ICS 67.140.10
CCS X 55

团 体 标 准

T/CSTEA 000XX-2022

茶叶中烯虫乙酯、烯虫炔酯、格螨酯、氟除草醚和草枯醚的测定 气相色谱-质谱质谱法

Determination of Methoprene, Methoprene, Diclofenac, Flufenur and Pyramid in Tea

Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method

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

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

茶叶中烯虫乙酯、烯虫炔酯、格螨酯、氟除草醚和草枯醚的测定 气相色谱-质谱质谱法

1 范围

本文件规定了茶叶中烯虫乙酯、烯虫炔酯、格螨酯、氟除草醚和草枯醚残留量的气相色谱-质谱质谱检测方法。

本文件适用于绿茶、红茶、乌龙茶、白茶中烯虫乙酯、烯虫炔酯、格螨酯、氟除草醚和草枯醚残留量的测定，其他茶叶可参照执行。

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 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

试样经水浸泡后用乙腈提取，提取液经分散固相萃取净化，气相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

4 试剂与材料

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（CH_3CN，CAS 号：75-05-8）

4.1.2 乙酸乙酯（$CH_3COOC_2H_5$，CAS 号：141-78-6）：色谱纯

4.1.3 氯化钠（NaCl，CAS 号：7647-14-5）

4.1.4 醋酸钠（CH_3COONa，CAS 号：6131-90-4）

4.1.5 醋酸（CH_3COOH，CAS 号：55896-93-0）

4.1.6 硫酸镁（$MgSO_4$，CAS 号：7487-88-9）

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 990 mL 乙腈中，混匀。

4.3 标准品

烯虫乙酯、烯虫炔酯、格螨酯、氟除草醚和草枯醚选用持证的标准溶液，浓度均为 100 mg/L。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 混合标准溶液(10 mg/L)

吸取一定量的农药标准溶液于 10 mL 容量瓶中，用乙酸乙酯定容至刻度。混合标准溶液避光 0℃～4℃保存，有效期 1 个月。

4.4.2 基质混合标准工作溶液

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(4.5.6)。

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 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（C_{18}）：40～60 μm。

4.5.3 石墨化炭黑（GCB）

4.5.4 陶瓷均质子：2 cm（长）×1 cm（外径）。

4.5.5 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。

5.2 分析天平：感量 0.1 mg 和 0.01 g。

5.3 离心机：转速不低于 4200 r/min。

5.4 旋转蒸发仪。

5.5 氮吹仪：可控温。

5.6 涡旋混合器。

5.7 超声机。

6 分析步骤

6.1 样品前处理

6.1.1 试样制备及保存

茶叶样品取 500 g，依据 GB/T 8303 进行粉碎后充分混匀，放入聚乙烯瓶或袋中。将试样按照测试和备用分别避光存放。

6.1.2 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 15 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 4200 r/min 离心 5 min。吸取 8 mL 上清液加到内含 1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C_{18} 及 200 mg GCB 的 15 mL 塑料离心管中，涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min，准确吸取 4 mL 上清液于 10 mL 试管中，40℃水浴中氮气吹至近干。加入 1 mL 乙酸乙酯复溶，过微孔滤膜（4.5.5），用于测定。

6.2 仪器参考条件

a）色谱柱：5%腈丙基苯基-95%二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱：30 m×0.25 mm×0.25 μm；

b）色谱柱温度：60℃保持 1 min，然后以 40℃/min 程序升温至 170℃，再以 10℃/min 升温至 310℃，保持 5 min；

c）载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1.0 mL/min；

d）进样口温度：280℃；

e）进样量：1 μL；

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℃；

i）传输线温度：280℃；

j）溶剂延迟：3 min；

k）多反应监测：每种农药分别选择一对定量离子对，两对定性离子对。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、定性离子对和碰撞电压，参见附录 B。

6.3 标准曲线的制作

吸取一定量的混合标准溶液，逐级用乙酸乙酯配制成质量浓度为 0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.20 mg/L 和 0.50 mg/L 的标准工作溶液。空白基质溶液氮气吹干，分别加入 1 mL 上述标准工作溶液复溶，过微孔滤膜(4.5.6)配制成系列基质混合标准工作溶液，供气相色谱-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。

6.4 定性和定量

6.4.1 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。

6.4.2 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%

本方法的标准物质多反应监测 GC-MS/MS 图参见附录 C。

6.4.3 定量测定

外标法定量，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，通过保留时间和定量定性离子对进行定性，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。

6.5 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

6.5 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 分析结果的表述

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，按式（1）计算：

$$\omega = \frac{\rho \times A \times V}{A_{s\times} m} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式中：

ω：试样中被测物残留量，单位为毫克每千克（μg/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(μg/mL)；

A ：试样溶液中被测物的色谱峰面积；

As ：基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；

V ：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）。

注：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 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。

9 其他

本标准方法的定量限均为 0.01 mg/kg(参见附录 A）。

附录 A

（资料性附录）

表 A. 5 种农药中英文名称、分子式、CAS 号和方法定量限

中文名称	英文名称	化合物	CAS 号	定量限(mg/kg)
烯虫乙酯	Hydroprene	$C_{17}H_{30}O_2$	65733-18-8	0.01
烯虫炔酯	Kinoprene	$C_{18}H_{30}O_2$	42588-37-4	0.01
格螨酯	Gente	$C_{12}H_8ClO_3S$	97-16-5	0.01
氟除草醚	Fluorontrofen	$C_{12}H_6C_{12}FNO_3$	13738-63-1	0.01
草枯醚	Chlorntrofen	$C_{12}H_6Cl_3NO_3$	1836-77-7	0.01

附录 B

（资料性附录）

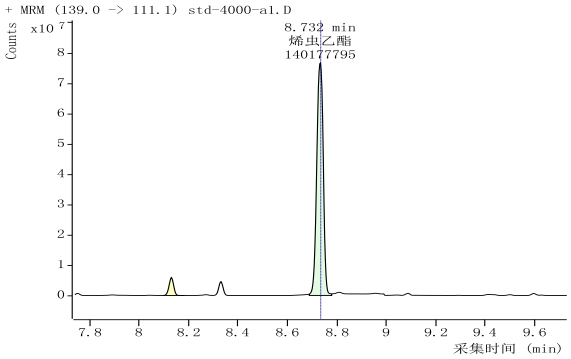
表 B. 5 种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞电压

目标物	保留时间 RT（min）	离子对（m/z）	碰撞能 CE（V）
烯虫乙酯	8.74	139.0/111.1*；139.0/83.1；139.0/55.1	5；20；20
烯虫炔酯	9.65	149.0/93.0*；149.0/91.0；149.0/77.0	5；10；15
格螨酯	11.07	328.9/109.0*；328.9/313.9；109.0/79.0	20；20；5
氟除草醚	11.19	300.9/270.9*；300.9/207.9；207.9/180.0	20；20；20
草枯醚	12.71	235.9/172.9*；316.6/286.6；316.6/195.6	15；25；25

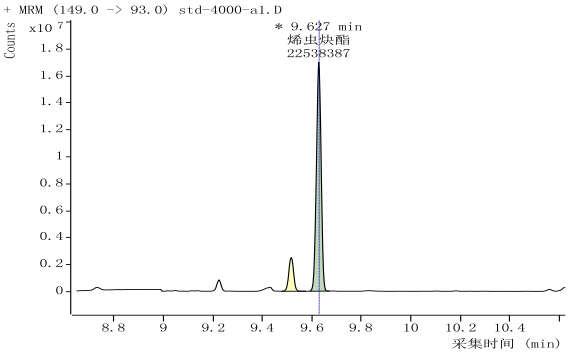
附录 C

（资料性附录）

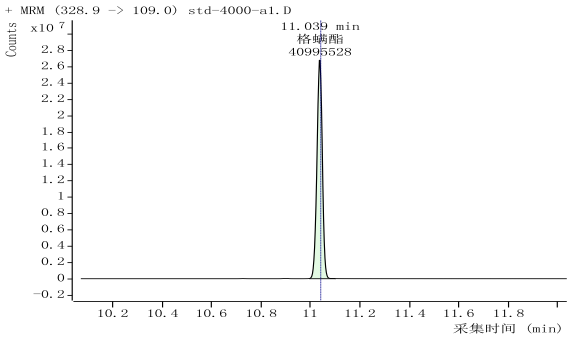
5 种农药的多反应监测(MRM)色谱图



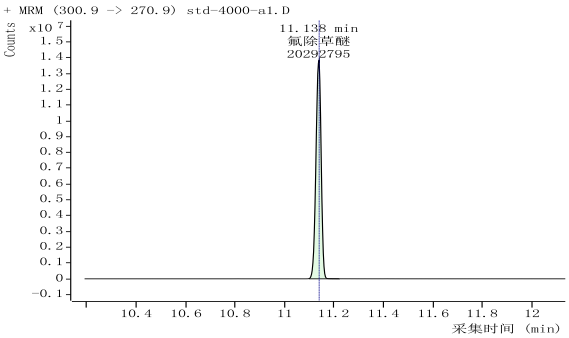
1. 烯虫乙酯



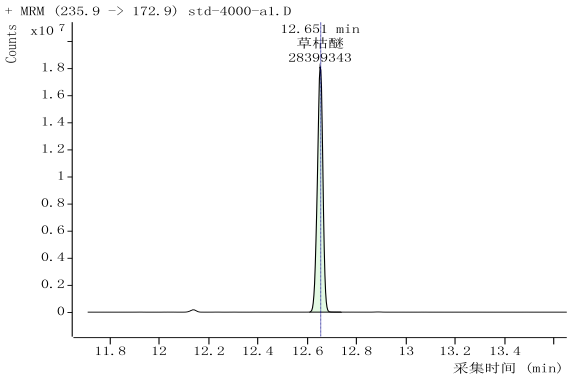
2.烯虫炔酯



3. 格螨酯



4.氟除草醚



5. 草枯醚

图 C. 5 种农药的多反应监测(MRM)色谱图

附录 D

（资料性附录）

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) %
≥0.01≤0. 1	21
＞0. 1≤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) %
≥0.01≤0. 1	34
＞0. 1≤1	25
＞1	19