健健、李秋航。

本文件为首次发布。

贝类产品中9种除草剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

范围

本文件规定了贝类产品及其制品中莠去津、敌稗、环嗪酮、扑草净、二甲戊灵、丙草胺、毒草胺、喹禾灵、乙草胺液相色谱-串联质谱法（LC-MS-MS）测定方法。

本标准适用于贝类产品及其制品中莠去津、敌稗、环嗪酮、扑草净、二甲戊灵、丙草胺、毒草胺、喹禾灵、乙草胺的测定，莠去津、扑草净检出限为0.5μg/kg，敌稗、环嗪酮、二甲戊灵、丙草胺、毒草胺、喹禾灵、乙草胺检出限为1μg/kg。

原理

样品中残留的莠去津、敌稗、环嗪酮、扑草净、二甲戊灵、丙草胺、毒草胺、喹禾灵、乙草胺用乙腈提取，提取液经分散固相萃取净化，液相色谱-串联质谱仪以选择离子监测（MRM）方式检测，外标法定量。

试剂或材料

除特别注明外，本标准所用试剂均为分析纯试剂，水为超纯水，符合GB/T 6682规定的一级水。

莠去津、敌稗、环嗪酮、扑草净、二甲戊灵、丙草胺、毒草胺、喹禾灵、乙草胺标准品：纯度≥95%。

乙腈：色谱纯。

甲醇：色谱纯。

甲酸：色谱纯。

氯化钠：分析纯。

无水硫酸镁：分析纯。

乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：粒径40-60μm。

微孔滤膜（有机相）：13mm×0.22μm，或者相当者。

标准储备溶液（100mg/L）：

准确称取莠去津、敌稗、环嗪酮、扑草净、二甲戊灵、丙草胺、毒草胺、喹禾灵、乙草胺标准品10.0mg(精确至0.0001g)，置于100mL容量瓶中用甲醇或乙腈溶解并稀释至刻度，摇匀即得。制成100mg/L的溶液，作为标准储备液，避光-18℃及以下条件保存，有效期为1年。

标准工作液（1.0mg/L）

准确吸取标准储备液1mL置100mL容量瓶中，加甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀，得到1.0μg/mL标准工作液，避光-18℃及以下条件保存，有效期为6个月。

仪器设备

液相色谱-串联质谱仪。

电子天平。

离心机。

超声振荡器。

涡旋混合器。

试样的制备

取绞碎后的供试样品，作为供试试料，置-18℃冷冻保存，备用。另取空白样品，绞碎后置-18℃冷冻保存，作为空白试料备用。

试验步骤

提取

准确称取5.00g（精确到0.01g）样品于50mL离心管中，准确加入5mL乙腈，超声振荡提取30min后，加入0.5g氯化钠，3.0g无水硫酸镁，0.1g PSA粉，在4000r/min下离心10min，上清液过0.22μm有机相滤膜，待上机检测。

测定

* + - 1. 液相色谱条件

色谱柱：VC-C18，2.1\*100mm，2.5μm或相当者

柱温：30℃

流速：0.2mL/min

进样量：5µL

运行时间：12min

流动相：A：0.1%甲酸水，B，乙腈，流动相梯度见表1。

1. 流动相的梯度洗脱程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 时间/min | A/% | B/% |
| 0 | 90 | 10 |
| 2.00 | 50 | 50 |
| 5.00 | 0 | 100 |
| 8.50 | 0 | 100 |
| 10.00 | 90 | 10 |
| 12.00 | 90 | 10 |

* + - 1. 质谱条件
1. 离子化模式：正离子模式（ESI+）。
2. 质谱扫描方式：多反应监测（MRM）。
3. 气帘气：35 psi。
4. 雾化气：55 psi。
5. 辅助气：55 psi。
6. 电喷雾电压：5500 V。
7. 离子源温度：550 ℃

定性、定量离子及对应的锥孔电压和碰撞电压见附录A。

液相色谱-质谱/质谱测定

定性测定

试样中目标化合物色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较，变化范围应在±2.5%之内。

每种化合物的质谱定性离子应出现，至少应包括一个母离子和两个子离子，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的两个子离子的相对丰度比与浓度相当的标准溶液相比，其允许偏差不超过表2规定的范围。

1. 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 相对离子丰度/% | ＞50 | ＞20~50 | ＞10~20 | ≤10 |
| 允许的相对偏差/% | ±20 | ±25 | ±30 | ±50 |

定量测定

根据样液中各化合物浓度，选定峰面积相近的标准工作溶液，标准工作溶液及样液中各化合物响应值应在仪器检测线性范围内。

检出限

莠去津、扑草净检出限为0.5μg/kg，敌稗、环嗪酮、二甲戊灵、丙草胺、毒草胺、乙草胺、喹禾灵检出限为1μg/kg。

* 1. 结果计算

结果按式(1)计算：

 (1)

式中：

*X*—试样中各化合物含量，单位为微克每千克（μg/kg）；

*c*—从标准工作曲线上得到的被测组分溶液浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V* —定容体积，单位为毫升（mL）；

*m* —试样溶液所代表试样的质量，单位为克（g）。

* 1. 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对值不得超过算术平均值的10％。



（资料性附录）

9种除草剂的质谱测定参数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物名称Compound | 母离子Mother ion(m /z) | 子离子Daughter ion(m/z) | 锥孔电压Cone voltage(V) | 碰撞能量Collision energy(eV) |
| 莠去津 | 216.1 | 174 | 70 | 25 |
| 104 | 38 |
| 敌稗 | 218.2 | 127.0 | 70 | 36 |
| 162.0 | 20 |
| 环嗪酮 | 253.1 | 171.1 | 60 | 24 |
| 71.1 | 40 |
| 扑草净 | 242.1 | 158 | 80 | 35 |
| 200.1 | 26 |
| 二甲戊灵 | 282.1 | 212.1 | 40 | 15 |
| 194.1 | 25 |
| 丙草胺 | 312.2 | 252 | 60 | 25 |
| 176.1 | 38 |
| 毒草胺 | 212.2 | 170.2 | 60 | 22 |
| 94.1 | 36 |
| 喹禾灵 | 373.1 | 299 | 80 | 27 |
| 271 | 34 |
| 乙草胺 | 270 | 224.1 | 40 | 15 |
| 148.1 | 29 |

附 录 B

9种除草剂的定量离子色谱图

