

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4850. 4—2019

稳定性同位素氘标记试剂 第 4 部分：敌百虫-D₆

Stable isotope deuterium labelled reagents
Part 4: Dipterex-D₆

2019-08-02 发布

2020-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本部分按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

HG/T 4850《稳定性同位素氘标记试剂》分为 6 个部分：

- 第 1 部分：甲萘威-D₃；
- 第 2 部分：沙丁胺醇-D₃；
- 第 3 部分：恩诺沙星-D₅；
- 第 4 部分：敌百虫-D₆；
- 第 5 部分：特罗类-D₉ 试剂；
- 第 6 部分：孔雀石绿-D₁₂。

本部分是 HG/T 4850 的第 4 部分。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC105）归口。

本部分起草单位：上海化工研究院有限公司、上海稳定性同位素工程技术研究中心。

本部分主要起草人：李美华、罗勇、吕靖、杨维成、盛立彦、孙雯、潘洁、杜晓宁、雷雯。

稳定性同位素氘标记试剂

第4部分：敌百虫-D₆

1 范围

HG/T 4850 的本部分规定了稳定性同位素氘标记试剂敌百虫-D₆ 的符号、要求、试验方法、检验规则、标识、包装、运输和贮存。

本部分适用于以三氯化磷和氘代甲醇为原料，通过有机合成法制备的稳定性同位素氘标记敌百虫-D₆ 产品。

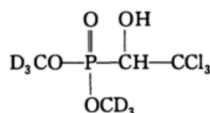
2 规范性引用文件

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 分子结构式



4 符号

下列符号适用于本文件。

4.1

同位素原子的表示：^mA

其中 A 表示元素符号，*m* 表示该元素的同位素的相对原子质量数。例如：²H 表示氢元素中相对原子质量数为 2 的同位素氢原子，通常以 D 表示。

4.2

同位素原子标记个数的表示：^mA_n

其中 A 表示元素符号，*m* 表示该元素的同位素的相对原子质量数，*n* 表示含该元素的同位素原子的个数。例如：²H₆ 表示氢元素中相对原子质量数为 2 的同位素氢原子有 6 个，通常以 D₆ 表示。

4.3

同位素丰度的单位表示：atom%^mA

表示 A 元素的相对质量数为 *m* 的原子占 A 元素的原子百分数。例如：atom%D 表示相对原子质

量数为 2 的同位素氢原子在氢元素中所占的原子百分数。

5 要求

5.1 外观

白色粉末。

5.2 要求

产品应符合表 1 的要求。

表 1 产品技术要求

项 目	指 标	
	I 型（内标试剂）	II 型（化学试剂）
纯度（质量分数）/% \geq	99.0	95.0
D 同位素丰度/(atom%D) \geq	99.0	96.0

6 试验方法

6.1 一般规定

除非另有规定，本部分分析过程中所用水应符合 GB/T 6682 中规定的一级水，试剂均为分析纯。

6.2 外观

在常温环境下，取试样在自然光条件下目测。

6.3 纯度——高效液相色谱法

6.3.1 方法原理

高效液相色谱法测定敌百虫-D₆ 纯度，以天然丰度敌百虫标准品作为外标，建立标准工作曲线，测定稳定性同位素标记敌百虫-D₆ 的纯度。

6.3.2 试剂和材料

6.3.2.1 乙腈：色谱纯。

6.3.2.2 甲酸：色谱纯。

6.3.2.3 甲酸水溶液：体积分数为 0.1%。

用移液管吸取 1 mL 甲酸，放入 1 L 容量瓶中，加水至 1 L，经超声混匀 15 min 后，过 0.45 μm 滤膜，待用。

6.3.2.4 敌百虫标准品：纯度 \geq 99%。

6.3.3 仪器和设备

6.3.3.1 通常实验室用玻璃仪器及设备。

6.3.3.2 涡旋混合器。

6.3.3.3 液相色谱仪：配紫外检测器或 PDA 阵列检测器。

6.3.3.4 微量进样器：25 μL 。

6.3.3.5 分析天平：精度十万分之一。

6.3.3.6 微孔滤膜：孔径 0.22 μm 。

6.3.3.7 超声波脱气仪。

6.3.4 色谱条件

推荐的典型色谱条件如下，也可选择其他达到同等分离效果的条件：

- a) 色谱柱：Venusil HILIC(E)，150 mm \times 2.1 mm I.D.，5 μm ，或采用具有同等分离效率的色谱柱；
- b) 柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ ；
- c) 进样量：5 μL ；
- d) UV 检测器波长：200 nm；
- e) 流速：0.3 mL/min；
- f) 流动相：A 为乙腈，B 为 0.1% 甲酸水溶液；
- g) 洗脱条件：A/B=95/5，等度洗脱。

6.3.5 分析步骤

6.3.5.1 外标标准储备溶液的制备

准确称取 10 mg（精确到 0.01 mg）的敌百虫标准品，溶于乙腈，转移至 10 mL 棕色容量瓶中定容，配制成 1 000 mg/L 的标准储备溶液，避光保存于冰箱中，可使用 2 个月。

6.3.5.2 外标标准工作溶液的制备

将上述标准储备溶液用乙腈稀释，得到浓度分别为 50 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 、200 $\mu\text{g/mL}$ 、300 $\mu\text{g/mL}$ 、400 $\mu\text{g/mL}$ 和 600 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液，避光保存于冰箱中，可使用 2 周。

6.3.5.3 试样的溶解

做两份试料的平行测定。每份称取 10 mg（精确到 0.01 mg）敌百虫-D₆ 试料，溶于乙腈，定容于 10 mL 棕色容量瓶中，得到浓度为 1 000 mg/L 的样品储备溶液。用乙腈稀释样品储备溶液，得到 200 $\mu\text{g/mL}$ 的样品分析液。

6.3.5.4 标准工作曲线的建立

待高效液相色谱仪稳定后，将 6.3.5.2 处理得到的系列标准工作溶液以孔径 0.22 μm 的微孔滤膜过滤后，用微量进样器分别注入仪器，每个浓度的标准工作溶液均重复测定 3 次。以标准工作溶液的浓度为横坐标、每个浓度 3 次测定得到的外标物峰面积平均值为纵坐标，绘制标准工作曲线，并拟合得到标准曲线方程。

6.3.5.5 试样的测定

将 6.3.5.3 处理得到的溶液用孔径 0.22 μm 的微孔滤膜过滤后，用微量进样器注入仪器，每份试

料溶液重复测定 3 次。计算得出 3 次测定的峰面积平均值，由标准曲线方程求得试料溶液的浓度，代入公式 (1) 可得试料的纯度。

6.3.6 分析结果的计算与表述

6.3.6.1 纯度

纯度 w 以质量分数计，数值以 % 表示，按公式 (1) 计算：

$$w = \frac{k c V X_{ST}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

k ——稳定同位素 D 标记敌百虫与敌百虫标准品的摩尔质量校正系数 ($k=1.02$)；

c ——试料峰面积平均值在标准工作曲线上对应的产品溶液的浓度的数值，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试料溶液定容体积的数值，单位为升 (L)；

X_{ST} ——敌百虫标准品标注纯度的数值，以质量分数 (%) 表示；

m ——试样的质量的数值，单位为毫克 (mg)。

取 3 次测定的算术平均值作为结果，计算结果保留 1 位小数。

6.3.6.2 允许差

平行测定结果的绝对差值 $\leq 0.5\%$ 。

6.4 D 同位素丰度——液相色谱-质谱法

6.4.1 方法原理

将样品用无水甲醇完全溶解后，以质谱蠕动泵进样的形式将样品导入液相色谱-质谱的电喷雾离子源 (ESI)，使样品溶液发生静电喷雾，在近大气压下的干燥气流中形成带电雾滴。随着溶剂蒸发，通过离子蒸发等机制形成气态离子，进入质谱分析。按离子的质荷比 (m/z) 不同加以分离，最终由离子收集检测器采集到相应的质谱信息，得到各 m/z 峰强度，用“质量簇”分类算法计算试样敌百虫-D₆ 的 D 同位素丰度值。“质量簇”分类算法原理见附录 A。

6.4.2 试剂和材料

6.4.2.1 无水甲醇：色谱纯。

6.4.2.2 离心管：1.5 mL。

6.4.2.3 移液器：100 μL ~1 000 μL 。

6.4.3 仪器和设备

6.4.3.1 通常实验室用玻璃仪器及设备。

6.4.3.2 液相色谱-质谱联用仪：配有蠕动泵及 ESI 离子源。

6.4.3.3 进样针：500 μL 。

6.4.4 质谱条件

6.4.4.1 扫描模式：正离子模式 (+ESI)。

6.4.4.2 电喷雾电压：3.5 kV。

6.4.4.3 离子传输管温度：275 ℃。

6.4.4.4 雾化气流量：13 L/min。

6.4.4.5 单次质谱扫描时间：0.5 s。

6.4.4.6 质谱谱图叠加次数：>20。

6.4.4.7 扫描范围： $m/z = [M+H]^+ \pm 10$ dalton。

6.4.4.8 蠕动泵流速：10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。

6.4.5 分析步骤

6.4.5.1 试样的溶解

称取约 1 mg 试料，置于 1.5 mL 离心管中，加入 1 mL 无水甲醇充分溶解。用移液器移取 100 μL 该溶液于 10 mL 容量瓶中，用无水甲醇稀释定容，浓度约为 10 mg/L。同时做两份试料的平行测定。

6.4.5.2 试样的测定

将 6.4.5.1 得到的试料溶液吸入进样针，连接到质谱仪进样系统，利用蠕动泵将进样针内的溶液推入质谱仪离子源，采集正离子模式扫描的 $m/z = 257 \sim 269$ 的信号峰，输出相应的信号峰强度数据。通过公式计算得到试料的同位素丰度。

6.4.6 分析结果的计算与表述

6.4.6.1 不同 D 标记度的摩尔分数计算

采集质谱图中 $m/z = 257、258、259、260、261、262、263、264、265、266、267、268、269$ 峰强度数据，代入下方程组 (2) 计算，解得 $x_{\text{lab}j}$ ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)。

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{257} = x_{\text{lab}0} \times 0.412 \\ A_{258} = x_{\text{lab}0} \times 0.019 + x_{\text{lab}1} \times 0.412 \\ A_{259} = x_{\text{lab}0} \times 0.399 + x_{\text{lab}1} \times 0.019 + x_{\text{lab}2} \times 0.412 \\ A_{260} = x_{\text{lab}0} \times 0.018 + x_{\text{lab}1} \times 0.399 + x_{\text{lab}2} \times 0.019 + x_{\text{lab}3} \times 0.412 \\ A_{261} = x_{\text{lab}0} \times 0.130 + x_{\text{lab}1} \times 0.018 + x_{\text{lab}2} \times 0.399 + x_{\text{lab}3} \times 0.019 + x_{\text{lab}4} \times 0.412 \\ A_{262} = x_{\text{lab}0} \times 0.006 + x_{\text{lab}1} \times 0.130 + x_{\text{lab}2} \times 0.018 + x_{\text{lab}3} \times 0.399 + x_{\text{lab}4} \times 0.019 + x_{\text{lab}5} \times 0.412 \\ A_{263} = x_{\text{lab}0} \times 0.015 + x_{\text{lab}1} \times 0.006 + x_{\text{lab}2} \times 0.130 + x_{\text{lab}3} \times 0.018 + x_{\text{lab}4} \times 0.399 + x_{\text{lab}5} \times 0.019 + x_{\text{lab}6} \times 0.412 \\ A_{264} = x_{\text{lab}1} \times 0.015 + x_{\text{lab}2} \times 0.006 + x_{\text{lab}3} \times 0.130 + x_{\text{lab}4} \times 0.018 + x_{\text{lab}5} \times 0.399 + x_{\text{lab}6} \times 0.019 \\ A_{265} = x_{\text{lab}2} \times 0.015 + x_{\text{lab}3} \times 0.006 + x_{\text{lab}4} \times 0.130 + x_{\text{lab}5} \times 0.018 + x_{\text{lab}6} \times 0.399 \\ A_{266} = x_{\text{lab}3} \times 0.015 + x_{\text{lab}4} \times 0.006 + x_{\text{lab}5} \times 0.130 + x_{\text{lab}6} \times 0.018 \\ A_{267} = x_{\text{lab}4} \times 0.015 + x_{\text{lab}5} \times 0.006 + x_{\text{lab}6} \times 0.130 \\ A_{268} = x_{\text{lab}5} \times 0.015 + x_{\text{lab}6} \times 0.006 \\ A_{269} = x_{\text{lab}6} \times 0.015 \\ x_{\text{lab}0} + x_{\text{lab}1} + x_{\text{lab}2} + x_{\text{lab}3} + x_{\text{lab}4} + x_{\text{lab}5} + x_{\text{lab}6} = 1 \end{array} \right. \quad \dots\dots (2)$$

式中：

$A_{257}, A_{258}, \dots, A_{269}$ ——质荷比为 257、258、259、260、261、262、263、264、265、266、

267、268、269 的质谱峰强度相对值；

$x_{\text{lab}0}$ ——标记 0 个 D 原子的敌百虫- D_0 分子的摩尔分数；

$x_{\text{lab}1}$ ——标记 1 个 D 原子的敌百虫- D_1 分子的摩尔分数；

$x_{\text{lab}2}$ ——标记 2 个 D 原子的敌百虫- D_2 分子的摩尔分数；

$x_{\text{lab}3}$ ——标记 3 个 D 原子的敌百虫- D_3 分子的摩尔分数；

$x_{\text{lab}4}$ ——标记 4 个 D 原子的敌百虫- D_4 分子的摩尔分数；

$x_{\text{lab}5}$ ——标记 5 个 D 原子的敌百虫- D_5 分子的摩尔分数；

$x_{\text{lab}6}$ ——标记 6 个 D 原子的敌百虫- D_6 分子的摩尔分数；

0.412 : 0.019 : 0.399 : 0.018 : 0.130 : 0.006 : 0.015 为敌百虫分子的同位素分布比。

6.4.6.2 D 同位素丰度的计算与表述

D 同位素丰度值以 E 计，数值以 $\text{atom}\% \text{D}$ 表示，按公式 (3) 计算：

$$E = \frac{\sum_{j=1}^6 j x_{\text{lab}j}}{6 \sum_{j=0}^6 x_{\text{lab}j}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

6.4.7 允许差

两次平行测定结果的极差 $\leq 0.3 \text{ atom}\% \text{D}$ 。

不同实验室测定结果的极差 $\leq 0.5 \text{ atom}\% \text{D}$ 。

7 检验规则

7.1 检验类别及检验项目

第 5 章中的所有项目均为出厂检验项目。

7.2 组批与采样

7.2.1 以每次投料反应最终得到的结晶产品为一批。

7.2.2 每批样品的采样，应用清洁、干燥的匙勺从容器的 4 个不同部位等量采样。采样量约为 0.10 g，混合均匀后等量装入两个清洁、干燥且密封良好的样品瓶中，并在瓶上粘贴标签，其内容包括生产厂名、产品名称、批号批量、采样量、采样日期和采样人姓名。一瓶做产品质量分析；另一瓶作为留样，留样应保存 6 个月。

7.3 结果判定

7.3.1 产品质量指标合格判定，采用 GB/T 8170 中的“修约值比较法”。

7.3.2 产品检验部门按本部分规定进行检验，所有出厂产品都应符合本部分要求。如果检验结果不符合本部分要求，应重新自该批产品中取双倍样进行检验。重新检验结果中若有一项指标不符合本部分要求，则判该批产品为不合格。

8 标识

8.1 每批出厂产品应附有质量证明书，内容有：生产厂名、厂址、产品名称、纯度、D 的丰度值、

批号、产品等级、生产日期、本部分编号和检验员签字。同时，需注明产品安全性、危险物警告标识图案和文字等内容。

8.2 每个内包装单元上应有标签，内容有：生产厂名、产品名称、纯度、D 同位素丰度值、净含量、生产日期及有效期。

8.3 外包装上应有生产厂名、厂址、产品名称、批号、纯度、D 同位素丰度值及净含量。

9 包装、运输和贮存

9.1 包装

9.1.1 内包装

采用色谱样品瓶，瓶口用塑膜封口，瓶的规格由供需双方商定。

9.1.2 外包装

在样品瓶外用 0.3 mm~0.5 mm PVC 塑料膜密封，再用钙塑箱包装。

9.2 运输和贮存

产品在运输和贮存时，贮存容器应具有较好的密封性，应保持通风、干燥，避光保存于-19℃的冰箱中。产品在运输时防止雨淋和受潮、受热，温度不高于 45℃。

产品经检验合格后，在符合本部分规定的贮存条件下，贮存期为 1 年。

附 录 A
(资料性附录)
“质量簇”分类算法

“质量簇”分类算法原理如下。

将稳定同位素标记有机化合物分为以下类别： $C_xH_yN_wO_z(^LX_n^HX_0)$ ， $C_xH_yN_wO_z(^LX_{n-1}^HX_1)$ ， \dots ， $C_xH_yN_wO_z(^LX_1^HX_{n-1})$ ， $C_xH_yN_wO_z(^LX_0^HX_n)$ 。其中，X为被标记的元素，可以为C、H或N等元素，具有轻、重两种原子形态（ LX 和 HX ）。每一类为一质量簇。

质谱图质荷比 $m/z=i$ 的质谱峰强度来自多个质量簇的叠加，质荷比 $m/z=i$ 位置的质谱峰强为：

$$A_{\text{mix}}^i = \sum (x_{\text{labj}} A_{\text{labj}}^i) \quad (j=0,1,\dots,n) \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中， A_{mix}^i 为目标化合物在质荷比 $m/z=i$ 位置的质谱峰强， A_{labj}^i 是“质量簇” $C_xH_yN_wO_z(^LX_{n-j}^HX_j)$ 在质荷比 $m/z=i$ 位置的质谱峰强贡献， x_{labj} 为 $C_xH_yN_wO_z(^LX_{n-j}^HX_j)$ 的摩尔分数。

联立质谱图上每一个质荷比的峰强的方程和摩尔分数的方程 $1 = \sum x_{\text{labj}} (j=0,1,\dots,n)$ ，求出各质量簇的摩尔分数。

稳定同位素标记有机化合物 $C_xH_yN_wO_z(X_n)$ 的 HX 同位素标记丰度公式为：

$$\text{atmo}\% ^HX = \frac{\sum_{j=1}^n j x_{\text{labj}}}{n \sum_{j=0}^n x_{\text{labj}}} \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

利用该公式及获得的数据计算得到同位素丰度。

中 华 人 民 共 和 国
化 工 行 业 标 准
稳 定 性 同 位 素 氘 标 记 试 剂
第 4 部 分：敌 百 虫-D₆

HG/T 4850.4—2019

出版发行：化学工业出版社

（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

北京科印技术咨询服务公司顺义区数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张 1 字数 20.8 千字

2019 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

书号：155025·2638

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：14.00 元

版权所有 违者必究

打印日期：2019年12月11日

