

ICS 67.050
B20

团 体 标 准

T/ NAIA XXX—2025

葡萄和葡萄酒中 9 种氨基甲酸酯类农药 残留量的测定 液相色谱-质谱法

Determination of Nine Carbamate Pesticide Residues in Grape and Wine

HPLC-MS/MS

2025-XX-XX 发布

2025-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发 布

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》规定编写。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院（国家市场监督管理总局重点实验室（枸杞及葡萄酒质量安全））、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：。

本文件于 2025 年 XX 月 XX 日首次发布。

葡萄和葡萄酒中 9 种氨基甲酸酯类农药残留量的测定 液相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了葡萄、葡萄酒中 9 种氨基甲酸酯类农药残留量的高效液相色谱-串联质谱检测方法。本文件适用葡萄、葡萄酒中 9 种氨基甲酸酯类农药的测定。

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实验方法

GB 2763 食品中农药最大残留限量

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样用乙腈涡旋振荡提取，取上清液，经分散固相萃取净化，用液相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

5 试剂和材料

本方法所用的试剂，除另有规定外，均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈：色谱纯。

5.1.2 甲酸：色谱纯。

5.1.3 氯化钠（NaCl）：分析纯。

5.1.4 无水硫酸镁（MgSO₄）粉末：粒径 50μm。

5.1.5 N-丙基乙二胺（PSA）粉末：粒径 50μm。

5.1.6 柠檬酸二钠盐倍半水合物。

5.1.7 石墨化碳黑（GCB）粉末：粒径 60μm。

5.1.8 0.1%甲酸溶液：取甲酸（5.1.2）1.0mL，用水定容到 1000mL，摇匀。

5.1.9 0.1%甲酸乙腈：取甲酸（5.1.2）1.0mL，用乙腈（5.1.1）定容到 1000mL，摇匀。

5.2 标准溶液配制

5.2.1 混合标准储备液（10.0μg/mL）：分别准确吸取 1.0mg/mL 的 9 种氨基甲酸酯类农药标准溶液各 100μL，用乙腈（5.1.1）溶解并定容至 10.0mL，于-18℃避光保存，有效期 1 个月。

5.2.2 基质混合标准工作溶液：分别准确吸取混合标准储备液（5.2.1）适量，用空白基质配制浓度为 1.0 ng/mL~100.0 ng/mL 的标准工作液，临用现配。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-串联质谱仪：配备电喷雾离子源(ESI)。

6.2 分析天平：感量 0.1mg 和 0.01g。

6.3 涡旋混合器。

6.4 离心机：最大转速 9000r/min。

6.5 高速匀浆机：转速不低于 10000r/min。

6.6 有机微孔滤膜，孔径 0.22μm，或相当者。

7 分析步骤

7.1 试样制备

7.1.1 葡萄样品

葡萄样品的制备按照 GB 2763 附录 A 中的规定执行。将样品混匀均一化制成匀浆，制备好的试样均分成 2 份，放入聚乙烯瓶中，密封并标明标记，于-18℃冷冻保存。

7.1.2 葡萄酒样品

取代表性样品摇匀分装，密闭常温或冷藏保存。

7.2 测定步骤

7.2.1 葡萄样品

称取 2g 样品（精确至 0.01g）于 50 mL 离心管中，加入 10mL 乙腈（5.1.1）、4g 无水硫酸镁（5.1.4）、1g 氯化钠（5.1.3）和 0.5g 柠檬酸二钠盐倍半水合物（5.1.6），高速涡旋震荡 3min，8000r/min 离心 3min。移取上清液至装有 900mg 无水 MgSO₄（5.1.4）、150 mgPSA（5.1.5）和 15mgGCB（5.1.7）的高速离心管中，涡旋混合 2min，8000r/min 离心 5min，经有机滤膜（6.6）过滤，上机待测。

7.2.2 葡萄酒样品

称取 10g 样品（精确至 0.01g）于 50 mL 离心管中，加入 10mL 乙腈（5.1.1）、4g 无水硫酸镁（5.1.4）、1g 氯化钠（5.1.3）和 0.5g 柠檬酸二钠盐倍半水合物（5.1.6），高速涡旋震荡 3min，8000r/min 离心 3min。移取上清液至装有 900mg 无水 MgSO₄（5.1.4）、150 mgPSA（5.1.6）和 15mgGCB（5.1.7）的高速离心管中，涡旋混合 2min，8000r/min 离心 5min，经有机滤膜（6.6）过滤，上机待测。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱：C₁₈，2.1mm×100mm，粒径 3.5μm 或性能相当者。
- b) 柱温：30℃。
- c) 流动相：A：0.1%甲酸溶液，B：0.1%甲酸乙腈；梯度洗脱见表 1。
- d) 流速：0.3mL/min。
- e) 进样量：5μL。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间/min	流速/（mL/min）	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	0.3	80	20
1.00	0.3	80	20
5.00	0.3	20	80
5.01	0.3	10	90
6.00	0.3	10	90
6.01	0.3	80	20
8.00	0.3	80	20

7.3.2 质谱参考条件

- a) 离子源：电喷雾离子源（ESI）。
- b) 扫描方式：正离子扫描。
- c) 检测方式：多反应监测（MRM）。
- d) 鞘气温度：325℃。
- e) 鞘气流速：7.0L/min。
- f) 雾化器压力：45 psi。
- g) 喷嘴电压：500V。
- h) 毛细管电压：3500V。
- i) 定性离子对、定量离子对、碎裂电压、碰撞能量等参数参见附录 A。

7.4 定量测定

根据试液中被测物含量情况，选定浓度相近的基质标准混合使用液，基质标准混合使用液和待测试液中被测物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。基质标准混合使用液与试液等体积进样测定。标准溶液及试液均按 7.3.1 和 7.3.2 规定的条件进行测定，如果试液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现，则对其进行确证。9 种氨基甲酸酯类农药标准品的多反应监测（MRM）色谱图参见附录 C，采用基质溶液校准曲线外标法定量。

7.5 定性测定

经确证分析被测物质色谱峰保留时间与标准物质相一致，并且在扣除背景后的样品谱图中，所选择的离子均出现。同时所选择离子的丰度比与标准溶液中相关离子的相对丰度一致，相似度在允许偏差之内（见表 2），则可判定样品中存在对应的被测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%至 50%	>10%至 20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.6 空白试验

除不加试样外，均按上述步骤进行。

8 分析结果的表述

试样中氨基甲酸酯类农药的含量按式（1）进行计算：

$$X = \frac{c \times V \times 1000}{m \times 1000}$$

(1)

式中：

- X ——试样中各化合物含量，单位为微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）；
- c ——由标准曲线计算出的试样溶液浓度，单位为纳克每毫升（ ng/mL ）；
- V ——试样的最后定容体积，单位为毫升（ mL ）；
- m ——试样质量，单位为克（ g ）。

注：测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留两位有效数字。

9 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

10 其他

葡萄称样量为 2g, 定容体积为 10mL 时，灭多威、异丙威、甲萘威、涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、克百威、恶虫威、灭定威的检出限为 3.0 $\mu\text{g/kg}$ ，定量限为 5.0 $\mu\text{g/kg}$ 。葡萄酒取样量为 10g, 定容体积为 10mL 时，灭多威、异丙威、甲萘威、涕灭威、克百威、恶虫威、灭定威的检出限为 1.0 $\mu\text{g/kg}$ ，定量限为 3.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

附录 A
(资料性附录)

9 种氨基甲酸酯类农药的中英文名称、CAS 号、分子式和纯度

序号	被测物名称	英文名称	CAS 号	分子式	浓度
1	灭多威	Methomyl	16752-77-5	$C_5H_{10}N_2O_2S$	1.0mg/mL
2	异丙威	Isoproc carb	2631-40-5	$C_{11}H_{15}NO_2$	1.0mg/mL
3	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	$C_{10}H_7OCONHCH_3$	1.0mg/mL
4	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	$C_{10}H_{12}ClNO_2$	1.0mg/mL
5	涕灭威砒	Aldicarb sulfone	1646-88-4	$C_7H_{14}N_2O_4S$	1.0mg/mL
6	涕灭威亚砒	Aldicarb sulfoxide	1646-87-3	$C_7H_{14}N_2O_3S$	1.0mg/mL
7	克百威	Carbofuran	1563-66-2	$C_{12}H_{15}NO_3$	1.0mg/mL
8	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	$C_{11}H_{13}NO_4$	1.0mg/mL
9	灭定威	Pirimicarb	23103-98-2	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	1.0mg/mL

附录 B
(资料性附录)

9 种氨基甲酸酯类农药的质谱参数

序号	被测物名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压(v)	碰撞能量(ev)
1	灭多威	163.0	88.0*, 106.0	40	7,7
2	异丙威	194.1	95.1*, 137	50	5,10
3	甲萘威	202.1	145*, 126.9	45	10,25
4	涕灭威	213.1	115.9*, 89	55	10,10
5	涕灭威砒	240.0	148.0*, 166.0	50	15,12
6	涕灭威亚砒	207.0	132.0*, 89.0	45	11,17
7	克百威	222.1	165*, 122.9	55	10,20
8	恶虫威	224.1	166.9*, 109	60	12,15
9	灭定威	239.1	72.1*, 182	65	10,25

注：*为定量离子

附录 C
(资料性附录)

9 种氨基甲酸酯类农药的多反应监测 (MRM) 典型色谱图



