

ICS 67.050
B20

团体标准

T/ NAIA XXX—2025

枸杞中 14 种杀虫剂杀螨剂类残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of 14 Insecticide Residues
in Wolfberry by 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））、宁夏回族自治区药品检验所、宁夏职业技术大学、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：张瑶、王泽岚、郭阳、蒋媛、张卢燕、王琛、张赫宇、张小飞。

本文件于 2025 年 XX 月 XX 日首次发布。

枸杞中 14 种杀虫剂类残留量的测定

液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了枸杞中吡虫啉、噻虫胺、敌百虫、涕灭威、抗蚜威、克百威、除虫脲、辛硫磷、茚虫威、毒死蜱、炔螨特、螺螨酯、哒螨灵、阿维菌素 14 种杀虫剂残留量的液相色谱-串联质谱法测定方法。

本文件适用于枸杞中吡虫啉、噻虫胺、敌百虫、涕灭威、抗蚜威、克百威、除虫脲、辛硫磷、茚虫威、毒死蜱、炔螨特、螺螨酯、哒螨灵、阿维菌素 14 种类杀虫剂的测定。

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实验方法》

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经有机试剂提取，分散固相萃取法净化，供液相色谱-串联质谱仪测定，基质匹配外标法定量。

5 试剂和材料

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

5.1 试剂和材料

5.1.1 乙腈：色谱纯。

5.1.2 柠檬酸钠。

5.1.3 柠檬酸氢二钠。

5.1.4 无水硫酸镁：分析纯。

5.1.5 N-丙基乙二胺（N-primary secondary amine,PSA）：粒径 50 μ m。

5.1.6 十八烷基键合硅胶吸附剂（C₁₈）：粒径 50 μ m。

5.1.7 微孔过滤膜（有机相）：13 mm×0.22 μ m。

5.1.8 石墨化炭黑(GCB):50 μ m。

5.2 标准品

吡虫啉、噻虫胺、敌百虫、涕灭威、抗蚜威、克百威、除虫脲、辛硫磷、茚虫威、毒死蜱、炔螨特、螺螨酯、哒螨灵、阿维菌素 14 种杀虫剂标准品的名称、化学分子式、CAS 号和纯度见附表 A。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准储备液 (10.0 μ g/mL)：分别准确移取质量浓度为 100.0 μ g/mL 的吡虫啉、噻虫胺、敌百虫、涕灭威、抗蚜威、克百威、除虫脲、辛硫磷、茚虫威、毒死蜱、炔螨特、螺螨酯、哒螨灵、阿维菌素 14 种杀虫剂标准物质各 1.0mL，用乙腈溶解并定容至 10.0mL 容量瓶中，得到 10.0 μ g/mL 标准储备液，于 4℃ 避光保存，保存期限为 3 个月。

5.3.2 混合标准工作溶液：分别准确吸取 1mL 上述标准储备液，用乙腈定容至 10mL，得到 1.0 μ g/mL 的混合标准溶液。分别准确吸取不同体积的标准工作液，用乙腈制成吡虫啉、噻虫胺、敌百虫、涕灭威、抗蚜威、克百威、除虫脲、辛硫磷、茚虫威、毒死蜱、炔螨特、螺螨酯、哒螨灵、阿维菌素 14 种杀虫剂浓度为 0.01 μ g/mL、0.02 μ g/mL、0.05 μ g/mL、0.10 μ g/mL、0.20 μ g/mL、0.50 μ g/mL 的混合标准工作溶液（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。

6.2 天平：感量 0.01mg 和 0.01g。

6.3 涡旋混合器。

6.4 高速离心机：最大转速 9000r/min。

6.5 高速匀浆机。

6.6 有机微孔滤膜，孔径 0.22 μ m，或相当者。

7 分析步骤

7.1 试样制备

样品混合均匀，取有代表性试样，密封保存。

7.2 试液的提取与净化

7.2.1 试液的提取

在样品中加入 1g 柠檬酸钠、0.5g 柠檬酸氢二钠，加入 10 mL 乙腈，涡旋震荡 10min，超声提取 20min，9000r/min 离心 5min，取上清液经过 0.4 g 无水硫酸镁、300mg PSA、10mg GBC、200mg C18 填料净化处理，涡旋振荡 5min，静置 5min，4000r/min 离心 5min，经 0.22 μ m 滤膜过滤，供液相色谱-串联质谱仪测定。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 液相色谱参考条件

a) 色谱柱：C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×150 mm, 3.5 μ m)，或相当者。

b) 柱温：30℃。

c) 流动相：A：2mmol/L 甲酸铵溶液（含 0.1% 甲酸）；B：2mmol/L 甲酸铵甲醇（含 0.1% 甲酸）。

d) 流速：0.3mL/min。

e) 进样量：2 μ L。

7.3.2 质谱参考条件

- a) 电离方式：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：350℃。
- e) 鞘气流速：11.0L/min。
- f) 雾化器压力：320.00kPa。
- 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 标准曲线的制作

精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用乙腈稀释成浓度为 0.01μg/mL、0.02μg/mL、0.05μg/mL、0.10μg/mL、0.20μg/mL、0.50μg/mL 的标准工作溶液。空白基质溶液氮气吹干，分别加入 1mL 上述标准工作溶液复溶，通过微孔滤膜（5.1.3）配制成系列基质混合标准工作溶液，供液相色谱-质谱联用仪测定。以农药定量离子峰面积和内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标、农药标准溶液质量浓度和内标物质量浓度的比值为横坐标，绘制标准曲线。

7.5 定性确证

7.5.1 保留时间

被测物质色谱峰保留时间与标准物质色谱峰保留时间相比较，相对误差应在±2.5%以内。

7.5.2 离子丰度比

相同实验条件下进行样品测定时，如果检出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，所选择的离子均出现。而且样品化合物的离子丰度比与质量浓度相当的标准溶液相比，相似度的允许偏差不超过表 2 规定的范围，则可判定样品中存在目标组分。

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 定量测定

将基质标准溶液与试液依次注入气相色谱-串联质谱仪中，采用基质标准溶液校准曲线外标法定量，待测试液中目标物的响应值均应在仪器检测的定量线性范围内，超过线性范围时应进行适当倍数稀释后再进行分析。在上述液相色谱质谱条件下，吡虫啉、噻虫胺、敌百虫、涕灭威、抗蚜威、克百威、除虫脲、辛硫磷、茚虫威、毒死蜱、炔螨特、螺螨酯、哒螨灵、阿维菌素标准溶液的特征离子质量色谱图见附录 C。

7.6 空白试验

除不加试样外，均按上述步骤进行。

8 结果与表达

试样中各种农药残留量按式（1）进行计算：

$$X = \frac{C \times V \times 1000}{m \times 1000} \times f \quad \dots \dots \dots (1)$$

式中：

X ——试样中化合物含量，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 ——试样的最终定容体积，单位为毫升（ mL ）；

m ——试样质量，单位为克（ g ）；

f ——稀释倍数。

注：测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留三位有效数字。

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 定量限

枸杞中 14 种杀虫剂吡虫啉、噻虫胺、敌百虫、涕灭威、抗蚜威、克百威、除虫脲、辛硫磷、茚虫威、毒死蜱、炔螨特、螺螨酯、哒螨灵、阿维菌素的定量限为 0.01mg/kg 涕灭威的定量限为 0.002mg/kg 。

附录 A
(资料性附录)

表 A.1 各种农药标准品名称、化学分子式和 CAS 号

中文名	英文名	化学分子式	CAS 号
吡虫啉	Imidacloprid	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	138261-41-3
噻虫胺	Clothianidin	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	210880-92-5
敌百虫	Trichlorfon	C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P	52-68-6
涕灭威	Aldicarb	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	116-06-3
抗蚜威	Pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	23103-98-2
克百威	Carbofuran	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	1563-66-2
除虫脲	Diflubenzuron	C ₁₄ H ₉ ClF ₃ N ₂ O ₂	35367-38-5
辛硫磷	Phoxim	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	14816-18-3
茚虫威	Indoxacarb	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O	173584-44-6
毒死蜱	Chlorpyrifos	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	2921-88-2
炔螨特	Propargite	C ₁₉ H ₂₆ O ₄ S	2312-35-8
螺螨酯	Spirodiclofen	C ₂₁ H ₂₄ Cl ₂ O ₄	148477-71-8
哒螨灵	Pyridaben	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₂ OS	96489-71-3
阿维菌素	Abamectin	C ₄₇ H ₇₀ O ₁₄	71751-41-2

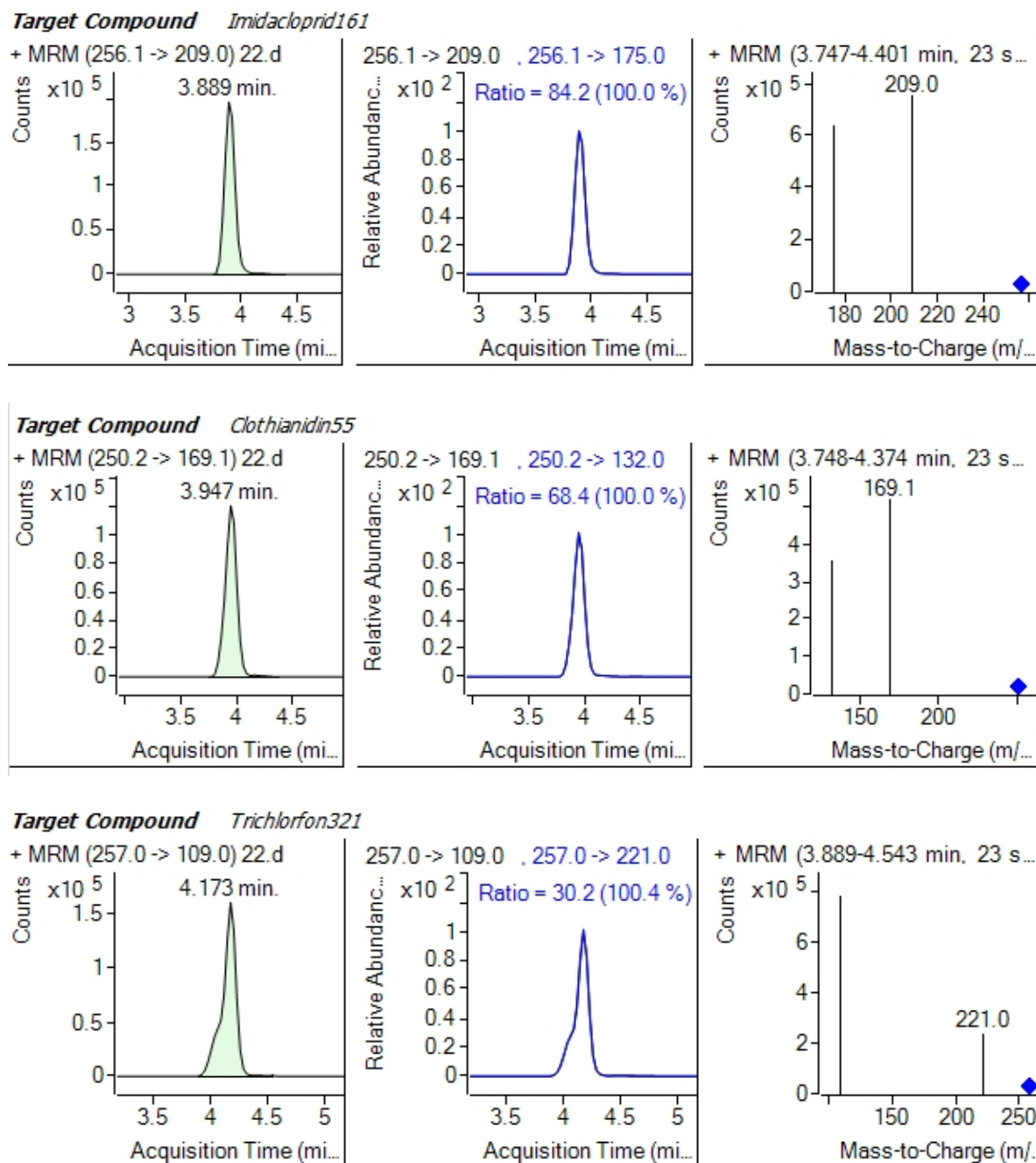
附录 B
(资料性附录)

图 B.1 各种农药标准品保留时间、定量离子对和定性离子对

中文名	英文名	保留时间	定量离子对	定性离子对
吡虫啉	Imidacloprid	3.889	256.1>175.1	256.1>209.1
噻虫胺	Clothianidin	3.947	250.0>169.1	250.0>132.0
敌百虫	Trichlorfon	4.173	256.9>109.0	256.9>221.0
涕灭威	Aldicarb	4.806	208.0>116.1	208.0>89.0
抗蚜威	Pirimicarb	5.342	239.2>182.1	239.2>72.0
克百威	Carbofuran	5.628	222.1>165.1	222.1>123.0
除虫脲	Diflubenzuron	13.725	311.0>158.0	311.0>141.0
辛硫磷	Phoxim	16.912	299.1>219.0	299.1>153.0
茚虫威	Indoxacarb	19.916	528.1>293.0	528.1>249.0
毒死蜱	Chlorpyrifos	21.486	349.9>197.9	349.9>97.0
炔螨特	Propargite	22.138	368.2>231.2	368.2>175.2
螺螨酯	Spirodiclofen	22.505	411.1>313.0	411.1>71.1
哒螨灵	Pyridaben	22.849	365.1>309.1	365.1>147.1
阿维菌素	Abamectin	23.293	895.5>751.4	895.5>449.2

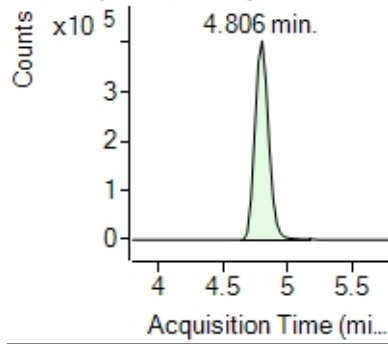
附录 C
(资料性附录)

图 C.1 各种农药的多反应监测 (MRM) 色谱图

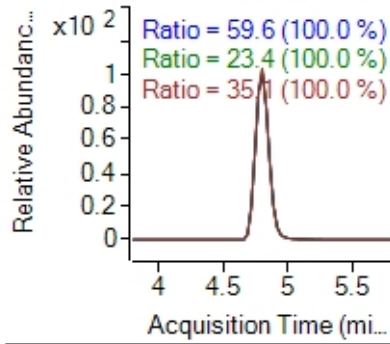


Target Compound Aldicarb7

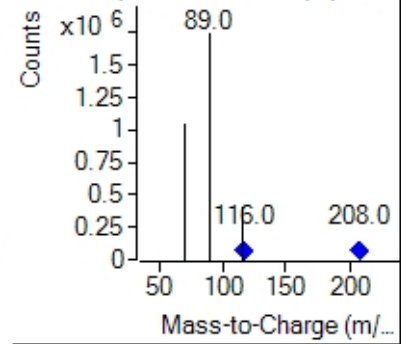
+ MRM (116.0 → 89.0) 22.d



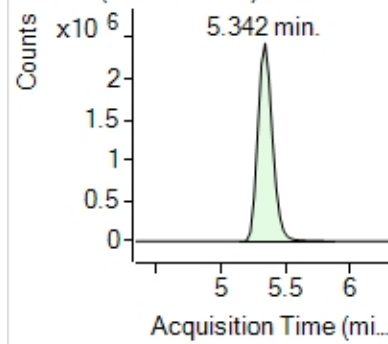
116.0 → 89.0 , 116.0 → 70.0 , 208.0



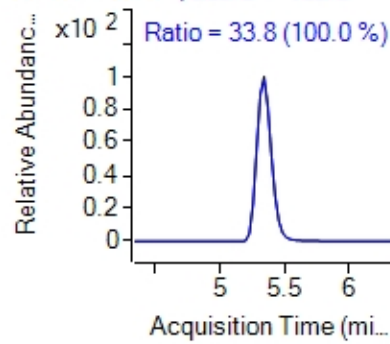
+ MRM (4.636-5.176 min) (116...

**Target Compound Pirimicarb244**

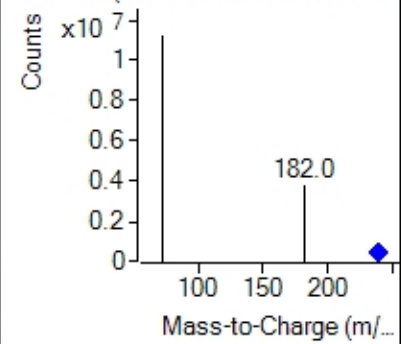
+ MRM (239.0 → 72.0) 22.d



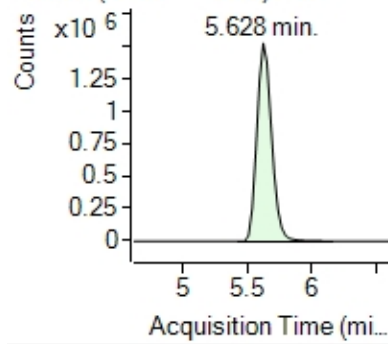
239.0 → 72.0 , 239.0 → 182.0



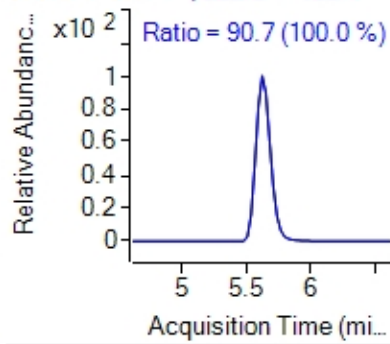
+ MRM (5.143-5.883 min, 26 s...

**Target Compound Carbofuran35**

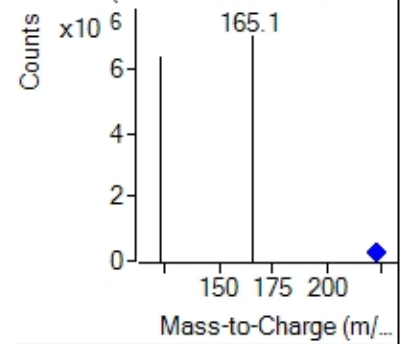
+ MRM (222.0 → 165.1) 22.d



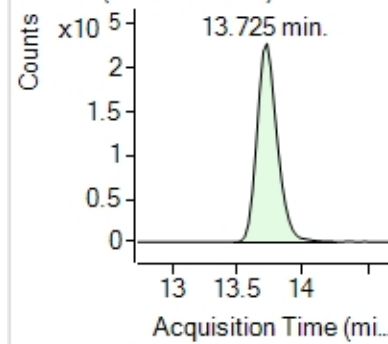
222.0 → 165.1 , 222.0 → 123.1



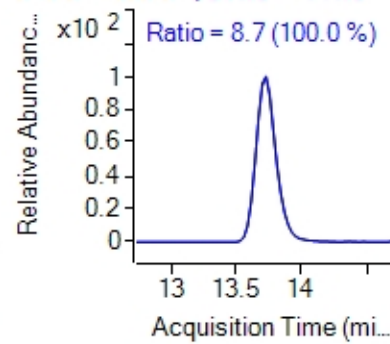
+ MRM (5.429-6.169 min, 26 s...

**Target Compound Diflubenzuron78**

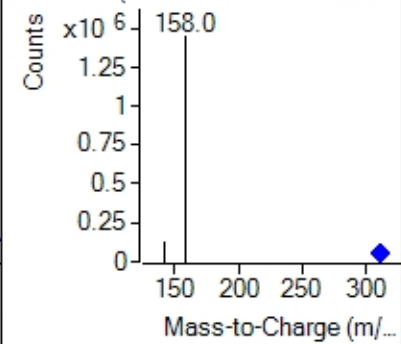
+ MRM (311.0 → 158.0) 22.d



311.0 → 158.0 , 311.0 → 141.0

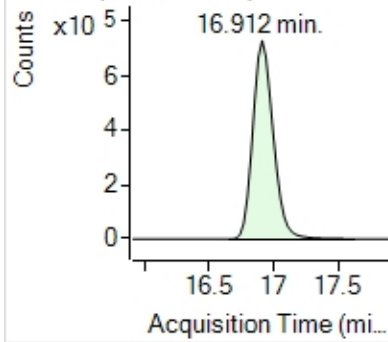


+ MRM (13.469-14.265 min, 29...

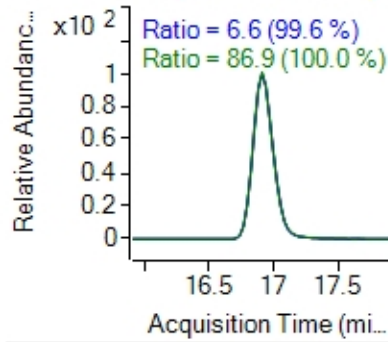


Target Compound Phoxim240

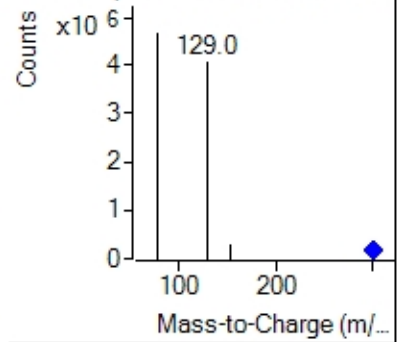
+ MRM (299.1 → 77.0) 22.d



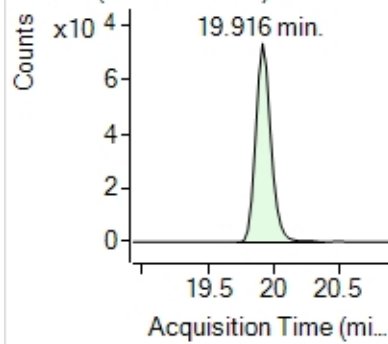
299.1 → 77.0 , 299.1 → 153.0 , 2



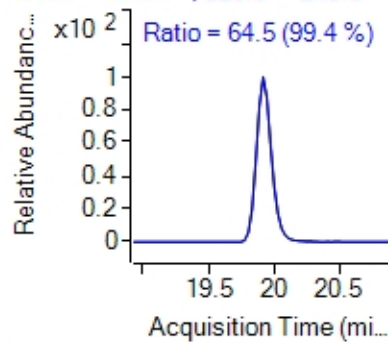
+ MRM (16.656-17.623 min, 35...

**Target Compound** Indoxacarb163

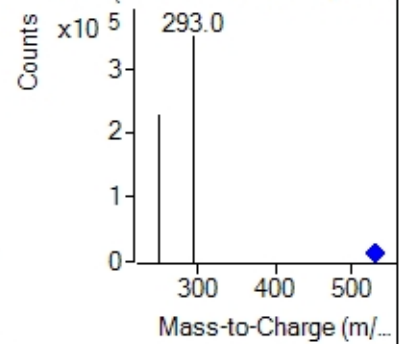
+ MRM (528.0 → 293.0) 22.d



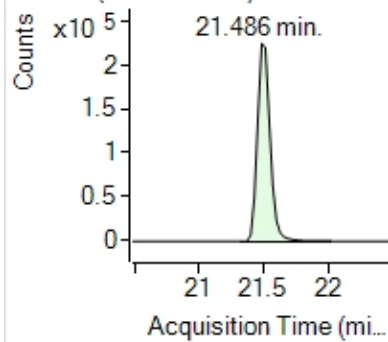
528.0 → 293.0 , 528.0 → 249.0



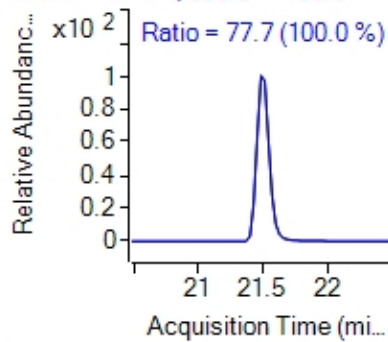
+ MRM (19.717-20.399 min, 24...

**Target Compound** Chlorpyrifos46

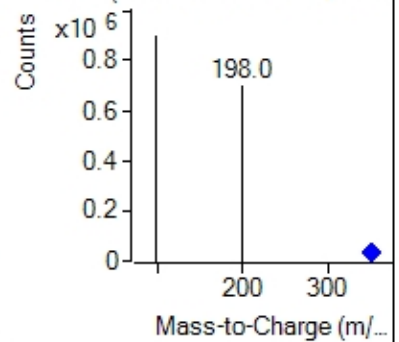
+ MRM (350.0 → 97.0) 22.d



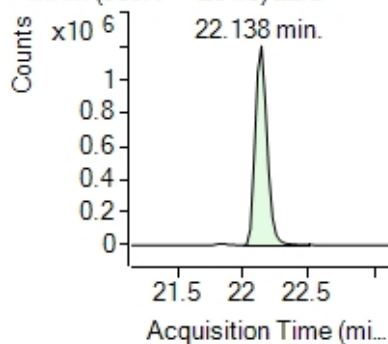
350.0 → 97.0 , 350.0 → 198.0



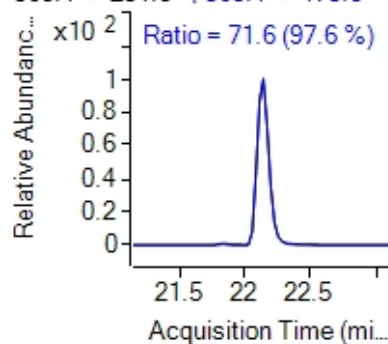
+ MRM (21.315-22.026 min, 25...

**Target Compound** Propargite257

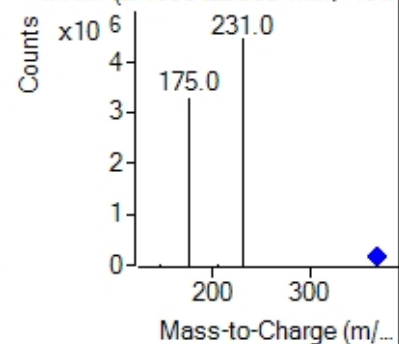
+ MRM (368.1 → 231.0) 22.d



368.1 → 231.0 , 368.1 → 175.0

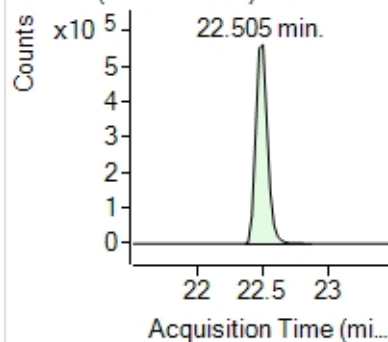


+ MRM (21.996-22.508 min, 19...

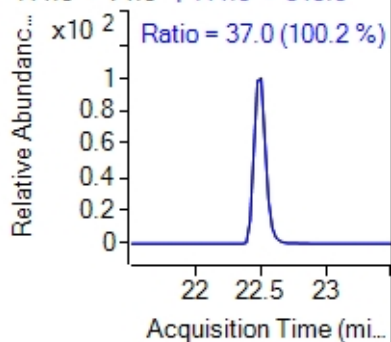


Target Compound *Spirdiclofen* 291

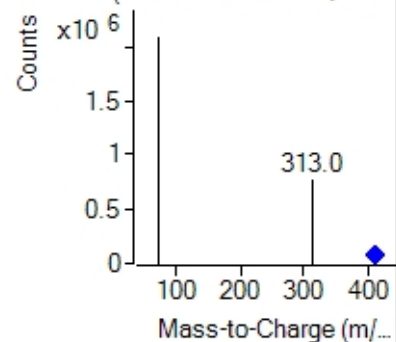
+ MRM (411.0 → 71.0) 22.d



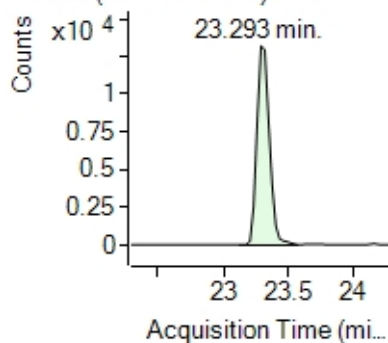
411.0 → 71.0 , 411.0 → 313.0



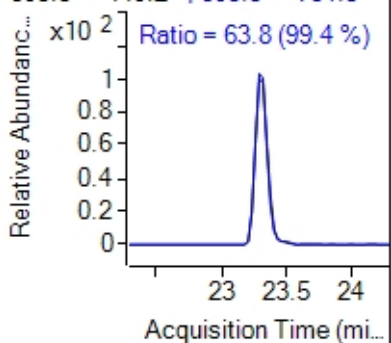
+ MRM (22.363-22.875 min, 18...

**Target Compound** *Abamectin* 1

+ MRM (895.5 → 449.2) 22.d



895.5 → 449.2 , 895.5 → 751.3



+ MRM (23.122-23.577 min, 16...

