

茶叶中草枯醚、氟除草醚、格螨酯、环螨酯、 烯虫炔酯和烯虫乙酯农药残留量的测定 气 相色谱-串联质谱法

Determination of pesticide residues of chlornitrofen, fluoronitrofen,
2,4-dichlorophenyl benzenesulfonate, cycloprate, kinoprene and
hydroprene in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry

（征求意见稿）

2022 – XX – XX 发布

2022 – XX – XX 实施

福建省质量检验协会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 原理	3
4 试剂和材料	3
4.1 试剂	3
4.2 溶液配制	3
4.3 标准品	3
4.4 标准溶液配制	3
4.5 材料	4
5 仪器和设备	4
6 试样制备和保存	4
6.1 试样制备	4
6.2 试样保存	4
7 分析步骤	4
7.1 前处理	4
7.2 测定	5
7.3 试样溶液的测定	5
7.4 平行试验	5
7.5 空白试验	5
8 结果计算	5
9 精密度	6
10 其他	6
附录 A （资料性）6 种农药英文中文名称对照索引	7
附录 B （资料性）6 种农药和内标化合物的保留时间、定量离子对、定性离子对	8
附录 C （资料性）6 种农药和内标化合物多反应监测（MRM）色谱图	9
附录 D （资料性）精密度要求	10
参考文献	11

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。

本文件由福建省质量检验协会提出并归口。

本文件起草单位：SGS通标标准技术服务有限公司、厦门市产品质量监督检验院、漳州天康检测技术有限公司。

本文件主要起草人：陈萍虹、张倩、聂丹丹、田玲爱、李金贵。

本文件为首次发布。

茶叶中草枯醚、氟除草醚、格螨酯、环螨酯、烯虫炔酯和烯虫乙酯 农药残留量的测定 气相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了茶叶中草枯醚、氟除草醚、格螨酯、环螨酯、烯虫炔酯和烯虫乙酯农药残留量的气相色谱-串联质谱测定方法

本文件适用于茶叶中草枯醚、氟除草醚、格螨酯、环螨酯、烯虫炔酯和烯虫乙酯农药残留量的测定。

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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8303 茶 磨碎试样的制备及其干物质含量测定

3 原理

试样用乙腈提取，提取液经固相萃取净化，用气相色谱-质谱联用仪检测，内标法或外标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，所有的有机试剂均为色谱纯，水为符合GB/T 6682中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（ CH_3CN , CAS 号：75-05-8）

4.1.2 丙酮（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CAS 号：7217-25-6）

4.1.3 氯化钠（ NaCl , CAS 号：7647-14-5）

4.1.4 乙酸钠（ CH_3COONa , CAS 号：6131-90-4）

4.1.5 乙酸（ CH_3COOH , CAS 号：55896-93-0）

4.1.6 甲苯（ C_7H_8 , CAS 号：108-88-3）

4.2 溶液配制

乙腈-甲苯溶液（3+1，体积比）：量取 100mL 甲苯加入 300 mL 乙腈中，混匀。

4.3 标准品

环氧七氯 B 内标和 6 种农药标准品，参见附录 A，纯度 $\geq 95\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液（1000mg/L）：准确称取 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的需要选丙酮或正己烷等溶剂溶解并定容至 10 mL，避光-18℃及以下条件保存，有效期 1 年。

4.4.2 混合标准储备溶液（20 mg/L~50 mg/L）：吸取一定量的农药标准储备溶液于 10 mL 容量瓶中，用丙酮定容至刻度。混合标准溶液避光 0℃~4℃保存，有效期 1 个月。

4.4.3 内标溶液：准确称取 10 mg 环氧七氯 B（精确至 0.1 mg）用丙酮溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，定容混匀为内标储备液。内标储备液用丙酮稀释至 10 mg/L 为内标溶液。

4.4.4 基质混合标准工作溶液：空白基质溶液氮气吹干，加入 10 μL 内标溶液，加入相应浓度的混合标准溶液复溶，配制成质量浓度为 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L 的基质匹配工作溶液。过微孔滤膜（4.5.2）。基质混合标准工作溶液应现配现用。

注：空白基质溶液取样量应与相应的试样处理取样量一致。

4.5 材料

4.5.1 固相萃取柱：石墨化炭黑-氨基复合柱，500 mg/500 mg，容积 6 mL。

4.5.2 微孔滤膜（有机相）：13 mm×0.22 μm。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪：配有电子轰击源（EI）。

5.2 分析天平：感量 0.1 mg 和感量 0.01 g。

5.3 高速匀浆机：转速不低于 15000 r/min。

5.4 离心机：转速不低于 4200 r/min。

5.5 组织捣碎机。

5.6 旋转蒸发仪。

5.7 氮吹仪：可控温。

6 试样制备和保存

6.1 试样制备

按 GB/T 8303 的方法粉碎后充分混匀，放入聚乙烯瓶或袋中。

6.2 试样保存

将试样按照测试和备用样品分别避光存放。

7 分析步骤

7.1 前处理

7.1.1 提取

称取 5 g 试样（精确至 0.01 g）于 100 mL 塑料离心管中，加 10 mL 水涡旋混匀，静置 30 min。加入 20 mL 乙腈，用高速匀浆机 15000 r/min 匀浆 2 min，加入 5 g~7 g 氯化钠剧烈振荡数次，4200 r/min 离心 5 min。准确吸取 5 mL 上清液于 100 mL 茄形瓶中，40℃水浴旋转蒸发至 1 mL 左右，氮吹至近干，待净化。

7.1.2 净化

用 5 mL 乙腈-甲苯溶液（4.2）预洗固相萃取柱，弃去流出液。下接 150 mL 鸡心瓶，放入固定架上。将上述待净化试样用 3 mL 乙腈-甲苯溶液洗涤至固相萃取柱中，再用 2 mL 乙腈-甲苯溶液（4.2）洗涤，并将洗涤液移入柱中，重复 2 次。在柱上加上 50 mL 储液器，用 25 mL 乙腈-甲苯溶液（4.2）淋洗小柱，

收集上述所有流出液于150 mL鸡心瓶中，40 °C水浴旋转蒸发至近干，加入内标溶液，加入1mL丙酮复溶，过微孔滤膜（4.5.2），用于测定。

7.2 测定

7.2.1 仪器参考条件

- a) 色谱柱：（5%-苯基）-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱；30 m×0.25 mm×0.25 mm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：90 °C保持1 min，然后以50 °C/min 升温至200 °C，再以5 °C/min 升温至220 °C，保持1 min；再以10 °C/min 升温至300 °C，保持3 min；
- c) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速1.0 mL/min；
- d) 进样口温度：280 °C；
- e) 进样量：1μL；
- f) 进样方式：不分流进样；
- g) 电子轰击源：70 eV；
- h) 离子源温度：280 °C；
- i) 传输线温度：280 °C；
- j) 溶剂延迟：3 min；
- k) 多反应检测：每种农药分别选择至少2个子离子。所有需要检测的子离子按照出峰顺序，分别检测。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。

7.2.2 定性及定量

7.2.2.1 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。

7.2.2.2 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1规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表1 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50	20~50（含）	10~20（含）	≤10
允许相对偏差	±20	±25	±30	±50

本方法的标准物质多反应监测GC-MS/MS图参见附录C。

7.2.2.3 定量

内标法或外标法定量。

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-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7.1~7.3的规定对同一试样进行平行试验测定。

7.5 空白试验

除不加试料外，按7.1~7.3的规定进行平行操作。

8 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数计，单位为毫克每千克（mg/kg）表示，内标法按式（1）计算，外标法按式（2）计算。

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

$$\omega = \frac{\rho \times A \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (2)$$

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；

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

A_{si} ——基质标准工作溶液中内标物的色谱峰面积；

V ——试样溶液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

A_s ——基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；

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_i ——试样溶液中内标物的色谱峰面积；

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2次独立测定结果的算术平均值表示，保留2位有效数字。含量超过1 mg/kg时，保留3位有效数字。

9 精密度

在重复性条件下，检测结果变异系数（CV%）应符合附录D的表D.1要求。

在再现性条件下，检测结果变异系数（CV%）应符合附录D的表D.2要求。

10 其他

本文件的方法定量限为0.01 mg/kg。

附 录 A

(资料性)

6 种农药英文中文名称对照索引

序号	英文名称	中文名称	分子式	CAS号
内标	Heptachlor-epoxide B	环氧七氯B	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	1024-57-3
1	chlornitrofen	草枯醚	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ NO ₃	1836-77-7
2	fluoronitrofen	氟除草醚	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ FNO ₃	13738-63-1
3	2,4-dichlorophenyl benzenesulfonate	格螨酯	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₃ S	97-16-5
4	cycloprate	环螨酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	54460-46-7
5	hydroprene	烯虫乙酯	C ₁₇ H ₃₀ O ₂	65733-18-8
6	kinoprene	烯虫炔酯	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	42588-37-4

附 录 B

(资料性)

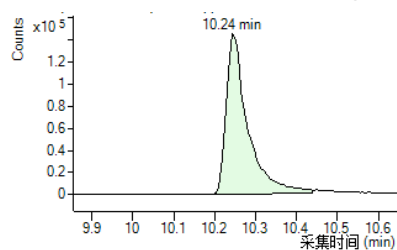
6 种农药和内标化合物的保留时间、定量离子对、定性离子对

序号	农药中文名	农药英文名	保留时间 min	定量离子对	碰撞电压 V	定性离子对	碰撞电压 V
内标	环氧七氯B	Heptachlor-epoxide B	7.44	352.8-262.9	15	352.8-264.9	15
1	草枯醚	chlornitrofen	10.24	316.6-286.6	15	316.6-195.6	25
2	氟除草醚	fluoronitrofen	8.29	300.9-180.1	30	300.9-208.0	25
3	格螨酯	2,4-dichlorophenyl benzenesulfonate	8.31	141.0-76.9	5	141.0-51.0	35
4	环螨酯	cycloprate	9.27	87.0-45.1	10	69.0-41.1	10
5	烯虫乙酯	hydroprene	5.76	139.0-83.1	20	221.0-95.0	15
6	烯虫炔酯	kinoprene	6.55	149.0-91.0	10	221.0-95.0	15

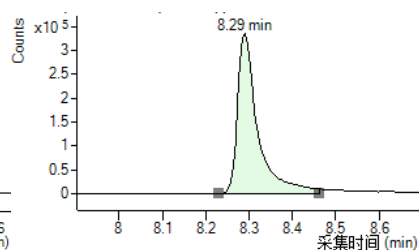
附 录 C

(资料性)

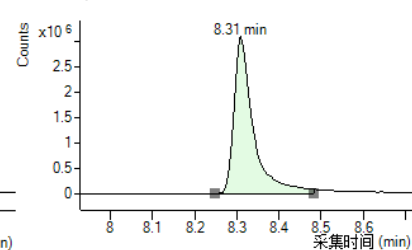
6种农药和内标化合物多反应监测 (MRM) 色谱图



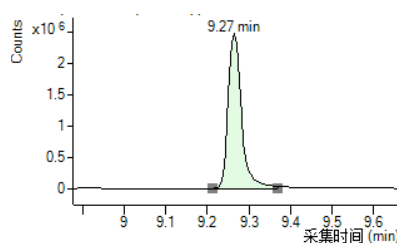
1. 草枯醚
(chlornitrofen)



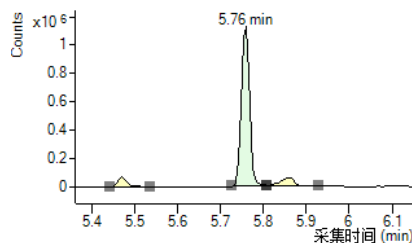
2. 氟除草醚
(fluoronitrofen)



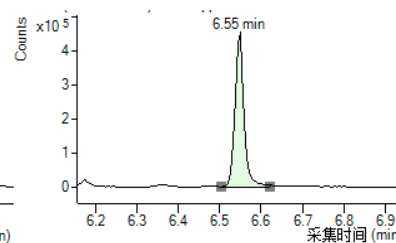
3. 格螨酯
(2,4-dichlorophenyl benzenesulfonate)



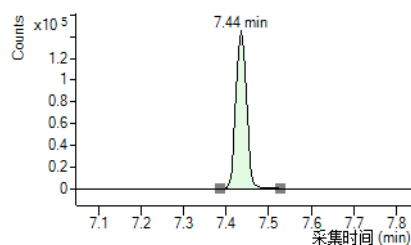
4. 环螨酯
(cycloprate)



5. 烯虫乙酯
(hydroprene)



6. 烯虫炔酯
(kinoprene)



内标: 环氧七氯B
(Heptachlor-epoxide B)

附 录 D

(资料性)
精密度要求

表 D.1 实验室内重复性要求

被测组分含量 mg/kg	实验室内变异系数 (CV) %
$\geq 0.01 \leq 0.1$	21
$> 0.1 \leq 1$	15
> 1	11

表 D.2 实验室间再现性要求

被测组分含量 mg/kg	实验室间变异系数 (CV) %
$\geq 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19

参 考 文 献

- [1] GB 23200.113-2018 食品安全国家标准植物源性食品中208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法
 - [2] GB/T 27404 实验室质量控制规范 食品理化检测
 - [3] 农业部公告2386号《农药残留检测方法国家标准编制指南》
-