

# SF

## 中华人民共和国司法行政行业标准

SF/T 0092—2021

---

### 血液中扑草净等 20 种除草剂的液相色谱- 串联质谱检验方法

Determination of 20 herbicides including prometryne in blood by liquid  
chromatography-tandem mass spectrometry

2021 - 11 - 17 发布

2021 - 11 - 17 实施

---

中华人民共和国司法部 发布



## 目 次

前言 .....	II
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、仪器和材料 .....	1
6 定性分析 .....	2
7 定量分析 .....	4
8 分析结果评价 .....	5
附录 A（资料性） 血液中扑草净等 20 种除草剂的线性范围、线性方程、相关系数、检出限及定量限 .....	7

## 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。

本文件由司法鉴定科学研究院提出。

本文件由司法部信息中心归口。

本文件起草单位：司法鉴定科学研究院。

本文件主要起草人：严慧、骆如欣、向平、刘伟、沈保华、施妍、卓先义、沈敏、吴何坚。

# 血液中扑草净等 20 种除草剂的液相色谱-串联质谱检验方法

## 1 范围

本文件描述了血液中扑草净等20种除草剂（苯草醚、乳氟禾草灵、特丁净、丁草敌、双酰草胺、精吡氟禾草灵、敌稗、扑草净、异丙隆、特丁通、丙草胺、二甲戊灵、噻草酮、野麦畏、异丙甲草胺、敌草隆、禾草灭、氟磺隆、氟胺磺隆和乙草胺）的液相色谱-串联质谱检验方法，包括原理、试剂、仪器和材料、定性分析、定量分析以及分析结果评价。

本文件适用于血液中扑草净等20种除草剂的定性定量分析，其它检材中扑草净等20种除草剂的定性定量分析参照使用。

## 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

GA/T 122 毒物分析名词术语

## 3 术语和定义

GA/T 122界定的术语和定义适用于本文件。

## 4 原理

血液中的扑草净等20种除草剂用有机溶剂提取后，用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)进行检测，经与平行操作的空白样品和添加样品比较，以保留时间、特征离子对和离子对丰度比进行定性分析；以定量离子对峰面积为依据，采用内标法进行定量分析。

## 5 试剂、仪器和材料

### 5.1 试剂

试验用水应符合 GB/T 6682 规定的一级水，所用试剂和要求如下：

- a) 乙腈：HPLC 级；
- b) 乙醚：分析纯；
- c) 甲酸：优级纯；
- d) 甲醇：HPLC 级；
- e) 标准物质溶液：
  - 1) 标准物质储备溶液：苯草醚、乳氟禾草灵、特丁净、丁草敌、双酰草胺、精吡氟禾草灵、敌稗、扑草净、异丙隆、特丁通、丙草胺、二甲戊灵、噻草酮、野麦畏、异丙甲草胺、敌草隆、禾草灭、氟磺隆、氟胺磺隆和乙草胺标准物质溶液，质量浓度均为 100 $\mu$ g/mL；置于冰箱中冷冻保存，有效期为 12 个月；
  - 2) 标准物质工作溶液：试验中所用其他浓度的标准物质工作溶液均由符合 5.1 e) 1) 的标准物质储备溶液用甲醇稀释而得。密封，置于冰箱中冷藏保存，有效期为 3 个月。
- f) 内标 SKF<sub>525A</sub> 标准溶液：

- 1) 1.0mg/mL SKF<sub>525A</sub> 标准储备溶液：精密称取 SKF<sub>525A</sub>10mg 于 10mL 容量瓶中，加入适量甲醇溶解并定容至刻度，配制成 1.0mg/mL SKF<sub>525A</sub> 标准储备溶液。密封，置于冰箱中冷冻保存，有效期为 12 个月；
- 2) 5μg/mL SKF<sub>525A</sub> 标准工作溶液：移取 1.0mg/mL SKF<sub>525A</sub> 标准储备溶液适量至容量瓶中，加入甲醇稀释，混匀，配制成 5μg/mL 的 SKF<sub>525A</sub> 标准工作溶液。密封，置于冰箱中冷藏保存，有效期为 3 个月。

## 5.2 仪器和材料

仪器和材料包括：

- a) 液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源；
- b) 旋涡混合器；
- c) 离心机；
- d) 电子天平：分度值≤0.1mg；
- e) 恒温水浴锅；
- f) 10mL 具塞离心管；
- g) 移液器。

## 6 定性分析

### 6.1 样品前处理

#### 6.1.1 案件样品

取血液0.5mL置于10mL具塞离心管中，加入5μg/mL SKF<sub>525A</sub>标准工作溶液10μL，用乙醚3mL涡旋混合提取，在2500r/min下离心3min，将有机层转移至另一离心管中，于60°C水浴中挥发至近干，残留物用200μL甲醇复溶，供仪器分析。

#### 6.1.2 空白样品

取空白血液0.5mL置于10mL具塞离心管中，加入5μg/mL SKF<sub>525A</sub>标准工作溶液10μL，然后按照6.1.1的方法操作。

#### 6.1.3 添加样品

若案件样品中出现附录A中可疑除草剂，取空白血液0.5mL，添加案件样品中出现的可疑除草剂对照品，然后按照6.1.1的方法操作。

## 6.2 仪器检测

### 6.2.1 液相色谱-串联质谱参考条件

液相色谱-串联质谱参考条件如下，应用时可根据不同品牌仪器的实际情况进行调整。

- a) 色谱柱：Waters Acquity UPLC BEH C18 液相色谱柱（2.1mm×100mm×1.7μm）或其它等效柱；  
注：Waters Acquity UPLC BEH C18液相色谱柱为Waters公司产品的商品名称，给出这一信息是为了方便本文件的使用者，并不是表示对该产品的认可。如果其它等效产品具有相同的效果，则可使用这些等效产品。
- b) 流动相：A 相为 0.1%甲酸溶液，B 相为乙腈；流动相梯度洗脱程序见表 1；
- c) 流速为 0.3mL/min；
- d) 进样量为 5μL；
- e) 离子源：电喷雾电离-正离子模式（ESI+）；
- f) 检测方式：多反应监测（MRM）；
- g) 离子源电压（IS）：5500V；
- h) 碰撞气(CAD)、气帘气(CUR)、雾化气(GS1)和辅助气(GS2)均为高纯氮气，使用前调节各气流流量以使质谱灵敏度达到检测要求；

- i) 去簇电压(DP)和碰撞能量(CE)等电压值应优化至最佳灵敏度;  
j) 20种除草剂和内标的定性离子对、定量离子对和保留时间见表2。

表1 流动相梯度洗脱程序

时间 min	流动相 A %	流动相 B %
0	80	20
4	50	50
6	30	70
10	5	95
11	5	95
11.1	80	20
15	80	20

表2 20种除草剂和内标的LC-MS/MS参数

中文名	英文名	保留时间 min	母离子 m/z	子离子 m/z	碰撞能量 eV	去簇电压 V
乙草胺	Acetochlor	6.43	207.2	72.0 <sup>a</sup>	30	60
				165.1	35	60
敌稗	Propanil	5.32	218.0	162.1 <sup>a</sup>	30	60
				127.0	25	60
丁草敌	Butylate	8.03	218.1	57.0 <sup>a</sup>	35	60
				190.1	15	60
特丁通	Terbumeton	3.07	226.2	170.1 <sup>a</sup>	25	60
				114.0	34	60
敌草隆	Diuron	4.55	233.0	160.0 <sup>a</sup>	30	60
				72.0	35	60
双酰草胺	Carbetamide	3.07	237.1	192.1 <sup>a</sup>	11	60
				118.1	18	60
扑草净	Prometryn	4.38	242.0	158.1 <sup>a</sup>	33	60
				200.0	25	60
特丁净	Terbutryn	4.47	242.1	186.1 <sup>a</sup>	25	60
				91.0	34	60
苯草醚	Aclonifen	6.84	265.1	248.0 <sup>a</sup>	20	60
				182.0	35	60
异丙隆	Isoproturon	4.44	270.2	72.0 <sup>e</sup>	35	60
				165.1	19	60
二甲戊灵	Pendimethalin	8.55	282.1	194.0 <sup>a</sup>	30	60
				211.8	25	60
异丙甲草胺	Metolachlor	6.35	284.0	252.0 <sup>a</sup>	20	60
				176.0	30	60
野麦畏	Triallate	8.90	306.0	86.0 <sup>a</sup>	40	60
				145.0	35	60
丙草胺	Pretilachlor	7.63	312.1	252.3 <sup>a</sup>	29	60
				176.4	45	60
禾草灭	Alloxydim	6.87	324.0	178.0 <sup>a</sup>	30	60
				234.0	25	60
噻草酮	Cycloxydim	7.75	326.0	180.0 <sup>a</sup>	30	60
				280.0	25	60
SKF <sub>525A</sub> (内标)	SKF <sub>525A</sub>	6.20	354.3	209.3 <sup>a</sup>	25	60
				167.3	37	60
精吡氟禾草灵	Fluazifop-P-butyl	8.20	383.9	327.9 <sup>a</sup>	23	60
				282.0	29	60

表 2 (续)

氟磺隆	Prosulfuron	5.52	420.0	141.0 <sup>a</sup>	30	60
				166.8	35	60
乳氟禾草灵	Lactofen	8.25	479.1	344.0 <sup>a</sup>	31	60
				223.0	35	60
氟胺磺隆	Triflurosulfuron-methyl	5.92	493.2	96.0 <sup>a</sup>	40	60
				264.0	30	60

<sup>a</sup>为定量离子对。

### 6.2.2 进样

分别吸取案件样品、空白样品和添加样品提取液，按照6.2.1规定的条件进样分析。

### 6.2.3 记录

记录案件样品、空白样品和添加样品中可疑色谱峰的保留时间、特征离子对和离子对丰度比。

### 6.2.4 定性判断依据

以保留时间、特征离子对和离子对丰度比作为定性判断依据。

如果案件样品中出现目标物的两对定性离子对的特征色谱峰，保留时间与添加样品中相应标准物质的色谱峰保留时间相比较，相对误差在±2.5%内，且定性离子对丰度比与浓度相近添加样品的离子对丰度比之相对误差不超过表3规定的范围，则可判定案件样品中存在这种目标物。

表3 离子对丰度比的最大允许相对误差

单位为百分数 (%)

离子对丰度比	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对误差	±20	±25	±30	±50

## 7 定量分析

### 7.1 分析方法

采用内标-工作曲线法或内标-单点校正法进行定量分析。

### 7.2 样品前处理

取案件血液0.5mL两份，加入5μg/mL SKF<sub>525A</sub>标准工作溶液10μL，然后按照6.1.1的规定操作。

另取空白血液样品若干份，添加适量除草剂，制得系列浓度或单点浓度的添加样品，与案件样品平行操作。

案件样品中除草剂的浓度应在工作曲线的线性范围内。配制单点浓度的添加样品时，案件样品中除草剂质量浓度应在该质量浓度的±50%内。

### 7.3 仪器分析

#### 7.3.1 仪器条件

仪器条件应符合6.2.1的规定。

#### 7.3.2 进样

分别将空白样品、案件样品、系列浓度的添加样品或单点浓度添加样品，按照6.2.1规定的条件进样分析。

### 7.4 记录与计算

#### 7.4.1 记录



记录案件样品、系列浓度的添加样品或单点浓度添加样品中目标物及内标定量离子对的峰面积值。

#### 7.4.2 内标-工作曲线法

在系列质量浓度的添加样品中，以目标物与内标的峰面积比（ $Y$ ）为纵坐标，目标物质量浓度（ $C$ ）为横坐标进行线性回归，得线性方程。

根据案件样品中目标物与内标的峰面积比，按公式(1)计算出案件样品中目标物的质量浓度。

$$C = \frac{Y - a}{b} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$C$ ——案件样品中目标物的质量浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

$Y$ ——案件样品中目标物与内标的峰面积比；

$a$ ——线性方程的截距；

$b$ ——线性方程的斜率。

#### 7.4.3 内标-单点校正法

根据案件样品和添加样品中目标物与内标的峰面积比，按公式（2）计算出案件样品中目标物的质量浓度。

$$C = \frac{A \times c}{A'} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$C$ ——案件样品中目标物的质量浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

$A$ ——案件样品中目标物与内标的峰面积比；

$A'$ ——添加样品中目标物与内标的峰面积比；

$c$ ——添加样品中目标物的质量浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)。

#### 7.4.4 计算相对相差

案件样品平行测定两份，双样相对相差按公式(3)计算。

$$RD = \frac{|C_1 - C_2|}{\bar{C}} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$RD$ ——相对相差（%）；

$C_1$ 、 $C_2$ ——两份案件样品平行定量测定的质量浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

$\bar{C}$ ——两份案件样品中平行定量测定质量浓度的平均值( $C_1+C_2$ )/2，单位为纳克每毫升(ng/mL)。

### 8 分析结果评价

#### 8.1 定性结果评价

##### 8.1.1 阴性结果评价

阴性结果评价包括：

- a) 如果案件样品中仅检出内标，未检出附录 A 中除草剂成分，则阴性结果可靠；
- b) 如果案件样品中未检出内标，则阴性结果不可靠。

##### 8.1.2 阳性结果评价

阳性结果评价包括：

- a) 如果案件样品中检出附录 A 中除草剂成分且空白样品无干扰，则阳性结果可靠；
- b) 如果案件样品中检出除草剂成分且空白样品亦呈阳性，则阳性结果不可靠。

## 8.2 定量分析结果评价

两份案件样品的相对相差不超过20%（腐败检材不超过30%）时，结果按两份案件样品含量的平均值计算，否则应重新测定。

附录 A  
(资料性)

血液中扑草净等 20 种除草剂的线性范围、线性方程、相关系数、检出限及定量限

血液中扑草净等 20 种除草剂的线性范围、线性方程、相关系数、检出限及定量限见表 A.1。

表 A.1 血液中扑草净等 20 种除草剂的线性范围、线性方程、相关系数、检出限及定量限

化合物	英文名	线性范围 ng/mL	线性方程	相关系数 r	检出限 ng/mL	定量限 ng/mL
乙草胺	Acetochlor	1-200	$y=0.00355x+0.00068$	0.9966	0.5	1
敌稗	Propanil	0.5-200	$y=0.00259x+0.0000817$	0.9981	0.1	0.5
丁草敌	Butylate	2-100	$y=0.0019x-0.00156$	0.9969	1	2
特丁通	Terbumeton	0.5-200	$y=0.23x-0.0443$	0.9987	0.1	0.5
敌草隆	Diuron	1-200	$y=0.000484x-0.000019$	0.9972	0.5	1
双酰草胺	Carbetamide	1-200	$y=0.0147x+0.00308$	0.9960	0.5	1
扑草净	Prometryn	0.5-200	$y=0.129x+0.00881$	0.9974	0.1	0.5
特丁净	Terbutryn	0.5-200	$y=0.218x-0.024$	0.9978	0.1	0.5
苯草醚	Aclonifen	0.5-200	$y=0.00226x-0.00035$	0.9987	0.1	0.5
异丙隆	Isoproturon	0.5-100	$y=0.0472x+0.00804$	0.9953	0.1	0.5
二甲戊灵	Pendimethalin	1-200	$y=0.0005x-0.000167$	0.9981	0.5	1
异丙甲草胺	Metolachlor	0.5-200	$y=0.0702x+0.0131$	0.9977	0.1	0.5
野麦畏	Triallate	1-200	$y=0.00377x-0.00301$	0.9975	0.5	1
丙草胺	Pretilachlor	0.5-200	$y=0.0535x+0.0041$	0.9979	0.1	0.5
禾草灭	Alloxydim	0.5-200	$y=0.00374x-0.000506$	0.9974	0.1	0.5
噻草酮	Cycloxydim	0.5-200	$y=0.00548x-0.000504$	0.9928	0.1	0.5
精吡氟禾草灵	Fluazifop-P--buthyl	0.5-100	$y=0.0213x-0.00301$	0.9976	0.1	0.5
氟磺隆	Prosulfuron	0.5-200	$y=0.0106x+0.000168$	0.9962	0.1	0.5
乳氟禾草灵	Lactofen	2-200	$y=0.000614x-0.000498$	0.9942	1	2
氟胺磺隆	Triflurosulfuron-methyl	1-200	$y=0.000706x-0.0000663$	0.9972	0.5	1