ICS 67.140.10
CCS X 55

团 体 标 准

T/CSTEA 000XX-2022

茶叶中戊硝酚、消螨酚、毒菌酚残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

Determination of dinosam, dinex and hexachlorophene Residues in tea

Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

（征求意见稿）

2022-XX-XX 发布 2022-XX-XX 实施

海峡两岸茶业交流协会 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》的规定起草。

本文件系首次发布。

本文件由本文件由福建省茶产业标准化技术委员会提出。

本文件由海峡两岸茶业交流协会归口。

本文件起草单位：福建省产品质量检验研究院、武夷星茶叶有限公司、福建华祥苑股份有限公司、福建品品香茶业有限公司、国家茶叶质量监督检验中心(福建)、宁德市产品质量检验所、武夷山市食品卫生监督检验中心、熹茗茶业集团、桃渊茗茶叶科学研究所有限公司、厦门市产品质量监督检验院、福建农林大学

本文件主要起草人：孟鹏、黄芊、段联勃、张雪波、谢基雄、何丽梅、王征、王兴进、戴明、钟兴旺、陈巧、林伟琦、林钦、詹重清、刘文菁、林松、晁倩林、胡云飞、张建强

茶叶中戊硝酚、消螨酚、毒菌酚残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

1 范围

本标准规定了绿茶、红茶、白茶、乌龙茶中戊硝酚、消螨酚、毒菌酚残留量的液相色谱-质谱联用测定方法。

本标准适用于绿茶、红茶、白茶、乌龙茶中戊硝酚、消螨酚、毒菌酚残留量的定性鉴别及定量测定，其它茶叶可参照执行。

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。凡是注日期的应用文件，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 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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 试剂与材料

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯的试剂，所有试验用水均为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（CH3CN,CAS 号：75-05-8）。

4.1.2 氯化钠（NaCl,CAS 号：7647-14-5）。

4.1.3 醋酸钠（CH3COONa,CAS 号：6131-90-4）。

4.1.4 醋酸（CH3COOH,CAS 号：55896-93-0）。

4.1.5 无水硫酸镁（MgSO4,CAS 号：7487-88-9）。

4.1.6 醋酸铵（$C_2H_7NO_2$,CAS号：631-61-8）。

4.2 溶液配制

4.2.1 水（含10 mmol/L醋酸铵，0.01%醋酸）：称取0.7708 g醋酸铵，加入100 μL醋酸用超纯水溶解并稀释至1000 mL，摇匀。

4.3 标准品

毒菌酚（Hexachlorophene，C13H6Cl6O2，CAS：70-30-4)、戊硝酚（Dinosam，C11H14N2O5，CAS：4097-36-3)、消螨酚（Dinex，C12H14N2O5，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 10 mg（精确至 0.1mg）各农药标准品，根据标准品的溶解性和测定的需要选甲醇或乙腈等溶剂溶解并定容至 10 mL，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 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，有效期 1 个月。

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）。

4.5.5 微孔滤膜（有机相）：13 mm×0.22 μm。

5 仪器与设备

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 全自动QuEChERS实验仪。

5.3 分析天平：感量 0.1 mg 和 0.01 g。

5.4 离心机：转速不低于 4200 r/min。

5.5 组织捣碎机。

5.6 涡旋混合器。

6 试样制备

6.1 试样制备

取茶叶约 500 g，粉碎后充分混匀，放入聚乙烯瓶或袋中。

6.2 试样贮存

将试样按照测试和备用分别存放。于-18 ℃条件下保存。

7 分析步骤

7.1 样品前处理

7.1.1 传统 QuEChERS 净化法

称取 2 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 具塞离心管中，加 10 mL 水涡旋混匀，静置 30 min。加入 10 mL 乙腈、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 4200 r/min 离心 5 min。吸取一定量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、50 mg C18、50 mg PSA 和 25 mg GCB），涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min，吸取上清液过微孔滤膜（4.5.5），用于测定。

7.1.2 自动 QuEChERS 净化法

2 g试样（精确到0.01 g）于 50 mL 具塞离心管，放入全自动QuEChERS实验仪中，设置实验方案（样品中加入10 mL超纯水及1颗陶瓷均质子，剧烈震荡1 min，加入10 mL乙腈，剧烈震荡 3min，再加入6 g无水硫酸镁、1.5 g醋酸钠，涡旋混匀后离心。取4 mL样液至含600 mg无水硫酸镁、200 mg C18、200 mg PSA

和100 mg GCB的QuEChERS净化管中，剧烈振荡1 min后离心。），运行实验方案，待仪器停止后取出净化管，取上清液过微孔滤膜（4.5.5），用于测定。

7.2 测定条件

7.2.1 液相色谱测定条件

a）色谱柱：T3柱（2.1×50 mm，1.8 mm）

b）流动相：A相为水（含10 mmol/L醋酸铵，0.01%醋酸），B相为甲醇。流动相梯度条件见表1；

c）流速：0.4 mL/min。

d）柱温：40℃。

d）进样量：5 μL。

表 1 流动相及梯度洗脱程序

时间（min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0	60	40
0.5	60	40
3.0	10	90
5.0	10	90
5.1	60	40
6.5	60	40

7.2.2 质谱参考条件

a) 离子源类型：电喷雾离子源

b）扫描方式：负模式扫描

c）电喷雾电压：-4500 V

d）离子源温度：550 ℃

e）雾化气：50 psi

f）辅助加热气：50 psi

g）气帘气：35 psi

h）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，参见附录 A。

7.3 基质标准工作曲线

精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用空白基质溶液释成质量浓度为0.0010 mg/L、0.0025 mg/L、0.0050mg/L、0.0100 mg/L、0.0250 mg/L、0.0500 mg/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。

7.4 定性及定量

7.4.1 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。

7.4.2 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%

7.4.3 定量

外标法定量。

7.5 试样测定

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。

7.6 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.7 空白试验

除不加试料外，采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

7.8 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数 X 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按以下公式计算：

$$X = \frac{c \times V}{m} \times \frac{1}{1000}$$

式中：

X—试样中被测物残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c—基质标准工作溶液中被测物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V—提取液体积，单位为毫升（mL）；

m—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。

8　定量限

本标准毒菌酚、戊硝酚定量限均为 0.002 mg/kg，消螨酚定量限为 0.005 mg/kg。

9　回收率

在添加浓度0.002～0.050mg/kg范围内，回收率在64.8%~101.6%之间，相对标准偏差小于10%。

10 精密度

在重复性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 15%。

附录 A

（资料性附录）

表 A.1 目标物保留时间、母离子、子离子、去簇电压、碰撞能

目标物	保留时间（min）	母离子（m/z）	子离子（m/z）	去簇电压（V）	碰撞能（V）
戊硝酚	3.20	253.2	133.8*/192.8	-60	-60/-34
消螨酚	3.29	265.5	190.0*/218.0	-80	-48/-40
毒菌酚	4.13	404.9	194.9*/196.9	-50	-36/-36
*：定量离子					

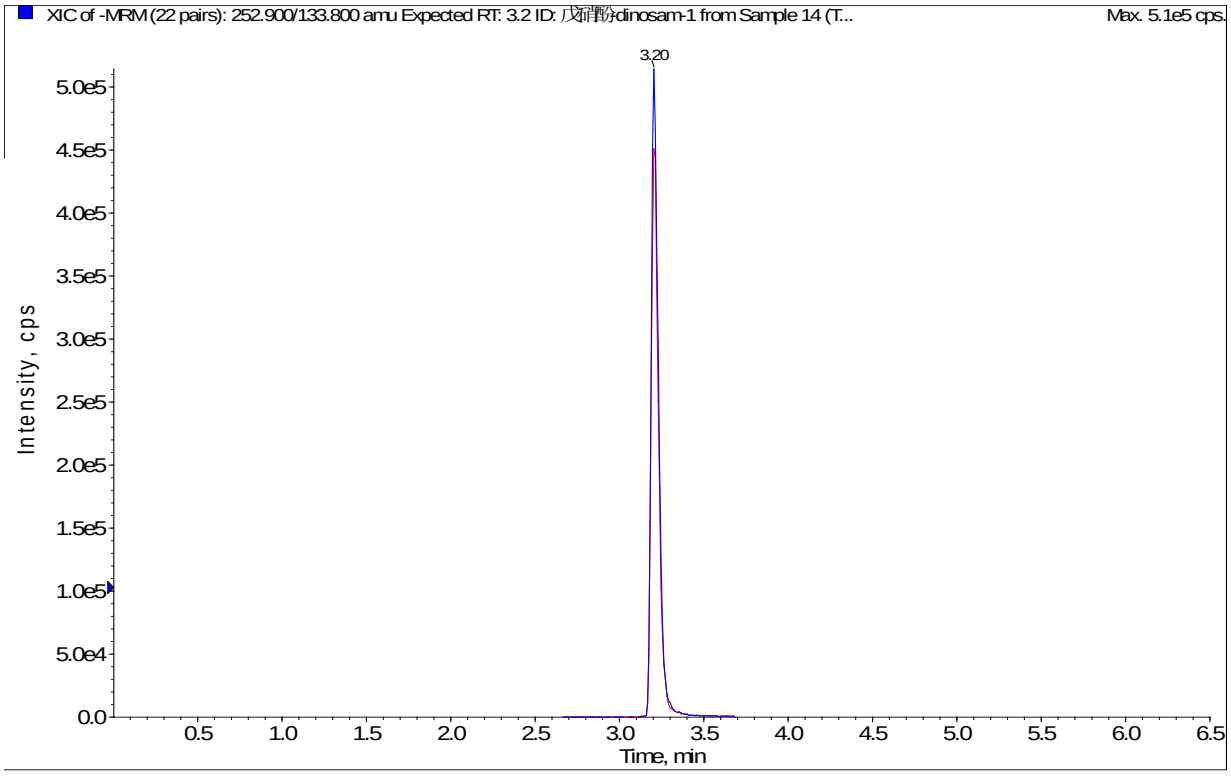

图 A.1 戊硝酚（5.0 ng/mL）多反应监测（MRM）色谱图

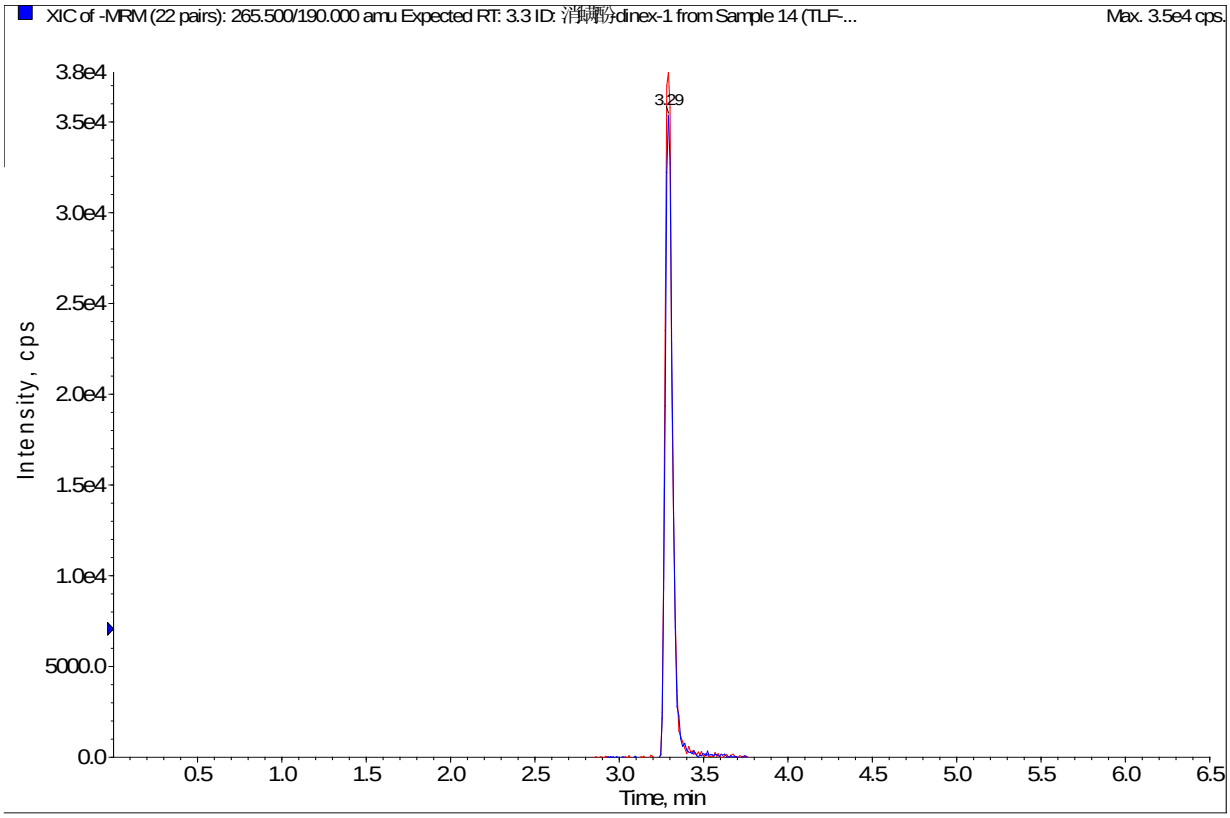

图 A.2 消螨酚（5.0 ng/mL）多反应监测（MRM）色谱图

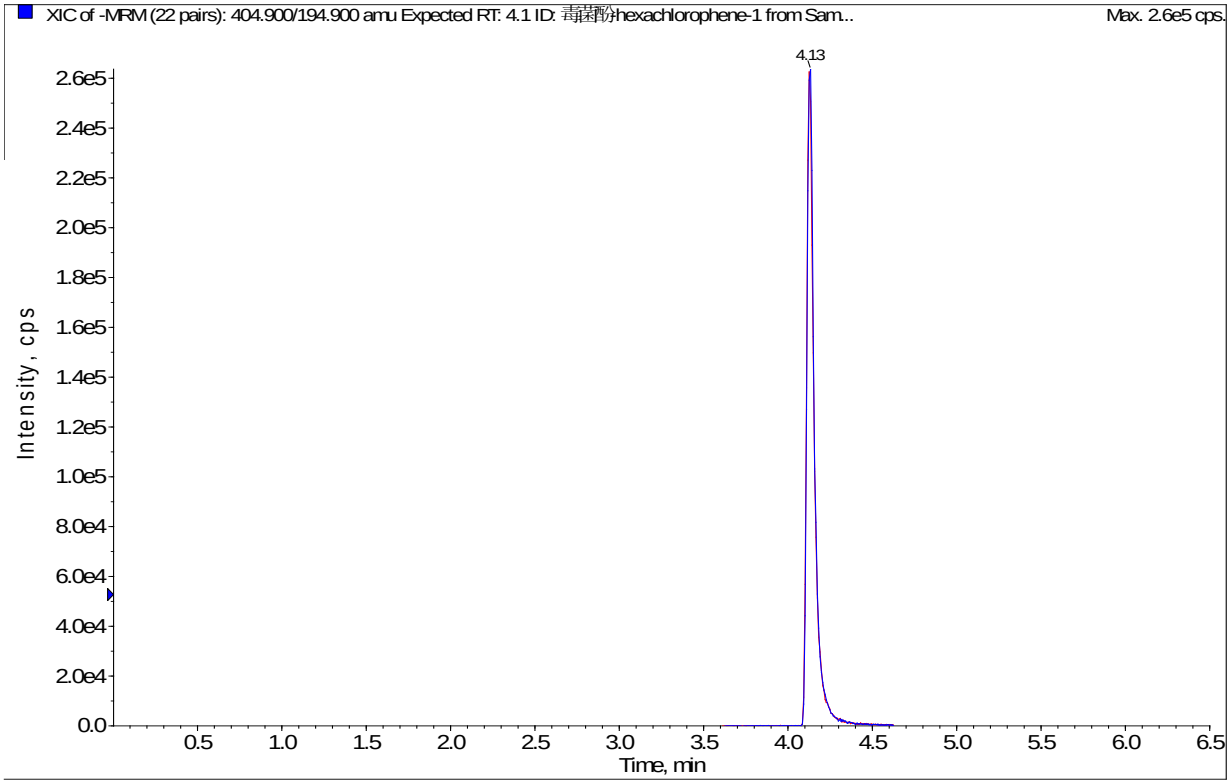

图 A.3 毒菌酚（5.0 ng/mL）多反应监测（MRM）色谱图