

ICS 65.120

CCS B 46

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T ××××-202×

粗饲料中 60 种农药的测定
液相色谱-质谱联用法

Determination of 60 pesticides in raw feeds —

Liquid chromatography – tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

(公开征求意见稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中华人民共和国农业农村部 发布

粗饲料中 60 种农药的测定 液相色谱-质谱联用法

1 范围

本文件描述了青绿饲料、青贮饲料和干草中60种农药的液相色谱-质谱联用测定方法。

本文件适用于青绿饲料、青贮饲料和干草中60种农药的测定。

本方法的检出限和定量限见附录A。

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

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样中60种农药经乙腈溶液提取、分散固相萃取净化，用液相色谱-串联质谱仪测定，基质匹配标准溶液校准，外标法定量。

5 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

5.1 水：GB/T 6682，一级。

5.2 甲醇：色谱纯。

5.3 乙腈：色谱纯。

5.4 甲酸铵：色谱纯。

5.5 无水硫酸镁。

5.6 丙酮：色谱纯。

5.7 甲苯：色谱纯。

5.8 乙酸乙酯：色谱纯。

5.9 环己烷：色谱纯。

5.10 异丙醇：色谱纯。

- 5.11 正己烷：色谱纯。
- 5.12 乙酸钠：色谱纯。
- 5.13 甲酸铵水溶液（2 mmol/L）：称取 0.1261 g 甲酸铵（5.5），用水溶解并定容至 1000 mL，混匀。
- 5.14 农药标准储备溶液：准确称取 10 mg（精确至 0.01 mg）农药标准品，分别置于 10 mL 棕色容量瓶中，用甲醇、丙酮或乙腈等溶液（详见附表 A）溶解并定容至刻度，混匀，浓度 1 mg/mL，-18℃以下避光保存，有效期 1 年。
- 5.15 农药混合标准溶液：分别移取适量农药标准储备溶液（5.14）于 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度混匀，配置成浓度 10 µg/mL，-18℃以下保存，有效期 1 个月。亚胺硫磷、甲基硫菌灵、甲萘威、辛硫磷、甲基对硫磷、吡虫啉、乙拌磷的标准溶液需临用现配。或购买有证农药混合标准溶液。
- 5.16 陶瓷均质子：适合于 50 mL 离心管。
- 5.17 分散萃取净化材料：乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）400 mg，40 µm~60 µm；石墨化炭黑（GCB）60 mg，40 µm~60 µm；十八烷基硅烷键合硅胶（C₁₈）400 mg，40 µm~60 µm；硫酸镁 1.2 g。
- 5.18 微孔滤膜：0.22 µm，有机系。

6 仪器设备

- 6.1 液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源。
- 6.2 天平：精度 0.01 g、0.000 01 g。
- 6.3 离心机：转速不低于 8 000 r/min。
- 6.4 氮吹仪：可控温。
- 6.5 涡旋混合器。

7 样品

按GB/T 20195制备试样，至少200 g（以干重计），粉碎后使其全部可通过0.425 mm孔径的标准网筛，充分混匀，装入密闭容器中，-18℃以下冷冻储存备用。选取类型相同、均匀一致，且在待测物保留时间外，仪器响应值小于方法定量限30%的饲料样品，作为空白样品。

8 试验步骤

8.1 提取

平行做两份试验。称取试样3 g（精确至0.01 g）于50 mL塑料离心管中，加入15 mL水（5.1）涡旋混匀，静置10 min。加入15 mL乙腈（5.3）涡旋提取1 min，放入4颗均质子（5.16），再加入6 g 无水硫酸镁（5.5）和1.5 g乙酸钠（5.12），涡旋振荡1 min，8 000 r/min离心10 min。

8.2 净化

取9 mL上述乙腈提取液（8.1）于50 mL塑料离心管中，加入分散固相萃取净化包（5.17），快速剧烈振摇，涡旋振荡1 min，8 000 r/min离心5 min；准确吸取5 mL上清液，于40℃氮吹至小于1 mL，再用乙腈（5.3）定容至1 mL，混匀，用微孔滤膜（5.18）过滤至进样小瓶中，待测。

8.3 基质匹配混合标准系列溶液

取空白样品，按8.1和8.2处理得到空白基质溶液，分别移取农药混合标准溶液（5.15）适量，于40℃下用氮气吹至近干，以空白基质溶液进行稀释，配制成不同浓度的基质匹配混合标准系列溶液。

8.4 测定

8.4.1 液相色谱参考条件

色谱柱：C₁₈柱，柱长210 mm，内径4.6 mm，粒径3 μm，或性能相当者。

柱温：30℃。

流速：0.4 mL/min。

进样量：5 μL。

流动相：A：2 mmol/L甲酸铵水溶液（5.13）；B：甲醇（5.2），梯度洗脱程序见表1。

表1 梯度洗脱程序

时间 (min)	体积分数 (V/V) %	
	A	B
0.00	60	40
1.00	60	40
3.00	40	60
10.00	20	80
13.00	5	95
17.00	5	95
18.00	60	40
23.00	60	40

8.4.2 质谱参考条件

电离方式：电喷雾电离，正离子模式（ESI+）/负离子模式（ESI-）。

离子源温度：500℃；

雾化气压力：40 psi；

加热辅助气压力：40 psi；

气帘气：30 psi；

离子源喷雾电压：5500 V/-4500 V。

多反应监测：每种农药分别选择一对定量离子，一对定性离子。每组所有需要检测离子对按照出峰顺序，分时段分别检测。每种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对和离子对质谱参数，参见附录B。

8.4.3 基质匹配标准系列溶液和试样溶液测定

在仪器的最佳条件下，分别取基质匹配混合标准系列溶液（8.3）和试样溶液（8.2）上机测定。基质匹配混合标准溶液多反应监测色谱图参见附录C。

8.4.4 定性

在相同试验条件下，试样溶液与基质匹配混合标准系列溶液中待测物的保留时间相对偏差应在±2.5%之内。根据表A.1选择的定性离子对，比较试样谱图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应的定性离子的相对离子丰度，若偏差不超过表 2 规定的范围，则可判定为样品中存在对应的待测物。

表2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/(%)	>50	>20~50 (含)	>10~20 (含)	≤10
最大允许偏差/(%)	±20	±25	±30	±50

8.4.5 定量

分别以待测物的浓度为横坐标，定量离子对色谱峰面积（响应值）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标准系列溶液（或基质匹配标准溶液）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%。

9 试验数据处理

试样中农药残留的含量以质量分数*w*表示，数值以毫克每千克（mg/kg）表示。

单点校准按公式（1）计算：

$$w = \frac{\rho_1 \times A \times V \times 1000}{m \times A_s \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_1 ——基质匹配标准工作溶液中被测物的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

A ——试样溶液中被测物的质量色谱图峰面积；

A_s ——基质匹配标准工作溶液中被测物的质量色谱图峰面积；

V ——提取液体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量的数值，单位为克（g）；

多点校准按公式（2）计算：

$$w = \frac{\rho_2 \times V \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_2 ——从基质匹配标准工作曲线中得到的试样溶液中被测物的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——提取液体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量的数值，单位为克（g）；

计算结果用平行测定的算术平均值表示，计算结果大于1的保留三位有效数字，小于1的保留两位有效数字。

10 精密度

在重复性条件下，两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)

60种农药的化学信息、分析参数、检出限、定量限

饲料中60种农药及其代谢物的化学信息、分析参数、检出限和定量限见表A.1

表A.1 60种农药及代谢物的化学信息、分析参数、检出限、定量限

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	纯度	检出限	定量限	溶剂
					μg/kg	μg/kg	
1	阿维菌素	abamectin	71751-41-2	>90%	6	20	甲醇
2	胺菊酯	tetramethrin	7696-12-0	>90%	0.6	5	丙酮
3	吡虫啉	imidacloprid	105827-78-9	>90%	0.6	5	甲醇
4	吡唑醚菌酯	pyraclostrobin	175013-18-0	>90%	0.3	5	丙酮
5	丙环唑	propiconazole	60207-90-1	>90%	1.8	15	甲醇
6	丙溴磷	profenofos	41198-08-7	>90%	15	50	丙酮
7	虫酰肼	tebufenozide	112410-23-8	>90%	0.3	5	甲醇
8	除虫脲	diflubenzuron	35367-38-5	>90%	0.24	5	甲醇
9	敌百虫	trichlorfon	52-68-6	>90%	3	10	丙酮
10	敌草隆	diuron	330-54-1	>90%	0.6	5	甲醇
11	敌敌畏	dichlorvos	62-73-7	>90%	1.5	10	丙酮
12	啉虫脒	acetamiprid	135410-20-7	>90%	0.3	5	甲醇
13	啉酰菌胺	boscalid	188425-85-6	>90%	1.2	5	甲醇
14	毒死蜱	chlorpyrifos	2921-88-2	>90%	1.2	5	丙酮
15	对硫磷	parathion	56-38-2	>90%	3	10	乙腈
16	多菌灵	carbendazim	10605-21-7	>90%	0.6	5	乙腈
17	多杀霉素	spinosad	131929-60-7	>90%	0.6	5	甲醇
18	二苯胺	diphenylamine	122-39-4	>90%	15	50	甲醇
19	二嗪磷	diazinon	333-41-5	>90%	0.24	5	环己烷
20	氟胺氰菊酯	tau-Fluvalinate	102851-06-9	>90%	2.4	10	丙酮
21	氟虫腈	Fipronil	120068-37-3	>90%	0.06	5	乙腈
	氟虫腈砒	fipronil-sulfone	120068-36-2	>90%	0.15	5	丙酮
	氟虫腈硫醚(亚砒)	fipronil-sulfide	120067-83-6	>90%	0.06	5	丙酮
	氟甲腈	fipronil-desulfinyl	205650-65-3	>90%	0.6	5	丙酮
22	氟硅唑	flusilazole	85509-19-9	>90%	0.12	5	乙腈
23	甲拌磷	phorate	298-02-2	>90%	0.15	5	乙腈
	甲拌磷砒	phorate sulfone	2588-04-7	>90%	5	10	乙腈
	甲拌磷亚砒	phorate sulfoxide	2588-03-6	>90%	5	10	乙腈
24	甲基硫菌灵	thiophanate-methyl	23564-05-8	>90%	2.4	5	甲醇
25	甲基异柳磷	isofenphos-methyl	99675-03-3	>90%	0.15	5	丙酮

26	甲硫威	methiocarb	2032-65-7	>90%	0.6	5	异丙醇
	甲硫威砒	methiocarb sulfone	2179-25-1	>90%	5	10	异丙醇
	甲硫威亚砒	methiocarb sulfoxide	2635-10-1	>90%	5	10	异丙醇
27	甲萘威	carbaryl	63-25-2	>90%	0.3	5	甲醇
28	甲氰菊酯	fenpropathrin	64257-84-7	>90%	1.2	5	乙腈
29	甲霜灵	metalaxyl	57837-19-1	>90%	0.12	5	甲苯
30	久效磷	monocrotophos	6923-22-4	>90%	0.6	5	甲醇
31	抗蚜威	pirimicarb	23103-98-2	>90%	0.12	5	乙腈
	脱甲基抗蚜威	pirimicarb-desmethyl	30614-22-3	>90%	5	10	乙腈
	脱甲基甲酰胺基抗蚜威	pirimicarb-desmethyl-formamido	27218-04-8	>90%	5	10	乙腈
32	克百威	carbofuran	1563-66-2	>90%	0.3	5	甲醇
	3-羟基克百威	3-hydroxycarbofuran	16655-82-6	>90%	1.2	5	乙酸乙酯
33	喹氧灵	quinoxifen	124495-18-7	>90%	0.6	5	甲醇
34	乐果	dimethoate	60-51-5	>90%	0.06	5	丙酮
35	联苯菊酯	bifenthrin	82657-04-3	>90%	1.2	5	丙酮
36	氯吡嘧磺隆	halosulfuron-methyl	100784-20-1	>90%	0.6	5	乙腈
37	马拉硫磷	malathion	121-75-5	>90%	0.24	5	乙腈
	马拉氧磷	malaoxon	1634-78-2	>90%	5	10	乙腈
38	啞菌酯	azoxystrobin	131860-33-8	>90%	0.15	5	丙酮
39	灭多威	methomyl	16752-77-5	>90%	0.6	5	丙酮
40	灭线磷	ethoprophos	13194-48-4	>90%	5	10	甲醇
41	三环唑	tricyclazole	41814-78-2	>90%	0.6	5	乙腈
42	三唑醇	triadimenol	55219-65-3	>90%	4.8	5	乙腈
43	三唑酮	triadimefon	43121-43-3	>90%	9.6	32	甲醇
44	杀扑磷	methidathion	950-37-8	>90%	0.24	10	甲醇
45	水胺硫磷	isocarbophos	24353-61-5	>90%	15	50	乙腈
46	萎锈灵	carboxin	5234-68-4	>90%	0.24	5	甲醇
47	戊唑醇	tebuconazol	80443-41-0	>90%	0.24	5	乙腈
48	烯唑醇	diniconazol	76714-88-0	>90%	1.2	5	甲醇
49	辛硫磷	phoxim	14816-18-3	>90%	1.2	5	甲醇
50	亚胺硫磷	phosmet	732-11-6	>90%	0.15	5	乙腈
	氧亚胺硫磷	phosmet oxon	3735-33-9	>90%	5	10	乙腈
51	氧化萎锈灵	oxycarboxin	5259-88-1	>90%	0.12	5	乙腈

52	乙拌磷	disulfoton	298-04-4	>90%	1.2	5	甲醇
	内吸磷-S-砒	demeton-S-sulfone	2496-91-5	>90%	5	10	甲醇
	内吸磷-S-亚砒	demeton-S-sulfoxide	2496-92-6	>90%	5	10	甲醇
	乙拌磷砒	disulfoton sulfone	2497-06-5	>90%	5	10	甲醇
	乙拌磷亚砒	disulfoton sulfoxide	2497-07-6	>90%	5	10	甲醇
53	异噁唑草酮	isoxaflutole	141112-29-0	>90%	0.6	5	乙腈
	异噁唑草酮-二酮腈	Isoxaflutole-diketonitrile	143701-75-1	>90%	5	10	乙腈
54	乙硫磷	ethion	563-12-2	>90%	5	10	甲醇
55	乙霉威	diethofencarb	87130-20-9	>90%	0.12	5	甲醇
56	乙嘧硫磷	etrimfos	38260-54-7	>90%	5	10	甲醇
57	异丙威	isoprocarb	2631-40-5	>90%	0.6	5	甲醇
58	抑霉唑	imazalil	35554-44-0	>90%	1.5	5	甲醇
59	茚虫威	indoxacarb	144171-61-9	>90%	0.6	5	甲醇
60	仲丁灵	butralin	33629-47-9	>90%	0.3	5	丙酮

附 录 B
(资料性)
60种农药的液相色谱—串联质谱分析参数

饲料中60种农药及其代谢物的液相色谱—串联质谱分析参数见表B.1

表B.1 60种农药及代谢物的60种农药的液相色谱—串联质谱分析参数

序号	保留时间	中文名称	英文名称	离子类型	Q1	Q3	去簇电压(V)	碰撞能量(eV)
1	16.72	阿维菌素	abamectin	定量离子	890.5	305.1	80	45
				定性离子	890.5	567.1	80	20
2	14.06	胺菊酯	tetramethrin	定量离子	332.2	164.1	55	39
				定性离子	332.2	135.1	55	39
3	2.99	吡虫啉	imidacloprid	定量离子	256.1	209.1	60	31
				定性离子	238	181	55	14
4	5.67	吡唑醚菌酯	pyraclostrobin	定量离子	388	163	50	35
				定性离子	388	194	50	17
5	10.46	丙环唑	propiconazole	定量离子	342	159	80	45
				定性离子	342	69	80	47
6	13.13	丙溴磷	profenofos	定量离子	373	303	70	27
				定性离子	373	345	70	18
7	5.53	虫酰肼	tebufenozide	定量离子	353	133	45	32
				定性离子	353	297	45	12
8	9.39	除虫脲	diflubenzuron	定量离子	311	158	55	20
				定性离子	311	141	55	48
9	2.67	敌百虫	trichlorfon	定量离子	257	221	60	15
				定性离子	257	109	60	30
10	6.13	敌草隆	diuron	定量离子	233.1	72	60	49
				定性离子	233.1	160.1	60	39
11	4.65	敌敌畏	dichlorvos	定量离子	221	109	65	24
				定性离子	221	145	65	19
12	3.07	啶虫脒	acetamiprid	定量离子	223	126	70	31
				定性离子	223	56	70	45
13	9.01	啶酰菌胺	boscalid	定量离子	343.2	307.2	60	32
				定性离子	343.2	271	60	45
14	14.77	毒死蜱	chlorpyrifos	定量离子	350	198	55	30
				定性离子	350	79	55	65
15	4.39	对硫磷	parathion	定量离子	292	236	55	19
				定性离子	292	264	55	13
16	2.33	多菌灵	carbendazim	定量离子	192.1	160.1	70	26
				定性离子	192.1	132.1	70	48

17	7.66	多杀霉素	spinosad	定量离子	732.5	142	120	49
				定性离子	732.5	98	120	100
18	9.98	二苯胺	diphenylamine	定量离子	170	93	65	34
				定性离子	170	153	73	27
19	8.32	二嗪磷	diazinon	定量离子	305	169.1	76	31
				定性离子	305	153.2	76	31
20	17.11	氟胺氰菊酯	tau-Fluvalinate	定量离子	503.2	181.2	70	50
				定性离子	503.2	208.1	70	15
21	10.84	氟虫腈	Fipronil	定量离子	434.9	329.8	-60	-23
				定性离子	434.9	249.8	-60	-40
	11.98	氟虫腈砒	fipronil-sulfone	定量离子	450.9	282	-70	-35
				定性离子	450.9	415	-70	-23
	12.04	氟虫腈硫醚 (亚砒)	fipronil-sulfide	定量离子	419	383.1	-70	-16
				定性离子	419	262.1	-70	-35
				定性离子	419	314	-70	-27
	11.30	氟甲腈	fipronil-desulfinyl	定量离子	387.1	351.1	-55	-15
				定性离子	387.1	282.1	-55	-42
22	9.39	氟硅唑	flusilazole	定量离子	316	247	80	26
				定性离子	316	165	80	48
23	12.56	甲拌磷	phorate	定量离子	261	75	40	13
				定性离子	261	199	40	10
	7.52	甲拌磷砒	phorate sulfone	定量离子	293.0	97.0	65	50
				定性离子	293.0	115.0	65	35
	5.53	甲拌磷亚砒	phorate sulfoxide	定量离子	277.0	199.0	25	13
				定性离子	277.0	153.0	25	19
24	4.46	甲基硫菌灵	thiophanate-methyl	定量离子	343.1	151.1	60	42
				定性离子	343.1	311.1	60	16
25	12.00	甲基异柳磷	isofenphos-methyl	定量离子	332.1	230.9	30	15
				定性离子	332.1	121	30	50
26	7.90	甲硫威	methiocarb	定量离子	226.2	121.1	50	29
				定性离子	226.2	169.1	50	13
	3.30	甲硫威砒	methiocarb sulfone	定量离子	258.1	201.1	50	13
				定性离子	258.1	122.1	50	20
	2.53	甲硫威亚砒	methiocarb sulfoxide	定量离子	242.1	185.1	37	18
				定性离子	242.1	122.1	37	38
27	5.66	甲萘威	carbaryl	定量离子	202.1	145.1	50	12
				定性离子	202.1	1127.1	50	49

28	14.77	甲氰菊酯	fenpropathrin	定量离子	350	125	60	37
				定性离子	350	97	60	49
29	6.17	甲霜灵	metalaxyl	定量离子	280.1	192.2	60	23
				定性离子	280.1	220.2	60	18
30	2.27	久效磷	monocrotophos	定量离子	224	193	50	12
				定性离子	224	127	50	18
31	4.60	抗蚜威	pirimicarb	定量离子	239	72	60	49
				定性离子	239	182	60	19
	2.53	脱甲基抗蚜威	pirimicarb-desmethyl	定量离子	225.1	168.1	60	19
				定性离子	225.1	180.1	60	17
	4.39	脱甲基甲酰胺基抗蚜威	pirimicarb-desmethyl-formamido	定量离子	253.0	72.0	40	30
				定性离子	253.0	225.0	40	15
32	5.35	克百威	carbofuran	定量离子	222	165.1	60	15
				定性离子	222	123.1	60	32
	2.87	3-羟基克百威	3-hydroxycarbofuran	定性离子	256.1	175.1	60	31
				定量离子	238	163	55	18
33	13.72	啶氧灵	quinoxifen	定量离子	308	272	80	43
				定性离子	308	197	80	48
34	3.13	乐果	dimethoate	定量离子	230	199	45	13
				定性离子	230	171	45	18
35	18.19	联苯菊酯	bifenthrin	定量离子	440	181	40	39
				定性离子	440	166	40	51
36	8.28	氯吡啶磺隆	halosulfuron-methyl	定量离子	435	182	50	44
				定性离子	435	139	50	56
37	9.79	马拉硫磷	malathion	定量离子	331	127.1	60	16
				定性离子	331	99	60	48
	4.92	马拉氧磷	malaoxon	定量离子	315.1	127.0	70	16
				定性离子	315.1	99.0	70	31
38	8.53	啉菌酯	azoxystrobin	定量离子	404	372	60	16
				定性离子	404	344.1	60	34
39	2.66	灭多威	methomyl	定量离子	163	88	35	12
				定性离子	163	106	35	12
40	9.31	灭线磷	ethoprophos	定量离子	243.1	97.0	67	43
				定性离子	243.1	130.9	67	26
41	3.13	三环唑	tricyclazole	定量离子	190	163	80	30
				定性离子	190	136	80	45
42	7.52	三唑醇	triadimenol	定量离子	296	70	45	48

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/345322213240011130>