

中华人民共和国国家标准

农业农村部公告第 358 号—2—2020

饲料中苯硫脲和硫菌灵的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of febantel and thiophanate in feeds—
Liquid chromatography–tandem mass spectrometry

2020-11-12 发布

2021-03-01 实施



中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本标准由农业农村部畜牧兽医局提出。

本标准由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)归口。

本标准起草单位:中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所。

本标准主要起草人:邱静、王昕璐、韩越、贾琪、杨曙明。

饲料中苯硫脲和硫菌灵的测定 液相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了饲料中苯硫脲和硫菌灵的液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料和添加剂预混合饲料中苯硫脲和硫菌灵的测定。

本标准的检出限为 0.004 mg/kg, 定量限为 0.008 mg/kg。

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 20195 动物饲料 试样的制备

3 原理

试样中的苯硫脲和硫菌灵经乙腈溶液提取, PSA 和硅胶吸附剂净化, 液相色谱-串联质谱正离子模式测定, 基质匹配外标法定量。

4 试剂或材料

除非另有规定, 仅使用分析纯试剂。

- 4.1 水: GB/T 6682, 一级。
- 4.2 甲酸: 色谱纯。
- 4.3 乙腈: 色谱纯。
- 4.4 无水硫酸镁。
- 4.5 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶固相分散吸附剂(PSA): 粒径 40 μm 。
- 4.6 硅胶固相分散吸附剂: 粒径 40 μm ~60 μm 。
- 4.7 0.1%甲酸溶液: 吸取甲酸 100 μL , 用水稀释至 100 mL。
- 4.8 苯硫脲和硫菌灵混合标准储备液(1 mg/mL): 分别精确称取 10 mg 苯硫脲标准品(CAS 号: 58306-30-2, 纯度不低于 98%)和硫菌灵标准品(CAS 号: 23564-06-9, 纯度不低于 98%)于同一 10 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度。-20℃以下保存, 有效期为 3 个月。
- 4.9 苯硫脲和硫菌灵混合标准工作液 I (1 $\mu\text{g/mL}$): 准确移取的苯硫脲和硫菌灵混合标准储备液(4.8) 0.1 mL, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 摇匀。4℃下冷藏储存, 有效期为 14 d。
- 4.10 苯硫脲和硫菌灵混合标准工作液 II (0.05 $\mu\text{g/mL}$): 准确移取苯硫脲和硫菌灵混合标准工作溶液 I (4.9) 0.05 mL, 用甲醇定容至 1.00 mL, 摇匀。4℃下冷藏储存, 有效期为 14 d。
- 4.11 微孔滤膜: 0.22 μm , 有机系。

5 仪器设备

- 5.1 液相色谱-串联质谱仪: 配有电喷雾离子源(ESI)。
- 5.2 电子天平: 感量 0.01 g。
- 5.3 分析天平: 感量 0.1 mg 和 0.01 mg。
- 5.4 涡旋混合器。

5.5 离心机:转速不低于 8 000 r/min。

5.6 氮吹仪。

6 样品

按 GB/T 20195 的规定制备样品,至少 200 g,粉碎使其全部通过 0.42 mm 孔径的分析筛,充分混匀,装入磨口瓶中,保存备用。选取与待测物类型相同,均匀一致,且在待测物保留时间处,仪器响应值小于方法定量限 30%的饲料样品,作为空白样品。

7 试验步骤

7.1 提取

平行做 2 份试验。称取试样 5 g,精确至 0.01 g,置于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 乙腈(4.3),涡旋振荡 1 min,加入 3 g 无水硫酸镁(4.4),涡旋 1 min,8 000 r/min 离心 5 min,取上清液,备用。

7.2 净化

准确吸取 1 mL 上清液(7.1),转移至装有 100 mg PSA(4.5)和 100 mg 硅胶固相分散吸附剂(4.6)的 1.5 mL 离心管中,涡旋 30 s,3 000 r/min 离心 3 min,上清液用 0.22 μm 滤膜(4.11)过滤备用。

7.3 基质匹配标准系列溶液的制备

取空白样品,按 7.1 和 7.2 处理得到空白基质溶液,准确量取苯硫脲和硫菌灵混合标准工作溶液 I (4.9)或工作溶液 II (4.10)适量,于 50℃ 氮吹至干,用空白基质溶液溶解、稀释配制成浓度为 0.001 μg/mL、0.01 μg/mL、0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.2 μg/mL、0.5 μg/mL 的基质匹配标准系列溶液,临用现配。

7.4 测定

7.4.1 色谱参考条件

色谱柱:C₁₈柱,柱长 150 mm,内径 2.1 mm,粒度 3.5 μm,或性能相当者。

柱温:40℃。

流速:0.3 mL/min。

进样量:5 μL。

流动相:A 为 0.1%甲酸溶液(4.7),B 为乙腈(4.3),梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间,min	A,%	B,%
0.00	85	15
3.00	30	70
7.00	10	90
10.00	10	90
10.10	85	15
15.00	85	15

7.4.2 质谱参考条件

电离方式:电喷雾电离,正离子模式(ESI⁺)。

检测方式:多反应监测(MRM)。

电离电压:3.6 kV。

离子传输管温度:325℃。

雾化温度:320℃。

鞘气流量:8 L/min。

辅助气流量:4 L/min。

碰撞气压力:0.266 Pa。

干燥气、雾化气均为高纯氮气，碰撞气为高纯氩气。

多反应监测(MRM)离子对、透镜电压及碰撞能量的参考值见表 2。

表 2 苯硫脲和硫菌灵多反应监测(MRM)离子对、透镜电压及碰撞能量的参考值

被测物名称	监测离子对, m/z	透镜电压, V	碰撞能量, eV
苯硫脲	447.2/415.1	147	13
	447.2/383.1*	147	18
硫菌灵	371.0/325.0	118	11
	371.0/151.0*	118	20
* 为定量离子。			

7.4.3 标准系列溶液和试样溶液测定

在仪器的最佳条件下,分别取基质匹配标准系列溶液(7.3)和试样溶液(7.2)上机测定。苯硫脲和硫菌灵标准溶液的定量离子色谱图参见附录 A。

7.4.4 定性

在相同试验条件下,试样溶液与基质匹配标准系列溶液(7.3)中待测物的保留时间相对偏差应在 $\pm 2.5\%$ 之内。根据表 2 选择的定性离子对,比较试样图谱中待测物定性离子的相对离子丰度与浓度接近的基质匹配标准系列溶液中对定性离子的相对离子丰度,若偏差不超过表 3 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的待测物。

表 3 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

单位为百分号				
相对离子丰度	>50	>20~50	>10~20	≤ 10
最大允许偏差	± 20	± 25	± 30	± 50

7.4.5 定量

分别以苯硫脲或硫菌灵标准溶液的浓度为横坐标、定量离子的质量色谱峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,标准曲线的相关系数应不低于 0.99。试样溶液与标准溶液中待测物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。如超出线性范围,应重新试验或将试样溶液和基质匹配标准系列溶液作相应稀释后重新测定。单点校准定量时,试样溶液中待测物的浓度与标准溶液浓度相差不超过 30%。

8 试验数据处理

试样中苯硫脲或硫菌灵的含量以质量分数 w 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,多点校准按式(1)计算,单点校准按式(2)计算。

$$w = \frac{\rho \times V \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:
 ρ ——由标准曲线得出的试样溶液中苯硫脲或硫菌灵的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 V ——试样提取液的体积,单位为毫升(mL);
 m ——试样质量,单位为克(g)。

$$w = \frac{A \times \rho_s \times V \times 1000}{A_s \times m \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:
 A ——试样溶液中苯硫脲或硫菌灵的色谱峰面积;
 A_s ——基质匹配标准溶液中苯硫脲或硫菌灵的色谱峰面积;
 ρ_s ——基质匹配标准溶液中苯硫脲或硫菌灵的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 V ——试样提取液的体积,单位为毫升(mL);
 m ——试样质量,单位为克(g)。

测定结果以平行测定的算术平均值表示,结果保留 3 位有效数字。

9 精密度

在重复性条件下,2 次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值不大于该算术平均值的 20%。



附 录 A
(资料性附录)

苯硫脲和硫菌灵准标准溶液定量离子色谱图

苯硫脲和硫菌灵标准溶液定量离子色谱图见图 A. 1。

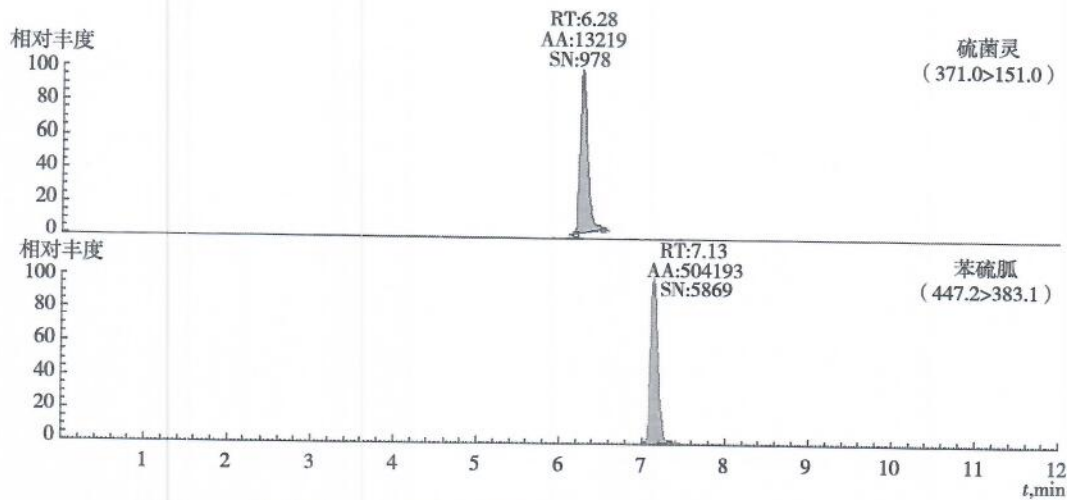


图 A. 1 苯硫脲和硫菌灵标准溶液(0.001 $\mu\text{g/mL}$)定量离子色谱图

中华人民共和国
国家标准
饲料中苯硫脲和硫菌灵的测定
液相色谱-串联质谱法

农业农村部公告第358号—2—2020

* * *

中国农业出版社出版
(北京市朝阳区麦子店街18号楼)

(邮政编码: 100125 网址: www.ccap.com.cn)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 0.75 字数 15 千字

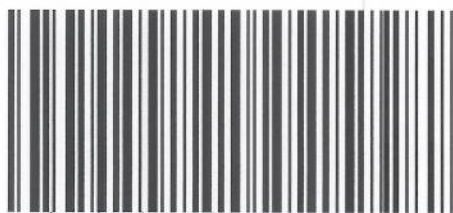
2021年2月第1版 2021年2月北京第1次印刷

书号: 16109·8423

定价: 24.00 元

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 59194261



农业农村部公告第358号—2—2020