

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见

稿.pdf (827.88KB)

ICS XX, XX

CCS X XX



团 标 准

T/CAS XXXX—20XX

乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of paraquat and diquat residues in milk and
dairy products—Liquid chromatography-tandem mass
spectrometric method
(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国标准化协会 发布

 《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见

稿.pdf (827.88KB)

中国标准化协会标准
管理及服务平台

 **《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf** (827.88KB)

T/CAS XXX—201X

中国标准化协会（CAS）是组织开展国内、国际标准化活动的全国性社会团体。制定中国标准化协会标准（以下简称：中国标协标准），满足企业需要，推动企业标准化工作，是中国标准化协会的工作内容之一。中国境内的团体和个人，均可提出制、修订中国标协标准的建议并参与有关工作。

中国标协标准按《中国标准化协会标准管理办法》进行制定和管理。

中国标协标准草案经向社会公开征求意见，并得到参加审定会议的75%以上的专家、成员的投票赞同，方可作为中国标协标准予以发布。

在本文件实施过程中，如发现需要修改或补充之处，请将意见和有关资料寄给中国标准化协会，以便修订时参考。

本文件版权为中国标准化协会所有，除了用于国家法律或事先得到中国标准化协会的许可外，不得以任何形式或任何手段复制、再版或使用本文件及其章节，包括电子版、影印件，或发布在互联网及内部网络等。

中国标准化协会地址：北京市海淀区增光路33号中国标协写字楼

邮政编码：100048 电话：010-68487160 传真：010-68486206

网址：www.china-cas.org 电子邮箱：cav@china-cas.org

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf (827.88KB)

T/CAS XXX—201X

目 次

前 言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂和材料	1
5.1 试剂	1
5.2 溶液配制	2
5.3 标准品	2
5.4 标准溶液配制	2
5.5 材料	3
6 仪器与设备	3
6.1 分析天平	3
6.2 液相色谱-串联质谱仪	3
6.3 固相萃取装置	3
6.4 组织匀浆器	3
6.5 振荡器	3
6.6 高速低温离心机	3
6.7 样品浓缩仪	3
7 试样制备与保存	3
7.1 试样的制备	3
7.2 试样的保存	3
8 样品处理	3
8.1 提取	3
8.2 净化	3
9 测定	4
9.1 液相色谱条件	4
9.2 质谱条件	4
9.3 空白实验	5
10 结果计算	5
11 方法灵敏度、准确度和精密度	6

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见**稿.pdf (827.88KB)****T/CAS XXX—201X**

11.1 灵敏度.....	6
11.2 准确度.....	6
11.3 精密度.....	6
附录 A (资料性附录)	7

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf (827.88KB)

T/CAS 1.1—201X

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。

本文件起草单位：XXX。

本文件起草人：XXX。

本文件为首次发布。

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf (827.88KB)

T/CAS XXX—201X

乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法

范围

本文件规定了乳及乳制品中百草枯、敌草快检测的液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于生乳、发酵乳、灭菌乳、调制乳、含乳饮料、乳粉、含乳冷冻制品等乳制品中百草枯、敌草快的测定。

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。

术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

原理

试样用三氯乙酸、EDTA-Na₂溶液提取，经固相萃取柱净化，流动相溶液定容后，用液相色谱-串联质谱进行测定，内标法定量。

试剂和材料

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。

试剂

1.1.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

1.1.2 乙腈（CH₃CN）：色谱纯。

1.1.3 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

1.1.4 甲酸铵（HCOONH₄）。

1.1.5 氢氧化钠（NaOH）。

1.1.6 盐酸（HCl）。

1.1.7 三氯乙酸（CCl₃COOH）。

1.1.8 乙二胺四乙酸二钠·二水（C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O）。

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf (827.88KB)

T/CAS XXX—201X

溶液配制

- 1.1.9 1%三氯乙酸水溶液：称取 1 g 三氯乙酸到 100 mL 容量瓶中，用水定容后混匀。
- 1.1.10 0.1 mol/L EDTA-Na₂：称取 37.2 g 乙二胺四乙酸二钠·二水到 1000 mL 容量瓶中，用水定容后混匀。
- 1.1.11 20 mmol/L 甲酸铵（pH=3.0）：称取 1.26 g 甲酸铵至 900 mL 水中，由甲酸调 pH 至 3.0 后用水定容至 1000 mL 混匀。
- 1.1.12 10 mol/L NaOH：称取 40 g 氢氧化钠，缓慢加入约 80 mL 水，搅拌至完全溶解，转入 100 mL 容量瓶中，用水定容后混匀。
- 1.1.13 2 mol/L HCl：取 16.7 mL 盐酸到 100 mL 容量瓶中，用水定容后混匀。
- 1.1.14 2%甲酸乙腈：取 2 mL 甲酸到 100 mL 容量瓶中，用乙腈定容后混匀。

标准品

- 1.1.15 二氯百草枯（Paraquat dichloride, C₁₂H₁₄Cl₂N₂，CAS NO.: 1910-42-5）：纯度≥95.0%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。
- 1.1.16 敌草快二溴盐（Diquat dibromide, C₁₂H₁₂Br₂N₂，CAS NO.: 85-00-7）：纯度≥95.0%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。
- 1.1.17 二氯百草枯-D₈（Paraquat dichloride-D₈, C₁₂D₈H₆Cl₂N₂，CAS NO.: 347841-45-6）：纯度≥95.0%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。
- 1.1.18 敌草快二溴化物-D₄（Diquat dibromide-D₄, C₁₂H₈D₄N₂Br₂，CAS NO.: 347841-65-0）：纯度≥95.0%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

标准溶液配制

- 1.1.19 百草枯标准储备液（1 mg/mL）：称取二氯百草枯适量于 10 mL 容量中，用甲醇溶解并定容至 10 mL，于-18℃冰箱中冷冻保存，有效期 12 个月。
- 1.1.20 敌草快标准储备液（1 mg/mL）：称取敌草快二溴盐适量于 10 mL 容量中，用一级水溶解并定容至 10 mL，于 4℃冰箱中冷藏保存，有效期 12 个月。
- 1.1.21 百草枯-D₈ 标准储备液（1 mg/mL）：称取二氯百草枯-D₈ 适量于 10 mL 容量中，用甲醇溶解并定容至 10 mL，于-18℃冰箱中冷冻保存，有效期 12 个月。
- 1.1.22 敌草快-D₄ 标准储备液（1 mg/mL）：称取敌草快二溴化物-D₄ 适量于 10 mL 容量中，用一级水溶解并定容至 10 mL，于 4℃冰箱中冷藏保存，有效期 12 个月。
- 1.1.23 标准中间液（10 μg/mL）：分别移取百草枯、敌草快标准储备液 100 μL 定容到 10 mL，现用现配。
- 1.1.24 内标标准中间液（10 μg/mL）：分别移取百草枯-D₈、敌草快-D₄ 标准储备液 100 μL 定容到 10 mL，现用现配。
- 1.1.25 标准工作液：分别精密量取百草枯、百草枯、敌草快-D₈、敌草快-D₄ 标准中间液适量，用基

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf (827.88KB)

T/CAS XXX—201X

质空白溶液稀释制成含同位素内标物浓度为 0.05 μg/mL，百草枯、敌草快浓度为 0.003 μg/mL、0.005 μg/mL、0.01 μg/mL、0.02 μg/mL、0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.2 μg/mL 的系列标准工作液，现用现配。

材料

1.1.26 有机系微孔滤膜：孔径为 0.22 μm。

1.1.27 WCX 固相萃取小柱（或相同填料的固相萃取柱）：60 mg/3 mL。

仪器与设备

分析天平：感量 0.001 g 和 0.00001 g。

液相色谱-串联质谱仪：配电喷雾离子源。

固相萃取装置。

组织匀浆器。

振荡器。

高速低温离心机，转速>20000 r/min。

样品浓缩仪。

试样制备与保存

试样的制备

液态奶、奶粉等试样混匀后直接取样。含固体颗粒的乳饮料样品均质粉碎后取样。

试样的保存

-18℃以下保存。

样品处理

提取

称取试样约 2.0 g（准确至 0.01 g），加入 10 μg/mL 混合内标溶液 10 μL，静置 30 min 后加入 10 mL 一级水溶解，加入 10 mL 0.1 mol/L EDTA-Na₂、10 mL 1% 三氯乙酸涡旋混匀 3 min，超声 10 min，涡旋振荡 10 min，于-10℃ 20000 r/min 离心 10 min，取 15 mL 上清液待用。

净化

将提取液用 10 mol/L NaOH、2 mol/L HCl 调 pH 至 8~9 备用。

取固相萃取柱，依次用 3 mL 甲醇，3 mL 一级水活化。取上述备用液过柱，速度约为每秒 1 滴，用 3 mL 一级水、3 mL 甲醇淋洗，弃去流出液，抽干，用 2% 甲酸乙腈 5 mL 洗脱，40℃氮气下吹至近干，用 1 mL 初始流动相溶解，涡旋混匀后经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后供液相色谱-串联质谱测定。

 **《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf (827.88KB)**

T/CAS XXX—201X

测定

液相色谱条件

1. 1. 28 色谱柱 HILIC (150 mm×2.1 mm, 2.7 μm) 或性能相当者。
1. 1. 29 柱温: 40℃。
1. 1. 30 流速: 0.4 mL/min。
1. 1. 31 进样量: 5 μL 。
1. 1. 32 流动相: A: 乙腈; B: 20 mmol/L 甲酸铵 (pH=3.0), 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	A% (乙腈)	B% (20 mmol/L 甲酸铵 (pH=3.0))
/	0.4	60	40
2.5	0.4	60	40
3.0	0.4	5	95
6.5	0.4	5	95
7.5	0.4	60	40
8.5	0.4	60	40
9.0	0.4	Stop	

质谱条件

1. 1. 33 离子源: 电喷雾离子源。
1. 1. 34 扫描方式: 正离子扫描。
1. 1. 35 雾化器流量 (N): 3 L/min。
1. 1. 36 加热器流量 (F): 10 L/min。
1. 1. 37 接口温度 (I): 300 ℃。
1. 1. 38 DL 温度 (D): 250 ℃。
1. 1. 39 加热快温度 (H): 400 ℃。
1. 1. 40 采集方式: 多反应监测 (MRM)。
1. 1. 41 百草枯、敌草快、百草枯-D8、敌草快-D4 母离子、子离子、驻留时间、碰撞能量, 见表 2。

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf (827.88KB)

T/CAS XXX—201X

表 2 质谱参考条件

化合物中文名	母离子 m/z	子离子 m/z	Q1 Pre 偏差 (V)	CE	Q3 Pre 偏差 (V)
敌草快	183.1	157.1*	-12	-21	-29
		130.0	-12	-32	-23
敌草快-D ₄	186.1	158.1	-19	-22	-30
百草枯	186.1	171.1*	-20	-17	-18
		77.1	-20	-43	-30
百草枯-D ₈	194.1	179.1	-20	-17	-18

1.1.42 定性测定

取试样溶液和系列标准工作液等体积进样测定，通过试样中待测物的保留时间、特征离子相对丰度与浓度相近的标准溶液的保留时间、特征离子相对丰度相对照定性。试样液中待测物与标准品的保留时间偏差在±2.5%以内；特征离子相对丰度偏差满足表 3 的要求，则可判定试样中存在相应的被测物。在上述色谱-质谱条件下，百草枯、敌草快标准溶液特征离子色谱图参见附录 A。

表 3 定性确证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
允许的最大偏差/%	±20	±25	±30	±50

1.1.43 定量测定

取试料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。标准溶液及试样溶液中百草枯、敌草快的响应值均在仪器检测的线性范围之内。对于残留量超出仪器线性范围的，在提取时根据目标物浓度增加内标工作液的添加量，使试样溶液稀释后目标物的浓度在曲线范围之内，对应内标浓度与标准工作液一致。

空白实验

取空白试样，除不加标准溶液外，采用相同的测定步骤进行平行操作。

结果计算

试样中百草枯、敌草快的含量按式（1）计算。

$$\omega = \frac{c \times V \times f \times 1000}{m \times 1000} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中：

ω ——试样中百草枯、敌草快含量的数值，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

c——根据标准曲线计算得到的百草枯、敌草快的数值，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

V——试样溶液定容体积的数值，单位为毫升 (mL)；

m——测试样品称样量的数值，单位为克 (g)；

f——稀释倍数。

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf (827.88KB)

T/CAS XXX—201X

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示，保留 2 位有效数字，当结果大于 1 mg/kg 时保留 3 位有效数字。

注：试样中测定的百草枯、敌草快含量乘以换算系数 1.380、1.867 即得二氯百草枯和二溴敌草快的含量。

方法灵敏度、准确度和精密度

灵敏度

本方法的检测限为 0.002 mg/kg，定量限为 0.005 mg/kg。

准确度

本方法在 0.005~0.1 mg/kg 添加浓度范围内，回收率为 60%~120%。

精密度

本方法的批内相对偏差≤15%，批间相对标准偏差≤20%。

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿.pdf (827.88KB)

T/CAS XXX—201X

附录 A
(资料性附录)

百草枯、敌草快、敌草快二溴化物-D₄、二氯百草枯-D₃标准溶液谱图见下图。

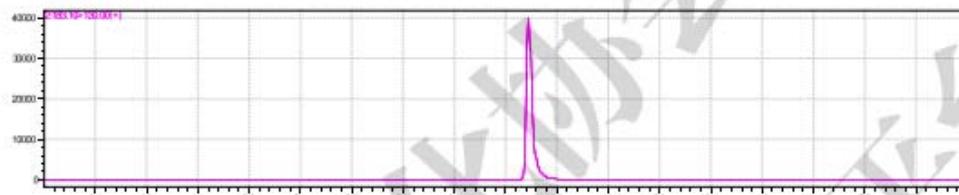
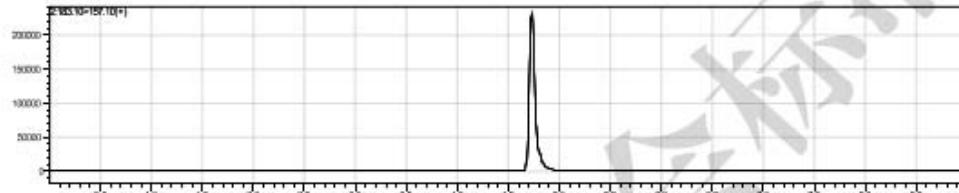


图 A.1 敌草快标准溶液谱图

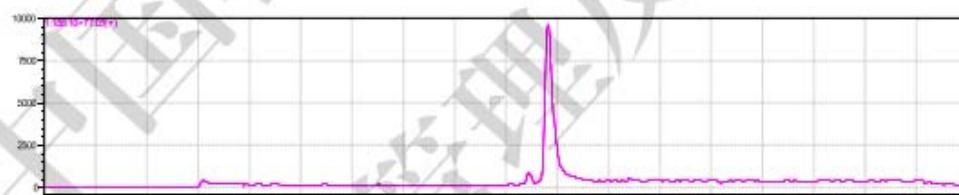
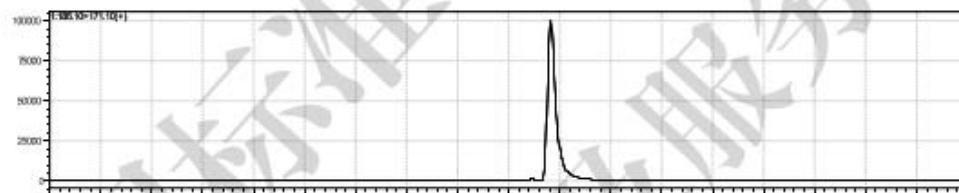


图 A.2 百草枯标准溶液谱图

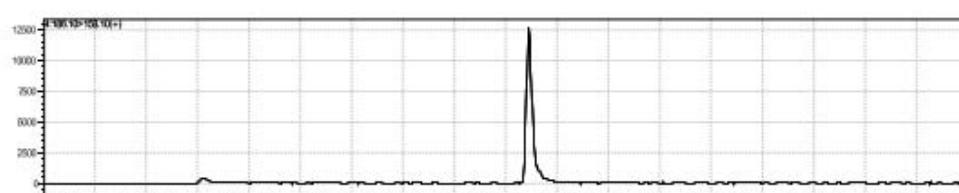
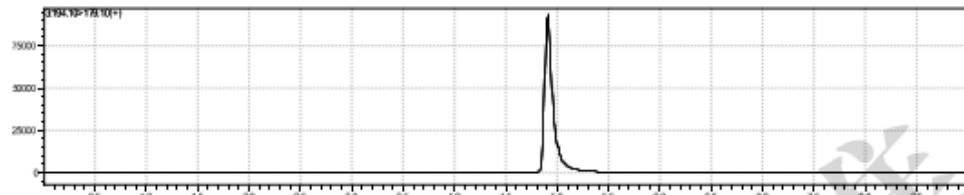


图 A.3 敌草快二溴化物-D₄标准溶液谱图

《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见

稿.pdf (827.88KB)

T/CAS XXX—201X图 A.4 二氯百草枯-D₈标准溶液谱图

中国标准化协会
管理及服务平台

ICS XX.XXX**CCS X XX****关键词：中国标准化协会、模板**

 《乳及乳制品中百草枯、敌草快的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见

稿.pdf (827.88KB)