



中华人民共和国国家标准

GB 31656.9—2021

食品安全国家标准 水产品中二甲戊灵残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

National food safety standard—
Determination of pendimethalin residue in aquatic products
by liquid chromatography–tandem mass spectrometry method

2021-09-16 发布

2022-02-01 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 发布

国家市场监督管理总局



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。

本文件系首次发布。

食品安全国家标准

水产品中二甲戊灵残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了水产品中二甲戊灵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、蟹、贝、海参、龟鳖类可食性组织中二甲戊灵残留量的检测。

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—2014 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

试样中残留的二甲戊灵经乙腈提取,HLB 固相萃取柱净化, C_{18} 吸附剂去除脂类杂质,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,所有试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈(C_2H_3N):色谱纯。

5.1.2 甲醇(CH_4O):色谱纯。

5.1.3 甲酸(CH_2O_2):色谱纯。

5.1.4 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

5.1.5 丙酮(C_3H_6O):色谱纯。

5.1.6 氯化钠($NaCl$)。

5.2 溶液配制

5.2.1 正己烷-丙酮溶液:取正己烷 500 mL、丙酮 500 mL,混匀。

5.2.2 甲酸水溶液(0.1%):取甲酸 1 mL,用水稀释至 1 000 mL。

5.3 标准品

5.3.1 二甲戊灵(Pendimethalin, $C_{13}H_{19}N_3O_4$,CAS 号:40487-42-1),含量 $\geq 98.0\%$ 。

5.3.2 氘代二甲戊灵(Pendimethalin- D_5 , $C_{13}H_{14}N_3O_4D_5$,CAS 号:1219803-39-0),含量 $\geq 98.0\%$ 。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备液(1 mg/mL):取二甲戊灵标准品约 10 mg,精密称定,用乙腈溶解并稀释定容至 10 mL 容量瓶,摇匀,即得。4℃避光保存,有效期 6 个月。

5.4.2 内标储备液(1 mg/mL):取氘代二甲戊灵标准品约 10 mg,精密称定,用乙腈溶解并稀释定容至

10 mL容量瓶,摇匀,即得。4℃避光保存,有效期6个月。

5.4.3 标准中间液(1 μg/mL):准确移取二甲戊灵标准储备液0.1 mL,于100 mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,配制成浓度为1 μg/mL的标准中间液。4℃下避光保存,有效期2周。

5.4.4 内标中间液(1 μg/mL):准确移取氘代二甲戊灵标准储备液0.1 mL,于100 mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,配制成浓度为1 μg/mL的内标中间液。4℃下避光保存,有效期2周。

5.5 材料

5.5.1 HLB固相萃取柱:60 mg/3 mL,或相当者。

5.5.2 C₁₈吸附剂:40 μm~60 μm。

5.5.3 微孔滤膜:0.22 μm,耐有机试剂。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-串联质谱仪:带电喷雾离子源(ESI源)。

6.2 分析天平:感量0.01 g和0.000 01 g。

6.3 氮吹仪。

6.4 均质机。

6.5 涡旋混合器。

6.6 离心机:10 000 r/min或以上。

6.7 超声波振荡器。

6.8 旋转蒸发器。

6.9 固相萃取装置。

7 试料的制备与保存

7.1 试料的制备

按GB/T 30891—2014附录B的要求制样。

a) 取均质的供试样品,作为供试试料;

b) 取均质的空白样品,作为空白试料;

c) 取均质的空白样品,添加适宜浓度的标准溶液,作为空白添加试料。

7.2 试料的保存

-18℃以下保存。

8 测定步骤

8.1 提取

称取试料5.0 g(准确至±0.02 g),加内标工作液50 μL,混匀,依次加水6 mL、氯化钠1 g,乙腈20 mL,3 000 r/min涡旋1 min,超声提取20 min,4 000 r/min离心10 min。取上清液,残渣加乙腈20 mL重复提取一次,合并上清液。40℃旋蒸浓缩至近干,加乙腈3 mL溶解残渣,备用。

8.2 净化

固相萃取柱用乙腈3 mL活化,取备用液过柱,控制流速不超过1 mL/min,用乙腈3 mL淋洗,加正己烷-丙酮溶液8 mL洗脱。收集洗脱液,40℃氮吹至近干,准确加入乙腈2 mL复溶,加C₁₈吸附剂0.5 g,以3 000 r/min涡旋1 min,以4 000 r/min离心10 min,取上清液过0.22 μm滤膜,供液相色谱-串联质谱仪测定。

8.3 标准曲线的制备

准确移取标准工作液、内标工作液各适量,用乙腈稀释配制成二甲戊灵浓度分别为2.5 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L,氘代二甲戊灵浓度均为25.0 μg/L的系列混合

标准工作溶液,供液相色谱-串联质谱仪测定。使用时现用现配。以待测物与内标物峰面积比值为纵坐标、对应二甲戊灵浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,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(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm),或相当者;
- b) 柱温: 40 ℃;
- c) 进样量: 5 μL;
- d) 流速: 0.5 mL/min;
- e) 流动相: A 为乙腈, B 为甲酸水溶液(0.1%);
- f) 梯度洗脱条件见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱条件

时间 min	乙腈 %	0.1%甲酸水溶液 %
0	20	80
1.00	20	80
5.00	95	5
8.00	95	5
8.10	20	80
10.0	20	80

8.4.2 质谱参考条件

- a) 离子源: 电喷雾离子源(ESI 源);
- b) 扫描方式: 正离子扫描;
- c) 检测方式: 多反应监测(MRM);
- d) 电喷雾电压: 3 000 V;
- e) 离子源温度: 150 ℃;
- f) 脱溶剂气温度: 450 ℃;
- g) 脱溶剂气、碰撞气、辅助气等气体,在使用前应调节其流量,使质谱灵敏度达到检测要求;
- h) 母离子、子离子、锥孔电压和碰撞能量等见表 2。

表 2 多反应监测母离子、子离子、锥孔电压和碰撞能量

化合物名称	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	锥孔电压 V	碰撞能量 eV
二甲戊灵 Pendimethalin	282.3	212.1 ^a	24	9
		194.2	24	17
氘代二甲戊灵 Pendimethalin-D ₅	287.3	213.1 ^a	16	9
^a 表示为定量离子。				

8.4.3 测定方法

a) 定性方法

通过试样中各组分的保留时间、特征离子与相应的标准工作液中各组分的保留时间、特征离子相对照进行定性。在相同测试条件下,阳性样品保留时间与标准物质保留时间相对偏差在±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品相对丰度一致。定量与定性碎片离子丰度比应符合表 3 的要求。

表 3 定性确证时相对离子丰度的允许偏差

单位为百分号

相对离子丰度	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许相对偏差	±20	±25	±30	±50

b) 定量方法

将试样溶液和标准工作液在相同的色谱质谱条件下进行测定,作单点或多点校准,以色谱峰面积定量,内标法计算。标准工作液和试样液中目标物的响应值均应在仪器检测线性范围内。标准溶液的多反应监测谱图见附录 A。

8.5 空白试验

取空白试料,除不加标准溶液外,采用相同的测定步骤进行平行操作。

9 结果计算和表述

试样中待测物残留量按标准曲线或公式(1)计算。

$$X = \frac{A \times A'_{is} \times C_s \times C_{is} \times V}{A_{is} \times A_s \times C'_{is} \times m} \quad (1)$$

式中:

- X —— 试样中二甲戊灵残留量的数值,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);
 A_s —— 标准工作液中二甲戊灵的峰面积;
 A'_{is} —— 标准工作液中氘代二甲戊灵的峰面积;
 A —— 试样溶液中二甲戊灵的峰面积;
 A_{is} —— 试样溶液中氘代二甲戊灵的峰面积;
 C_s —— 标准工作液中二甲戊灵标准品浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
 C'_{is} —— 标准工作液中氘代二甲戊灵标准品浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
 C_{is} —— 试样溶液中氘代二甲戊灵浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
 V —— 试样复溶溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 m —— 供试试样质量的数值,单位为克(g)。

10 检测方法的灵敏度、准确度和精密度

10.1 灵敏度

二甲戊灵的检测限为 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 准确度

二甲戊灵在 $2 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 20 \mu\text{g}/\text{kg}$ 添加浓度的回收率为 $70\% \sim 120\%$ 。

10.3 精密度

本方法的批内相对标准偏差 $\leq 15\%$,批间相对标准偏差 $\leq 15\%$ 。

附录 A

(资料性)

二甲戊灵标准溶液多反应监测色谱图

二甲戊灵标准溶液多反应监测色谱图见图 A.1。

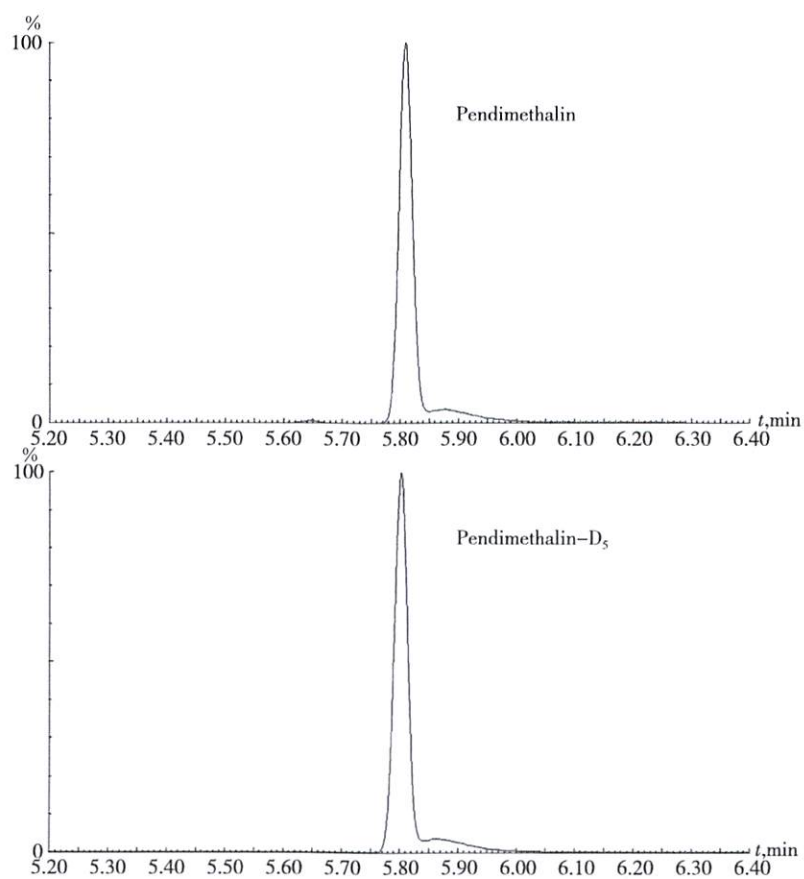


图 A.1 二甲戊灵标准溶液多反应监测色谱图(5.0 $\mu\text{g/L}$)



食品安全国家标准
水产品中二甲戊灵残留量的测定
液相色谱-串联质谱法

GB 31656.9—2021

* * *

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区麦子店街18号楼)

(邮政编码:100125 网址:www.ccap.com.cn)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 0.75 字数 15 千字

2022 年 1 月第 1 版 2022 年 1 月北京第 1 次印刷

书号: 16109·8745

定价: 24.00 元

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 59194261



GB 31656.9—2021