

深 圳 市 团 体 标 准

T/SZS 608—2022

动物源性食品中甲拌磷、特丁硫磷及其代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of phorate, terbufos and metabolites residues in
animal-derived foods

Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

2022-09-30 发布

2022-10-30 实施

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器	2
6 试样的制备和保存	2
7 测定方法	3
8 结果与结算	4
9 定量限、准确度和精密度	4
附录 A 甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药中英文名称、CAS 号和分子式	5
附录 B 甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药定性定量离子对及去簇电压、碰撞能量	6
附录 C 甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药多反应监测 (MRM) 色谱图	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。

本文件由深圳标准促进会归口。

本文件起草单位：深圳凯吉星农产品检测认证有限公司。

本文件主要起草人：苑婷婷、梁景文、姜学涯、朱国柱、李丹、陆文婵。

动物源性食品中甲拌磷、特丁硫磷及其代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了动物源性食品中甲拌磷、特丁硫磷及其代谢物残留量的液相色谱-质谱联用测定方法。本文件适用于猪肉、牛肉、鸡肉、鸡蛋、猪肝中甲拌磷、特丁硫磷及其代谢物残留量的测定。

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 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试样用乙腈提取，提取液经分散固相萃取净化，液相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 试剂

- 4.1.1 乙腈（ C_2H_5CN ，CAS号:75-05-8）：色谱纯。
- 4.1.2 甲醇（ CH_3OH ，CAS号:67-56-1）：色谱纯。
- 4.1.3 甲酸（ $HCOOH$ ，CAS号:64-18-6）：色谱纯。
- 4.1.4 氯化钠（ $NaCl$ ，CAS号:7647-14-5）。
- 4.1.5 乙酸（ CH_3COOH ，CAS号:64-19-7）。
- 4.1.6 无水硫酸镁（ $MgSO_4$ ，CAS号:7487-88-9）。
- 4.1.7 柠檬酸钠（ $Na_3C_6H_5O_7$ ，CAS号:6132-04-3）。
- 4.1.8 柠檬酸氢二钠（ $C_6H_8Na_2O_7$ ，CAS号:6132-05-4）。
- 4.1.9 乙酸铵（ CH_3COONH_4 ，CAS号:631-61-8）。
- 4.1.10 甲拌磷（ $C_7H_{17}O_2PS_3$ ，CAS号:298-02-2）。
- 4.1.11 甲拌磷砒（ $C_7H_{17}O_4PS_3$ ，CAS号:2588-04-7）。
- 4.1.12 甲拌磷亚砒（ $C_7H_{17}O_3PS_3$ ，CAS号:2588-03-6）。
- 4.1.13 特丁硫磷（ $C_9H_{21}O_2PS_3$ ，CAS号:13071-79-9）。
- 4.1.14 特丁硫磷砒（ $C_9H_{21}O_4PS_3$ ，CAS号:56070-16-7）。
- 4.1.15 特丁硫磷亚砒（ $C_9H_{21}O_3PS_3$ ，CAS号:10548-10-4）。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙腈-乙酸溶液(99+1, 体积比): 量取 10 mL乙酸, 加入 990 mL乙腈中, 混匀。

4.2.2 乙酸铵-甲酸溶液(10 mmol/L): 称取0.7708 g乙酸铵, 加 1 mL甲酸并稀释至 1 000 mL, 摇匀。

4.3 标准品

甲拌磷及其代谢物标准品, 特丁硫磷及其代谢物标准品参见附录A, 纯度 $\geq 95\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液(100 mg/L): 分别准确称取甲拌磷、甲拌磷砒、甲拌磷亚砒、特丁硫磷、特丁硫磷砒和特丁硫磷亚砒各10 mg(精确至0.1 mg), 用甲醇溶解并稀释至100 mL, 摇匀, 制成质量浓度为100 mg/L标准储备溶液。避光-18°C保存, 有效期半年。

4.4.2 混合标准中间溶液(1 mg/L): 分别准确吸取甲拌磷、甲拌磷砒、甲拌磷亚砒、特丁硫磷、特丁硫磷砒和特丁硫磷亚砒标准溶液(4.4.1)各1 mL, 用甲醇稀释至10 mL, 摇匀, 制成10 mg/L的混合标准中间溶液, 再次准确吸取10 mg/L的混合标准中间溶液1 mL, 用甲醇稀释至10 mL, 摇匀, 制成1 mg/L的混合标准中间溶液, 避光0°C-4°C, 保存有效期1个月。

4.4.3 混合标准工作溶液: 根据药物的灵敏度和仪器线性范围, 移取一定量的混合标准中间溶液(4.4.2), 用甲醇配成不同浓度的混合标准工作溶液, 2°C-4°C条件下贮存。

4.5 材料

4.5.1 萃取盐包(QuEChERS extraction Pouch)。

4.5.2 净化管(带填料)(QuEChERS Clean-up Kit)。

4.5.3 微孔滤膜(有机相): 0.22 μm 。

5 仪器

5.1 液相色谱三重四极杆质谱联用仪。

5.2 分析天平: 感量 0.1 mg 和 0.01 g。

5.3 离心机: 转速不低于 5 000 r/min。

5.4 涡旋振荡器。

5.5 振荡器。

5.6 组织捣碎机。

6 试样的制备与保存

6.1 试样的制备

实验室样品用组织捣碎机绞碎, 分出 0.5 kg 作为试样。

6.2 试样保存

试样置于-18℃冰箱，避光保存。

7 测定方法

7.1 提取

称取 10 g (精确至 0.01 g) 试样于 50 mL 塑料离心管中，加入 20 mL 1%乙酸乙腈提取分离，-18℃冷冻放置 20 min；加入盐包迅速振摇至不发热，5000 r/min 离心 2 min。。

7.2 净化

取上层液 6 mL 至 15 mL 净化管中，涡旋 3 min；5000 r/min 离心 2 min，上清液供分析，或进一步浓缩。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

色谱柱：ODS-33 μm ，2.1 \times 150 mm，或相当者；

流动相：A 相：10 mmol/L 乙酸铵（加 0.1%甲酸）溶液；B 相：甲醇溶液；

梯度：0.01-5.00 min，维持 90%A；5.00-10.00 min，90%A 线性变化到 5%A；10.00 min-12.00 min，5%A 线性变化到 90%A。

流速：0.30 mL/min

柱温：40℃

进样量：5.0 μL

7.3.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源

扫描方式：正离子扫描

检测方式：多反应监测

电离电压：5.50 kV

雾化温度：550℃

喷雾器：50 psi

辅助加热气：50 psi

7.3.3 基质匹配标准工作曲线

选择与被测样品性质相同或相似的空白样品按照 7.1-7.2 部分进行前处理，得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为 10 ng/ml，20 ng/ml，50 ng/ml，100 ng/ml 和 200 ng/ml 的基质匹配标准工作溶液，供液相色谱质谱联用仪测定。以农药定量用子离子的

质量色谱图峰面积为纵坐标，相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

7.3.4 定性测定

在相同实验条件下进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间与标准品相一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的离子均出现，而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比相一致（相对丰度 > 50%，允许± 20% 偏差；相对丰度 20%~50%，允许± 25% 偏差；相对丰度 10%~20%，允许±30%偏差；相对丰度≤10%，允许±50%偏差），则可判断样品中存在这种农药或相关化学品。

7.3.5 定量测定

本标准采用外标-标准曲线法定量测定，定量用标准溶液采用同种基质配置，且所测样品中农药的相应值应在仪器的线性范围内。色谱图参见附录。

8 结果与结算

$$w = \frac{C \times F \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

w: 待测组分含量 (µg/kg) C: 由标准曲线求得样液中被测组分浓度， (ng/mL)

F: 样品稀释倍数 V: 定容体积 (mL)

m: 样品称样量 (g)

注：计算结果需扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，计算结果保留两位有效数字，当结果大于 1 mg/kg 时，保留三位有效数字。

9 定量限、准确度和精密度

9.1 定量限

甲拌磷、甲拌磷砒、甲拌磷亚砒、特丁硫磷、特丁硫磷砒、特丁硫磷亚砒在猪肉、牛肉、鸡肉、鸡蛋和猪肝中的定量限均为：10.00 µg/kg。

9.2 准确度

本方法：甲拌磷、甲拌磷砒、甲拌磷亚砒、特丁硫磷、特丁硫磷砒、特丁硫磷亚砒在 10 µg/kg-100.0 µg/kg 添加浓度的范围内，用空白添加标准溶液校正，其回收率范围为 75%-115%。

9.3 精密度

本方法批内相对标准偏差≤15%，批间相对标准偏差≤15%。

附录 A

甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药中英文名称、CAS 号和分子式

甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药中英文名称、CAS 号和分子式见表 A。

表 A 甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药中英文名称、CAS 号和分子式

序号	农药中文名称	农药英文名称	CAS 号	分子式
1	甲拌磷	phorate	298-02-2	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃
2	甲拌磷砒	phorate sulfone	2588-04-7	C ₇ H ₁₇ O ₄ PS ₃
3	甲拌磷亚砒	phorate sulfoxide	2588-05-8	C ₇ H ₁₇ O ₄ PS ₂
4	特丁硫磷	terbufos	13071-79-9	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃
5	特丁硫磷砒	Terbufos sulfone	56070-16-7	C ₉ H ₂₁ O ₄ PS ₃
6	特丁硫磷亚砒	Terbufos sulfoxide	56165-57-2	C ₉ H ₂₁ O ₄ PS ₂

附录 B

甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药定性定量离子对及去簇电压、碰撞能量

甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药定性定量离子对及去簇电压、碰撞能量见表 B。

表 B 甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药定性定量离子对及去簇电压、碰撞能量

序号	名称	分子量	Q1 Mass (Da)	Q3 Mass (Da)	ID	DP (volts)	CE (volts)
1	甲拌磷	261.000	261.000	75.000	Phorate 1*	51.000	21.000
			261.000	47.000	Phorate 2	51.000	53.000
2	甲拌磷砒	293.000	293.000	97.000	phorate sulfone 1*	65.000	50.000
			293.000	115.000	phorate sulfone 2	65.000	35.000
3	甲拌磷亚砒	277.000	277.000	199.000	Phorate sulfoxide 1*	25.000	13.000
			277.000	153.000	phorate sulfoxide 2	25.000	19.000
4	特丁硫磷	289.100	289.100	103.000	Terbufos 1*	53.000	13.000
			289.100	233.000	Terbufos 2	53.000	9.000
5	特丁硫磷砒	321.000	321.000	97.000	Terbufos sulfone 1*	75.000	57.000
			321.000	115.000	Terbufos sulfone 2	75.000	39.000
6	特丁硫磷亚砒	305.000	305.000	199.000	Terbufos sulfoxide 1*	57.000	20.000
			305.000	153.000	Terbufos sulfoxide 2	57.000	38.000

注：带*为定量离子对。

附录 C

甲拌磷、特丁硫磷等 6 种农药多反应监测 (MRM) 色谱图

