ICS 65.100
CCS X 04

FQIA

福 建 省 质 量 检 验 协 会 团 体 标 准

T/FQIA 005—2022

茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of hexachlorophene, dinosam and dinex in tea-liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

（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 1
2 规范性引用文件 1
3 原理 1
4 试剂和材料 1
4.1 试剂 1
4.2 溶液配制 1
4.3 标准品 2
4.4 标准溶液配制 2
4.5 材料 2
5 仪器和设备 2
6 试样制备和保存 2
6.1 试样制备 2
6.2 试样保存 2
7 分析步骤 3
7.1 前处理 3
7.2 测定 3
7.3 试样溶液的测定 4
7.4 平行试验 4
7.5 空白试验 4
8 结果计算 5
9 精密度 5
10 其他 5
附录A （资料性）3种农药的多反应监测（MRM）色谱图 6
附录B （资料性）精密度要求 7

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：XXXXX。

本文件主要起草人：XXXXX。

本文件为首次发布。

茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚的测定
液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚残留量的液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于茶叶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚残留量的测定。

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，提取液经分散固相萃取净化，液相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯的试剂，水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（CH_3CN，CAS 号：75-05-8）：色谱纯。

4.1.2 醋酸钠（CH_3COONa，CAS 号：6131-90-4）。

4.1.3 醋酸（CH_3COOH，CAS 号：55896-93-0）。

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

4.1.5 甲酸（HCOOH，CSA 号：64-18-6）：色谱纯。

4.1.6 甲酸铵（$HCOONH_4$，CSA 号：540-69-2）。

4.2 溶液配制

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

4.2.2 水（含 2 mM 甲酸铵和 0.01%甲酸）：称取 0.1261g 甲酸铵，用 0.01%甲酸水溶液溶解并稀释至 1000mL，摇匀。

4.2.3　甲醇（含 2 mM 甲酸铵和 0.01%甲酸）：称取 0.1261g 甲酸铵，用 0.01%甲酸甲醇溶液溶解并稀释至 1000mL，摇匀。

4.3　标准品

毒菌酚（Hexachlorophene，CAS：70-30-4)、戊硝酚（Dinosam，CAS：4097-36-3)、消螨酚（dinex，CAS：131-89-5)，纯度均≥95%。

4.4　标准溶液配制

4.4.1　标准储备溶液（1000 mg/L）：准确称取约 10 mg（精确至 0.1mg）各农药标准品，用乙腈溶解并定容至 10 mL，避光-18 ℃以下保存。

4.4.2　混合标准溶液：吸取一定量的农药标准储备溶液于 250 mL 容量瓶中，用乙腈定容至刻度。混合标准溶液避光 0℃～4℃保存。

4.5　材料

4.5.1　乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：40～60　μm。

4.5.2　十八烷基硅烷键合硅胶（C18）：40～60　μm。

4.5.3　石墨化炭黑（GCB）：40～120　μm。

4.5.4　陶瓷均质子：2 cm（长）×1cm（外径），或相当者。

4.5.5　微孔滤膜（有机相）：13 mm×0.22　μm，或相当者。

5　仪器和设备

5.1　液相色谱-三重四极杆质谱联用仪：配有电喷雾离子源（ESI）。

5.2　分析天平：感量 0.1 mg 和感量 0.01 g。

5.3　离心机：转速不低于 4000 r/min。

5.4　组织捣碎机。

5.5　涡旋混合器。

6　试样制备和保存

6.1　试样制备

茶叶约500 g，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

将试样密封并贴好标识，于-18℃冰箱内保存。

7 分析步骤

7.1 前处理

称取2 g试样（精确至0.01 g）于50 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-醋酸溶液（4.2.1）、6 g无水硫酸镁、1.5 g醋酸钠及1颗陶瓷均质子，盖上离心管盖，剧烈震荡1 min后4000 r/min离心5 min。吸取2 mL上清液至另一塑料离心管中，加入除水剂和净化材料（300 mg无水硫酸镁、100 mg C18、50 mg PSA 和50 mg GCB），涡旋混匀1 min。4000 r/min离心5 min，吸取上清液过微孔滤膜（4.5.5），用于测定。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱参考条件

（1）色谱柱：C_{18}柱（1.8μm，3.0mm×50mm），或相当者；

（2）流动相：A 相为水（含 2 mM 甲酸铵和 0.01%甲酸），B 相为甲醇（含 2 mM 甲酸铵和 0.01%甲酸）；

（3）流速：0.3 mL/min；

（4）柱温：40 ℃；

（5）进样量：10 μL。

表 1 流动相及其梯度条件

时间（min）	流动相 A	流动相 B
0	75	25
1	75	25
2	40	60
3.5	5	95
6.5	5	95
7	75	25
9	75	25

7.2.2 质谱参考条件

（1）离子源类型：电喷雾离子源；

（2）扫描方式：负离子扫描；

（4）电喷雾电压：-3500 V；

（5）离子源温度：350 ℃；

（6）雾化气：50 psi；

（7）辅助加热气：50 psi；

（8）气帘气：35 psi；

（9）多反应监测：每种农药分别选择一对定量离子、一对定性离子。每组所有需要检测离子对按照出峰顺序，分时段分别检测。每种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对和离子对质谱参数，参见表

2。

表 2 目标物保留时间、离子对、毛细管出口电压、碰撞能量

目标物	保留时间（min）	母离子（m/z）	子离子（m/z）	毛细管出口电压（V）	碰撞能量(eV)
戊硝酚	5.55	253.1	193*/163	-180	-29/-37
消螨酚	5.63	265.1	190*/175	-180	-40/-49
毒菌酚	6.51	405.8	369.8*/195.8	-125	-18/-28

*：定量离子

7.2.3 基质标准工作曲线

精确吸取一定量的混合标准溶液，用空白基质溶液释成质量浓度为1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L的标准工作溶液，供液相色谱-质谱联用仪测定。以农药定量离子峰面积为纵坐标，农药标准溶液质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

7.2.4 定性及定量

7.2.4.1 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。

7.2.4.2 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 3 规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表 3 定性时离子丰度比的最大允许偏差

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

本方法的标准物质多反应监测 LC-MS/MS 图参见附录 A。

7.2.4.3 定量

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液相色谱-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。

7.4 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

液相色谱-质谱联用法测定采用标准曲线法定量，标准曲线法定量结果按式（1）计算:

$$X = \frac{c \times V}{m} \times \frac{1}{1000} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

X———样品中待测组分残留量，mg/kg；

c———样液中待测组分的浓度，μg/L；

V———定容体积，mL；

m———称取试样量，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B的表B.1要求。

在再现性条件下，检测结果变异系数（CV%）应符合附录B的表B.2要求。

10 其他

本方法各项目回收率60%～120%。

本方法各项目定量限为0.01 mg/kg。

附　录　A

（资料性）

3 种农药的多反应监测（MRM）色谱图

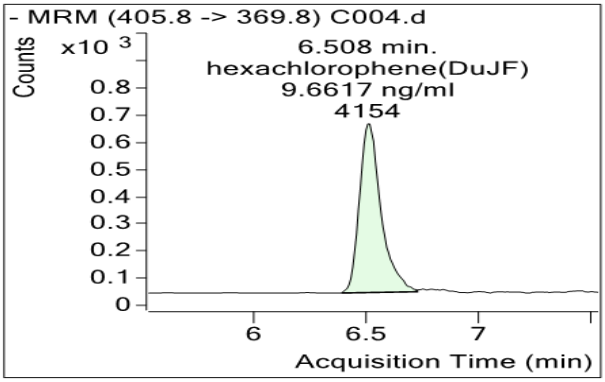

图 A1 毒菌酚

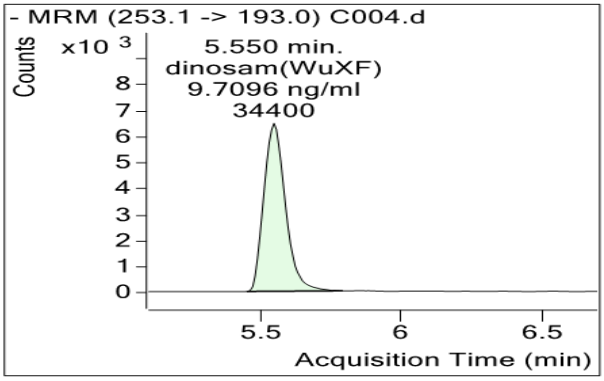

图 A2 戊硝酚

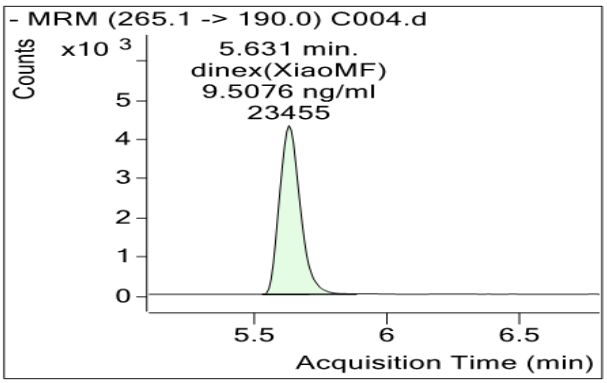

图 A3 消螨酚

附　录　B

（资料性）
精密度要求

表 B.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），%
≥0.01≤0.1	21
＞0.1≤1	15
＞1	11

表 B.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），%
≥0.01≤0.1	34
＞0.1≤1	25
＞1	19