

T/XMSSAL

厦门市供厦食品安全团体标准

T/XMSSAL 0135—2024

植物源性食品中 12 种农药残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

Determination of 12 pesticide residues in foods of plant origin
by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

(征求意见稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

厦门市食品安全工作联合会 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》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。

本文件由厦门市食品安全工作联合会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

植物源性食品中 12 种农药残留量的测定

液相色谱-质谱联用法

1 范围

本文件规定了植物源性食品中12种农药残留量的液相色谱-质谱联用测定方法。

本文件适用于蔬菜、水果、食用菌等植物源性食品中联苯吡菌胺、环氧虫啉、乙唑螨腈、多果定、丁虫腈、氟醚菌酰胺、氟吡呋喃酮、氯氟醚菌唑、啶虫啉、四氯虫酰胺、氯啉菌酯、噻虫灵残留量的测定，其他植物源性食品可参照执行。

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 5009.295 食品安全国家标准 化学分析方法验证通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语与定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样中的农药用乙腈提取，提取液经基质分散固相萃取（QuEChERS）净化，液相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，水符合 GB/T 6682 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 甲醇(CH_3OH , CAS号: 67-56-1): 色谱纯。

5.1.3 乙酸钠(CH_3COONa , CAS号: 127-09-3)。

5.1.4 无水硫酸镁(MgSO_4 , CAS号: 7487-88-9)。

5.1.5 甲酸(HCOOH , CAS号: 64-18-6): 色谱纯。

5.1.6 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CAS号: 631-61-8): 色谱纯。

5.2 溶液配制

5.2.1 乙酸铵-甲酸水溶液(5 mmol/L): 称取0.3854 g乙酸铵(5.1.6)，用0.1 %甲酸水溶液溶解并稀释至1000 mL，摇匀。

5.3 标准品

12 种农药标准品，见附录A，纯度 $\geq 95\%$ ，或选用持证的农药标准溶液。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备溶液(1000 mg/L): 准确称取约10 mg（精确至0.1 mg）各农药标准品，根据标准品的溶解性和测定需要选用乙腈（5.1.1）或甲醇（5.1.2）等溶剂溶解并分别定容至10 mL，混匀，避光-18℃及以下条件保存。

5.4.2 混合标准溶液(10 mg/L)：吸取一定量的农药标准溶液于容量瓶中用乙腈(5.1.1)定容至刻度，混匀，避光-18℃及以下条件保存。

5.4.3 混合标准工作溶液(1 mg/L)：吸取一定量的混合标准溶液(5.4.1)于容量瓶中，用乙腈(5.1.1)定容至刻度，混匀，避光-18℃及以下条件保存，有效期2个月。

5.5 材料

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

5.5.2 石墨化炭黑(GCB)：粒径40 μm~120 μm。

5.5.3 陶瓷均质子：2 cm(长)×1 cm(外径)，或相当者。

5.5.4 微孔滤膜(有机相)：13 mm×0.22 μm，或相当者。

6 仪器

6.1 液相色谱-三重四极杆质谱联用仪：配有电喷雾离子源(ESI)。

6.2 分析天平：感量0.1 mg和 0.01 g。

6.3 离心机：转速不低于4200 r/min。

6.4 组织捣碎机。

6.5 涡旋混合器。

7 试样制备

7.1 试样制备

样品测定部位按照GB 2763附录A的规定执行。

蔬菜、水果、食用菌随机取样1 kg。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，用四分法取一部分或全部用组织捣碎机匀浆后，放入聚乙烯瓶中。

7.2 试样贮存

将制备好的试样分成2份，作为检测样和留样，分别于-18℃及以下条件密封保存。

8 分析步骤

8.1 前处理

称取10 g(精确至0.01 g)试样于50 mL 塑料离心管中，加入10 mL 乙腈及1 颗陶瓷均质子，剧烈振荡1 min，加入6 g无水硫酸镁、1.5 g乙酸钠，剧烈振荡 1 min后，4200 r/min 离心 5 min。定量吸取上清液至内含除水剂和净化材料的塑料离心管中(每毫升提取液使用150 mg 无水硫酸镁、15 mg PSA)；对于颜色较深的试样，离心管中另加入GCB(每毫升提取液使用4 mg)，涡旋混匀1 min。4200 r/min 离心5 min，吸取上清液过微孔滤膜(5.5.4)，待测定。

8.2 测定

8.2.1 液相色谱参考条件

a) 色谱柱：HSS T3, 2.1 mm(内径)×100 mm，粒径1.8 μm，或相当者；

b) 流动相：A 相为乙酸铵-甲酸水溶液(5.2.1)，B 相为甲醇(5.1.2)。流动相梯度条件见表1；

表1 流动相梯度洗脱程序 (V_A+V_B)

时间 (min)	流动相 V _A (%)	流动相 V _B (%)
0	98	2
0.5	98	2
3.0	50	50

10.0	2	98
12.5	2	98
13.5	98	2
16.5	98	2

- c) 流速：0.3 mL/min；
- d) 柱温：35 ℃；
- e) 进样量：2 μL。

8.2.2 质谱参考条件

- a) 离子源类型：电喷雾离子源；
- b) 扫描方式：正离子和负离子扫描；
- c) 电喷雾电压：正离子3500 V，负离子-3200 V；
- d) 离子源温度：320 ℃；
- e) 雾化气：35 Arb；
- f) 辅助加热气：15 Arb；
- g) 多反应监测：每种农药分别选择至少2个子离子。每种农药的保留时间、母离子、子离子及离子

对质谱参数，参见附录B。

8.2.3 基质匹配标准工作曲线

选择与被测样品性质相同或相似的空白样品按照8.1部分进行前处理，得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L和0.2 mg/L的基质匹配标准工作溶液，根据仪器性能和检测需要选择不少于5个浓度点，供液相色谱质谱联用仪测定。以农药定量用子离子的质量色谱图峰面积为纵坐标，相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

8.2.4 定性及定量

8.2.4.1 保留时间

被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较，相对误差应在±2.5%之内。

8.2.4.2 离子丰度比

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标准样品相一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，目标化合物选择的子离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的离子丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比，其允许偏差不超过表2规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表 2 定性时离子丰度比的最大允许偏差

离子丰度比/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

本方法的标准物质LC-MS/MS多反应监测质量色谱图参见附录C。

8.2.4.3 定量

外标法定量。

8.3 试样溶液的测定

将基质匹配标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱质谱联用仪中，保留时间和离子丰度比定性，测得定量用子离子的质量色谱图峰面积，待测样液中农药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。

8.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

8.5 空白试验

除不加试样外，采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

9 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数计，单位为毫克每千克(mg/kg)，按公式(1)或公式(2)计算。

$$\omega = \frac{\rho_1 \times A \times V}{A_s \times m} \times \frac{1000}{1000} \text{-----} \quad (1)$$

$$\omega = \frac{\rho_2 \times V}{m} \times \frac{1000}{1000} \text{-----} \quad (2)$$

式中：

ω ——试样中被测物残留量的数值，单位为毫克每千克(mg/kg)；

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)；

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)；

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)；

注：测定结果用平行试验的算术平均值表示，保留两位有效数字，含量超过1 mg/kg时，保留3位有效数字。

10 精密度

10.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值（百分率），应符合GB 5009.295-2023的要求，见附录D.1。

10.2 在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值（百分率），应符合GB 5009.295-2023的要求，见附录D.2。

11 其他

本方法的定量限均为：0.01 mg/kg。

附 录 A
(资料性)
12 种农药中文英文名称对照索引

A.1 12 种农药中文英文名称对照索引(按英文字母顺序)

见表 A.1。

表 A.1 12 种农药中文英文名称对照索引(按英文字母顺序)

序号	农药中文名	农药英文名	CAS 号	分子式
1	联苯吡菌胺	bixafen	581809-46-3	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ F ₃ N ₃ O
2	环氧虫啉	cycloxaprid	1203791-41-6	C ₁₄ H ₁₅ ClN ₄ O ₃
3	乙唑螨腈	cyetpyrafen	1253429-01-4	C ₂₄ H ₃₁ N ₃ O ₂
4	多果定	dodine	2439-10-3	C ₁₅ H ₃₃ N ₃ O ₂
5	丁虫腈	flufiprole	704886-18-0	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS
6	氟醚菌酰胺	fluopimomide	1309859-39-9	C ₁₅ H ₈ ClF ₇ N ₂ O ₂
7	氟吡呋喃酮	flupyradifurone	951659-40-8	C ₁₂ H ₁₁ ClF ₂ N ₂ O ₂
8	氯氟醚菌唑	mefentrifluconazole	1417782-03-6	C ₁₈ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O ₂
9	啉虫啉	paichongding	948994-16-9	C ₁₇ H ₂₃ ClN ₄ O ₃
10	四氯虫酰胺	tetrachlorantraniliprole	1104384-14-6	C ₁₇ H ₁₀ BrCl ₄ N ₅ O ₂
11	氯啉菌酯	triclopyricarb	902760-40-1	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O ₄
12	噻氮灵	triforine	26644-46-2	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₆ N ₄ O ₂

附 录 B
(资料性)

12 种农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

B.1 12 种农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

见表 B.1。

表 B.1 12 种农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

序号	农药中文名	农药英文名	电离方式	保留时间 (min)	去簇电压 (V)	定量离子对	碰撞能 (V)	定性离子对	碰撞能 (V)
1	联苯吡菌胺	bixafen	正	9.82	130	414.1/393.9	14	414.1/265.9	23
2	环氧虫啉	cycloxaprid	正	5.29	108	323.1/125.9	33	323.1/277.0	13
3	乙唑螨腈	cyetpyrafen	正	11.84	160	394.2/310.1	23	394.2/254.1	31
4	多果定	dodine	正	9.96	136	228.3/57.0	24	228.3/186.1	18
5	丁虫腈	flufiprole	正	10.07	186	491.0/421.9	16	491.0/404.9	23
6	氟醚菌酰胺	fluopimomide	正	9.59	147	417.1/206.9	25	417.1/398.9	17
7	氟吡呋喃酮	flupyradifurone	正	5.72	112	289.1/125.9	19	289.1/89.9	39
8	氯氟醚菌唑	mefentrifluconazole	正	10.11	143	398.1/70.0	22	398.1/182.0	30
9	啶虫啉	paichongding	正	7.33	117	367.2/281.0	18	367.2/321.1	13
10	四氯虫酰胺	tetrachlorantraniliprole	负	9.57	-123	535.6/201.9	-10	535.6/499.8	-10
11	氯啉菌酯	triclopyricarb	正	11.12	74	393.0/194.0	10	393.0/163.0	21
12	噻氨灵	triforine	正	8.39	158	389.9/214.9	20	389.9/98.0	27

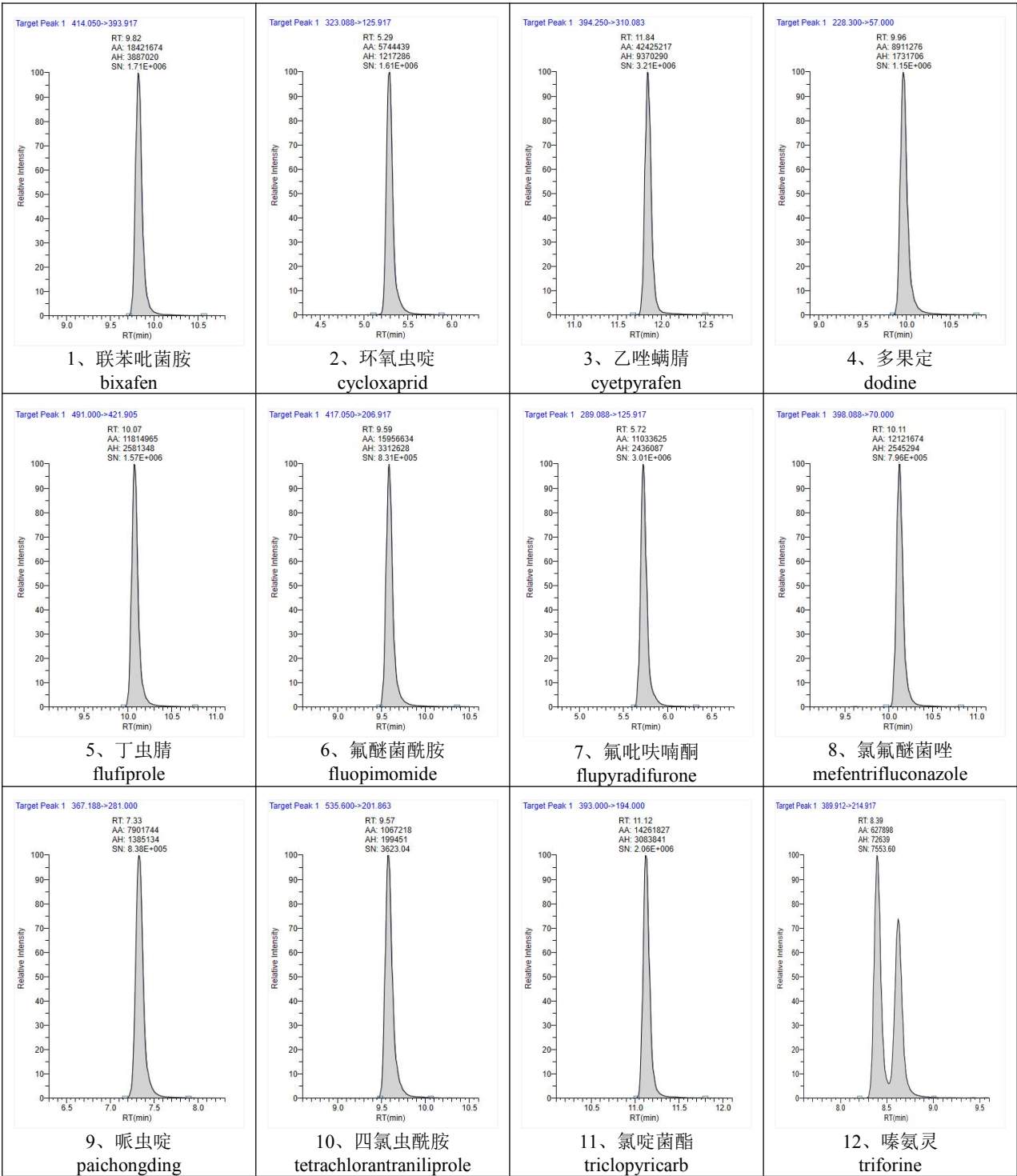
附 录 C

(资料性)

12 种农药多反应监测(MRM)质量色谱图

C.1 12 种农药多反应监测(MRM)质量色谱图

见图 C.1。



附 录 D

(资料性)

精密度要求

D.1 实验室内重复性要求

见表 D.1。

表 D.1 实验室内重复性要求

被测组分含量 ρ (mg/kg)	重复性相对标准偏差 (%)
$0.01 < \rho \leq 0.1$	≤ 15
$0.1 < \rho \leq 10000$	≤ 10

D.2 实验室间再现性要求

见表 D.2。

表 D.2 实验室间再现性要求

被测组分含量 ρ (mg/kg)	再现性相对标准偏差 (%)
$0.01 < \rho \leq 0.1$	≤ 20
$0.1 < \rho \leq 10000$	≤ 15