



中华人民共和国国家标准

GBXXXXX—XXXX

食品安全国家标准 水产品中三嗪类除草剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

National food safety standard-
Determination of triazine herbicide residues in aquatic products by liquid
chromatography-tandem mass spectrometry method

征求意见稿

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国农业农村部
中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局

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。

征求意见稿

食品安全国家标准

水产品中三嗪类除草剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了水产品中莠去津、扑草净、西草净、西玛津、莠灭净、特丁净和特丁津7种三嗪类除草剂残留量检测的制样和液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于鱼、虾、贝、蟹、海参、藻类等水产品可食组织中莠去津、扑草净、西草净、西玛津、莠灭净、特丁净和特丁津三嗪类除草剂残留量的测定，其他水产品可参照执行。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 30891 水产品抽样规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样中残留的三嗪类除草剂，经乙腈提取，中性氧化铝柱净化，液相色谱-串联质谱法测定，内标法定量。

5 试剂与材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯。

5.1.2 乙腈 (CH_3CN)：色谱纯。

5.1.3 氢氧化钠 (NaOH)。

5.1.4 氯化钠 (NaCl)。

5.1.5 甲酸 (HCOOH)。

5.1.6 甲醇 (CH_3OH)。

5.1.7 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

5.2 溶液配制

5.2.1 甲酸溶液 (0.1%)：取甲酸 500 μL ，加水稀释至 500 mL。

5.2.2 氢氧化钠溶液 (1.5 mol/L)：称取氢氧化钠 6.0 g，加水溶解并稀释至 100 mL。

5.2.3 甲酸 (0.1%) -乙腈溶液：量取甲酸溶液 (0.1%) 95 mL、乙腈 5 mL，混匀。

5.3 标准品

莠去津、扑草净、西草净、西玛津、莠灭净、特丁净、特丁津、扑草净-D₆、莠去津-D₅ 和特丁津-D₅，纯度均≥ 98.0%；具体见附录 A。

5.4 标准溶液制备

5.4.1 标准储备液（100 μg/mL）：取莠去津、扑草净、西草净、西玛津、莠灭净、特丁净和特丁津标准品各适量（相当于各活性成分 10 mg），精密称定，加甲醇适量使其溶解并稀释定容于 100 mL 棕色容量瓶中，配制成浓度均为 100 μg/mL 的标准储备液。-18℃及以下避光保存，有效期为 6 个月。

5.4.2 混合标准工作液（1.0 μg/mL）：分别准确量取莠去津、扑草净、西草净、西玛津、莠灭净、特丁净和特丁津标准储备液各 1 mL 于 100 mL 棕色容量瓶，用甲醇稀释至刻度，配制成浓度均为 1.0 μg/mL 的混合标准工作液。于 2℃~8℃下避光保存，有效期为 1 个月。

5.4.3 内标储备液（100 μg/mL）：取扑草净-D₆、莠去津-D₅ 和特丁津-D₅ 标准品各适量（相当于各活性成分 10 mg），精密称定，加甲醇适量使其溶解并稀释定容至 100 mL 棕色容量瓶，配制成浓度均为 100 μg/mL 的内标储备液。-18℃及以下避光保存，有效期 6 个月。

5.4.4 混合内标中间液（1.0 μg/mL）：分别准确量取扑草净-D₆、莠去津-D₅ 和特丁津-D₅ 内标储备液各 1 mL 于 100 mL 棕色容量瓶，用甲醇稀释至刻度，配制成浓度均为 1.0 μg/mL 的混合标准中间液。于 2℃~8℃下避光保存，有效期为 1 个月。

5.4.5 混合内标工作液（100 ng/mL）：准确量取混合内标中间液 1 mL 于 10 mL 棕色容量瓶，用甲醇稀释至刻度，配制成浓度为 100 ng/mL 的混合内标工作液。于 2℃~8℃下避光保存，有效期为 1 个月。

5.5 材料

5.5.1 固相萃取柱：中性氧化铝柱，1 g/6 mL，或性能相当者。

5.5.2 聚丙烯离心管：50 mL。

5.5.3 微孔尼龙滤膜：0.22 μm。

6 仪器设备

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 0.01 g 和 0.000 01 g。

6.3 超声波清洗器。

6.4 离心机：转速不低于 4000 r/min。

6.5 固相萃取装置。

6.6 氮吹仪。

6.7 旋涡混合器。

6.8 组织匀浆机。

7 试样的制备与保存

7.1 试样的制备

按GB/T 30891的要求制样。

- a) 取均质后的供试样品，作为供试试样。
- b) 取均质后的空白样品，作为空白试样。
- c) 取均质后的空白样品，添加适宜浓度的标准工作液，作为空白添加试样。

7.2 试样的保存

-18℃以下保存。

8 测定步骤

8.1 提取

称取试料(2±0.05) g于50 mL离心管中，准确加入混合内标工作液50 μL，涡旋混匀，再加入氢氧化钠溶液(1.5 mol/L) 400 μL，乙腈10 mL，涡旋混合1 min，超声提取10 min，4000 r/min离心5 min，将上清液转移至另一50 mL的离心管中，残渣加入5 mL乙腈重复提取一次，合并2次上清液，加入约5 g无水硫酸钠，涡旋振荡1 min，4000 r/min离心5 min，取上清液于40℃氮气吹至近干，用5 mL二氯甲烷溶解残留物，备用。

8.2 净化

中性氧化铝固相萃取柱预先用二氯甲烷5 mL活化，取备用液过柱，加二氯甲烷5 mL洗脱，收集所有流出液于40℃氮气吹至近干，加甲酸(0.1%)-乙腈溶液1.0 mL溶解残留物，过0.22 μm微孔尼龙滤膜，供液相色谱-串联质谱测定。

8.3 标准曲线的制备

准确移取混合标准工作液和混合内标工作液适量，用甲醇配制成浓度为0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL和100.0 ng/mL的系列标准工作溶液，其中内标溶液浓度均为5.0 ng/mL。以测得特征离子质量色谱峰外标和内标峰面积比值为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线，求回归方程和相关系数。

8.4 测定

8.4.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱：C₁₈柱(2.1 mm×100 mm，2.6 μm)，或性能相当者；
- b) 流速：0.25 mL/min；
- c) 柱温：35℃；
- d) 进样量：10 μL；
- e) 流动相：A为甲酸溶液(0.1%)，B为乙腈。梯度洗脱程序见表1。

表1 流动相梯度洗脱程序

时间(min)	A(%)	B(%)
0.00	95	5
3.00	95	5
3.01	5	95
6.30	5	95

6.31	95	5
8.00	95	5

8.4.2 质谱参考条件

- a) 离子源：电喷雾（ESI）离子源；
- b) 扫描方式：正离子扫描；
- c) 监测方式：多反应监测（MRM）；
- d) 喷雾电压：3500 V；
- e) 离子传输管温度：350℃；
- f) 鞘气流量：35 L/min；
- g) 辅助气流量：10 L/min；
- h) 碰撞气：氩气；
- i) 定性离子对、定量离子对和碰撞能量见表2。

表2 7种三嗪类除草剂的质谱参数

化合物	定性离子对 m/z	定量离子对	碰撞能量 (eV)
莠去津	216.1>174.1	216.1>174.0	18
	216.1>132.0		23
扑草净	242.0>200.0	242.0>200.0	17
	242.0>158.0		25
西草净	214.0>124.0	214.0>124.0	17
	214.0>96.0		20
西玛津	202.0>132.0	202.0>132.0	20
	202.0>124.0		20
莠灭净	228.1>186.1	228.1>186.1	18
	228.1>96.0		36
特丁净	242.1>186.1	242.1>186.1	20
	242.1>158.0		25
特丁津	230.0>174.0	230.0>174.0	16
	230.0>132.0		23
扑草净-D ₆	248.0>206.0	248.0>206.0	17
莠去津-D ₅	221.0>179.0	221.0>179.0	20
特丁津-D ₅	235.0>179.0	235.0>179.0	16

8.4.3 测定方法

8.4.3.1 定性测定

在相同测试条件下，试样溶液中三嗪类除草剂与其内标的保留时间之比与标准溶液中三嗪类除草剂与其内标的保留时间之比偏差在1%以内；且检测到的相对离子丰度，应与浓度相当的校正标准溶液相对离子丰度一致。其允许偏差为±40%。

8.4.3.2 定量测定

取试样溶液和相应的标准溶液，作单点或多点校准，按内标法以色谱峰面积比定量。其中莠去津和西玛津以莠去津-D₅为内标，扑草净、西草净、莠灭净和特丁净以扑草净-D₆为内标，特丁津以特丁津-D₅为内标。标准溶液及试样溶液中待测物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对于试样中三嗪类除草剂残留量超过仪器测定线性范围的，在提取时根据三嗪类除草剂浓度相应增加内标工作液的添加量，使试样溶液稀释后三嗪类除草剂的响应在仪器线性范围内，对应内标浓度与标准曲线制备中的内标浓度一致。在上述液相色谱-串联质谱条件下，标准溶液的特征离子质量色谱图见附录B。

8.5 空白试验

取空白试样，采用相同的测定步骤进行平行操作。

9 结果计算

试样中三嗪类除草剂的残留量按标准曲线或公式（1）计算，

$$\omega = \frac{\rho_s \times \rho_{is} \times A \times A_{is}' \times V}{A_{is} \times A_s \times \rho_{is}' \times m} \dots \dots (1)$$

式中：

ω —试样中三嗪类除草剂的残留量，单位为微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）；

ρ_s —标准工作溶液中三嗪类除草剂的浓度，单位为纳克每毫升（ ng/mL ）；

ρ_{is} —试样溶液中三嗪类除草剂内标的浓度，单位为纳克每毫升（ ng/mL ）；

ρ_{is}' —标准工作溶液中三嗪类除草剂内标的浓度，单位为纳克每毫升（ ng/mL ）；

A —试样溶液中三嗪类除草剂的峰面积；

A_{is}' —标准工作溶液中三嗪类除草剂内标的峰面积；

A_{is} —试样溶液中三嗪类除草剂内标的峰面积；

A_s —标准工作溶液中三嗪类除草剂的峰面积；

V —定容体积，单位为毫升（ mL ）；

m —供试试样质量，单位为克（ g ）。

注：计算结果不小于1 $\mu\text{g/kg}$ 的保留3位有效数字，1 $\mu\text{g/kg}$ 以下保留至小数点后2位。

10 方法的灵敏度、正确度和精密度

10.1 灵敏度

本方法中莠去津、扑草净、西草净、西玛津、莠灭净、特丁净、特丁津的检出限均为0.5 $\mu\text{g/kg}$ ，定量限均为1.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

10.2 正确度

本方法在1.0 $\mu\text{g/kg}$ ～10 $\mu\text{g/kg}$ 添加浓度水平上的回收率均为60%～120%。

10.3 精密度

本方法的批内相对标准偏差≤15%，批间相对标准偏差≤15%。

附录 A

(资料性)

三嗪类除草剂及内标的英文名称、分子式和 CAS 号

7种三嗪类除草剂及内标的英文名称、分子式和CAS号见表A.1。

表A.1 7种三嗪类除草剂及内标的英文名称、分子式和 CAS 号

序号	化合物	英文名称	分子式	CAS 号
1	莠去津	Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	1912-24-9
2	扑草净	Prometryn	$C_{10}H_{19}N_5S$	7287-19-6
3	西草净	Simetryn	$C_8H_{15}N_5S$	1014-70-6
4	西玛津	Simazine	$C_7H_{12}ClN_5$	122-34-9
5	莠灭净	Ametryn	$C_9H_{17}N_5S$	834-12-8
6	特丁净	Terbutryn	$C_{10}H_{19}N_5S$	886-50-0
7	特丁津	Terbutylazine	$C_9H_{16}ClN_5$	5915-41-3
8	扑草净-D ₆	D ₆ -Prometryn	$C_{10}H_{13}D_6N_5S$	7287-19-6
9	莠去津-D ₅	D ₅ -Atrazine	$C_8H_9D_5ClN_5$	163165-75-1
10	特丁津-D ₅	D ₅ -Terbutylazine	$C_9H_{11}D_5ClN_5$	222986-60-9

附录 B

(资料性)

目标化合物特征离子质量色谱图

三嗪类除草剂及内标标准溶液的特征离子质量色谱图见图 B.1

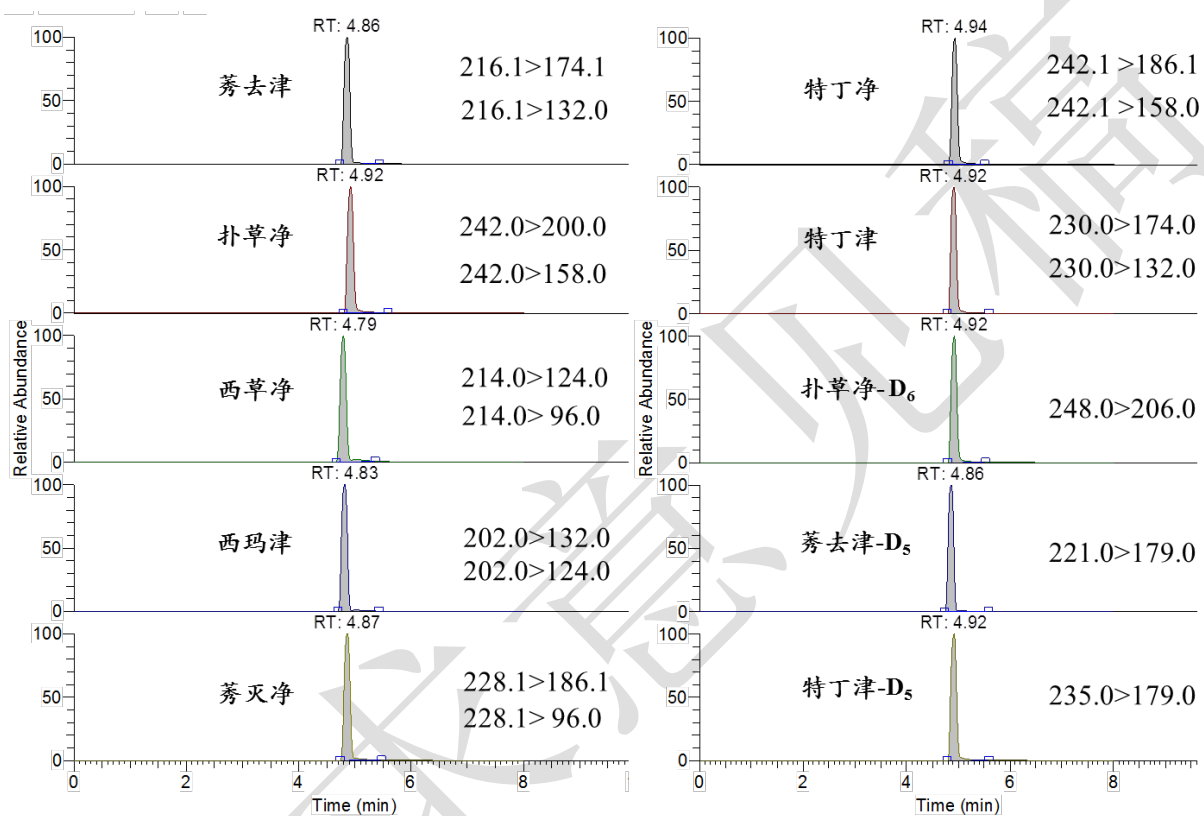


图 B.1 7 种三嗪类除草剂及内标标准溶液的特征离子质量色谱图 (10 ng/mL)