

ICS 71.040

Z 22

备案号:

DB21

辽宁省地方标准

DB21/T 3304—2020

畜禽粪便中西玛津残留量的测定 气相色谱-质谱法

Determination of simazine residue in livestock manure Gas chromatography-mass spectrometry method

地方标准信息服务平台

2020 - 09 - 30 发布

2020 - 10 - 30 实施

辽宁省市场监督管理局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》给出的规则编写。

本标准由辽宁省农业农村厅提出并归口管理。

本标准起草单位：沈阳海关技术中心、沈阳农业大学、辽宁省农业科学院。

本标准主要起草人：徐宜宏，付海滨，李晓东，姜玲玲，金雁，胡姝，张敏，李丽娜。

本标准发布实施后，任何单位和个人如有问题和意见建议，均可以通过来电和来函等方式进行反馈，我们将及时答复并认真处理，根据实际情况依法进行评估及复审。

归口管理部门通讯地址：辽宁省农业农村厅（沈阳市和平区太原北街2号），联系电话：024-23447862

标准起草单位通讯地址：辽宁省沈阳市沈河区东滨河路106号，联系电话：024-24808859

地方标准信息服务平台

畜禽粪便中西玛津残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了畜禽粪便中西玛津残留量的气相色谱-质谱检测方法。
本标准适用于畜禽粪便中西玛津残留量的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法提要

试样经乙酸乙酯-乙腈混合溶液提取,通过弗罗里硅土固相萃取柱或中性氧化铝固相萃取柱净化,气相色谱-质谱法(GC-MS)测定与确证,外标法定量。

4 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 规定的一级水。

4.1 正己烷:色谱纯;

4.2 石油醚:分析纯,30℃-60℃;

4.3 乙腈:色谱纯;

4.4 丙酮:色谱纯;

4.5 乙酸乙酯-乙腈(1+1, V+V):量取50 mL乙酸乙酯和50 mL乙腈,混合均匀;

4.6 石油醚-丙酮(1+1, V+V):量取50 mL石油醚和50 mL丙酮,混合均匀;

4.7 正己烷-石油醚(1+1, V+V):量取50 mL正己烷和50 mL石油醚,混合均匀;

4.8 无水硫酸钠:于650℃灼烧4h,用前于105℃烘4h,冷却后贮于密闭容器中,备用;

4.9 西玛津标准品(CAS:122-34-9):纯度≥98%;

4.10 西玛津标准储备溶液:准确称取适量的西玛津标准品,用丙酮配制成浓度为100 μg/mL的标准储备溶液;该溶液在0℃~4℃条件下保存(有效期为6个月);

4.11 西玛津基质标准工作溶液:根据需要吸取一定体积的标准储备液(4.10),用空白样品提取液配成所需浓度的基质标准工作溶液;

4.12 弗罗里硅土固相萃取柱：500 mg，6 mL 或相当者；

4.13 中性氧化铝固相萃取柱：1 g，3 mL 或相当者。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪（GC-MS）：配有电子轰击源（EI）；

5.2 分析天平：感量 0.1 mg 和 0.1 g；

5.3 氮吹仪：可控温；

5.4 均质器：转速不低于 10000 r/min；

5.5 离心机：转速不低于 4000 r/min；

5.6 涡旋混匀机。

6 试样制备与保存

将采集的新鲜畜禽粪样品，置于洁净的塑料袋中，混匀，使固液均匀分布后，洁净容器内作为试样。密封并标明标记。-18℃以下冷冻干燥保存。

在抽样及制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 测定步骤

7.1 提取

称取试样2g（精确至0.01g），转入100 mL离心管中。加入20 mL乙酸乙酯-乙腈混合溶剂（4.5），均质提取40 s，4000 r/min 离心5 min，提取液经10 g无水硫酸钠柱（4.8）过滤至浓缩管，残渣再加入20 mL乙酸乙酯-乙腈混合溶剂（4.5），重复上述操作。合并滤液于同一浓缩管中，于40℃减压蒸发至近干，待净化。

7.2 净化

7.2.1 禽类粪便样品：用2 mL正己烷（4.1）将上述残渣涡旋混合溶解，注入预先用5 mL正己烷淋洗的弗罗里硅土固相萃取柱（4.12）中净化。分别用10 mL正己烷，10 mL石油醚淋洗，弃掉淋洗液。用10 mL石油醚-丙酮（4.6）的混合溶剂洗脱，控制流速2~3 mL/min。收集全部洗脱液于浓缩管中，于40℃减压蒸发至近干，用正己烷（4.1）定容至1.0 mL，涡旋混合溶解残渣，供GC-MS测定。

7.2.2 畜类粪便样品：用2 mL正己烷将上述残渣涡旋混合溶解，注入预先用5 mL正己烷预淋洗的中性氧化铝柱（4.13）中净化。分别用10 mL用正己烷，10 mL正己烷-石油醚（4.7），弃掉淋洗液。用10 mL石油醚-丙酮（4.6）的混合溶剂洗脱，控制流速2~3 mL/min，收集全部洗脱液于浓缩管中，于40℃减压蒸发至近干，用正己烷（4.1）定容至1.0 mL，涡旋混合溶解残渣，供GC-MS测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱条件

a) 色谱柱：DB-35 MS柱（30 m×0.25 mm ×0.25 μm），或相当者；

- b) 色谱柱温度: $100^{\circ}\text{C} \xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}} 240^{\circ}\text{C} (3\text{min}) \xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}} 300^{\circ}\text{C} (15\text{min})$;
- c) 进样口温度: 280°C ;
- d) 接口温度: 300°C ;
- e) 电离方式: 电子轰击源电离 (EI), 定量离子为 201 m/z , 定性离子为 186 、 173 、 203 m/z ;
- f) 离子源温度: 230°C ;
- g) 四级杆温度: 150°C
- h) 载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 流速 $2.0\text{ mL}/\text{min}$;
- i) 进样方式: 无分流, 0.75 min 后开启分流阀。
- j) 进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$;
- k) 测定方式: 选择离子监测 (SIM) ;
- l) 溶剂延迟时间: 7.0 min 。

7.3.2 定性测定

根据样液中西玛津残留量情况, 选定浓度相近的标准工作溶液, 标准工作溶液和待测样液中西玛津的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积交替进样测定。在上述GC-MS条件(7.3.1)下, 西玛津的参考保留时间为 $9.40\text{--}9.50\text{ min}$, 标准品色谱图参见附录A中图A.1。

进行气相色谱-质谱测定时, 若被测物质色谱峰保留时间与标准比较, 偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内, 并且在扣除背景后的样品谱图中, 所选择的西玛津的特征离子 (m/z , 定性离子) 均出现, 同时所选择离子的丰度比与标准物质离子丰度比相一致, 或相似度在允许偏差之内 (见表1), 被确证的样品可判定为阳性检出。

表1 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
允许的相对偏差/%	± 10	± 15	± 20	± 50

7.3.3 定量测定

根据样液中西玛津残留量的情况, 选定浓度相近的基质标准工作溶液, 基质标准工作溶液和待测样液中西玛津的响应值均应在仪器检测的线性范围内, 对标准工作溶液与样液等体积进样测定, 外标法定量。

7.4 空白试验

除不称取试样外, 其余均按上述步骤进行。

7.5 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式（1）计算试样中西玛津残留量：

$$X = \frac{A \cdot c \cdot V \times 1000}{A_s \cdot m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X —— 试样中西玛津残留量，单位为毫克每千克，mg/kg；
 A —— 样液中西玛津的峰面积；
 c —— 基质标准工作溶液中西玛津的浓度，单位为微克每毫升， $\mu\text{g/mL}$ ；
 V —— 样液最终定容体积，单位为毫升，mL；
 A_s —— 基质标准工作溶液中西玛津的峰面积；
 m —— 最终样液所代表的试样量，单位为克，g。

注：计算结果应扣除空白值。

8 定量限和回收率

8.1 定量限

本方法的定量限为0.01 mg/kg。

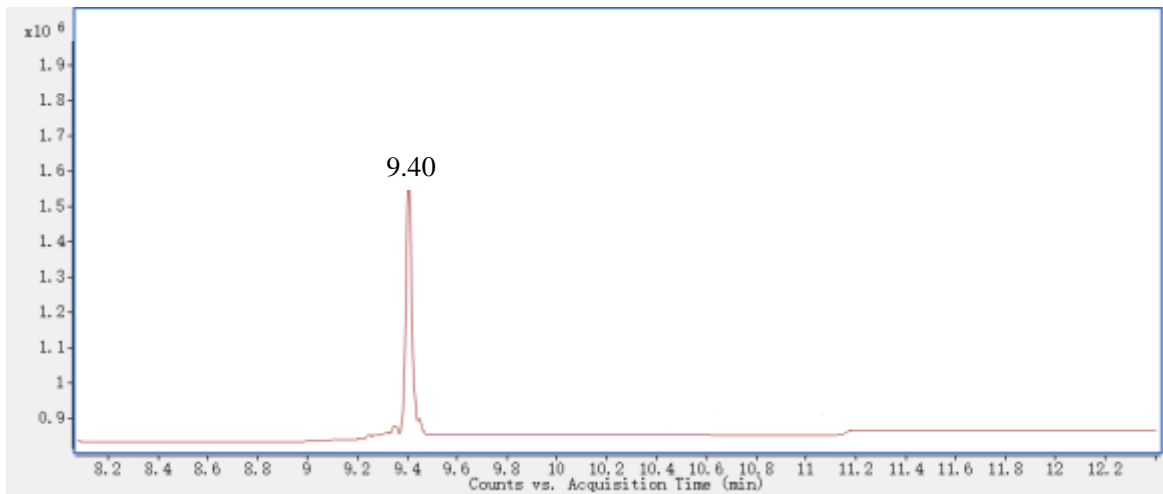
8.2 添加浓度范围、回收率及精密度

表2 样品的添加浓度、回收率及精密度的实验数据

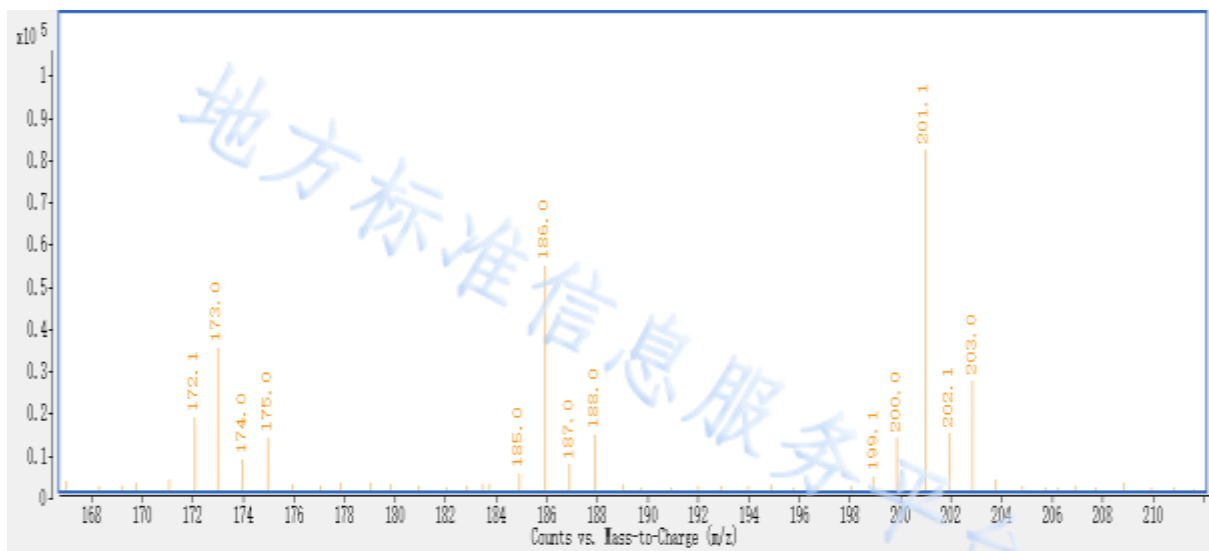
样品	添加浓度/ (mg/kg)	回收率范围/ (%)	相对标准偏差(RSD) (n=6)/%
畜类粪便样品	0.01	74.3-96.1	7.1
	0.02	91.0-112.5	5.4
	0.1	91.6-102.2	3.5
禽类粪便样品	0.01	90.0-104.7	4.7
	0.02	92.0-102.7	2.1
	0.1	93.5-104.2	3.1

附录 A
(资料性附录)

西玛津标准品的色谱图



图A.1 西玛津标准品的总离子流色谱图



图A.2 西玛津标准品的全扫描 (EI) 质谱图