

T/ GZTPA

团体标准

T/ GZTPA 0003- 2020

茶青中多种农药残留测定

Determination of anthocyanidins in tea

2020-08-13 发布

2020-09-01 实施

贵州省绿茶品牌发展促进会

发布

目 次

前 言.....	2
第 1 部分 茶青中多种农药残留测定 气相色谱-质谱联用法.....	3
1 范围.....	3
2 规范性引用文件.....	3
3 抽样和原理.....	3
4 试剂和材料.....	3
5 仪器和设备.....	4
6 分析步骤.....	5
7 定性及定量.....	6
8 结果计算.....	7
9 灵敏度、精密度、准确度.....	8
10 实验要求.....	8
11 其他.....	8
附录 A1 88 种农药及其代谢物和内标化合物的保留时间、定量离子对、定性离子对.....	9
附录 B1 88 种农药及其代谢物和内标化合物多反应监测 TIC 总离子流图色.....	14
附录 C1 88 种农药及其代谢物方法定量限、回收率.....	15
第 2 部分 茶青中多种农药残留测定 液相色谱-质谱联用法.....	18
1 范围.....	18
2 规范性引用文件.....	18
3 抽样和原理.....	18
4 试剂和材料.....	18
5 仪器和设备.....	19
6 分析步骤.....	19
7 定性及定量.....	20
8 结果计算.....	21
9 灵敏度、精密度、准确度.....	21
10 实验要求.....	22
11 其他.....	22
附录 A2 124 农药保留时间及 LC-MS/MS 参数.....	23
附录 B 2 124 种农药及其代谢物和内标化合物多反应监测 TIC 总离子流图色.....	29
附录 C 2 124 种农药及其代谢物方法定量限、回收率.....	30
第 3 部分 茶青中多种农药残留测定 气相色谱法.....	33
1 范围.....	33
2 规范性引用文件.....	33

3 抽样和原理.....	33
4 试剂和材料.....	33
5 仪器和设备.....	34
6 分析步骤.....	34
7 定性及定量.....	36
8 结果计算.....	36
9 灵敏度、精密度、准确度.....	37
10 实验要求.....	37
11 其他.....	37
附录 A3.1 29 种有机氯农药及其代谢物分组及保留时间.....	38
附录 A3.2 29 种有机氯农药及其代谢物分组及保留时间.....	39
附录 B 3.1 有机磷第一组分组农药及其代谢物 色谱图.....	40
附录 B 3.2 有机磷第二组分组农药及其代谢物 色谱图.....	41
附录 B 3.3 有机磷第三组分组农药及其代谢物 色谱图.....	42
附录 B 3.4 有机氯及拟除虫菊酯第一组分组农药及其代谢物 色谱图.....	43
附录 B 3.6 有机氯及拟除虫菊酯第三组分组农药及其代谢物 色谱图.....	45
附录 C 3.1 29 种有机磷农药及其代谢物方法定量限.....	46
附录 C 3.2 29 种有机氯及拟除虫菊酯农药及其代谢物方法定量限.....	47

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准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《茶青中多种农药残留测定》分为3个部分；

—第1部分：茶青中多种农药残留测定 气相色谱-质谱联用法

—第2部分：茶青中多种农药残留测定 液相色谱-质谱联用法；

—第3部分：茶青中多种农药残留测定 气相色谱法；

本标准由贵州省农产品质量安全监督检验测试中心提出。

本标准由贵州省绿茶品牌发展促进会提出并归口。

本标准起草单位：贵州省农产品质量安全监督检验测试中心。

本标准主要起草人：李俊、蔡滔、庞宏宇、王震、赖飞、杜楠、张兴伦、熊胜利、王志、祝愿、刘佳、王艺蓉、周雪丽、丁静、王晓鹭、刘凯、罗华兰。

第 1 部分 茶青中多种农药残留测定 气相色谱-质谱联用法

1 范围

本标准规定了茶青中88种农药残留(见附录A1)的气相色谱-质谱联用法分析法。

本标准适用于茶青中88种农药残留量的测定。

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,仅所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。

NY/T 2102-2011 茶叶抽样技术规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 抽样和原理

3.1 抽样

按NY/T 2102-2011中“5.1茶园抽样”规定进行。按照茶园面积和地形的不同,采用随机法、对角线法、五点法、Z形法、S形或棋盘法等确定抽样点,每个抽样点应抽鲜叶0.5-1.0kg。

抽取点、抽样步骤、样品处理、运输、储存按NY/T 2102-2011执行。

3.2 原理

试样用水浸泡后,用乙腈提取,提取液采用固相萃取净化,气相色谱-质谱联用仪检测,保留时间和离子丰度比定性,内标法或外标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外,在分析中仅使用确认为分析纯试剂和GB/T 6682中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈(CH₃CN, CAS号: 75-05-8)。色谱纯

4.1.2 醋酸(CH₃COOH, CAS号: 55896-93-0)。

- 4.1.3 氯化钠(NaCl, CAS号: 7647-14-5)。
- 4.1.4 醋酸钠(CH₃COONa, CAS号: 6131-90-4)。
- 4.1.5 硫酸镁(MgSO₄, CAS号: 7487-88-9)。
- 4.1.6 柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇, CAS号: 6132-04-3)。
- 4.1.7 柠檬酸氢二钠(C₆H₆Na₂O₇, CAS号: 6132-05-4)。
- 4.1.8 PSA吸附剂(5982-8382、美国安捷伦)
- 4.1.9 C18吸附剂(5982-1182、美国安捷伦)
- 4.1.10 GCB粉末(5982-4482, 美国安捷伦)
- 4.1.11 微孔过滤膜(尼龙): 13 mm×0.2 μm

4.2 溶液配制

提取液: 乙腈-醋酸溶液(99+1): 量取10 mL醋酸加入990mL乙腈中, 混匀。

4.3 标准品

环氧七氯内标和88种农药及其代谢物标准品, 参考附录A1, 浓度1 000mg/L。

4.4 标准溶液配制

4.4.1标准储备溶液: 准确量取0.8~1.0 mL精确至0.01 mL) 各农药标准品, 根据标准品的溶解性和测定的需要选丙酮或正己烷等溶剂溶解并定容至10mL, 避光-18 °C保存, 有效期1年。

4.4.2混合标准溶液: 吸取一定量的农药标准储备溶液于25mL容量瓶中, 用乙酸乙酯定容至刻度。混合标准溶液避光0~4°C保存, 有效期3个月。基质混合标准工作溶液应现配现用。

4.4.3内标溶液: 准确量取0.8~1 mL精确至0.01 mL) 环氧七氯, 用乙酸乙酯等溶剂溶解并定容至10 mL, 避光-18 °C保存。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-三重四级杆质谱联用仪: 配有电子轰击源(EI)
- 5.2 分析天平: 感量0.1 mg和0.01 g
- 5.3 匀浆机: 转速不低于15 000 r/min
- 5.4 高速离心机: 转速不低于4 200 r/min
- 5.5 旋涡振荡器: 转速不低于3 000 r/min

5.6 氮吹仪:可调温,控温精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$

5.7 食品加工机

6 分析步骤

6.1 试样制备

茶青样采集后,冷藏保存带回实验室,在实验室里将茶青用食品加工机粉碎均匀后于 $-20^{\circ}\text{C}\sim -16^{\circ}\text{C}$ 条件下保存。

6.2 提取

称取10.0 g试样(精确至0.01 g),于100 mL离心管中,先加入10.0 mL水,再加入20.0 mL乙腈,15 000 r/min匀浆提取4 min(在3 min左右时加入3 g左右NaCl),4 000 r/min离心5 min分离出上清液,待净化。

6.3 净化

取4.0 mL上清液于预称有75 mg PSA、25 mg C18及4 mgGCB粉末的5 mL离心管里,涡旋60 s,再于4 000 r/min下离心5 min,准确吸取2mL上清液于10mL试管中,40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹至近干。加100 μL 内标,加1.0 mL乙酸乙酯复溶,微孔滤膜过滤,供气相色谱-串联质谱测定。

6.4 气相色谱-三重四级杆质谱(GC-MS/MS)仪器条件

6.4.1. 气相色谱条件

- a) VF-5MS 石英毛细柱(30 m \times 0.250 mm, 0.25 μm);
- b) 升温程序: 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持1.0 min,以20.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到130.0 $^{\circ}\text{C}$ 保持1.0 min,以6.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到250.0 $^{\circ}\text{C}$ 保持5.0 min;再以8.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到300.0 $^{\circ}\text{C}$ 保持5.0 min;
- c) 载气(He)流速1.0 mL/min;
- d) 进样口温度(230.0 $^{\circ}\text{C}$);
- e) 进样量1.0 μL ;不分流进样。

6.4.2. 质谱条件:

- a) 电子轰击(EI)离子源;
- b) 电子能量(70 eV);
- c) 气相色谱-质谱传输线温度(280 $^{\circ}\text{C}$);

- d) 离子源温度 (250 °C)；
- e) 碰撞反应气压力 (Ar, 1.5 mTor)
- f) 选择性离子多反应监测模式扫描 (SeLective Reaction Monitor, SRM)。88 种农药及代谢物监测离子对、碰撞气能量参见附录 A1。

6.5 基质匹配混合标准曲线的绘制

基质匹配混合标准工作溶液配制 稀释4.4.2中混合标准储备溶液，配成0.02、0.04、0.10、0.20和0.40 mg/L系列的基质匹配混合标准工作溶液。

取不含待测物的茶叶样品，按6.1、6.2节的前处理方法制得空白基质溶液，取空白基质溶液氮气吹干，加入100 μL内标溶液，加入1.0 mL相应质量浓度的混合标准溶液复溶，过微孔滤膜。基质混合标准工作溶液应现用现配。

注：空白基质溶液取样量应与相应的试样处理取样量一致。

7 定性及定量

7.1 保留时间定性

在相同的条件下进行样品测定，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。

7.2 定量离子、定性离子及子离子丰度比

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，目标化合物的质谱定量和定性离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对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1规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表 1 定性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%
允许相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.3 定量

内标法或外标面积法定量。

7.4 试样溶液的测定

将基质混合标准工作溶液和试样溶液依次注入气相色谱-质谱联用仪中，保留时间和定性离子定性，测得定量离子峰面积，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。

7.5 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.6 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。

8 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数 ω 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，内标法按公式（1）计算，外标法按公式（2）计算。

$$\omega = \frac{\rho \times A \times \rho_i \times A_{si} \times V_1 \times V_3}{A_s \times \rho_{si} \times A_i \times V_2 \times m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

$$\omega = \frac{\rho \times A \times V_1 \times V_3}{A_s \times V_2 \times m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω —试样中被测物残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ —基质标准工作溶液中被测物的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

A —试样溶液中被测物的色谱峰面积；

A_s —基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；

ρ_i —试样溶液中内标物的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_{si} —基质标准工作溶液中内标物的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

A_{si} —基质标准工作溶液中内标物的色谱峰面积；

A_i —试样溶液中内标物的色谱峰面积；

V_1 —试样提取溶液体积，单位为毫升（mL）；

V_2 —试样提取溶液分取体积，单位为毫升（mL）；

V_3 —试样溶液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

m —试样溶液所代表试样的质量，单位为克（g）。

计算结果应扣除空白值，计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，保留两位有效数字，含量超 1 mg/kg 时保留三位有效数字。

9 灵敏度、精密度、准确度

9.1 灵敏度

本实验的定量限(参见附录 C1)

9.2 精密度

本实验精密度是获得重复性和再现性的值以 95%的可信度来计算，精密度数据参见附表 C1.

10 实验要求

10.1 空白及回收率实验要求

每次实验均要求带入样品空白和样品添加回收实验，添加回收实验至少进行2个平行，每个平行进样一次即可，取平均值作为实验结果。添加回收结果应符合方法学验证要求（回收率在70%~120%之间），超出范围即认为实验结果不可信。

10.2 添加样品要求

添加样：用于做添加回收的样品要求样品本底没有目标物检出，添加标准溶液后应静置过夜保证农药充分吸附进样品。

10.3 回收率计算方式

回收实验结果保留三位小数带入计算，按公式（3）计算

$$X = \frac{\omega}{(c \times v) / m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中，X—回收率，%

ω —根据公式 1 计算出的添加样品中添加组份农药的含量（mg/kg）；

c —用于添加实验的标准溶液的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

v —添加标准溶液的体积（mL）；

m —用于添加实验的样品称样量（g）；

11 其他

本标准方法的定量限为 0.01~0.03 mg/kg（参见附录 C1）

附录 A1 88 种农药及其代谢物和内标化合物的保留时间、定量离子对、定性离子对

序号	名字	保留时间	母离子	子离子	碰撞能量
			(Q1)	(Q3)	(CE)
1	甲胺磷	6	141	94	5
			141	95	8
2	敌百虫	6.06	109	79	10
			145	109	12
3	敌敌畏	6.06	184.95	93.01	12
			219.95	184.95	10
4	氧乐果	11.55	109.9	79	15
			155.9	110	5
5	仲丁威	11.85	121.1	77	20
			150.1	121.1	8
6	灭线磷	12.35	158	97	15
			200	158	10
7	治螟磷	13.2	322	174	20
			322	202	20
8	甲拌磷	13.3	231.01	203.01	10
			260.01	231.01	8
9	a-666	13.4	216.89	180.91	8
			218.89	182.91	8
10	乐果	13.88	86	46	15
			142.9	111	10
11	内吸磷	13.85	88	60	15
			170	114	15
12	b-666	14.3	216.89	180.91	8
			218.89	182.91	8
13	r-666	14.5	216.89	180.91	8
			218.89	182.91	8
14	五氯硝基苯	14.66	248.86	213.88	10
			294.84	236.87	20
15	特丁硫磷	14.7	231	175	10
			231	203	5
16	二嗪磷	15.2	304.1	179.06	15
			199.07	93.03	15
17	啉霉胺	15.13	198.11	183.1	15
			199.11	198.11	15
18	久效磷	15.17	127	109	15
			192	164	5

T/GZTPA 0003-2020

19	磷胺	15.2	264.1	72	10
			264.1	127	12
20	d-666	15.3	216.89	180.91	8
			218.89	182.91	8
21	氯菊酯	15.55	161	119	8
			161	146	6
22	抗芽威	15.65	166	72	16
			238	166	10
			266	133	40
23	百菌清	15.56	266	168	25
			266	170	25
			266	231	25
24	乙酰甲胺磷	16.3	136	42	10
			136	94	13
25	乙草胺	16.6	223	132	20
			223	146	8
26	甲基对硫磷	16.7	263	108.99	15
			263	125	13
27	乙烯菌核利	16.73	285	212	15
			287	214	15
28	莠灭净	16.85	227	58.1	10
			227	170.1	10
29	氟甲腈	16.97	333	231	25
			333	281	25
30	甲霜灵	17	206	132	20
			206	162	10
			112	57.6	8
31	三唑酮	17.73	128	65	18
			168.2	70	10
32	杀螟硫磷	17.68	277.02	109.01	15
			277.02	260.02	8
33	马拉硫磷	17.83	173.02	99.01	10
			173.02	127.01	10
34	地虫硫磷	18	246	109	20
			246	137	10
35	倍硫磷	18.26	278.02	109.01	18
			278.02	127.01	18
36	异丙甲草胺	18.27	162.2	133.2	15
			238	162.2	10
37	毒死蜱	18.31	313.93	257.95	15

T/GZTPA 0003-2020

			315.93	259.95	12
38	水胺硫磷	18.35	121	65	25
			136	108	20
39	三氯杀螨醇		139	111	15
		18.37	250.9	138.9	15
40	对硫磷		291.03	109.01	15
			291.03	137.02	13
41	三唑酮	18.52	208.07	127.02	10
			208.07	181.06	10
42	氟虫腈砒	19.29	255	228	20
			383	255	25
43	环氧七氯	19.12	353	218.8	30
			353	262.8	28
44	甲基异柳林		241	121.01	10
		19.18	241.07	199.03	8
45	氟虫腈亚砒		351	255	20
			353	256	15
46	二甲戊灵	19.28	252.12	162.08	12
			252.12	191.09	12
47	甲拌磷亚砒	19.4	96.9	64.9	20
			199	142.9	10
48	甲拌磷砒		124.9	96.9	5
			153	97	10
49	特丁硫磷砒	19.5	152.9	96.9	10
			198.9	96.9	20
50	氟虫腈	19.51	366.95	254.96	25
			368.95	214.97	30
51	啶硫磷	19.7	146	118	15
			157	129	16
52	稻丰散	19.72	274	125	25
			274	246	10
53	腐霉利	19.87	283.02	96.01	10
			285.02	96.01	10
54	噻螨酮	20.4	184	149	15
			227	149	15
55	多效唑	20.08	236	125.1	10
			236	167	10
56	杀扑磷	20.1	85	58	8
			145	85	11
57	苯线磷	20.8	216.9	202	12

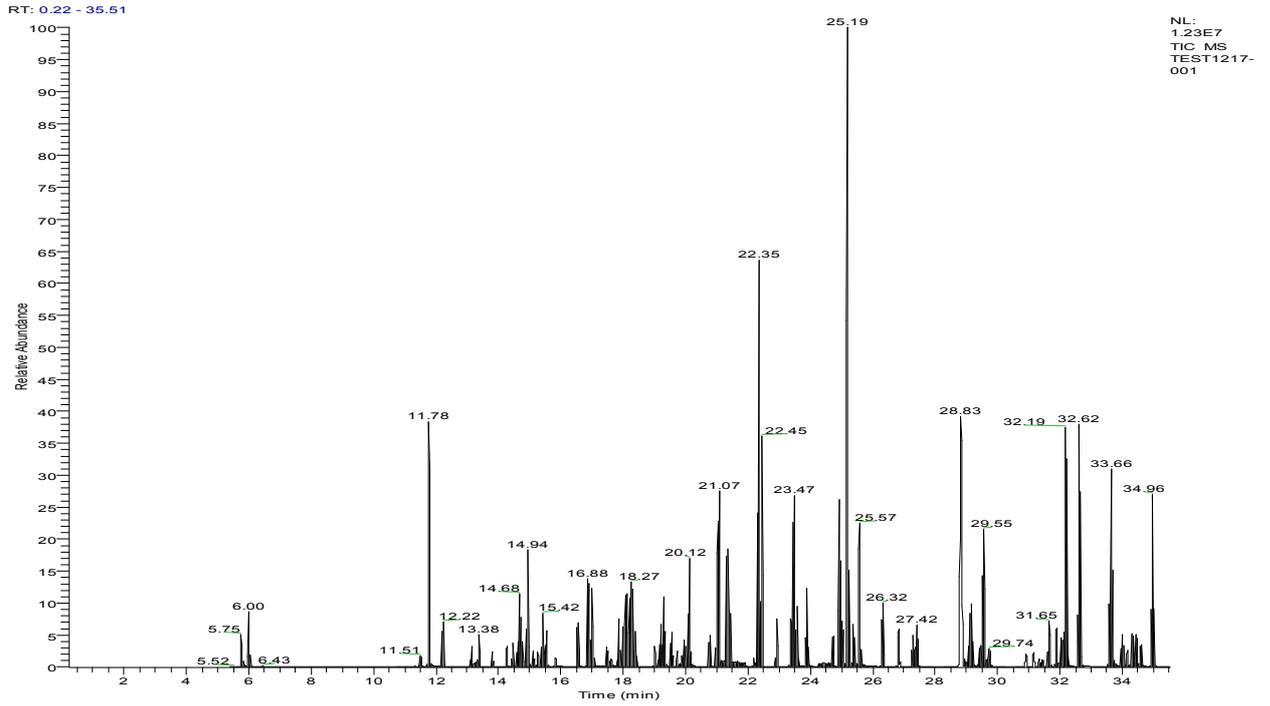
T/GZTPA 0003-2020

			303.1	195.2	8
			246	176	25
58	pp-dde	21.1	248	176	25
			337	267	20
59	丙溴磷	20.93	339	269	20
			202.1	145.5	14
60	丙草胺	21.1	202.1	174.2	8
			238.1	146.1	10
			176.1	146.9	12
61	丁草胺	21.2	188.1	160.1	8
			105.1	77	18
62	噻嗪酮	21.55	175	132.1	12
			361.92	360.92	12
63	虫螨腈	21.95	363.92	362.92	12
			235	165	20
64	pp-ddd	22.37	235	199	13
			234.9	165	25
65	pp-ddt	22.47	236.9	165	20
			161.03	134.03	10
66	三唑磷	22.95	257.05	162.03	10
			172.9	109	26
67	丙环唑	23.5	172.9	145	16
			234.9	165	20
68	op-ddt	23.80	236.9	165	25
			125	99	16
69	戊唑醇	24	250	125	20
			187	124	25
70	异菌脲	24.7	243.9	187	5
			160	77	20
71	亚胺硫磷	24.89	160	133	15
			181.05	165.05	15
72	联苯菊酯		181.05	166.05	15
		25.2	184.9	156.9	12
73	溴螨酯		340.8	185	14
			265.13	89.04	20
74	甲氧菊酯	25.4	265.13	210.06	15
			145	117	12
75	啶螨醚	25.6	160	91	24
			182	111	15
76	伏杀硫磷	26.4	367	182	10

T/GZTPA 0003-2020

77	氯氟氰菊酯	27.01	197.03	161.01	8
			208.05	181.04	10
78	氯苯嘧啶醇	27.35	219	107.1	10
			251	139.1	10
79	联苯三唑醇	28.8	170	141.1	20
			170	169.1	15
80	氯菊酯	29.3	183.04	153.03	15
			183.04	168.03	15
81	哒螨灵	29.35	309.12	147.06	15
			364.14	309.12	5
82	氟氯氰菊酯	31.2	163.02	127.02	10
			226.03	206.03	15
83	氯氰菊酯	32	163.02	127.02	10
			181.03	152.03	25
84	氟氰戊菊酯	32.35	199.07	107.04	22
			199.07	157.06	10
85	氰戊菊酯	33.8	125.05	89	20
			419.13	225.07	15
86	吡啶醚菌酯	33.68	132	51.1	35
			132	77	20
			164	132.1	10
87	氟胺氰菊酯	34.1	250.06	200.05	16
			252.06	200.05	16
88	苯醚甲环唑	34.4	265	139	25
			323	265	10
89	溴氰菊酯	34.8	253	93	15
			253	172	8

附录 B1 88 种农药及其代谢物和内标化合物多反应监测 TIC 总离子流图色



0.1mg/L 标准品质谱 TIC 总离子图

T/GZTPA

附录 C1 88 种农药及其代谢物方法定量限、回收率

序号	名字	定量限	相关性	平均回收率/%		精密度/%	
		LOQ/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	r^2	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg
1	甲胺磷	0.03	0.9922	73.2	81.1	5.9	5.9
2	敌百虫	0.03	0.9924	78.2	82.1	7.7	6.8
3	敌敌畏	0.03	0.9950	73.7	70.3	8.7	5.6
4	氧乐果	0.04	0.9913	77.3	73.2	4.1	6.8
5	仲丁威	0.02	0.9917	81.2	84.1	3.5	7.9
6	灭线磷	0.02	0.9933	89.6	81.3	3.7	3.6
7	治螟磷	0.02	0.9921	77.6	76.2	3.4	2.9
8	甲拌磷	0.02	0.9940	83.7	84.8	3.3	6.8
9	a-666	0.01	0.9945	75.4	76.4	6	5.9
10	乐果	0.02	0.9941	88.2	83.3	7	5.4
11	内吸磷	0.02	0.9886	74.2	71.2	5.5	4.4
12	b-666	0.01	0.9909	85.2	84.6	3.9	2.6
13	r-666	0.01	0.9926	66.6	62.7	3.8	3.2
14	五氯硝基苯	0.02	0.9938	81.3	89.3	6.9	4
15	特丁硫磷	0.02	0.9916	84.1	83.2	5.8	3.8
16	二嗪磷	0.02	0.9901	88.3	84.2	5.7	6.2
17	啞霉胺	0.02	0.9911	94.1	97.1	7.6	6.1
18	久效磷	0.02	0.9932	85.3	82.9	6.1	3.4
19	磷胺	0.02	0.9934	84.4	76.3	6.3	5.8
20	d-666	0.01	0.9903	75.1	77.3	3.7	5.4
21	氯菊酯	0.02	0.9909	77.1	78.3	6.1	7.6
22	抗芽威	0.02	0.9932	84.3	89.3	6.8	5.6
23	百菌清	0.02	0.9917	92.4	95.3	5.2	3.9
24	乙酰甲胺磷	0.02	0.9950	83.4	83.2	7.7	4
25	乙草胺	0.02	0.9926	87.4	84.3	7.6	4.7
26	甲基对硫磷	0.02	0.9931	92.8	91.3	5.2	3.6
27	乙炔菌核利	0.02	0.9927	81	87.3	5.3	3.2
28	莠灭净	0.02	0.9929	95.2	93.2	6.9	4.5
29	氟甲腈	0.02	0.9936	108.3	101.3	6.8	8.2
30	甲霜灵	0.02	0.9906	94.4	98.2	6.2	4.3
31	三唑酮	0.02	0.9926	91.1	94.2	5.6	2.8
32	杀螟硫磷	0.02	0.9930	95.3	94.3	5.2	6.2
33	马拉硫磷	0.02	0.9925	93.3	96.3	4.4	4.9
34	地虫硫磷	0.02	0.9948	106.2	107.3	4.3	3.2
35	倍硫磷	0.02	0.9904	92.1	93.3	5.6	3.5
36	异丙甲草胺	0.02	0.9942	93.8	97.2	3.6	4.8

37	毒死蜱	0.02	0.9913	85.3	85.4	3.3	3
38	水胺硫磷	0.02	0.9894	108.3	113.5	2.9	3.9
39	三氯杀螨醇	0.02	0.9926	119.3	104.1	3.5	2.5
40	对硫磷	0.02	0.9937	91.2	95.3	4.1	3.5
41	三唑酮	0.02	0.9945	110.3	104.3	4.6	2.8
42	氟虫腈砒	0.02	0.9899	91.2	91.2	3.9	3.2
43	甲基异柳林	0.02	0.9926	90.9	91.2	4.7	2.9
44	氟虫腈亚砒	0.02	0.9912	70.3	76.1	4.9	6.7
45	二甲戊灵	0.02	0.9913	87.4	74.3	4.2	3.6
46	甲拌磷亚砒	0.02	0.9923	71.2	86.4	4.3	5
47	甲拌磷砒	0.02	0.9880	86.3	73.2	4.7	5.4
48	特丁硫磷砒	0.02	0.9939	73.5	76.2	7.2	6.3
49	氟虫腈	0.02	0.9924	98.3	84.4	6.6	7.3
50	啶硫磷	0.02	0.9906	81.3	93	6.2	5.4
51	稻丰散	0.02	0.9934	97.4	88.3	4.9	6.2
52	腐霉利	0.02	0.9910	93.3	92.9	4.2	4.2
53	噻螨酮	0.02	0.9920	93.2	97.3	3.6	7.5
54	多效唑	0.02	0.9912	96.2	97.3	4.4	4.7
55	杀扑磷	0.02	0.9923	83.2	95.4	4.9	5
56	苯线磷	0.02	0.9929	94.3	89.7	4.5	7.3
57	pp-dde	0.01	0.9927	88.4	91.3	6.2	4.7
58	丙溴磷	0.02	0.9932	81	85.4	6.3	3.5
59	丙草胺	0.02	0.9940	87.8	89	6.8	5.3
60	丁草胺	0.02	0.9952	84.9	84.8	5.1	5.2
61	噻嗪酮	0.02	0.9916	84.4	83	3.9	4.9
62	虫螨腈	0.02	0.9924	80.1	87.4	4.5	6.1
63	pp-ddd	0.01	0.9937	89.2	78.4	7.3	5.2
64	pp-ddt	0.01	0.9929	85.3	82.2	4.3	3.6
65	三唑磷	0.02	0.9950	87.2	86.4	6.3	4.1
66	丙环唑	0.02	0.9928	81.3	86.4	5.8	5
67	op-ddt	0.01	0.9919	86.1	85.8	4.6	3.1
68	戊唑醇	0.02	0.9912	86.4	84.3	4.2	3.9
69	异菌脲	0.03	0.9937	93.7	91.2	4.9	4.2
70	亚胺硫磷	0.03	0.9944	94.3	94.9	4.2	4.7
71	联苯菊酯	0.02	0.9926	97.8	91.3	6.4	4.4
72	溴螨酯	0.03	0.9927	98.2	98.8	3.4	2.8
73	甲氧菊酯	0.02	0.9921	96.5	98.7	3.4	2.7
74	啶螨醚	0.03	0.9960	82.7	96.5	6.3	4.6
75	伏杀硫磷	0.02	0.9923	103.8	87.3	6.6	7.4
76	氯氟氰菊酯	0.02	0.9939	89.2	110.7	8.8	6.8

77	氯苯嘧啶醇	0.02	0.9915	84.8	98.2	7.5	6.8
78	联苯三唑醇	0.02	0.9949	112.2	89.4	4.9	5.4
79	氯菊酯	0.02	0.9931	103.2	108.1	5	4.1
80	哒螨灵	0.02	0.9927	90.1	107.2	6.2	5.7
81	氟氯氰菊酯	0.02	0.9941	80.7	87.2	5	3.1
82	氯氰菊酯	0.02	0.9938	82.3	78.8	5.2	4.8
83	氟氰戊菊酯	0.02	0.9914	77.3	84.9	4.6	6.4
84	氰戊菊酯	0.02	0.9909	84.9	79	7.1	6.7
85	吡唑醚菌酯	0.03	0.9933	79.3	82.9	6.8	6.6
86	氟胺氰菊酯	0.02	0.9943	76.2	83.5	7.3	6.2
87	苯醚甲环唑	0.03	0.9930	79.5	83.5	6.8	6.6
88	溴氰菊酯	0.03	0.9906	76.5	86.5	5.7	5.3

T/GZTPA

第 2 部分 茶青中多种农药残留测定 液相色谱-质谱联用法

1 范围

本标准规定了茶青中124种农药残留(见附录A2)的液相色谱-质谱法分析。

本标准适用于茶青中124种农药残留量测定。

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，仅所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。

NY/T 2102-2011 茶叶抽样技术规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 抽样和原理

3.1 抽样

按NY/T 2102-2011中“5.1茶园抽样”规定进行。按照茶园面积和地形的不同，采用随机法、对角线法、五点法、Z形法、S形或棋盘法等确定抽样点，每个抽样点应抽鲜0叶0.5-1.0kg。

抽取点、抽样步骤、样品处理、运输、储存按NY/T 2102-2011执行

3.2 原理

试样用水浸泡后，用乙腈提取，提取液经采用固相萃取萃取净化，液相色谱-质谱联用仪检测，保留时间和离子丰度比定性，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和GB/T 6682中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈：(CH₃CN, CAS号：75-05-8) 色谱纯

4.1.2 醋酸：(C₂H₄O₂CAS:64-19-7)

4.1.3 醋酸铵：(CAS:631-61-8)

4.1.4 甲醇：(CH₃OH, CAS:170082-17-4) 色谱纯

4.1.5 氯化钠：(NaCl, CAS号：7647-14-5)

4.1.6 固相萃取氨基净化柱，500 mg/6 mL

4.1.7 微孔过滤膜（尼龙）：13 mm×0.2 μm

4.2 溶液配制

4.2.1 提取液：乙腈-醋酸溶液（99+1）：量取10 mL醋酸加入990mL乙腈中，混匀。

4.2.1 流动相A：10 mmol/L乙酸铵水溶液：称取0.770 g乙酸铵，溶于1000 mL水溶液中，混匀。

4.2.2 流动相B：10 mmol/L乙酸铵甲醇溶液：称取0.770 g乙酸铵，溶于1000 mL甲醇溶液中，混匀。

4.3 标准品

124种农药及其代谢物标准品，参考附录A2，浓度1000mg/L。

4.4 标准溶液配制

4.4.1标准储备溶液：准确量取0.8~1.0mL（精确至0.01mL）各农药标准品，根据标准品的溶解性和测定的需要选甲醇、正己烷、丙酮或乙腈等溶剂溶解并定容至10mL，避光-18℃保存，有效期1年。

4.4.2混合标准溶液：吸取一定量的农药标准储备溶液于25mL容量瓶中，用正己烷定容至刻度。混合标准溶液避光0~4℃保存，有效期3个月。基质混合标准工作溶液应现配现用。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-三重四级杆质谱联用仪：配有电喷雾离子源

5.2 分析天平：感量0.1mg和0.01g

5.3 匀浆机：转速不低于15000r/min

5.4 高速离心机：转速不低于4200r/min

5.5 旋涡振荡器：转速不低于3000r/min

5.6 氮吹仪：可调温，控温精度±0.5℃

5.7 食品加工机

6 分析步骤

6.1 试样制备

茶青样采集后，冷藏保存带回实验室，在实验室里将茶青用高速食品加工机粉碎均匀后于-20℃~-16℃条件下保存。

6.2 提取

称取10.0g试样（精确至0.01g），于100mL离心管中，先加入10.0mL水，再加入20mL1%醋酸乙腈，15000r/min匀浆提取4min（在3min左右时加入3g左右NaCl），4000r/min离心5min分离出上清液，待净化。

6.3 净化

在固相萃取氨基净化柱中加入约2cm高无水硫酸钠，依次用5.0mL淋洗液、5.0mL乙腈，预淋洗柱子，弃去预淋洗液，达到活化柱子的目的。当淋洗液液面到达硫酸钠顶部时，吸取4.00mL6.2中上清液入氨基柱中，待提取液液面到达净化柱表层时，在柱上加上25mL储液器，用20mL淋洗液洗脱氨基柱，流出液收集于100mL梨形瓶中，在40℃水浴中旋转浓缩至约0.5mL，于40℃下氮气吹至净干，加2mL乙腈-水（1:1，V:V）溶液溶解残渣，经0.20μm微孔滤膜过滤后，供液相色谱-串联质谱测定。

6.4 气相色谱-三重四级杆质谱联用 (GC-MS/MS) 仪器条件

6.4.3. 液相色谱条件

- a) 色谱柱: Phenomenex Luna C18(2) 100A, (3 μ m, 150 mm \times 2 mm) 或相当;
- b) 流动相及梯度洗脱条件见附表 1;

表1 流动相及梯度洗脱

时间 /min	A 相		B 相	
	10 mmol/L 乙酸铵水溶液		10 mmol/L 乙酸铵甲醇溶液	
0.0	90		10	
0.2	90		10	
7.0	0		100	
7.5	0		100	
7.8	90		10	
10.0	90		10	

- c) 柱温: 40 $^{\circ}$ C;
- d) 进样量: 2 μ L;

6.4.4. 质谱条件:

- a) 电离源模式: 电喷雾电离 (Electrospray Ionization, ESI) +;
- b) 雾化气: 氮气;
- c) 雾化气压力: 60 psi;
- d) 辅助气: 50 psi;
- e) 气帘气: 25 psi;
- f) 离子喷雾电压: 5500 V;
- g) 干燥气温度: 650 $^{\circ}$ C;
- h) 干燥气流速: 10 L/min;
- i) 选择性离子多反应监测模式扫描 (Selective Reaction Monitor, SRM)。164 种农药及代谢物监测离子对、碰撞气能量和源内碎裂电压参见附录 A2。

6.5 基质匹配混合标准曲线的绘制

基质匹配混合标准工作溶液配制 稀释 4.4.2 中混合标准储备溶液, 配成 0.02、0.04、0.10、0.20 和 0.40 mg/L 系列的基质匹配混合标准工作溶液。

取不含待测物的茶叶样品, 按 6.1、6.2 节的前处理方法制得空白基质溶液, 取空白基质溶液氮气吹干, 加入 1 mL 相应质量浓度的混合标准溶液复溶, 过微孔滤膜。基质混合标准工作溶液应现用现配。

注: 空白基质溶液取样量应与相应的试样处理取样量一致。

7 定性及定量

7.1 保留时间定性

在相同的条件下进行样品测定, 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 $\pm 2.5\%$ 之内。

7.2 定量离子、定性离子及子离子丰度比

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，目标化合物的质谱定量和定性离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对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 1 规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表 1 定性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%
允许相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.3 定量

外标面积法定量。

7.4 试样溶液的测定

将基质混合标准工作溶液和试样溶液依次注入气相色谱-质谱联用仪中，保留时间和定性离子定性，测得定量离子峰面积，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。

7.5 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.6 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。

8 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数 ω 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按公式（1）计算。

$$\omega = \frac{\rho \times A \times V_1 \times V_3}{A_s \times V_2 \times m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω —试样中被测物残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ —基质标准工作溶液中被测物的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

A —试样溶液中被测物的色谱峰面积；

A_s —基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；

V_1 —试样提取溶液体积，单位为毫升（mL）；

V_2 —试样提取溶液分取体积，单位为毫升（mL）；

V_3 —试样溶液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

m —试样溶液所代表试样的质量，单位为克（g）。

计算结果应扣除空白值，计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，保留两位有效数字，含量超 1 mg/kg 时保留三位有效数字。

9 灵敏度、精密度、准确度

9.1 灵敏度

本实验的定量限(参见附录 C2)

9.2 精密度

本实验精密度是获得重复性和再现性的值以 95%的可信度来计算, 精密度数据参见附表 C2

10 实验要求

10.1 空白及回收率实验要求

每次实验均要求带入样品空白和样品添加回收实验, 添加回收实验至少进行 2 个平行, 每个平行进样一次即可, 取平均值作为实验结果。添加回收结果应符合方法学验证要求(回收率在 70%~120%之间), 超出范围即认为实验结果不可信。

10.2 添加样品要求

添加样: 用于做添加回收的样品要求样品本底没有目标物检出, 添加标准溶液后应静置过夜保证农药充分吸附进样品。

10.3 回收率计算方式

回收实验结果保留三位小数带入计算, 按公式(2)计算

$$X = \frac{\omega}{(c \times v) / m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中, X —回收率, %

ω —根据公式 1 计算出的添加样品中添加组份农药的含量 (mg/kg);

c —用于添加实验的标准溶液的浓度 ($\mu\text{g/mL}$);

v —添加标准溶液的体积 (mL);

m —用于添加实验的样品称样量 (g);

11 其他

本标准方法的定量限为 0.3~50.1 $\mu\text{g/kg}$ (参见附录 C2)

附录 A2 124 农药保留时间及 LC-MS/MS 参数

序号	名称	英文名称	保留时间	母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	碰撞能量 (CE)	去簇电压 DP	射入电压 EP	碰撞室射 出电压 CXP
1	三羟基克百威	3-hydroxycarbofuran	5.25	238.1	181.2	15	56	10	9
				238.1	163.2	19	56	10	8
2	乙酰甲胺磷	acephate	2.85	184.1	125	23	41	10	7
				184.1	142.9	13	41	10	7
3	吡虫啉	acetamiprid	5.27	223.2	126.1	29	56	10	4
				223.2	99.1	47	56	10	4
4	乙草胺	aectoChlor	7.79	270.1	224.2	14.71	80.65	10	12.64
				270.1	148.3	27.3	80.65	10	7.04
5	涕灭威	aldicarb	6.01	208.3	88.9	21	13	10	8
				208.3	115.9	11	13	10	5
6	涕灭威风	aldicarb sulfone	3.74	223.3	147.9	11	60	10	3
				223.3	86.1	18	60	10	6
7	涕灭威亚风	aldicarb-sulfoxide	3.43	207.3	88.8	19	46	10	7
				207.3	132.2	8	46	10	11
8	莠灭净	ametryn	7.41	228.2	186.2	17.67	62.48	10	4.92
				228.2	138.2	30.27	62.48	10	6.37
9	莠去津	atrazine	7.03	216.1	174.1	19	71	10	4
				216.1	104	39	71	10	4
10	阿维菌素	avermectin	8.8	890.5	567.1	16	65	10	7
				890.5	305	28	65	10	3
11	谷硫磷	azinphos-methyl	7.17	318.1	261.1	10.13	58.33	10	13.16
				318.1	160.2	11.06	58.33	10	14.19
12	密菌酯	azoxystrobin	7.18	404.3	344.1	35	51	10	8
				404.3	372.1	21	51	10	8
13	苯霜灵	benalaxyl	7.94	326.3	294.1	15.18	65.94	10	16.86
				326.3	148.2	28.28	65.94	10	7
14	卞氨基嘌呤	benalaminopurine	6.19	226	148.1	25.14	75	10	7.16
				226	91	33.83	75	10	8.01
15	苄嘧磺隆	bensulfuron methyl	7.13	411.2	182.2	25.99	72.97	10	3
				411.2	149.2	29.98	72.97	10	3
16	联苯菊酯	bifenthrin	9.06	440.3	166.2	56	40	10	4
				440.3	181.1	17	40	10	4
17	联苯三唑醇	bitertanol	8.02	338	70	25	36	10	4
				338	269	15	36	10	4
18	噻嗪酮	buprofezin	8.42	306.3	116.1	21	31	10	5
				306.3	201.2	17	31	10	10
19	甲萘威	carbaryl	6.62	202.1	127.1	40	33	10	6
				202.1	145.1	12	33	10	7
20	多菌灵	carbendazim	5.16	192.3	132.1	41	41	10	6
				192.3	160.3	27	41	10	8
21	克百威	carbofuran	6.45	222.2	122.8	31	46	10	4
				222.2	165.2	17	46	10	8
22	丁硫克百威	carbosulfan	8.99	381.1	159.9	21	61	10	4

				381.1	118.1	29	61	10	4
23	氯虫苯甲酰胺	chLorantraniLiproLe	7.11	484	453.1	20.89	62.15	10	10.16
				484	286.1	17.73	62.15	10	16.84
24	灭幼脲	chLorbenzuron	7.9	309.2	139	42	50	10	6
				309.2	156	24	50	10	8
25	氟啶脲	chLorfLuazuron	8.59	540	158.3	21	81	10	7
				540	383	25	81	10	8
26	氯苯胺灵	chLorpropham	7.57	214.1	185.9	7.44	55.07	10	9.95
				214.1	171.9	13.07	55.07	10	8.99
27	毒死蜱	chLorpyrifos	8.55	350	97.1	43	46	10	4
				350	198	23	46	10	10
28	甲基毒死蜱	chLorpyrifos-methyL	8.2	324	125.1	25	56	10	11.03
				322	125.1	25	56	10	5.88
29	绿黄隆	chLorsuLfuron	6.19	358.3	167.3	25.97	61.32	10	8.03
				358.3	141.3	26.11	61.32	10	6
30	噻虫胺	cLothianidin	5.02	250.2	132	25	35	10	10
				250.2	169.1	20	35	10	10
31	蝇毒磷	coumaphos	7.96	363.1	307.1	19	63	10	2
				363.1	227.2	34	63	10	2
32	噻菌环胺	cyprodiniL	8	226.2	93.1	49.16	76	10	3.15
				226.2	108.1	38.65	76	10	4.02
33	灭蝇胺	cyromazine	2.1	167.3	68.2	45	61	10	4
				167.3	85.1	27	61	10	4
34	内吸磷	demeton(σ +s)	7.27	259.1	61	35	60	10	3
				259.1	89.2	8.25	16	10	11.07
35	丁醚脲	diafenthion	8.61	385.2	286.8	37	96	10	4
				385.2	328.8	31	96	10	4
36	二嗪磷	diazinon	8.02	305.3	153.1	32	60	10	8
				305.3	169.1	31	60	10	8
37	敌敌畏	dichLorvos	6.41	221.1	127.1	17	55	10	14.24
				221.1	109	25	55	10	4
38	苯醚甲环唑	difenoconazoLe	8.1	406.1	337.3	25	90	10	7
				406.1	251	36	90	10	11
39	除虫脲	difLubenzuron	7.84	311.2	158.1	37	51	10	7
				311.2	141.2	49	51	10	6
40	乐果	dimethoate	5.34	230.2	198.8	13	41	10	6
				230.2	125	31	41	10	6
41	烯酰玛琳	dimethomorph	7.41	388.2	165	47	76	10	8
				388.2	301.3	29	76	10	6
42	烯啶醇	diniconazoLe	8.16	326	159	39	71	10	4
				326	70	45	71	10	4
43	二苯胺	diphenyLamine	7.67	170.1	152.1	35.15	36.57	10	6.96
				170.1	93.1	35.86	36.57	10	3.36
44	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	emamectinbenzoate	8.25	886.6	158.3	55	75	10	7
				886.6	126	72	75	10	5
45	氟环唑	epoxiconazoL	7.69	330	141.2	26.9	82.97	10	12.21
				330	123.3	28.89	82.97	10	11.21
46	氰戊菊酯	esfenvalerate	8.68	437.3	208.3	19.72	48.59	10	10.98
				437.3	167.3	24.68	48.59	10	8.08

47	灭线磷	ethoprophos	7.75	243.1	97	46	33	10	3
				243.1	131	27	33	10	3
48	乙螨唑	etoxazoLe	8.54	360.2	304.2	25.21	90.5	10	17.29
				360.2	141.1	28.53	90.5	10	6.37
49	苯线磷	fenamiphos	7.77	304.2	217.1	31.13	72.33	10	11.8
				304.2	276.1	19.93	72.33	10	15.17
50	氯苯嘧啶醇	fenarimoL	7.68	331.2	259.1	34.93	84.02	10	13.95
				331.2	268.3	31.13	84.02	10	11.97
51	喹螨醚	fenazaquin	8.9	307.2	147.1	29	37	10	2
				307.2	161.2	24	37	10	2
52	腈苯唑	fenbuconazoLe	7.71	337.2	70.1	55.2	85.96	10	12.04
				337.2	125.1	45.01	85.96	10	5.29
53	杀螟硫磷	fenitrothion	6.84	278.1	125	30	45	10	2.3
				278.1	143	30	45	10	1.5
54	仲丁威	fenobucarb	7.32	208.3	152.2	10.93	48.21	10	10
				208.3	95.1	14.28	48.21	10	10
55	唑螨酯	fenpyroximate	8.64	422.2	366.4	26.31	95.54	10	21.77
				422.2	135	35	95.54	10	21.77
56	倍硫磷	fenthion	7.96	279.1	169.1	25	58	10	12
				279.1	247.1	18	58	10	5
57	氟虫脲	fLufenoxuron	8.45	489.2	141.2	6	81	10	4
				489.2	158.2	25	81	10	4
58	氟硅唑	fLusiLazoLe	7.75	316.2	165.2	37.12	32	10	7.85
				316.2	247.2	27.12	32	10	13.99
59	己唑醇	hexaconazoLe	8.04	314	159	37	46	10	4
				314	70	39	56	10	4
60	噻螨酮	hexytjiazox	8.53	353.1	168.1	35	50	10	1.8
				353.1	228.1	21	50	10	2.5
61	啉虫脲	imidacLoprid	4.9	256.1	209.3	21	41	10	11
				256.1	175.2	25	41	10	9
62	蝇虫威	indoxacarb	8.04	528	56	55	96	10	4
				528	203	51	96	10	4
63	氯唑磷	isazofos	7.57	314	120	40	70	10	9
				314	162	22	70	10	9
64	水胺硫磷	isocarbophos-h2o	7.87	273.1	121	40	67	10	11
				273.1	230.8	15	67	11	12
65	异丙威	isoprocarb	6.95	194.2	137.2	13	51	10	4
				194.2	95.1	20	51	10	4
66	稻温灵	isoprothioLance	7.48	291.1	157	20	80	10	3
				291.1	189.1	10	80	10	3
67	伊维菌素	Lvermectin	8.31	892.5	569.4	35	85	10	9
				892.5	307.3	35	85	10	9
68	丁草胺	mchette	8.49	312.4	162.3	12.83	30.72	10	8.04
				312.4	238.2	12.83	30.72	10	12.78
69	马拉硫磷	maLathion	7.49	331.2	285.1	12	44	10	6
				331.2	127.1	19	44	10	5
70	甲硫威	mercaptodimethur	7.41	225.9	121.1	27.73	77.3	10	10.08
				225.9	169	14.19	77.3	10	11.42
71	甲霜磷	metaLaxyL	7	280.2	220.2	17	51	10	4

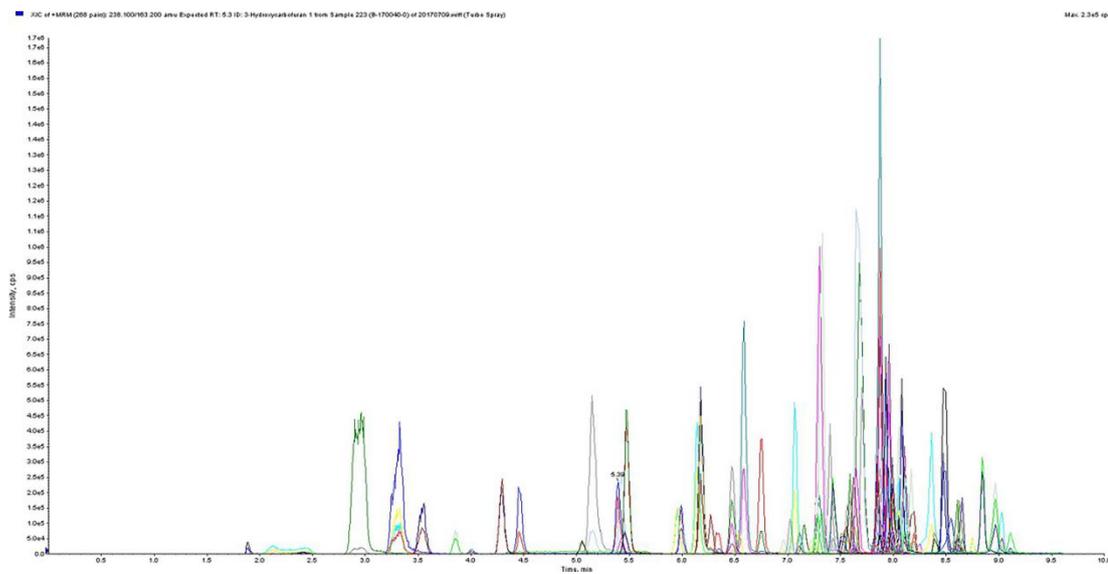
				280.2	192.3	21	51	10	4
72	甲胺磷	methamidophos	2.25	142.1	93.8	19	46	10	8
				142.1	125	19	46	10	4
73	杀扑磷	methidathion	7.16	303	85.2	29	41	10	4
				303	145.1	15	41	10	4
74	灭多威	methomyl	4.17	163.2	105.9	16	26	10	5
				163.2	87.8	13	26	10	9
75	速灭威	metolcarb	6.21	166.2	109.2	28.87	69.46	10	2.1
				166.2	97.1	50	69.46	10	2.1
76	甲黄隆	metsulfuron mehhyl	6.4	382.4	167.3	22.35	62.99	10	8.05
				382.4	199.2	33.87	62.99	10	10
77	腈菌唑	myclobutanil	7.54	289	125	41	51	10	4
				289	70	33	51	10	4
78	烯啶虫胺	nitenpyram	3.9	271.2	237.2	21	51	10	4
				271.2	126.1	41	51	10	4
79	氧乐果	omethoate	3.2	214.3	125	31	31	10	8
				214.3	183.1	17	31	10	9
80	多效唑	paclobutrazol	7.48	294.2	70.2	43	75.8	10	2.1
				294.2	125.3	50.2	75.8	10	11.09
81	对硫磷	parathion	7.87	292.2	264.1	15	60	10	5
				292.2	236	20	60	10	12
82	戊菌唑	penconazole	7.93	284	159	39	61	10	4
				284	70	29	61	10	4
83	稻丰散	phenthoate	7.85	321	275.2	10.04	58.17	10	15.47
				321	247.2	15.05	58.17	10	13.46
84	甲拌磷	phorate	8.17	261.2	199.2	12	29	10	10
				261.2	75.1	21	29	10	3
85	亚胺硫磷	phosalone	8.05	368.1	322.1	13	61	10	7
				368.1	182.1	20	61	10	9
86	硫环磷	phosflan	5.85	256.2	168.1	24.5	83.88	10	8.86
				256.2	140.1	32.14	83.88	10	6.48
87	甲基环磷	phosflan methyl	4.51	228.3	168.1	21.37	56.49	10	5
				228.3	108.9	39.5	56.49	10	5.31
88	伏杀硫磷	phosphamidon	6.03	300.2	127.1	26.13	76.05	10	3
				300.2	227.1	19.47	76.05	10	11.97
89	辛硫磷	phoxim	8	299.1	77	43	56	10	12
				299.1	129.1	15	56	10	6
90	甲拌磷风	phorate foxide	6.9	277	171	20.94	52.88	10	8.44
				277	199	15.07	52.88	10	10.65
91	甲拌磷亚风	phorate sulfone	6.98	293	143.1	24	31	10	4
				293	171	14	31	10	4
92	抗蚜威	pirimicarb	6.8	239.3	195.3	15.84	90.97	10	1.79
				239.3	182	16.3	90.97	10	30
93	丙草胺	pretilachlor	8.25	312.3	176.3	40.09	58.06	10	9.09
				312.3	252.2	21.85	58.06	10	6
94	咪鲜胺	prochloraz	8.04	376.2	70.1	43	36	10	12
				376.2	308.1	16	36	10	7
95	丙溴磷	profenofos	8.33	373	345	18	60	10	4
				373	302.9	25	60	10	12

96	扑草净	prometryn	7.73	242.9	200	27.02	59.04	10	10.41
				242.9	158.1	34.02	59.04	10	5.05
97	霜霉威	propamocarb	3.24	189.2	73.9	35	51	10	4
				189.2	102.2	24	51	10	4
98	克螨特	propargite	8.54	368	175	21	26	10	4
				368	231	17	26	10	4
99	丙环唑	propiconazole	7.99	342.1	69.1	33	66	10	4
				342.1	159.1	43	66	10	4
100	乙丙草胺	propisochlor	7.8	284	176.2	36.59	82.07	10	11.09
				284	252.3	20.95	82.07	10	13.36
101	残杀威	propoxur	5.42	210.1	111.2	19	50.11	10	5
				210.1	168.2	11	50.11	10	8
102	吡啶酮	pymetrozaine	3.82	218.2	79.1	54.85	60	10	13.25
				218.2	105.1	27.35	60	10	8.88
103	吡唑密菌酯	pyraclostrobin	7.97	388.3	194.2	13.05	50.62	10	1.68
				388.3	164.2	24.81	50.62	10	8.27
104	哒螨灵	pyridaben	8.79	365.3	309.3	17	36	10	6
				365.3	147.1	39	36	10	7
105	啉霉胺	pyrimethanil	7.46	200.2	82	26	56	10	3
				200.2	107.1	34	56	10	4
106	喹硫磷	quinalphos	7.91	299.2	163.2	32.46	70.66	10	14.99
				299.2	243.1	23.76	70.66	10	13.23
107	砒啉磺隆	rimsulfuron	6.43	432.1	325.2	20.32	80.12	10	18.07
				432.1	182.2	28.95	80.12	10	10
108	西玛津	simazine	6.51	202.1	124.3	25	66	10	4
				202.1	132.1	25	66	10	4
109	治螟磷	sulfofep	7.91	323	171.1	20	25	10	2
				323	115	41	25	10	2
110	氟胺氰聚酯	tau-fluvalinate	8.72	503.1	181.3	33.99	77.43	10	9.22
				503.4	208.3	19.29	77.43	10	11.11
111	戊唑醇	tebuconazole	7.98	308	125	47	41	10	4
				308	70	39	41	10	4
112	特丁硫磷	terbufos	8.43	289	187	19	20	10	2
				289	103.1	14	20	10	4
113	噻菌灵	thiabendazole	5.84	202.1	175.1	30.67	78.03	10	7
				202.1	131.1	45.02	78.03	10	6
114	噻虫啉	thiacloprid	5.59	253.1	186.1	10	61	10	3
				253.1	126.1	20	61	10	3
115	噻虫嗪	thiamethoxam	4.32	292	181.3	33	51	10	8
				292	210.9	17	51	10	11
116	甲基硫菌灵	thiophanate-methyl	6.34	343.2	151.2	25.77	75	10	8.06
				343	151	25	46	10	4
117	啉虫酰胺	tofenpyrad	8.4	384	302	34	45	10	7
				384	197	40	45	10	10
118	三唑酮	triadimefon	7.55	294.3	224.9	17	81	10	12
				294.3	197.1	21	81	10	10
119	三唑醇	triadimenol	7.53	296.1	70.1	19	31	10	4
				296.1	227.2	15	31	10	4
120	野麦畏	triallate	7.77	304.1	262.2	21.51	66.23	10	5.17

				304.1	143	37.92	66.23	10	6.85
121	三唑磷	triazophos	7.57	314.1	119	53	60	10	5
				314.1	162.1	25	60	10	8
122	敌百虫	trichlorfon	5.33	274	220.9	22	32	10	4
				274	109	25	32	10	4
123	三环唑	tricyclazole	5.8	190	136	37	66	10	4
				190	163	31	66	10	4
124	苯酰菌胺	zoxamide	8.03	336.1	204.1	24.4	86.47	10	10.42
				336.1	187	31.95	86.47	10	9.26

T/GZTPA

附录 B 2 124 种农药及其代谢物和内标化合物多反应监测 TIC 总离子流图色



0.1 mg/L 标准质谱 TIC 总离子图

T/GZTPA

附录 C 2 124 种农药及其代谢物方法定量限、回收率

序号	名字	定量限 LOQ/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相关性 r^2	平均回收率/%		精密度/%	
				0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg
1	3-羟基克百威	2.7	0.9941	81.9	89.1	2.5	2.5
2	乙酰甲胺磷	3.1	0.9962	78.2	87.1	3.8	3.4
3	吡虫啉	3.6	0.9935	92.5	84.2	6.4	3.6
4	乙草胺	3.1	0.9931	87.5	81.9	3.2	2.5
5	涕灭威	0.4	0.992	86.2	81.9	6.3	4
6	涕灭威风	4.6	0.9921	81.6	88.6	6.4	4.1
7	涕灭威亚风	0.6	0.9935	87.8	75.3	6.2	5
8	莠灭净	1.9	0.9914	89.5	82.7	2.6	2.3
9	莠去津	3.1	0.9936	87.9	80.8	5.6	4
11	丙草胺	1	0.9926	86.3	82.5	5.9	5.6
12	阿维菌素	15.1	0.9968	81.4	90.2	5.6	3.6
13	谷硫磷	2.2	0.9915	88.6	85.5	7.5	4.9
14	啶菌酯	0.3	0.9912	84.5	82.7	3.6	2.6
15	苯霜灵	23.6	0.9881	80.9	85.9	2.6	2.4
16	苜蓿隆磺	2.5	0.9963	83.9	87.2	8.5	5.5
16	联苯菊酯	4.3	0.993	87.8	89.6	6.5	5.5
17	联苯三唑醇	7.9	0.9948	85.6	88.9	8.5	6.7
18	噻嗪酮	0.5	0.9932	92.5	84.9	2.9	3.3
19	甲萘威	1.3	0.9956	85.6	87.5	4.6	4.2
20	多菌灵	0.9	0.9949	79.5	92.1	5.6	3.8
21	克百威	0.8	0.9925	85.6	91	7.6	5.9
22	丁硫克百威	2.8	0.9956	84.6	85.1	4.8	3.8
23	氯虫苯甲酰胺	2.6	0.9931	82.5	78.3	4.7	3
24	灭幼脲	1	0.9928	82.3	88.4	2.9	2.9
25	氟啶脲	16	0.9915	81.2	90.7	6.3	4.5
26	氯苯胺灵	25	0.9908	83.6	89.3	3.6	5.1
27	毒死蜱	2.5	0.9936	88.9	87	5.4	4.7
28	甲基毒死蜱	14.9	0.9926	89.6	83.6	2.4	2.8
29	绿黄隆	6.6	0.9866	78.2	88.7	4.2	3.7
30	噻虫胺	50.1	0.9887	86.3	84.5	5.6	4.1
31	蝇毒磷	1.2	0.9934	86.3	84.9	5.9	4.4
32	啶菌环胺	3.6	0.9962	79.8	85.8	4.1	4.4
33	灭蝇胺	5	0.9936	86.5	82.1	5.4	3.1
34	内吸磷	4.8	0.9936	87.8	82.3	5.2	3.5
35	丁醚脲	3	0.9971	89.8	89.3	6.8	4
36	二嗪磷	4.5	0.9902	89.5	86	5.6	3.9
37	敌敌畏	10.8	0.9963	87.8	81.9	5.6	3.4
38	苯醚甲环唑	2.1	0.9936	95.5	89.6	5.7	4.3
39	除虫脲	2.9	0.9928	81.6	87.4	4.1	4
40	乐果	4.1	0.9893	87.9	92.6	5.9	3.6
41	烯酰玛琳	4.5	0.99	87.8	82.4	2.4	2.3
42	烯啶醇	3.9	0.9921	80.2	85.6	3.5	2.1
43	二苯胺	9.2	0.9963	88.9	84.1	4.6	2.7
44	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	0.6	0.9924	79.5	86.9	4.8	4
45	氟环唑	5.1	0.9864	81.2	87.1	4.8	4.3
46	氰戊菊酯	37.9	0.9863	86.3	85.6	5.2	4.3

47	灭线磷	3.2	0.9921	86.3	83.8	2.9	3.2
48	乙螨唑	5.1	0.9923	82.9	84.4	4.6	3.6
49	苯线磷	2.2	0.9932	89.2	80.9	2.8	2.8
50	氯苯嘧啶醇	9.4	0.994	84.8	81.6	6.7	4.8
51	啶螨醚	7.8	0.995	87.8	85.1	5.4	4.2
52	腈苯唑	1.7	0.9912	87.2	90.9	5.2	4.3
53	杀螟硫磷	9.2	0.9956	82.6	84	4.2	3.6
54	仲丁威	3.5	0.9912	86.2	85.7	3.1	2.7
55	啶螨酯	1.8	0.9923	88.5	86.1	5.6	3.9
56	倍硫磷	2.6	0.9925	84.2	84.9	4.7	3.6
57	氟虫脲	2.2	0.9916	83.6	89.8	5.1	4.2
58	氟硅唑	1	0.9963	84.5	79.3	6.8	5.4
59	己唑醇	4.2	0.9926	88.6	82.5	3.6	3.9
60	噻螨酮	2	0.9919	87.2	89	5.8	3.9
61	啉虫脲	0.6	0.9945	89.8	87.4	7.2	4.6
62	茚虫威	27.4	0.9916	80.2	83.6	5.7	4.1
63	氯唑磷	0.3	0.9932	86.3	87.2	1.8	3
64	水胺硫磷	16.1	0.9868	82.3	90.7	3.2	3.3
65	异丙威	0.9	0.9935	89.5	78.9	6.5	5.2
66	稻温灵	33.9	0.9928	79.6	83.5	4.8	4.6
67	伊维菌素	23.8	0.9895	83.9	87.4	3.5	2.7
68	丁草胺	0.8	0.9986	80.2	86.2	5.2	3.2
69	马拉硫磷	0.6	0.9925	89.2	86	5.7	5
70	甲硫威	0.8	0.9947	81.5	82.5	5.6	4.1
71	甲霜磷	6.3	0.9895	81.2	86.6	3.9	2.8
72	甲胺磷	7.8	0.9854	85.2	88.4	3.9	3.8
73	杀扑磷	1.8	0.9925	81.2	90	2.5	2
74	灭多威	2.2	0.9952	84.9	82.7	5.8	4.8
75	速灭威	11.9	0.9961	84.5	87.2	3.6	2.2
76	甲黄隆	0.8	0.9906	84.2	87.7	2.3	3.6
77	腈菌唑	5.2	0.9939	87.6	87.5	6.8	5.2
78	烯啶虫胺	5.7	0.9885	84.5	85.6	4.3	3.3
79	氧乐果	5.1	0.9839	87.2	91.7	4.5	4.8
80	多效唑	4.7	0.9914	84.5	80.2	6.5	4.9
81	对硫磷	40.6	0.9879	83.3	91.7	4.6	3.6
82	戊菌唑	8.2	0.9952	86.5	83.5	5.2	4.9
83	稻丰散	0.6	0.9936	93.6	85.8	6.2	4.6
84	甲拌磷	4.1	0.9918	82.3	81	6.5	5.2
85	亚胺硫磷	2	0.9982	82.6	87	7.2	3.7
86	硫环磷	0.6	0.9912	86.1	85.4	4.1	3.4
87	甲基硫环磷	0.6	0.9923	87.9	87.6	6.2	4
88	伏杀硫磷	0.6	0.9961	83.6	88.1	3.2	4.4
89	辛硫磷	1.5	0.9938	79.9	86.4	6.5	5.3
90	甲拌磷风	2.5	0.9925	78.8	86.3	4.8	2.8
91	甲拌磷亚风	1.7	0.9917	81.2	82.9	7.2	5.4
92	抗蚜威	1.9	0.9936	86.6	79.9	5.9	5.3
93	丙草胺	2.2	0.9942	78.9	84.2	5.6	4.3
94	咪鲜胺	1.3	0.9935	91.5	87.1	6.8	6.2
95	丙溴磷	6.2	0.9912	82.9	86	6.2	5.4
96	扑草净	6.1	0.9931	84.5	89	2.9	3.7
97	霜霉威	2.8	0.9915	84.8	87.5	5.6	3.5
98	克螨特	1.1	0.9926	89.5	81.6	4.2	3.9
99	丙环唑	7.9	0.9936	84.5	87	6.1	4.9
100	乙丙草胺	4.9	0.9965	84.5	75.3	4.2	3.6
101	残杀威	4.5	0.9912	84.6	85.1	6.4	5.6

102	吡蚜酮	8.1	0.9965	83.7	85.1	6.8	5.7
103	吡唑醚菌酯	0.7	0.9912	81.2	89.2	4.5	4.1
104	哒螨灵	1	0.9941	82.5	82.9	6.3	4.7
105	啶霉铵	5.3	0.9964	86.9	81.3	5.3	3.8
106	啶硫磷	1.4	0.9954	80.5	88.5	5.4	4.9
107	啶嘧磺隆	0.3	0.9945	82.5	80.9	5.9	3.7
108	西玛津	4.8	0.9945	85.6	86.9	4.5	3.5
109	治螟磷	1.5	0.9968	86.5	91.3	6.5	4.7
110	氟胺氰菊酯	2.7	0.9963	82.6	86.9	3.6	2.8
111	戊唑醇	6.7	0.9881	88.5	92.7	5.2	4
112	特丁硫磷	0.9	0.9945	87.9	90.4	3.6	2.9
113	噻菌灵	1	0.9924	86.2	90.9	5.6	3.5
114	噻虫啉	11.4	0.9959	89.8	86.1	4.6	4.2
115	噻虫嗪	0.7	0.9939	87.9	85.2	6.4	4.9
116	甲基硫菌磷	3.5	0.9916	81.2	90.8	4.9	2.9
117	啶虫酰胺	2.6	0.9925	79.2	82.5	6.7	5.5
118	三唑酮	0.6	0.9963	79.5	83.8	4.2	3.6
119	三唑醇	13.9	0.9957	81.5	92.1	4.3	4
120	野麦畏	1.2	0.9942	75.8	89.7	4.9	3.8
121	三唑磷	0.9	0.9921	82.2	86.8	6.4	3.6
122	敌百虫	15.5	0.9948	75.8	83.9	7.1	6.9
123	三环唑	1.1	0.9914	85.4	87.5	3.2	2.9
124	苯酰菌胺	5	0.9914	89.6	80.6	4.5	3.7

T/GZTPA

第 3 部分 茶青中多种农药残留测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了茶青中58种农药残留(见附录A3)的气相色谱分析法。

本标准适用于茶青中58种农药残留量的测定。

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，仅所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。

NY/T 2102-2011 茶叶抽样技术规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 抽样和原理

3.1 抽样

按NY/T 2102-2011中“5.1茶园抽样”规定进行。按照茶园面积和地形的不同，采用随机法、对角线法、五点法、Z形法、S形或棋盘法等确定抽样点，每个抽样点应抽鲜叶0.5-1.0 kg。

抽取点、抽样步骤、样品处理、运输、储存按NY/T 2102-2011执行

原理

试样用水浸泡后，用乙腈提取，提取液经采用固相萃取萃取净化，气相色谱-电子捕获检测器检测有机氯、拟除虫菊酯类农药，气相色谱-火焰光度检测器检测有机磷类农药。农药组分经不同极性的两根毛细管柱分离，检测器检测，双柱保留时间定性，外标法定量；

4 试剂和材料

除另有说明外，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和GB/T 6682中规定的一级水。

4.1 试剂

- 4.1.1. 乙腈(CH₃CN,CAS号:75-05-8)色谱纯
- 4.1.2. 醋酸(C₂H₄O₂CAS:64-19-7)
- 4.1.3. 丙酮(CH₃COOH,CAS号:55896-93-0)
- 4.1.4. 正己烷(C₆H₁₄,CAS号:110-54-3)
- 4.1.5. 甲苯(C₇H₈,CAS号:108-88-3)
- 4.1.6. 氯化钠(NaCl,CAS号:7647-14-5)
- 4.1.7. 固相萃取氨基净化柱,500 mg/6 mL
- 4.1.8. 微孔过滤膜(尼龙):13 mm×0.2 μm

4.2 溶液配制

提取液：乙腈-醋酸溶液（99+1）：量取10 mL醋酸加入990mL乙腈中，混匀。

淋洗液：乙腈-甲苯（3+1）：量取100 mL甲苯加入300mL乙腈中，混匀。

4.3 标准品

58种农药及其代谢物标准品，参考附录A3，浓度1 000mg/L。

4.4 标准溶液配制

4.4.1. 标准储备溶液:准确量取 0.8~1.0 mL 精确至 0.01mL) 各农药标准品，根据标准品的溶解性和测定的需要选丙酮或正己烷等溶剂溶解并定容至 10.0 mL，避光-18 ℃保存，有效期 1 年。

4.4.2. 混合标准溶液：将 58 种农药按极性、出峰时间、对应检测器上的响应值，分为有机氯 3 组，有机磷 3 组。根据各农药在仪器上的响应值，逐一准确吸取一定体积的同组别单个农药储备液分别注入同一容量瓶中,用丙酮稀释定容成上机标准溶液。采用同样方法配制成 6 组农药混合标准工作液。混合标准溶液避光 0℃~4℃保存，有效期 3 个月。基质混合标准工作溶液应现配现用。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱，带有 ECD 检测器，自动进样器，分流/不分流进样口

5.2 气相色谱，带有 FPD 检测器，自动进样器，分流/不分流进样口

5.3 分析天平：感量 0.01g

5.4 匀浆机:转速不低于 15 000r/min

5.5 高速离心机：转速不低于 4 200r/min

5.6 旋涡振荡器：转速不低于 3 000 r/min

5.7 氮吹仪:可调温，控温精度±0.5℃

5.8 食品加工器

6 分析步骤

6.1 试样制备

茶青样采集后，冷藏保存带回实验室，在实验室里将茶青用高速食品加工机粉碎均匀后于-20℃~-16℃条件下保存，备用。

6.2 提取

称取10.0 g试样（精确至0.01 g），于100 mL离心管中，先加入10.0 mL水，再加入20.0 mL乙腈，15 000 r/min匀浆提取4 min（在3 min左右时加入5 g 左右NaCl），4 000 r/min离心5 min分离出上清液，待净化。

6.3 净化

在固相萃取氨基净化柱中加入约2cm高无水硫酸钠，依次用5.0 mL淋洗液、5.0 mL乙腈，预淋洗柱子，弃去预淋洗液，达到活化柱子的目的。当淋洗液液面到达硫酸钠顶部时，吸取5.00 mL6.2中上清液入氨基柱中，待提取液液面到达净化柱表层时，在柱上加上25 mL储液器，用20 mL淋洗液洗脱氨基柱，

流出液收集于100 mL梨形瓶中，在40 °C水浴中旋转浓缩至约0.5 mL，于40 °C下氮气吹至净干，加入2.5 mL正己烷-丙酮（1:1，V:V）溶液溶解残渣，过0.20 μm 微孔滤膜过滤，供气相色谱仪测定。

6.4 仪器条件

6.4.1 有机磷色谱参考条件

6.4.1.1 进样

进样量：1 μL

进样模式：不分流

进样口温度：230°C

6.4.1.2 色谱柱

分析柱采用两根色谱柱，分别为：

柱1：DB-1701, 30 m×0.53 mm, 1.0 μm, 或相当；

柱2：DB-5, 30 m×0.53 mm, 1.0 μm, 或相当。

6.4.1.3 温度

柱温箱初始温度：130 °C

柱温箱升温程序：70 °C保持 2.0 min，以 8.0 °C /min 升温到 250.0 °C保持 10.0 min

检测器温度：250°C

6.4.1.4 气体及流量

燃气：H₂, 纯度≥99.999%，流量 75mL/min

助燃气：空气，纯度≥99.999%，流量 100 mL/min

尾吹流量：N₂, 纯度≥99.999%，60 mL/min

载气：N₂, 纯度≥99.999%，流量 10 mL/min

6.4.2 有机氯色谱参考条件

6.4.2.1 进样

进样量：1 μL

进样模式：分流，分流比 10:1

进样口温度：200°C

6.4.2.2 色谱柱

分析柱采用两根色谱柱，分别为：

柱1：HP-1, 30 m×0.25mm, 1.0 μm, 或相当；

柱2：HP-5, 30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 或相当。

6.4.2.3 温度

柱温箱初始温度：150 °C

柱温箱升温程序：150 °C保持 2.0 min，以 6.0 °C /min 升温到 270.0 °C保持 13.0 min

检测器温度：320°C

6.4.2.4 气体及流量

尾吹流量：N₂，纯度≥99.999%，60 mL/min

载气：N₂，纯度≥99.999%，流量 1.0 mL/min

6.5 基质匹配混合标准曲线的绘制

基质匹配混合标准工作溶液配制 稀释 4.4.2 中混合标准储备溶液，配成基质匹配混合标准工作溶液。取不含待测物的茶叶样品，按 6.2、6.3 节的前处理方法制得空白基质溶液，取空白基质溶液氮气吹干，加入 1 mL 相应质量浓度的混合标准溶液复溶，过微孔滤膜。基质混合标准工作溶液应现用现配。

注：空白基质溶液取样量应与相应的试样处理取样量一致。

7 定性及定量

7.1 保留时间定性

双柱测得样品溶液中未知组分的保留时间（R_t）分别与标准溶液在同一色谱柱上的保留时间（R_t）相比较，若样品溶液中未知组分的两组保留时间与标准溶液中某一农药的两组保留时间相差在±0.05 内，则可认定是该农药。

7.2 定量

本实验中定量方法为单点定量，线性方式为线性过原点。

7.3 试样溶液的测定

将基质混合标准工作溶液和试样溶液依次注入气相色谱中，保留时间定性，测得峰面积，待测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。

7.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.5 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。

8 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数 ω 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按公式（1）计算。

$$\omega = \frac{\rho \times A \times V_1 \times V_3}{A_s \times V_2 \times m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω —试样中被测物残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ —基质标准工作溶液中被测物的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

A —试样溶液中被测物的色谱峰面积；

A_s —基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；

V_1 —试样提取溶液体积，单位为毫升（mL）；

V_2 —试样提取溶液分取体积，单位为毫升（mL）；

V_3 —试样溶液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

m —试样溶液所代表试样的质量，单位为克（g）。

计算结果应扣除空白值，计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，保留两位有效数字，含量超 1 mg/kg 时保留三位有效数字。

9 灵敏度、精密度、准确度

9.1 灵敏度

本实验的定量限(参见附录 C3)

9.2 精密度

本实验精密度是获得重复性和再现性的值以 95%的可信度来计算，精密度数据参见附表 C.

10 实验要求

10.1 空白及回收率实验要求

每次实验均要求带入样品空白和样品添加回收实验，添加回收实验至少进行 2 个平行，每个平行进样一次即可，取平均值作为实验结果。添加回收结果应符合方法学验证要求（回收率在 70%-120% 之间），超出范围即认为实验结果不可信。

10.2 添加样品要求

添加样：用于做添加回收的样品要求样品本底没有目标物检出，添加标准溶液后应静置过夜保证农药充分吸附进样品。

10.3 回收率计算方式

回收实验结果保留三位小数带入计算，按公式（2）计算

$$X = \frac{\omega}{(c \times v) / m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中， X —回收率，%

ω —根据公式 1 计算出的添加样品中添加组份农药的含量（mg/kg）；

c —用于添加实验的标准溶液的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

v —添加标准溶液的体积（mL）；

m —用于添加实验的样品称样量（g）；

11 其他

本标准方法的定量限为:有机磷 0.02~0.13 mg/kg，有机氯 0.005~0.125 mg/kg（参见附录 C3）

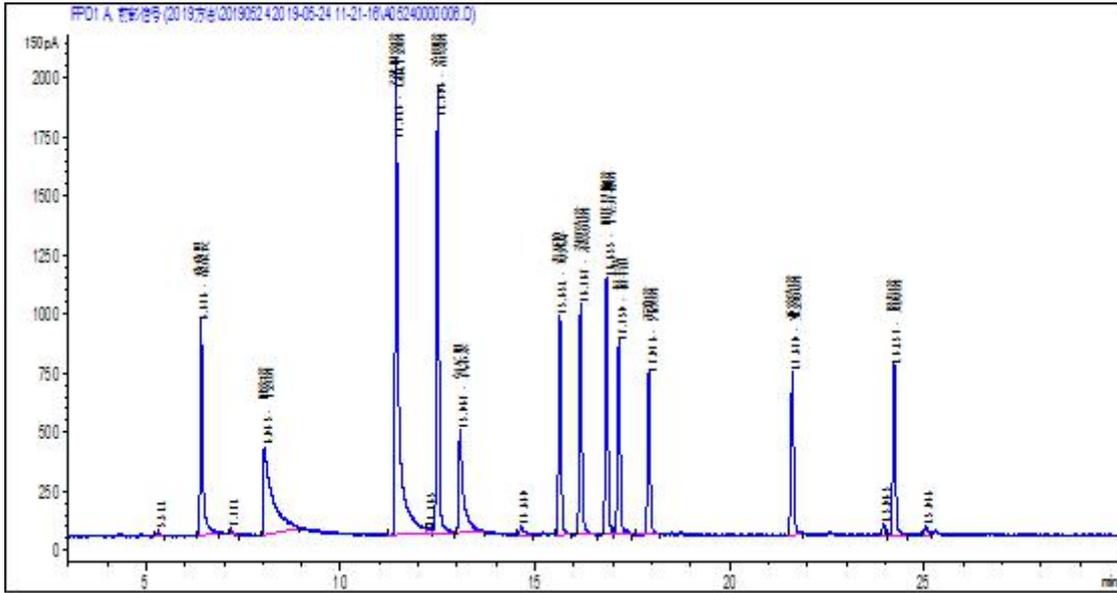
附录 A3.1 29 种有机氯农药及其代谢物分组及保留时间

序号	农药名称	DB-1 Rt	DB-5 Rt	农药分组	浓度
		min	min		ug/mL
1	α -666	8.106	5.609	第 1 组	0.1
2	β -666	8.457	6.275	第 1 组	0.1
3	γ -666	8.931	6.421	第 1 组	0.1
4	δ -666	9.093	7.053	第 1 组	0.1
5	PP'-DDE	15.275	12.227	第 1 组	0.1
6	PP'-DDD	16.331	13.414	第 1 组	0.1
7	OP'-DDT	16.539	13.478	第 1 组	0.1
8	PP'-DDT	17.541	14.465	第 1 组	0.1
9	异菌脲	18.568	15.779	第 1 组	0.1
10	甲氰菊酯	19.277	16.348	第 1 组	0.1
11	五氯硝基苯	9.268	6.557	第 2 组	0.1
12	乙烯菌核利	10.986	8.208	第 2 组	0.1
13	氟甲氰	11.156	8.613	第 2 组	0.1
14	氟虫腈硫醚	13.324	10.711	第 2 组	0.1
15	氟虫氰	13.617	10.904	第 2 组	0.1
16	氟虫腈砒	15.339	12.725	第 2 组	0.1
17	三氯杀螨醇	19.154	16.101	第 2 组	0.1
18	氯氟氰菊酯	20.581	17.712	第 2 组	0.1
19	氯氰菊酯	23.504	20.536	第 2 组	0.1
20	氰戊菊酯	25.435	21.829	第 2 组	0.1
21	溴氰菊酯	27.049	22.848	第 2 组	0.1
22	百菌清	9.516	7.197	第 3 组	0.1
23	三唑酮	12.561	9.691	第 3 组	0.1
24	腐霉利	13.846	11.006	第 3 组	0.1
25	联苯菊酯	19.254	16.217	第 3 组	0.1
26	氯菊酯	21.885	19.003	第 3 组	0.1
27	氟氯氰菊酯	22.949	20.027	第 3 组	0.1
28	氟氰戊菊酯	23.904	20.841	第 3 组	0.1
29	氟胺氰菊酯	26.011	22.123	第 3 组	0.1

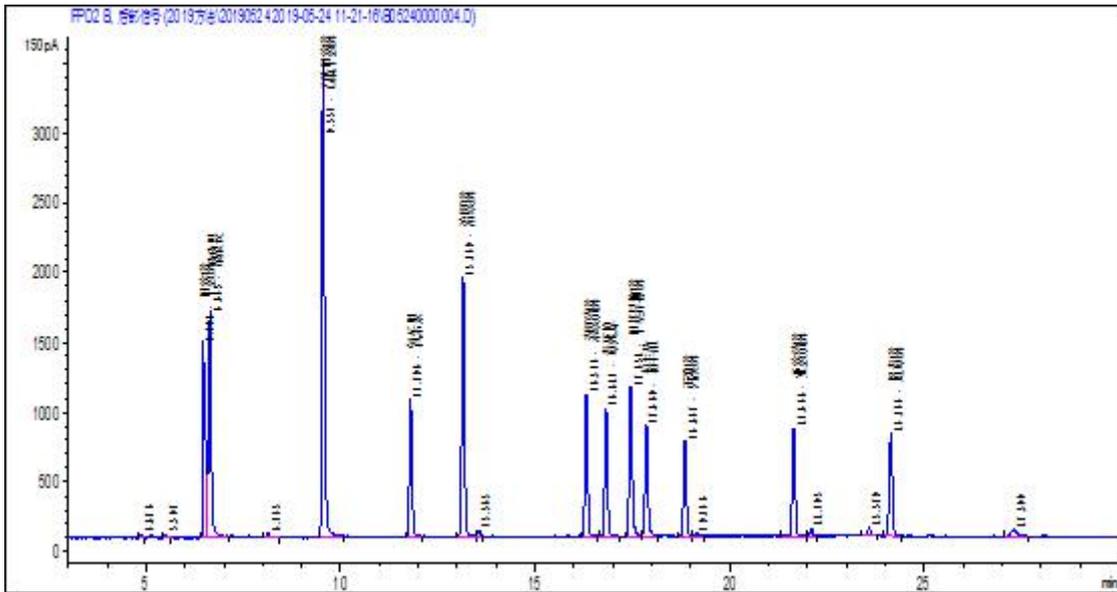
附录 A3.2 29 种有机氯农药及其代谢物分组及保留时间

序号	农药名称	DB-1701 Rt	DB-5 Rt	农药分组	浓度 ug/mL
		min	min		
1	敌敌畏	6.418	6.645	第1组	0.1
2	甲胺磷	8.043	6.468	第1组	0.1
3	乙酰甲胺磷	11.424	9.551	第1组	0.1
4	治螟磷	12.496	13.149	第1组	0.1
5	氧乐果	13.067	11.796	第1组	0.1
6	毒死蜱	15.632	16.821	第1组	0.1
7	杀螟硫磷	16.167	16.314	第1组	0.1
8	甲基异柳磷	16.834	17.452	第1组	0.1
9	稻丰散	17.15	17.86	第1组	0.1
10	丙溴磷	17.918	18.847	第1组	0.1
11	亚胺硫磷	21.61	21.648	第1组	0.1
12	蝇毒磷	24.231	24.144	第1组	0.1
13	敌百虫	6.418	6.647	第2组	0.1
14	灭线磷	11.595	12.359	第2组	0.1
15	二嗪磷	13.463	13.558	第2组	0.1
16	乐果	14.636	14.673	第2组	0.1
17	甲基对硫磷	15.615	15.614	第2组	0.1
18	倍硫磷	16.042	16.796	第2组	0.1
19	对硫磷	16.587	16.796	第2组	0.1
20	水胺硫磷	17.061	16.828	第2组	0.1
21	杀扑磷	17.781	18.078	第2组	0.1
22	三唑磷	20.31	20.323	第2组	0.1
23	伏杀硫磷	22.33	22.536	第2组	0.1
24	甲拌磷	12.18	13.124	第3组	0.1
25	特丁硫磷	13.103	14.213	第3组	0.1
26	马拉硫磷	16.257	16.478	第3组	0.1
27	甲拌磷亚砷	16.784	16.673	第3组	0.1
28	甲拌磷砷	17.282	16.673	第3组	0.1
29	特丁硫磷砷	17.726	17.558	第3组	0.1

附录 B 3.1 有机磷第一组分组农药及其代谢物 色谱图

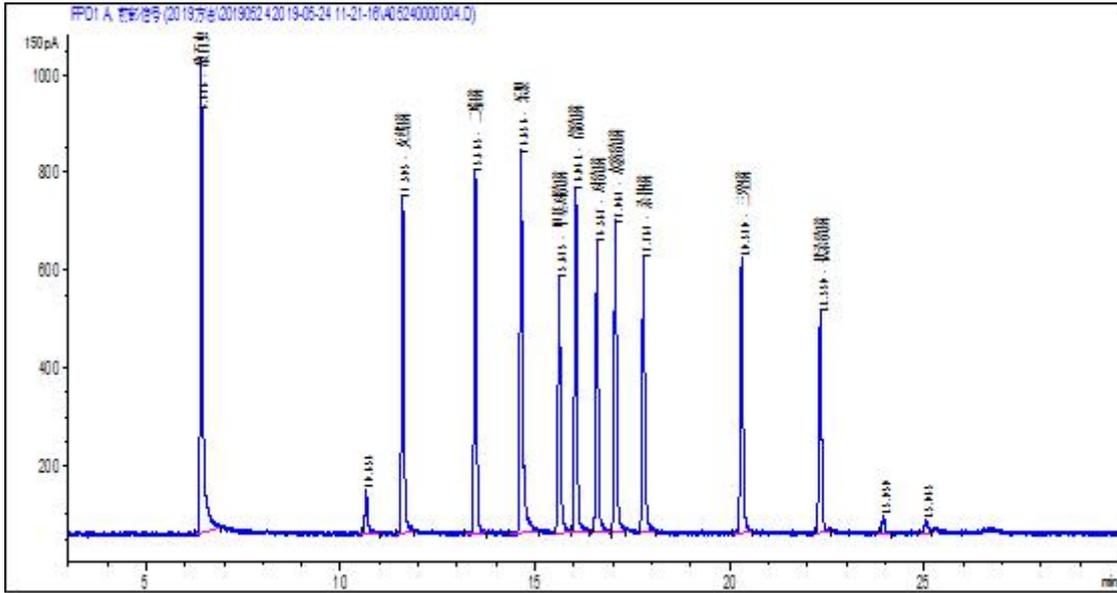


DB-1701 色谱柱

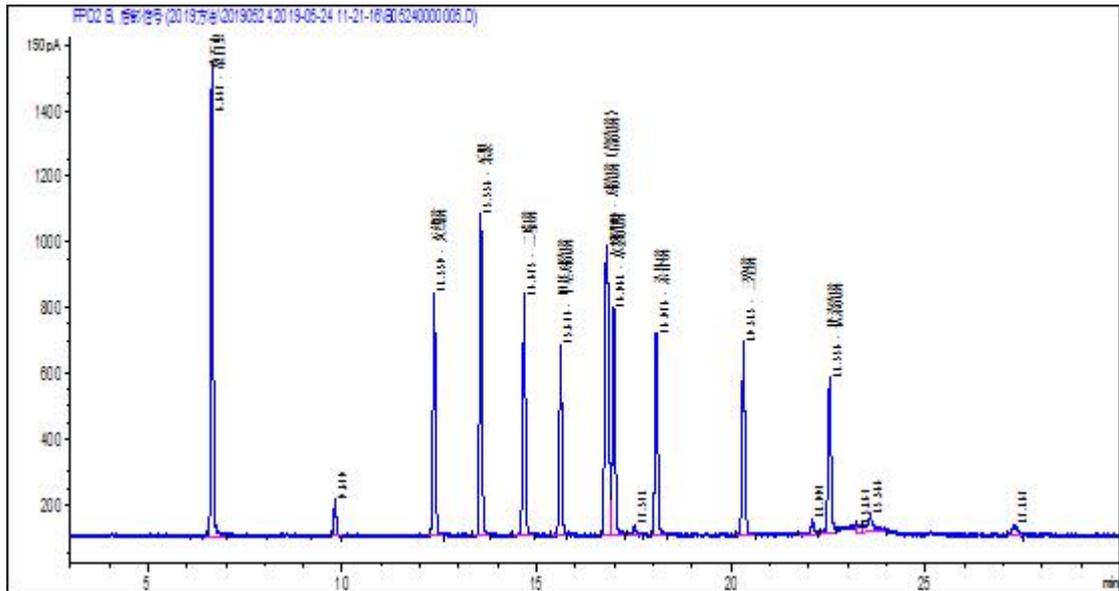


DB-5 色谱柱

附录 B 3.2 有机磷第二组分组农药及其代谢物 色谱图

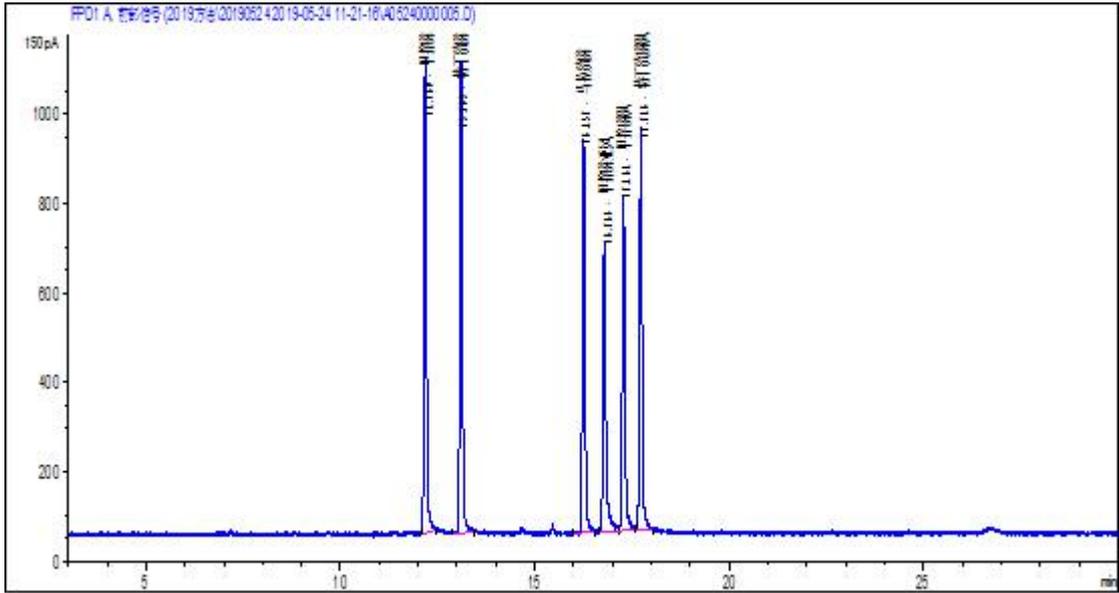


DB-1701 色谱柱

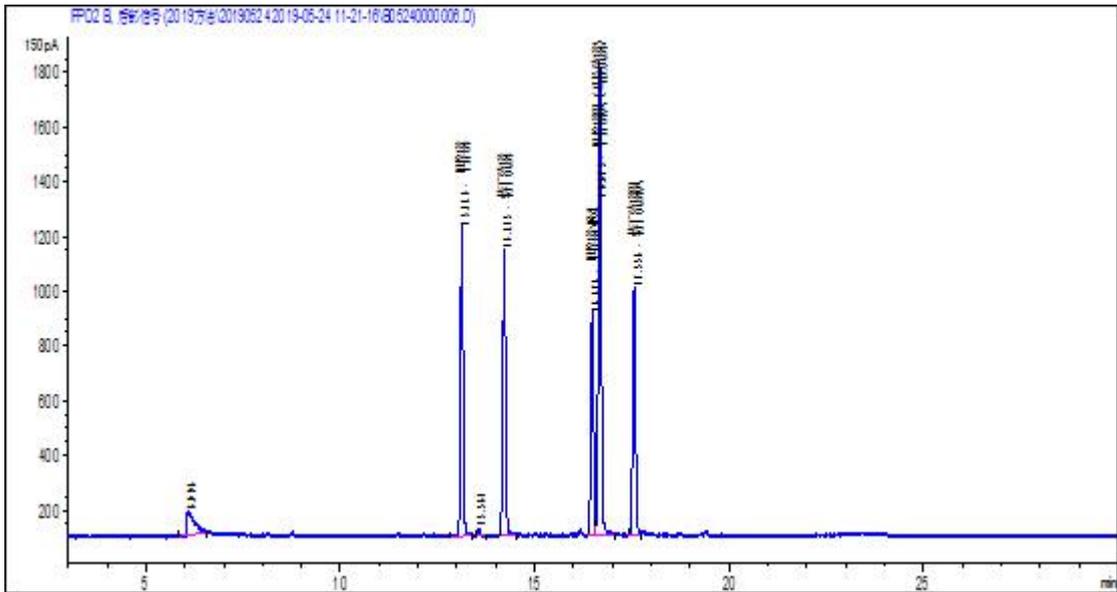


DB-5 色谱柱

附录 B 3.3 有机磷第三组分组农药及其代谢物 色谱图

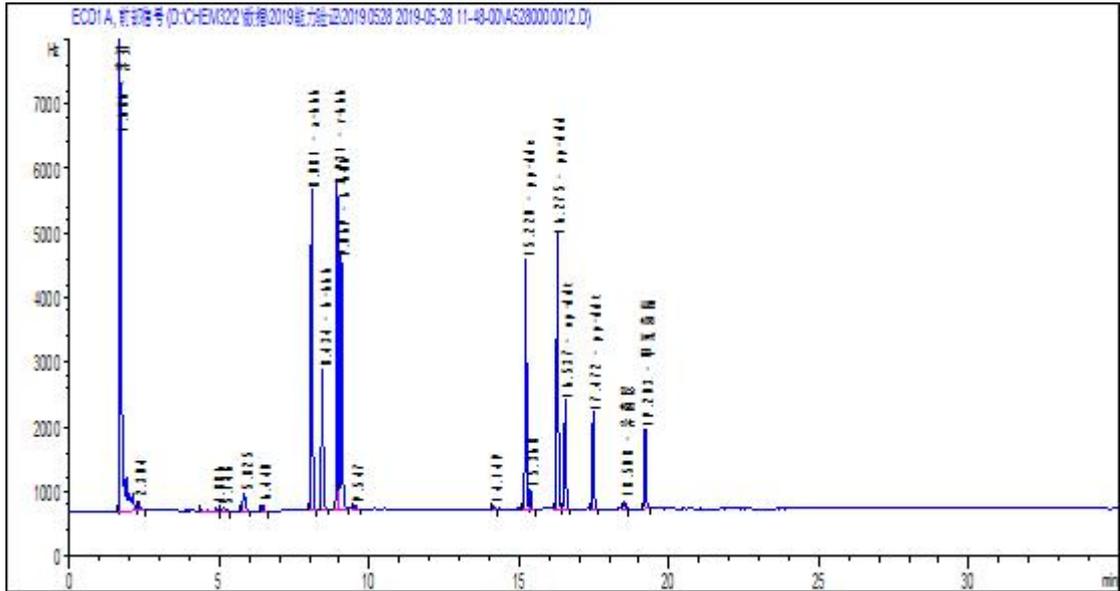


DB-1701 色谱柱

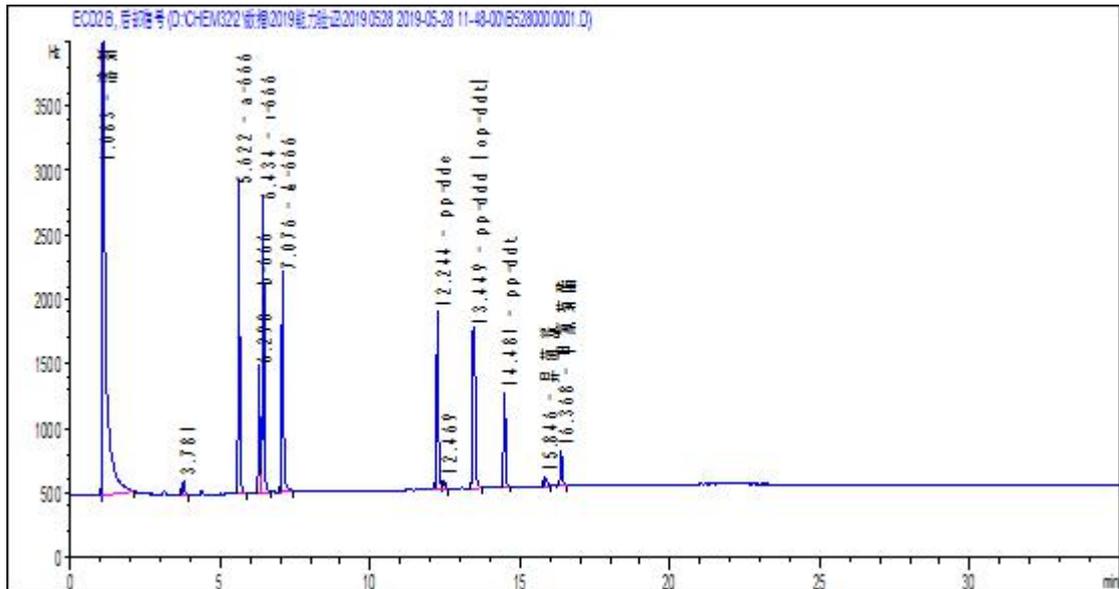


DB-5 色谱柱

附录 B 3.4 有机氯及拟除虫菊酯第一组分组农药及其代谢物 色谱图

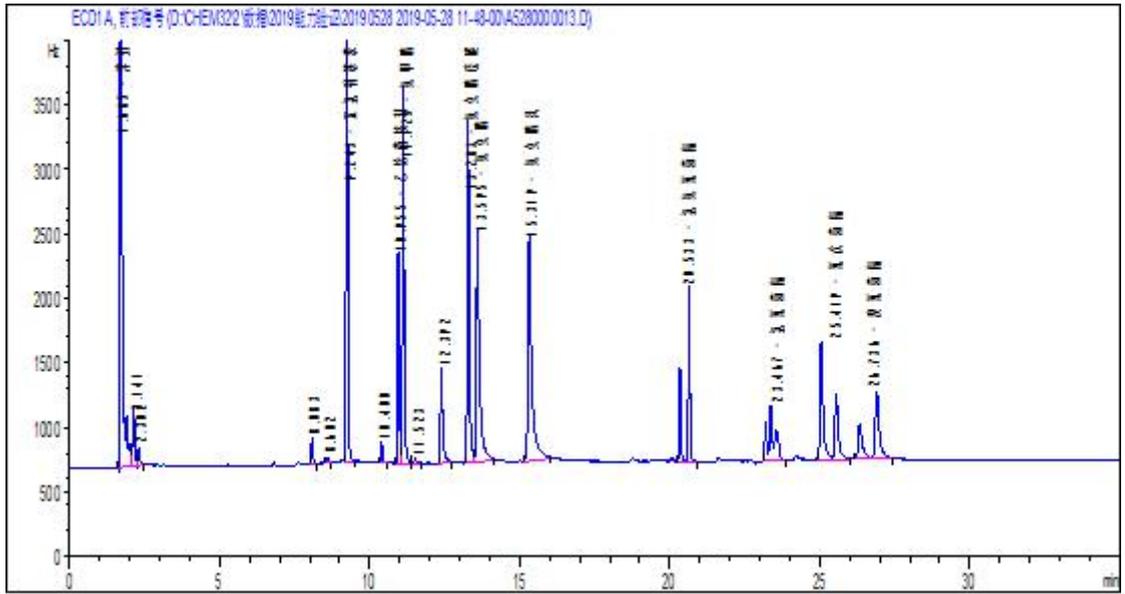


DB-1 色谱柱

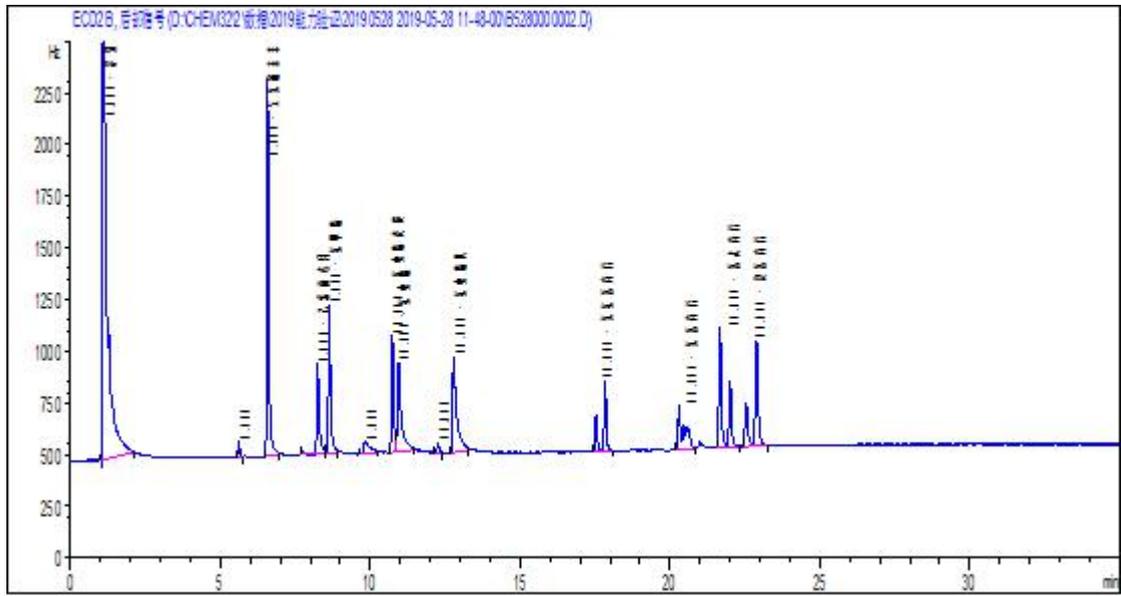


DB-5 色谱柱

附录 B 3.5 有机氯及拟除虫菊酯第二组分组农药及其代谢物 色谱图

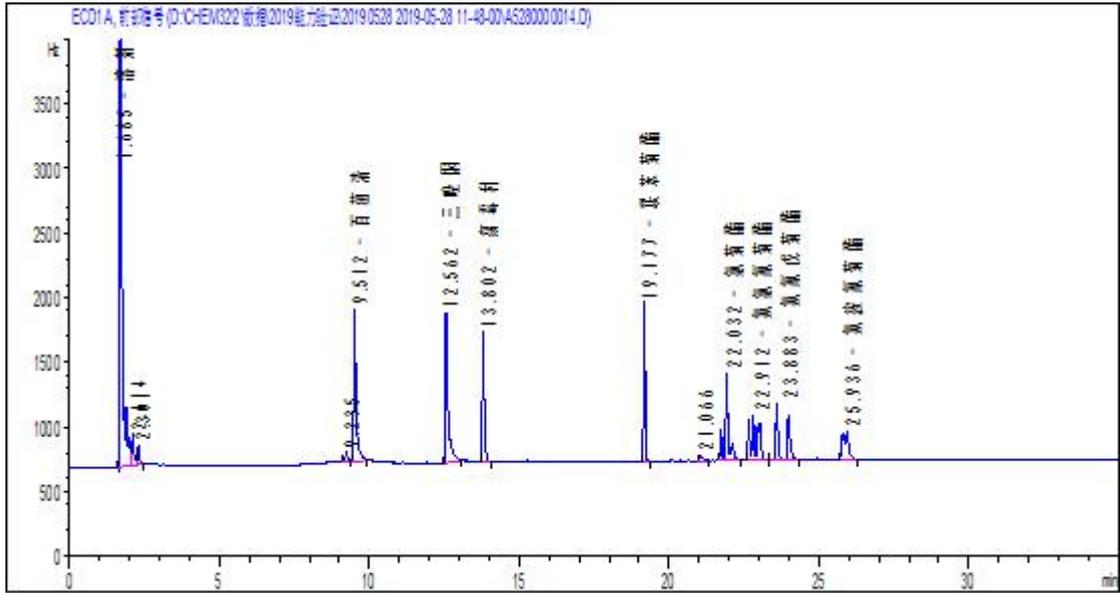


DB-1 色谱柱

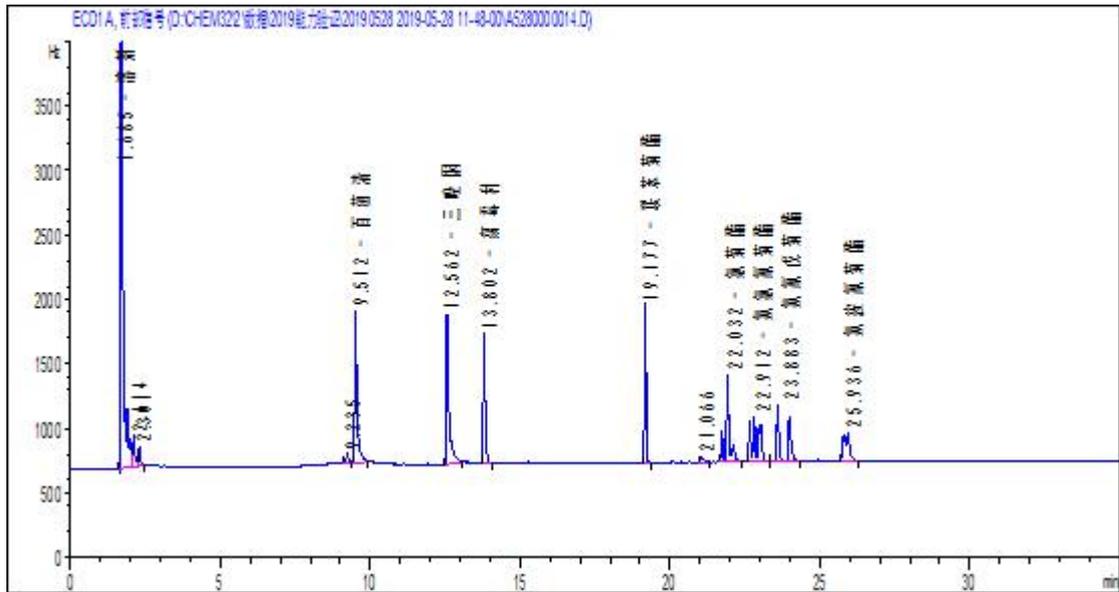


DB-5 色谱柱

附录 B 3.6 有机氯及拟除虫菊酯第三组分组农药及其代谢物 色谱图



DB-1 色谱柱



DB-5 色谱柱

附录 C 3.1 29 种有机磷农药及其代谢物方法定量限

序号	农药名称	平均回收率%		精密度/%		定量限 (mg/kg)	
		0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	DB-1701	DB-5
1	敌敌畏	85.5	85.4	2.5	4.9	0.05	0.04
2	敌百虫	82.7	85.6	3.6	5.2	0.05	0.04
3	甲胺磷	88.4	82.8	5.0	4.3	0.13	0.04
4	灭线磷	84.7	84.3	2.9	4.3	0.07	0.08
5	治螟磷	84.1	85.1	5.2	4.4	0.02	0.03
6	甲拌磷	85.1	89.6	5.3	5.4	0.04	0.05
7	乙酰甲胺磷	81.6	87.8	5.6	4.8	0.03	0.03
8	特丁硫磷	86.1	84.9	2.5	4.5	0.04	0.05
9	二嗪磷	84.4	92.6	4.8	5.0	0.06	0.06
10	氧乐果	84.4	84.5	5.8	4.1	0.11	0.06
11	乐果	85.8	90.3	4.6	4.8	0.06	0.08
12	毒死蜱	87.1	85.1	6.2	2.4	0.05	0.06
13	甲基对硫磷	83.6	82.9	3.1	2.8	0.09	0.1
14	马拉硫磷	83.4	86.5	2.5	3.7	0.05	0.07
15	倍硫磷	85.6	83.2	7.0	4.4	0.07	0.06
16	杀螟硫磷	88.7	84.2	6.0	4.6	0.05	0.06
17	对硫磷	87.3	86.0	7.6	4.8	0.08	0.06
18	甲基异柳磷	88.7	85.1	3.1	3.1	0.04	0.05
19	甲拌磷亚砷	86.6	83.7	4.4	4.1	0.07	0.07
20	水胺硫磷	85.8	85.1	4.7	2.8	0.07	0.08
21	稻丰散	88.3	83.2	6.8	5.8	0.06	0.07
22	甲拌磷砷	84.9	86.5	4.3	4.8	0.06	0.06
23	特丁硫磷砷	80.4	89.1	3.9	4.8	0.05	0.06
24	杀扑磷	85.4	83.3	2.9	3.9	0.08	0.09
25	丙溴磷	86.0	86.0	5.4	2.9	0.07	0.08
26	三唑磷	86.5	87.3	4.4	4.8	0.08	0.1
27	亚胺硫磷	88.0	84.6	5.1	4.2	0.07	0.07
28	伏杀硫磷	86.6	86.7	2.6	4.7	0.1	0.12
29	蝇毒磷	83.5	81.9	4.0	6.1	0.06	0.08

附录 C 3.2 29 种有机氯及拟除虫菊酯农药及其代谢物方法定量限

序号	农药名称	平均回收率%		精密度/%		定量限 (mg/kg)	
		0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	0.05 mg/kg	0.2 mg/kg	LOQ (DB-1)	LOQ (DB-5)
1	α -666	85.6	82.1	3.8	3.8	0.005	0.008
2	β -666	88.1	83.3	4.9	5.9	0.01	0.019
3	γ -666	88.6	81.6	5.9	3.8	0.005	0.008
4	δ -666	81.9	89.3	4.9	6.3	0.005	0.012
5	五氯硝基苯	86.8	84.5	2.4	5.6	0.005	0.01
6	百菌清	86.5	86.8	3.3	5.0	0.014	0.071
7	乙烯菌核利	84.2	86.2	5.9	6.5	0.014	0.042
8	氟甲氧	81.6	85.6	4.7	5.8	0.009	0.025
9	三唑酮	85.7	85.8	3.1	3.3	0.023	0.125
10	氟虫腈硫醚	83.2	79.9	4.2	4.6	0.011	0.031
11	氟虫氰	87.6	84.9	5.4	4.1	0.017	0.042
12	腐霉利	82.0	84.4	4.9	5.5	0.022	0.071
13	PP'-DDE	83.9	85.2	3.4	3.9	0.006	0.014
14	氟虫腈砜	86.8	82.7	3.9	6.0	0.019	0.036
15	PP'-DDD	85.6	84.1	2.3	6.3	0.006	0.013
16	OP'-DDT	83.8	84.5	5.3	4.3	0.011	0.013
17	PP'-DDT	85.9	81.7	2.9	5.5	0.012	0.023
18	异菌脲	86.0	86.3	3.0	4.6	0.033	0.042
19	三氯杀螨醇	87.6	88.9	6.0	5.2	0.019	0.083
20	联苯菊酯	85.1	84.8	3.8	4.8	0.019	0.056
21	甲氧菊酯	89.5	90.6	4.7	4.0	0.02	0.063
22	氯氟氰菊酯	82.4	89.2	5.7	5.6	0.021	0.045
23	氯菊酯	87.5	88.6	4.1	3.2	0.035	0.079
24	氟氯氰菊酯	85.0	88.0	5.1	4.6	0.076	0.125
25	氯氰菊酯	89.7	86.6	5.4	3.3	0.06	0.063
26	氟氰戊菊酯	81.7	86.0	5.9	4.6	0.059	0.109
27	氰戊菊酯	84.8	80.9	5.5	4.4	0.031	0.031
28	氟胺氰菊酯	85.8	81.7	3.8	5.7	0.125	0.111
29	溴氰菊酯	87.8	86.8	5.1	3.9	0.057	0.036