

ICS 67.050

CCS X04

团体标准

T/SZTICA XX—2023

水果蔬菜中多种农药残留量的快速测定 直接离子化小型质谱法

Rapid detection of multi-pesticide residues in vegetables and fruits
— direct ionization miniature mass spectrometry

（征求意见稿）

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

深圳市检验检测认证协会 发布

目 次

前 言II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 原理..... 1

5 试剂与材料..... 2

6 仪器与设备..... 3

7 环境条件..... 3

8 分析步骤..... 3

9 结果判定..... 12

10 结果确认..... 13

11 性能指标..... 13

12 其他..... 13

附 录 A..... 14

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。

本文件由深圳市检验检测认证协会提出。

本文件由深圳市检验检测认证协会归口。

本文件起草单位：重庆市食品药品检验检测研究院、深圳市易瑞生物技术股份有限公司、中山大学、深圳至秦仪器有限公司等。

本文件主要起草人：罗密、霍新明、许晶冰、周源浩、张鑫磊等。

本文件为首次发布。

水果蔬菜中多种农药残留量的快速测定 直接离子化小型质谱法

1 范围

本文件规定了豇豆、韭菜、芹菜、辣椒中虫酰肼、多菌灵、灭蝇胺、啞菌酯、烯酰吗啉残留量的直接离子化小型质谱法。

本文件适用于豇豆、韭菜、芹菜、辣椒中虫酰肼、多菌灵、灭蝇胺、啞菌酯、烯酰吗啉残留量的快速定性测定，其他蔬菜和水果可参照执行。

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 分析实验室用水规格和试验方法

GBT 20769-2008 水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

GBT_5009.2182008 水果和蔬菜中多种农药残留量的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

快速检测方法

具有满足用户需求、减少分析时间、易于操作或者可以自动操作、小型化、降低检测成本等优势的方法。

3.2

定性测定

根据物质的化学性质、生物性质或物理性质对其进行鉴定的分析方法。

3.3

定量测定

根据物质的化学性质、生物性质或物理性质对其进行含量测定的分析方法。

4 原理

4.1 定性测定

本方法采用直接离子化小型质谱法。样品经提取后，使用直接离子化小型质谱仪进行测定，采用数

据依赖型数据采集模式进行分析，采集目标离子的一级与二级质谱图，并将测试结果与内置标准谱图库中的多种农药残留的标准质谱图进行匹配计算，可判断样品中存在农药或相关化学品。

4.2 定量测定

本方法采用直接离子化小型质谱内标单点法定量测定，当试样中目标农药残留量大于等于其最大残留限量的90%时报警。为减小基质对定量测定的影响，定量用标准溶液应采用基质混合标准工作溶液。为保证直接离子化进样的精度应采用同位素内标校正。

5 试剂与材料

5.1 试剂

除另有说明外，所有试剂均为分析纯，实验室用水应符合GB/T 6682中三级水的要求。

5.1.1 甲醇，色谱纯。

5.1.2 提取液： 甲醇+水溶液（1+1）。

5.2 试剂配制

甲醇+水溶液（1+1）：取 250mL 甲醇，加入 250mL 水，摇匀备用。

5.3 标准物质

灭蝇胺、虫酰肼、多菌灵、嘧菌酯和烯酰吗啉中文名称、英文名称、CAS 登录号、分子式、相对分子量见表 1，纯度≥98%。

标准物质信息表

中文名称	英文名称	CAS登录号	分子式	相对分子量
灭蝇胺	Cyromazine	66215-27-8	C ₆ H ₁₀ N ₆	166.2
虫酰肼	Tebufenozide	112410-23-8	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂	352.47
多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191.19
嘧菌酯	Azoxystrobin	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403.39
烯酰吗啉	Dimethomorph	110488-70-5	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	387.86
灭蝇胺-d4	Cyromazine-d4	1219804-19-9	C ₆ H ₁₀ N ₆	170.21
虫酰肼-d9	Tebufenozide-d9	1246815-86-0	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂	361.5
多菌灵-d4	Carbendazim-d4	291765-95-2	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	195.21
嘧菌酯-d4	Azoxystrobin-d4	1346606-39-0	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	407.4
烯酰吗啉-d8	Dimethomorph-d8	1346606-71-0	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	395.9

注：或等同可溯源物质。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备溶液（1000 $\mu\text{g/mL}$ ）

分别称取经各标准物质约10mg(精确至0.1 mg)，分别置于10 mL容量瓶中，加入适量甲醇溶解，混匀，并定容至刻度，制成浓度约1000 $\mu\text{g/mL}$ 的灭蝇胺、虫酰肼、多菌灵、啞菌酯、烯酰吗啉、灭蝇胺-d4、虫酰肼-d9、多菌灵-d4、啞菌酯-d4、烯酰吗啉-d8标准储备溶液。或可直接购买相应标准储备溶液。—18℃及以下条件避光保存，保存期为6个月。

5.4.2 标准中间溶液（100 $\mu\text{g/mL}$ ）：

准确移取上述标准储备溶液（1 000 $\mu\text{g/mL}$ ）（5.4.1）各1mL，分别置于10 mL容量瓶中，各用甲醇（5.1.1）稀释，摇匀，并定容至刻度，制成浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的灭蝇胺、虫酰肼、多菌灵、啞菌酯、烯酰吗啉、灭蝇胺-d4、虫酰肼-d9、多菌灵-d4、啞菌酯-d4、烯酰吗啉-d8标准中间溶液。2℃～8℃避光保存，保存期为3个月。

5.4.3 标准工作溶液（10 $\mu\text{g/mL}$ ）

准确移取上述标准中间溶液（100 $\mu\text{g/mL}$ ）（5.4.2）各1mL，分别置于10 mL容量瓶中，各用甲醇（5.1.4）稀释，摇匀，并定容至刻度，制成浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的灭蝇胺标准工作溶液。2℃～8℃避光保存，保存期为3个月。

5.5 材料

5.5.1 滴瓶。

5.5.2 500 μL EP 管。

5.5.3 0.22 μm 有机尼龙滤膜。

5.5.4 取样勺。

6 仪器与设备

6.1 小型离子阱质谱仪。

6.2 离子源：自吸式电喷雾离子源或其他等效电喷雾离子源。

6.3 涡旋振荡仪。

6.4 超声波清洗器。

6.5 电子天平：感量为 0.0001 g。

6.6 移液器：量程 1 μL 、100 μL 和 1 mL。

7 环境条件

温度15℃～35℃，相对湿度 $\leq 80\%$ 。

8 分析步骤

8.1 试样制备与保存

8.1.1 试样制备

样品测定部位应按照GB 2763中附录A的规定执行。

称取不少于100 g具有代表性的蔬菜或水果样品，分别装入洁净容器作为试样和留样，密封，标记。

8.1.2 试样保存

将样品于-18 ℃以下保存。

8.2 试样提取

称取约10 g（精确至0.1 g）制备的试样放入尼龙和聚丙烯复合材料（PA/CPP）的高温蒸煮袋中，准确移取10 mL样品提取液（5.2），加入密封，将袋子倒置数次保证与样品充分接触。根据不同基质及最大残留限量，需对上清液进行进一步稀释，根据表2所述稀释方法，将上清液与一定体积样品提取液（5.2）混合，混合液即为待测液。

表 2 不同基质的最大残留限量及上清液稀释方法

基质名称	灭蝇胺最大残留限量/ (mg/kg)	上清液/ μL +样品提取液/ μL
豇豆	0.5	无需稀释
韭菜	N/A	N/A
芹菜	4	50 + 350
辣椒	N/A	N/A

基质名称	虫酰肼最大残留限量 (mg/kg)	上清液/ μL +样品提取液/ μL
豇豆	N/A	N/A
韭菜	N/A	N/A
芹菜	10	20+380
辣椒	1	200 + 200

基质名称	多菌灵最大残留限量 (mg/kg)	上清液/ μL +样品提取液/ μL
豇豆	N/A	N/A
韭菜	2	100+300
芹菜	N/A	N/A
辣椒	2	100+300

基质名称	啉菌酯最大残留限量/ (mg/kg)	上清液/ μL +样品提取液/ μL
豇豆	3	50+250
韭菜	1	200+200
芹菜	5	40+360
辣椒	2	100+300

基质名称	烯酰吗啉最大残留限量/ (mg/kg)	上清液/ μL +样品提取液/ μL
豇豆	N/A	N/A
韭菜	10	20+380
芹菜	15	10+290
辣椒	3	50+250

8.3 测定步骤

8.3.1 进样

将装有样品提取液的EP管安放在离子源卡位上，进行质谱分析。

8.3.2 仪器测定条件

电离模式：正离子模式。

喷雾电压：5000 V。

质量扫描范围：m/z 50-650。

质量扫描速度：不低于每秒1500质量数。

质谱分析方式：数据依赖型串联质谱分析模式，5种农药残留及其同位素内标对应的母离子与子离

子参数见表3，其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

表3 5种农药残留及其同位素内标的小型质谱分析参数

序号	目标物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	参考子离子 (m/z)
1	灭蝇胺	167	125、89	89
2	虫酰肼	375	225、319、203	225
3	多菌灵	192	160、132	160
4	啉菌酯	404	372、344	372
5	烯酰吗啉	388	301、165	301
1-1	灭蝇胺-d4	171	129、93	93
2-1	虫酰肼-d9	384	234、328、211	234
3-1	多菌灵-d4	379	229、323、207	229
4-1	啉菌酯-d4	196	164、136	164
5-1	烯酰吗啉-d8	396	309、173	309

8.4 对照工作液

称取约 10 g（精确至 0.1 g）制备的空白试样放入尼龙和聚丙烯复合材料（PA/PP）的高温蒸煮袋中，针对不同基质分别添加一定体积的标准储备溶液、标准中间溶液或标准工作溶液，制备浓度达到最大残留限量值的加标质控试样（见表 4），按照 8.2 和 8.3 步骤与试样同法操作。

注：更换快检试剂品牌、批次时，均应进行空白试验和加标质控试验。

不同基质加标质控试样制备方法

基质名称	灭蝇胺、灭蝇胺-d4标准溶液	灭蝇胺、灭蝇胺-d4标准溶液体积 μL	试样中灭蝇胺、灭蝇胺-d4浓度 mg/kg
豇豆	灭蝇胺、灭蝇胺-d4标准工作溶液、 (100、100μg/mL) (5.4.2)	45、50	0.45、0.5
韭菜	N/A	N/A	N/A
芹菜	灭蝇胺、灭蝇胺-d4标准工作溶液、 (1000、100μg/mL) (5.4.1、5.4.2)	36、50	3.6、0.5
辣椒	N/A	N/A	N/A

基质名称	虫酰肼、虫酰肼-d9标准溶液	标准溶液体积 μL	试样中虫酰肼、虫酰肼-d9浓度 mg/kg
豇豆	N/A	N/A	N/A
韭菜	N/A	N/A	N/A
芹菜	虫酰肼、虫酰肼-d9标准工作溶液、 (1000、100μg/mL) (5.4.1、5.4.2)	90、50	9、0.5
辣椒	虫酰肼、虫酰肼-d9标准工作溶液、 (100、100μg/mL) (5.4.2)	90、50	0.9、0.5

基质名称	多菌灵、多菌灵-d4标准溶液	标准溶液体积 μL	试样中多菌灵、多菌灵-d4浓度 mg/kg
豇豆	N/A	N/A	N/A
韭菜	多菌灵、多菌灵-d4标准工作溶液、 (100、100μg/mL) (5.4.2)	180、50	1.8、0.5
芹菜	N/A	N/A	N/A

辣椒	多菌灵、多菌灵-d4标准 工作溶液、 (100、 100µg/mL) (5.4.2)	180、 50	1.8、 0.5
----	---	---------	----------

基质名称	嘧菌酯、嘧菌酯-d4标准 溶液	标准溶液体积 µL	试样中嘧菌酯、嘧菌酯- d4浓度 mg/kg
豇豆	嘧菌酯、嘧菌酯-d4标准 工作溶液、 (100、 100µg/mL) (5.4.2)	270、 50	2.7、 0.5
韭菜	嘧菌酯、嘧菌酯-d4标准 工作溶液、 (100、 100µg/mL) (5.4.2)	90、 50	0.9、 0.5
芹菜	嘧菌酯、嘧菌酯-d4标准 工作溶液、 (1000、 100µg/mL) (5.4.1、 5.4.2)	45、 50	4.5、 0.5
辣椒	嘧菌酯、嘧菌酯-d4标准 工作溶液、 (100、 100µg/mL) (5.4.2)	180、 50	1.8、 0.5

基质名称	烯酰吗啉、烯酰吗啉-d8 标准溶液	标准溶液体积 µL	试样中烯酰吗啉、烯酰吗 啉-d8浓度 mg/kg
豇豆	N/A	N/A	N/A
韭菜	烯酰吗啉、烯酰吗啉-d8 标准工作溶液、 (1000、 100µg/mL) (5.4.1、 5.4.2)	90、 50	9、 0.5
芹菜	烯酰吗啉、烯酰吗啉-d8 标准工作溶液、 (1000、 100µg/mL) (5.4.1、 5.4.2)	135、 50	13.5、 0.5
辣椒	烯酰吗啉、烯酰吗啉-d8 标准工作溶液、 (100、 100µg/mL) (5.4.2)	270、 50	2.7、 0.5

8.5 质控试验

质控试验包括空白试验和加标质控试验。

8.5.1 空白试验

称取空白试样，按照 8.2 和 8.3 步骤与试样同法操作。

8.5.2 加标质控试验

称取约 10 g（精确至 0.1 g）制备的空白试样放入尼龙和聚丙烯复合材料（PA/CPP）的高温蒸煮袋中，针对不同基质分别添加一定体积的标准储备溶液、标准中间溶液或标准工作溶液，制备浓度达到最大残留限量值的加标质控试样（见表 4），按照 8.2 和 8.3 步骤与试样同法操作。

注：更换试剂、蒸煮袋品牌、批次时，均应进行空白试验和加标质控试验。

不同基质加标质控试样制备方法

基质名称	灭蝇胺、灭蝇胺-d4标准溶液	灭蝇胺、灭蝇胺-d4标准溶液体积 μL	试样中灭蝇胺、灭蝇胺-d4浓度 mg/kg
豇豆	灭蝇胺、灭蝇胺-d4标准工作溶液、 (100、100μg/mL) (5.4.2)	50、50	0.5、0.5
韭菜	N/A	N/A	N/A
芹菜	灭蝇胺、灭蝇胺-d4标准工作溶液、 (1000、100μg/mL) (5.4.1、5.4.2)	40、50	4、0.5
辣椒	N/A	N/A	N/A

基质名称	虫酰肼、虫酰肼-d9标准溶液	标准溶液体积 μL	试样中虫酰肼、虫酰肼-d9浓度 mg/kg
豇豆	N/A	N/A	N/A
韭菜	N/A	N/A	N/A
芹菜	虫酰肼、虫酰肼-d9标准工作溶液、 (1000、100μg/mL) (5.4.1、5.4.2)	100、50	10、0.5
辣椒	虫酰肼、虫酰肼-d9标准工作溶液、 (100、100μg/mL) (5.4.2)	100、50	1、0.5

基质名称	多菌灵、多菌灵-d4标准溶液	标准溶液体积 μL	试样中多菌灵、多菌灵-d4浓度 mg/kg
豇豆	N/A	N/A	N/A
韭菜	多菌灵、多菌灵-d4标准工作溶液、 (100、100μg/mL) (5.4.2)	200、50	2、0.5
芹菜	N/A	N/A	N/A

辣椒	多菌灵、多菌灵-d4标准 工作溶液、 (100、 100 μ g/mL) (5.4.2)	200、 50	2、 0.5
----	---	---------	--------

基质名称	噁菌酯、噁菌酯-d4标准 溶液	标准溶液体积 μ L	试样中噁菌酯、噁菌酯- d4浓度 mg/kg
豇豆	噁菌酯、噁菌酯-d4标准 工作溶液、 (100、 100 μ g/mL) (5.4.2)	300、 50	3、 0.5
韭菜	噁菌酯、噁菌酯-d4标准 工作溶液、 (100、 100 μ g/mL) (5.4.2)	100、 50	1、 0.5
芹菜	噁菌酯、噁菌酯-d4标准 工作溶液、 (1000 、 100 μ g/mL) (5.4.1、 5.4.2)	50、 50	5、 0.5
辣椒	噁菌酯、噁菌酯-d4标准 工作溶液、 (100、 100 μ g/mL)(5.4.2)	200、 50	2、 0.5

基质名称	烯酰吗啉、烯酰吗啉-d8 标准溶液	标准溶液体积 μ L	试样中烯酰吗啉、烯酰吗 啉-d8浓度 mg/kg
豇豆	N/A	N/A	N/A
韭菜	烯酰吗啉、烯酰吗啉-d8 标准工作溶液、 (1000 、 100 μ g/mL) (5.4.1、 5.4.2)	100、 50	10、 0.5
芹菜	烯酰吗啉、烯酰吗啉-d8 标准工作溶液、 (1000 、 100 μ g/mL) (5.4.1、 5.4.2)	150、 50	15、 0.5
辣椒	烯酰吗啉、烯酰吗啉-d8 标准工作溶液、 (100、 100 μ g/mL)(5.4.2)	300、 50	3、 0.5

9 结果判定

9.1 定性判定

仪器软件将采集得到的目标离子的一级质谱及其二级质谱图呈现，并与内置标准谱图库中的5种农药残留的质谱谱图进行匹配计算，对测试结果进行判定。当仪器判断结果为阳性时，应对测试结果进行人工复核，样品谱图中子离子与参考子离子（参照表5）的相对丰度与标准物质质谱谱图相对丰度应保持一致，若所有子离子的相对丰度（I）偏差均不超过表2规定的范围，则可判定为样品中存在该成分。

表 5 定性复核时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度（%）	I>50%	50%≥I>20%	20%≥I>10%	I≤10%
允许的最大偏差（%）	± 20	± 25	± 30	± 50

备注：
5种农药残留标准物质质谱谱图见附录B。

9.2 定量计算及报警判定

9.2.1 定量计算

快速检测直接离子化小型质谱法采用内标一点法定量，内标一点法定量按式（1）计算：

(1)
$$X_j = \frac{A_j/A_{jis} \times C_j \times V}{A_{js}/A_{jist} \times m}$$

式中：
 X_j ——试样中农药j残留量，单位为微克每千克（mg/kg）；
 A_j ——样液中农药j的峰高；
 A_{jis} ——样液中农药j同位素内标的峰高；
 C_j ——对照工作液中农药j的浓度，单位为纳克每毫升（μg/ml），建议浓度数值为0.9倍MRL_j；
 V ——样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；
 A_{js} ——对照工作液中农药j的峰高；
 A_{jist} ——对照工作液中农药j同位素内标的峰高；
 m ——最终样液代表的试样质量，单位为千克（kg）。
注：样液及标准工作液中农药j同位素内标的浓度建议为0.5mg/kg；
注：对照工作液中农药j的加入量建议为0.9倍MRL_j。

9.2.2 报警判定

(2)
$$X_j \geq 0.9 * MRL_j$$

式中：
MRL_j ——农药j最大残留限量，单位为微克每千克（mg/kg）。
注：最大残留限量maximum residue limit(MRL)：在食品或农产品内部或表面法定允许的农药最大浓度，以每千克食品或农产品中农药残留的毫克数表示(mg/kg)。

9.3 空白实验要求

空白实验测定结果应为阴性。

9.4 加标质控试验

加标测试结果应为阳性；否则需要对设备进行维护或调整质谱参数。

10 结果确认

当复核结果为阳性时，应采用经过验证的标准方法或实验室自建方法，如《GBT 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品液相色谱-串联质谱法残留量的测定》对结果进行进一步确证。

11 性能指标

11.1 报警限（mg/kg）：

表1 5种农残在4中基质中的报警限度

基质名称	灭蝇胺	虫酰肼	多菌灵	啞菌酯	烯酰吗啉
豇豆	0.5	N/A	N/A	3	N/A
韭菜	N/A	N/A	2	1	10
芹菜	4	10	N/A	5	15
辣椒	N/A	1	2	2	3

11.2 灵敏度：≥99%。

11.3 特异性：≥93%。

11.4 假阴性率：≤1%。

11.5 假阳性率：≤7%。

注：性能指标计算方法见附录 A。

12 其他

本方法所述试剂、试剂盒信息及操作步骤是为给方法使用者提供方便，在使用本方法时不作限定。方法使用者在使用试剂、试剂盒或操作步骤之前，应对其进行考察，性能指标应满足本方法规定的各项性能指标。

本方法参比标准为GB/T 20769—2008《水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法》。

附 录 A
(规范性)
快速检测方法性能指标计算表

性能指标计算方法见表 A.1。

表 A.1 性能指标计算方法

样品情况 ^①	检测结果 ^②		总数
	阳性	阴性	
阳性	N ₁₁	N ₁₂	N _{1.} =N ₁₁ +N ₁₂
阴性	N ₂₁	N ₂₂	N _{2.} =N ₂₁ +N ₂₂
总数	N _{1.} =N ₁₁ +N ₂₁	N _{2.} =N ₁₂ +N ₂₂	N=N _{1.} +N _{2.} 或 N _{1.} +N _{2.}
显著性差异（χ ² ）	$\chi^2=（\left N_{12}-N_{21}\right -1）^2/\left(N_{12}+N_{21}\right），$ 自由度（df）=1		
灵敏度（p ⁺ ， %）	p ⁺ =N ₁₁ /N _{1.}		
特异性（p ⁻ ， %）	p ⁻ =N ₂₂ /N _{2.}		
假阴性率（pf ⁻ ， %）	pf ⁻ =N ₁₂ /N _{1.} =100-灵敏度		
假阳性率（pf ⁺ ， %）	pf ⁺ =N ₂₁ /N _{2.} =100-特异性		
相对准确度， % ^③	$\left(N_{11}+N_{22}\right) /\left(N_{1.}+N_{2.}\right)$		
注： ① 由参比方法检验得到的结果或者样品中实际的公议值结果； ② 由待确认方法检验得到的结果。灵敏度的计算使用确认后的结果。 N：任何特定单元的结果数，第一个下标指行，第二个下标指列。例如：N ₁₁ 表示第一行，第一列，N _{1.} 表示所有的第一行，N _{2.} 表示所有的第二列；N ₁₂ 表示第一行，第二列。 ③ 为方法的检测结果相对准确性的结果，与一致性分析和浓度检测趋势情况综合评价。			

附录 B
(资料性附录)

5 种农药残留化合物标准物质质谱谱图

图 B.1 5 种农药残留化合物标准物质质谱谱图 (第 1 页/共 1 页)

