



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4771—2017

## 木材及其制品中辛硫磷杀虫剂的测定 液相色谱-质谱法

Determination of phoxim in wood and wood-based products—  
Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布  
国家质量监督检验检疫总局

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规定起草。

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这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国江苏出入境检验检疫局、中华人民共和国山东出入境检验检疫局、中华人民共和国河北出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王伟、孙慧宇、董丽君、张彰、徐波、陈君义。



# 木材及其制品中辛硫磷杀虫剂的测定

## 液相色谱-质谱法

### 1 范围

本标准规定了液相色谱-串联质谱仪测定木材及其制品中辛硫磷杀虫剂的方法。  
本标准适用于木材及其制品中辛硫磷杀虫剂的测定。

### 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

### 3 方法提要

以乙腈溶液为提取溶剂,在密闭容器中振荡提取试样中的辛硫磷,用液相色谱-质谱联用仪测定浓缩后的提取液,保留时间与质谱图定性,内标法定量。

### 4 试剂和材料

除另有说明,所用试剂均为分析纯,实验用水应符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 乙腈。

4.3 甲酸。

4.4 乙酸铵。

4.5 甲醇水溶液:量取 80 mL 甲醇(4.1)于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。

4.6 乙酸铵水溶液:500 mL 水中加入 20 mg 乙酸铵(4.4)及 100  $\mu$ L 甲酸(4.3)。

4.7 辛硫磷标准物质:化学式  $C_{12}H_{15}N_2O_3PS$ ,CAS No.14816-18-3,纯度 $\geq 99.0\%$ 。

4.8 内标物:甲霜灵,化学式  $C_{15}H_{21}NO_4$ ,CAS No.57837-19-1,纯度 $\geq 99.0\%$ 。

4.9 辛硫磷标准储备液(100  $\mu$ m/mL):称取 0.01 g(精确至 0.000 2 g)辛硫磷(4.7)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇(4.1)定容到刻度,摇匀、密闭,−18  $^{\circ}$ C 避光保存。

4.10 辛硫磷标准溶液(500  $\mu$ g/L):准确移取辛硫磷标准储备液(4.9)50  $\mu$ L 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇(4.1)定容到刻度,摇匀、密闭,−18  $^{\circ}$ C 避光保存。

4.11 甲霜灵内标准储备液(100  $\mu$ g/mL):称取 0.01 g(精确至 0.000 2 g)甲霜灵(4.8)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇(4.1)定容到刻度,摇匀、密闭,−18  $^{\circ}$ C 避光保存。

4.12 甲霜灵内标工作液(250  $\mu$ g/L):准确移取内标储备液(4.11)25  $\mu$ L 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇(4.1)定容到刻度,摇匀、密闭,−18  $^{\circ}$ C 避光保存。

4.13 系列标准工作溶液:准确移取适量辛硫磷标准溶液(4.10)和内标工作液(4.12),以甲醇水溶液(4.5)作为溶剂配制辛硫磷浓度梯度为 0  $\mu$ g/L、10  $\mu$ g/L、20  $\mu$ g/L、40  $\mu$ g/L、60  $\mu$ g/L、80  $\mu$ g/L、100  $\mu$ g/L,内标浓度为 10  $\mu$ g/L 的系列标准工作溶液。



5 仪器和设备

- 5.1 液相色谱质谱联用仪:配电喷雾离子源(ESI)。
- 5.2 干燥箱:可恒温(103±2)℃。
- 5.3 台式振荡器:振幅为 2 cm,频率为 60 次/min。
- 5.4 旋转蒸发仪。
- 5.5 涡旋振荡器。
- 5.6 台钻。
- 5.7 粉碎机:配 40 目筛网。
- 5.8 分析天平:感量 0.000 2 g。
- 5.9 滤膜器:针筒式或其他形式,配有孔径 0.45 μm 有机相过滤膜。

6 试样制备

采用台钻在木材或其制品表层及内部钻取样品各约 10 g 左右,将制取的试样用粉碎机粉碎至 40 目以下,混匀,封存使用。制样时避开节疤、开裂和腐朽部分。对于表面经过处理(如上漆、贴面)或已被污染的木材及木制品,钻取前先将这些外加材料从表面去除。

7 含水率的测定

在预先烘干并恒重的称量瓶内称取制备好的试样 2 g(精确至 0.2 mg),放入温度在(103±2)℃的恒温干燥箱(5.2)中。初次干燥时间不少于 3 h,当干燥结束时,应在恒温干燥箱内盖上称量瓶的盖子,然后移入干燥器内冷却 45 min,冷却后称取称量瓶及试样的质量(精确至 0.1 mg)。将该称量瓶再次移入恒温干燥箱中重复上述步骤,当两次连续称量间的差值不大于原试样质量的 0.1%时即视为试样恒重。而且两次连续称量间的干燥时间,应至少为初始干燥时间的二分之一。

8 分析步骤

8.1 辛硫磷提取

称取粉碎好的试样 1 g(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 具塞的锥形瓶中,加入 200 μL 甲霜灵内标工作液(4.12),静置 5 min,准确加入 40 mL 乙腈(4.2),盖上塞子,振荡萃取 1 h 后,过滤到平底烧瓶中,再用 40 mL 的乙腈(4.2)充分洗涤滤纸上的木粉残渣。使用旋转蒸发仪将滤液浓缩至干,准确移取 5 mL 的甲醇水溶液(4.5)冲洗瓶底,置于涡旋振荡器上充分混合,用滤膜器(5.9)过滤后,取 1 mL 混合液于色谱瓶中作为提取液待用。

8.2 分析条件

由于测试结果与所使用的仪器条件有关,因此不可能给出仪器分析的通用参数。设定的参数应保证对被测组分具有一定的响应,且与其他组分能够得到有效分离。下列给出的参数已被证明是可行的:

- a) 液相色谱条件:
  - 1) 色谱柱:C18 柱,4.6 μm×150 mm,粒径 5 μm,或相当者;
  - 2) 流速:0.6 mL/min;
  - 3) 进样量:10 μL;



- 4) 柱温:35 ℃;
- 5) 流动相:乙酸铵水溶液(4.6),甲醇(4.1);
- 6) 流动相洗脱程序:参见附录 A。
- b) 质谱条件:
  - 1) 离子源:电喷雾离子源;
  - 2) 扫描方式:正离子扫描;
  - 3) 监测方式:多反应监测(MRM);
  - 4) 气帘气(Curtain Gas):30 psi;
  - 5) 雾化气(GS1):55 psi;
  - 6) 辅助气(GS2):50 psi;
  - 7) 电喷雾电压(IS):5 500 V;
  - 8) 离子源温度(TEM):600 ℃;
  - 9) 定性定量参数:参见附录 A。

### 8.3 标准工作曲线

按 8.2 设定的仪器条件,待仪器稳定后,依次测定系列标准工作溶液(4.13)中的辛硫磷和甲霜灵的色谱峰面积,以辛硫磷和内标甲霜灵的峰面积比为纵坐标,辛硫磷和内标甲霜灵的浓度比为横坐标,绘制标准工作曲线,其线性相关系数应大于 0.995。

### 8.4 试样分析

按与标准工作曲线相同的仪器条件对净化后的提取液(8.1)进行测定,根据保留时间和峰面积对辛硫磷进行定性和定量。辛硫磷及内标物质甲霜灵的选择性离子流图参见附录 B。当提取液中的辛硫磷浓度超出标准工作曲线的范围时,应减少试样量或扩大稀释倍数。

## 9 结果计算

### 9.1 含水率的计算

木材及其制品试样的含水率以质量分数  $H$  计,数值以百分数(%)表示,按式(1)计算:

$$H = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$m$  ——试样干燥前的质量,单位为克(g);

$m_0$  ——试样干燥后的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

### 9.2 提取液中辛硫磷浓度的计算

提取液中辛硫磷的浓度按式(2)计算:

$$C = \frac{(R_A - b) \times C_i \times f}{K} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$C$  ——提取液中辛硫磷的含量,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$R_A$  ——仪器测得的辛硫磷与内标物质的峰面积比;

$b$  ——标准工作曲线在纵坐标上的截距;



$C_i$  ——提取液中内标物质的含量,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );  
 $f$  ——稀释倍数;  
 $K$  ——标准工作曲线斜率。  
计算结果保留两位有效数字。

9.3 样品中辛硫磷杀虫剂的含量的计算

样品中辛硫磷杀虫剂的含量按式(3)计算:

$$X = \frac{C \times V \times (100 + H)}{10^5 \times m}$$

.....( 3 )

式中:  
 $X$  ——样品中辛硫磷的含量,单位为毫克每千克( $\text{mg/kg}$ );  
 $C$  ——提取液中辛硫磷的含量,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );  
 $V$  ——提取液的定容体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );  
 $H$  ——试样的含水率,用质量分数表示,%;  
 $m$  ——试样的质量,单位为克( $\text{g}$ )。  
计算结果保留两位有效数字。

10 检出限和测定低限

本方法中辛硫磷的检出限为 0.03  $\text{mg/kg}$ ,测定低限为 0.1  $\text{mg/kg}$ 。

附 录 A  
(资料性附录)  
分 析 条 件

流动相的洗脱程序见表 A.1。

表 A.1 流动相的洗脱程序

梯度时间/min	流动相比比例	
	乙酸铵水溶液/%	甲醇/%
0.0	80	20
1.5	5	95
9.0	5	95
9.2	80	20
12.0	80	20

定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞气能量参数见表 A.2。

表 A.2 定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞气能量参数表

药物名称	定量离子对	定性离子对	去簇电压/V	碰撞气能量/V
辛硫磷	299.0/128.9	299.0/96.9	67	30
		299.0/128.9		16
甲霜灵	280.0/220.2	280.0/220.2	60	19



附 录 B  
(资料性附录)  
辛硫磷和甲霜灵的保留时间

辛硫磷的保留时间见图 B.1。

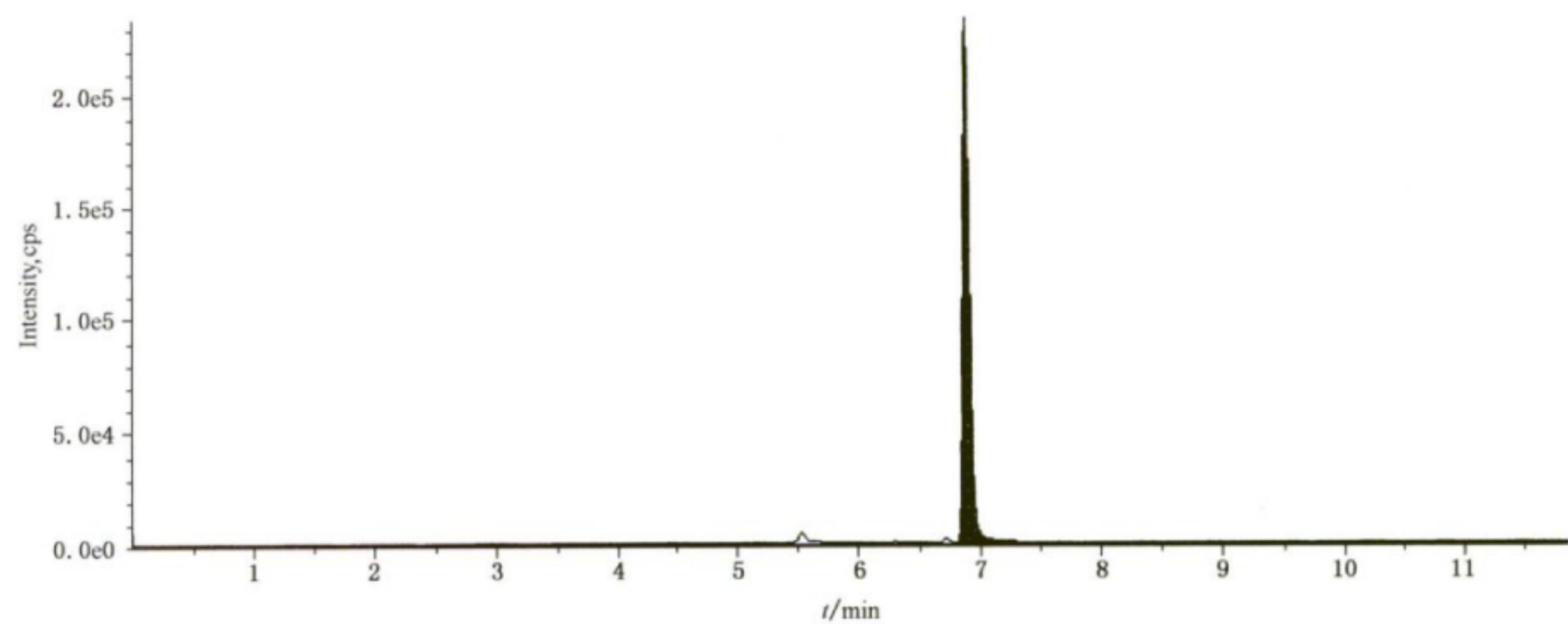


图 B.1 辛硫磷的保留时间

甲霜灵的保留时间见图 B.2。

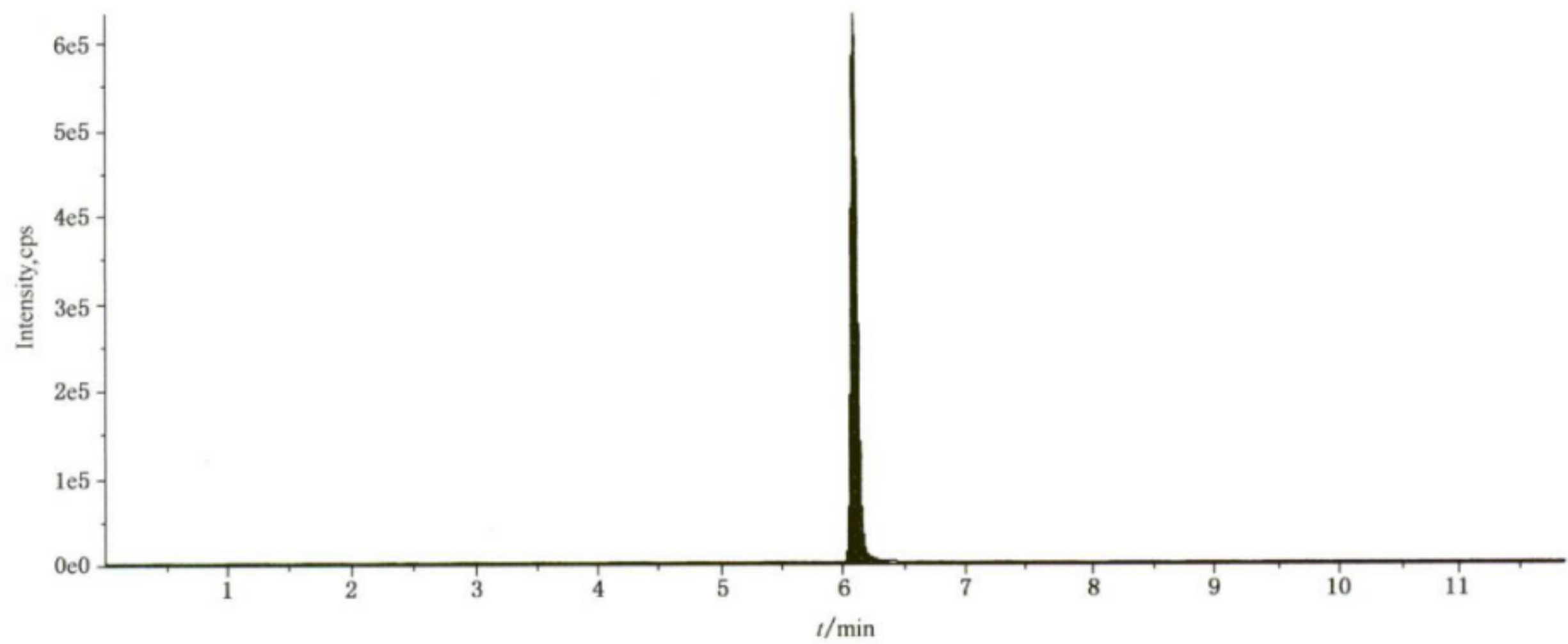


图 B.2 甲霜灵的保留时间