

ICS 67.050
CCS X 04

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 5733—2025

出口植物源食品中毒氟磷残留量的测定
液相色谱—质谱/质谱法

Determination of dufulin residue in plant derived foods for export—
LC-MS/MS method

2025-12-01 发布

2026-07-01 实施

中华人民共和国海关总署 发布

以正式出版文本为准

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。

本文件由中华人民共和国海关总署提出并归口。

本文件起草单位：厦门海关技术中心、中国海关科学技术研究中心、福建省农业科学院质量标准与检测技术研究所、清华大学深圳国际研究生院、睿科集团（厦门）股份有限公司、泉州海关综合技术服务中心。

本文件主要起草人：荣杰峰、张蓉、徐敦明、翁城武、王金花、傅建炜、林永辉、包先雨、骆和东、吴媛、王东。

以正式出版文本为准

以正式出版文本为准

出口植物源食品中毒氟磷残留量的测定

液相色谱—质谱/质谱法

1 范围

本文件规定了出口植物源食品中毒氟磷残留量的液相色谱—质谱/质谱测定方法。

本文件适用于稻谷、糙米、燕麦、番茄、辣椒、茄子、西瓜和香蕉等植物源食品中毒氟磷残留量的测定。

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 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

采用乙腈提取试样中残留的毒氟磷，提取液经分散固相萃取净化，液相色谱—质谱/质谱仪检测，外标法定量。

5 试剂和材料

除另有规定外，所有试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈（ CH_3CN ，CAS号 75-05-8）：色谱纯。

5.1.2 氯化钠（ NaCl ，CAS号 7647-14-5）。

5.1.3 无水硫酸镁（ MgSO_4 ，CAS号 7487-88-9）。

5.2 标准品

毒氟磷（ $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FN}_2\text{O}_3\text{PS}$ ，CAS号 882182-49-2）：纯度 $\geq 98\%$ 。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准储备溶液：准确称取适量的毒氟磷标准物质（5.2），用乙腈（5.1.1）溶解并配制成浓度为1 mg/mL的标准储备液，于-18 ℃以下避光保存，有效期1年。

5.3.2 标准中间溶液：吸取适量的上述标准储备溶液（5.3.1），用乙腈（5.1.1）配制成1 mg/L的标准中间溶液，0 ℃~4 ℃避光保存，有效期3个月。

5.3.3 基质标准工作溶液：精确吸取适量的标准中间溶液（5.3.2），用空白样品提取液配成浓度为0.0005 mg/L、0.001 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L和0.05 mg/L的基质标准工作溶液。基质标准工作溶液临用前现配。

5.4 材料

5.4.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA），粒径40 μm~60 μm。

5.4.2 石墨化碳黑（GCB），粒径40 μm~120 μm。

5.4.3 十八烷基键合硅胶（C₁₈），粒径40 μm~60 μm。

5.4.4 微孔滤膜：0.22 μm，有机型。

5.4.5 陶瓷均质子：2 cm（长）×1 cm（外径），或相当者。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱—质谱/质谱仪：配备电喷雾离子源（ESI）。

6.2 分析天平：感量0.01 g和0.0001 g。

6.3 粉碎机。

6.4 组织捣碎机。

6.5 涡旋振荡器。

6.6 离心机：转速不低于4000 r/min。

6.7 高速离心机：转速不低于8000 r/min。

6.8 网筛：425 μm。

6.9 聚丙烯离心管：50 mL和2 mL。

7 试样制备与保存

7.1 试样制备

7.1.1 蔬菜和水果

取代表性样品约500 g，取样部位按GB 2763的规定执行。对于个体较小的样品，取样后全部处理；对于个体较大的基本均匀样品，可在对称轴或对称面上分割或切成小块后处理；对于细长、扁平或组分含量在各部分有差异的样品，可在不同部位切取小片或截成小段后处理；取后的样品将其切碎，充分混匀，放入组织捣碎机中捣碎后放入聚乙烯瓶或袋中。

7.1.2 谷物

谷物类样品取约500 g，粉碎后过425 μm网筛，放入聚乙烯瓶或袋中。

7.2 试样保存

在制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。试样于-18℃及以下条件保存。

8 分析步骤

8.1 前处理

8.1.1 蔬菜和水果

称取5g（精确至0.01g）试样于50mL聚丙烯离心管中，加入2g MgSO₄、1g NaCl、10mL乙腈（5.1.1）及一颗陶瓷均质子，2000r/min漩涡振荡提取5min；4000r/min离心3min。准确吸取1.5mL上清液于2mL聚丙烯离心管中，加入25mg PSA粉末、5mg GCB粉末、25mg C₁₈粉末和150mg MgSO₄，涡旋混合1min，8000r/min离心3min，取上清液过0.22μm有机滤膜，供液相色谱—质谱/质谱仪测定。

8.1.2 谷物

称取5g（精确至0.01g）试样于50mL聚丙烯离心管中，加入10mL水涡旋混合后静置30min，加入4g MgSO₄、2g NaCl、10mL乙腈（5.1.1）及一颗陶瓷均质子，2000r/min漩涡振荡提取5min；4000r/min离心3min。准确吸取1.5mL上清液于2mL聚丙烯离心管中，加入25mg PSA粉末、25mg C₁₈粉末和150mg MgSO₄，涡旋混合1min，8000r/min离心3min，取上清液过0.22μm有机滤膜，供液相色谱—质谱/质谱仪测定。

8.2 测定

8.2.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱：C₁₈，100mm×2.1mm，1.7μm，或相当者；
- b) 流速：0.4mL/min；
- c) 柱温：35℃；
- d) 进样量：2μL；
- e) 流动相、流速及梯度洗脱程序见表1。

表1 流动相、流速及梯度洗脱程序

时间/min	水/%	乙腈/%
0.00	90	10
1.50	90	10
2.00	10	90
4.00	10	90
4.10	90	10
6.00	90	10

8.2.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 离子源：电喷雾离子源；
- b) 扫描方式：正离子扫描；
- c) 检测方式：多反应监测模式（MRM）；
- d) 其他参考质谱条件见附录A。

8.2.3 液相色谱—质谱/质谱仪测定

8.2.3.1 定性测定

在8.2.1色谱条件下，目标化合物在液相色谱—质谱/质谱仪上的保留时间和色谱图见附录B。按照上述条件测定样品和基质标准溶液，样品中目标化合物色谱峰的保留时间与基质标准溶液色谱峰的保留时间偏差应在 $\pm 2.5\%$ 之内。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基质标准溶液相一致，目标化合物的质谱定量和定性离子均出现，而且同一检测批次，样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与浓度相当的基质标准溶液相比，其允许偏差不得超过表2规定的范围，则可判断样品中存在相应的目标化合物。

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	> 10 ~ 20	≤ 10
允许的相对偏差/%	± 20	± 25	± 30	± 50

8.2.3.2 定量测定

将基质标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱—质谱/质谱仪中，保留时间和定性离子定性，以毒氟磷定量离子峰面积为纵坐标，标准溶液质量浓度为横坐标，外标法定量，计算试样溶液中毒氟磷的浓度。待测液中毒氟磷的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内，超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

8.3 空白试验

除不加试样外，均按上述测定条件和步骤进行。

9 结果计算与表述

按公式（1）计算试样中毒氟磷的残留量。

$$X = \frac{(C_i - C_0) \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X ——试样中毒氟磷的残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- C_i ——从标准工作曲线得到的试样溶液中毒氟磷浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- C_0 ——从标准工作曲线得到的空白溶液中毒氟磷浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- V ——样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；
- m ——最终样液所代表的试样质量，单位为克（g）。
- 1000——单位换算系数。

测定结果用平行测定的算术平均值表示。含量小于等于1 mg/kg时，保留两位有效数字；含量大于1 mg/kg时，保留三位有效数字。

10 方法的检出限、定量限和回收率

10.1 检出限、定量限

本方法毒氟磷的检出限为0.001 mg/kg，定量限为0.01 mg/kg。

10.2 回收率

采用本方法对稻谷、糙米、燕麦、番茄、辣椒、茄子、西瓜和香蕉8种植物源食品基质进行添加回收实验，毒氟磷的添加浓度及回收率数据见附录C。

以正式出版文本为准

附 录 A
(资料性)
参考质谱条件¹⁾

参考质谱条件:

- a) 离子化模式: ESI⁺;
- b) 质谱扫描方式: 多反应监测模式 (MRM);
- c) 电喷雾电压: 4000 V;
- d) 离子源温度: 350 °C;
- e) 碰撞气: 氩气;
- f) 鞘气流量: 12 L/min;
- g) 辅助气流量: 3 L/min;
- h) 其他质谱参数见表 A. 1。

表 A.1 毒氟磷的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞能量

中文名称	英文名称	保留时间/min	定量离子对	碰撞能量/eV	定性离子对	碰撞能量/eV
毒氟磷	Dufulin	4.00	408.6>270.6	26	408.6>250.4	38

1) 非商业性声明: 所列质谱参数是在ThermoFisher TSQ Quantum Access Max质谱仪上完成的, 此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考, 并不涉及商业目的, 鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 B
(资料性)
毒氟磷的多反应监测 (MRM) 色谱图

毒氟磷的多反应监测 (MRM) 色谱图见图 B.1。

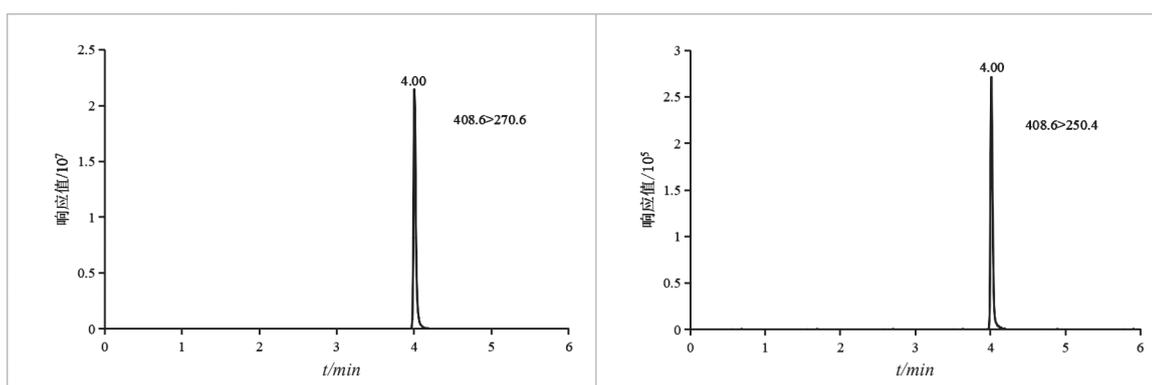


图 B.1 0.005 mg/L 基质标准溶液中毒氟磷的多反应监测 (MRM) 色谱图

以正式出版文本为准

附 录 C
(资料性)
添加回收试验结果

添加回收试验结果见表C.1。

表C.1 毒氟磷在8种基质中的添加回收试验结果 ($n=6$)

基质	添加水平 /mg/kg	回收率范围 /%	变异系数 /%
稻谷	0.001	93.5~101.0	6.0
	0.002	91.5~104.5	5.2
	0.01	92.6~104.0	4.3
	0.02	93.0~106.0	4.7
	0.1	94.8~114.0	8.0
	5	85.0~99.0	5.9
糙米	0.001	85.1~97.7	5.5
	0.002	86.0~98.5	4.8
	0.01	93.6~107.0	6.2
	0.02	93.5~107.5	5.2
	0.1	95.8~111.0	6.6
	1	87.5~103.5	6.4
燕麦	0.001	84.3~98.8	6.9
	0.002	88.5~100.5	5.5
	0.01	83.2~96.4	6.4
番茄	0.001	86.3~99.8	5.4
	0.002	92.5~102.5	4.1
	0.01	91.6~98.4	2.5
	0.02	94.5~104.0	4.3
	0.1	93.8~108.0	5.1
	3	89.0~104.0	5.3
辣椒	0.001	87.6~98.8	5.7
	0.002	92.5~108.0	6.9
	0.01	91.6~102.0	4.3

表C.1 毒氟磷在8种基质中的添加回收试验结果 (n=6) (续)

基质	添加水平 /mg/kg	回收率范围 /%	变异系数 /%
茄子	0.001	82.7~98.8	6.6
	0.002	86.0~99.0	5.6
	0.01	91.6~105.0	5.2
西瓜	0.001	90.7~105.0	6.2
	0.002	91.0~105.0	5.6
	0.01	92.4~102.0	4.4
香蕉	0.001	93.4~107.0	5.9
	0.002	91.5~105.0	5.6
	0.01	93.6~107.0	4.6

以正式出版文本为准