ICS 65.100
CCS X 4

T/FQIA

团 体 标 准

T/FQIA 012—2023

茶青中 30 种农药残留的测定
液相色谱-串联质谱法

Determination of 30 Pesticide Residues in Tea Leaves-
Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry Method

（征求意见稿）

（本草案完成时间：）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

2023－12－XX 发布 2023－12－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　术语和定义 1
4　原理 1
5　试剂和材料 1
5.1　试剂 1
5.2　溶液配制 1
5.3　标准品 1
5.4　标准溶液配制 1
5.5　材料 2
6　仪器和设备 2
7　试样的制备与保存 2
8　分析步骤 2
8.1　前处理 2
8.2　测定 2
8.3　试样溶液的测定 3
8.4　平行试验 3
8.5　空白试验 3
9　结果计算和表述 4
10　灵敏度、准确度和精密度 4
10.1　灵敏度 4
10.2　准确度 4
10.3　精密度 4
附录A（资料性）　30种农药及其代谢物英文中文名称对照索引 5
附录B（资料性）　30种农药及其代谢物的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数 6
附录C（资料性）　30种农药的多反应监测（MRM）色谱图（20.0 μg/L） 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。

本文件由福州海关技术中心提出。

本文件由福建省质量检验协会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。

茶青中30种农药残留的测定
液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了茶青中30种农药残留量的液相色谱-串联质谱测定方法。
本文件适用于茶青中30种农药残留量的测定。

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
NY/T 2102-2011 茶叶抽样技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样采用乙腈-乙酸溶液提取，提取液经分散固相萃取净化，用液相色谱-串联质谱法测定，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 试剂

5.1.1 乙腈（CH_3CN，CAS 号：75-05-8）。
5.1.2 乙腈（CH_3CN，CAS 号：75-05-8）：色谱纯。
5.1.3 乙酸（CH_3COOH，CSA 号：64-19-7）。
5.1.4 乙酸钠（CH_3COONa，CSA 号：127-09-3）。
5.1.5 无水硫酸镁（$MgSO_4$，CAS 号：7487-88-9）。
5.1.6 甲酸（HCOOH，CSA 号：64-18-6）：色谱纯。
5.1.7 甲酸铵（$HCOONH_4$，CSA 号：540-69-2）。
5.1.8 氯化钠：(NaCl，CAS 号：7647-14-5)。
5.1.9 除另有规定外，所有试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

5.2 溶液配制

5.2.1 乙腈-乙酸溶液(99+1)：量取 10 mL 乙酸和 990 mL 乙腈中，混匀。
5.2.2 甲酸铵-甲酸水溶液（5 mmol/L）：称取 0.3153 g 甲酸铵，用 0.2%甲酸水溶液溶解并稀释至 1000 mL，摇匀。

5.3 标准品

30种农药及其代谢物标准品，纯度≥95%，参见附录A。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备溶液（1000 mg/L）：准确称取约 10 mg（精确至 0.1 mg）各农药标准品，用乙腈溶解并定容至 10 mL，避光-18 ℃及以下保存，有效期 1 年。

5.4.2 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 3 个月。

5.5 材料

5.5.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：40 μm～60 μm。
5.5.2 十八烷基硅烷键合硅胶（C18）：40 μm～60 μm。
5.5.3 石墨化炭黑（GCB）：40 μm～120 μm。
5.5.4 陶瓷均质子：2 cm（长）×1 cm（外径），或相当者。
5.5.5 微孔滤膜（有机相）：13 mm×0.22 μm，或相当者。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-质谱联用仪：配有电喷雾离子源（ESI）。
6.2 分析天平：感量 0.1 mg 和感量 0.01 g。
6.3 离心机：转速不低于 4000 r/min。
6.4 氮吹仪。
6.5 涡旋混合器。

7 试样的制备与保存

按NY/T 2102-2011抽取茶青样品，将样品粉碎，混匀，密封，作为试样；在抽样和制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化；将试样于-18℃及以下冷冻保存。

8 分析步骤

8.1 前处理

称取5.0 g试样（精确至0.01 g）于50 mL 塑料离心管中，加入20 mL乙腈-乙酸溶液（5.2.1），加入4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠、1.5 g乙酸钠及1颗陶瓷均质子（5.5.4），剧烈震荡5 min后，4000 r/min离心5 min ，定量吸取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、55 mg PSA、50 mg C18和5 mg GCB），涡旋混匀1 min。4000 r/min离心5 min，取上清液1 mL经0.22 μm微孔滤膜（5.5.5）过滤后，供液相色谱-串联质谱测定。

8.2 测定

8.2.1 液相色谱参考条件

a) 色谱柱：C18 柱（5 μm，150 mm×2 mm），或相当者；
b) 流动相：A 相为甲酸铵-甲酸水溶液（5.2.2），B 相为乙腈（5.1.2），流动相梯度条件见表 1；
c) 流速：0.30 mL/min；
d) 柱温：40 ℃；
e) 进样量：5 μL。

8.2.2 质谱参考条件

a) 离子源类型：电喷雾离子源；
b) 扫描方式：正离子和负离子同时扫描；
c) 电喷雾电压：正离子 3500 V，负离子-3500 V；
d) 离子源温度：325 ℃；
e) 雾化气：45 psi；

f） 检测方式：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 B.1。

表 1 流动相及其梯度条件

步骤	总时间 /min	流动相 A /%	流动相 B /%
0	0.0	97	3
1	1.0	97	3
2	3.0	85	15
3	13.0	50	50
4	15.0	2	98
5	18.0	2	98
6	18.1	97	3
7	21.0	97	3

8.2.3 基质匹配标准工作曲线

选择与被测样品性质相同或相似的空白样品8.1部分进行前处理，得到空白基质溶液。精确吸取一定量混合标准溶液，用空白基质溶液稀释成质量浓度为0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L和0.5 mg/L的基质匹配标准工作溶液，根据仪器性能和检测需要选择不少于5个浓度点，供液相色谱-质谱联用仪测定。以农药定量离子的质量色谱图峰面积为纵坐标，相对应的基质匹配工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作标准曲线。基质匹配标准工作溶液应现用现配。

8.2.4 定性及定量

8.2.4.1 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。

8.2.4.2 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2规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表 2 定性时离子丰度比的最大允许偏差

相对离子丰度	＞50%	＞20%～50%	＞10%～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C。

8.2.4.3 定量

外标法定量。

8.3 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。

8.4 平行试验

按8.1～8.3的规定对同一试样进行平行试验测定。

8.5 空白试验

除不加试样外，按8.1～8.3的规定进行平行操作。

9 结果计算和表述

试样中各农药残留量以质量分数X计，单位为毫克每千克（mg/kg），按式（1）计算。

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

式中：X ——样品中待测组分残留量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

c ——样液中待测组分的浓度，单位为微克每毫升(mg/L)；

V ——定容体积，单位为毫升(mL)；

m ——称取试样量，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。

10 灵敏度、准确度和精密度

10.1 灵敏度

本方法各项目定量限为0.01 mg/kg。

10.2 准确度

本方法各项目回收率为60%~120%。

10.3 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）
30 种农药及其代谢物英文中文名称对照索引

30种农药及其代谢物英文中文名称对照索引见表A.1。

表 A.1 30 种农药及其代谢物英文中文名称对照索引表

序号	农药中文名	农药英文名	CAS号	分子式
1	吡虫啉	Imidacloprid	138261-41-3	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
2	辛硫磷	Phoxim	14816-18-3	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$
3	噻虫胺	Clothianidin	210880-92-5	$C_6H_8ClN_5O_2S$
4	呋虫胺	Dinotefuran	165252-70-0	$C_7H_{14}N_4O_3$
5	噻螨酮	Hexythiazox	78587-05-0	$C_{17}H_{21}ClN_2O_2S$
6	莠去津	Atrazine	102029-43-6	$C_8H_{14}ClN_5$
7	灭多威	Methomyl	16752-77-5	$C_5H_{10}N_2O_2S$
8	啶氧菌酯	Picoxystrobin	117428-22-5	$C_{18}H_{17}F_3NO_4$
9	硫环磷	Phosfolan	947-02-4	$C_7H_{14}NO_3PS_2$
10	甲基硫环磷	Phosfolan methyl	5120-23-0	$C_5H_{10}NO_3PS_2$
11	氯噻啉	Imidaclothiz	105843-36-5	$C_7H_8ClN_5O_2S$
12	内吸磷	Demeton	8065-48-3	$C_{16}H_{38}O_6P_2S_4$
13	克百威	Carbofuran	1563-66-2	$C_{12}H_{15}NO_3$
	3-羟基克百威	3-hydroxy Carbofuran	16655-82-6	$C_{12}H_{15}NO_4$
14	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	$C_{12}H_{17}NO_2$
15	氯唑磷	Isazofos	42509-80-8	$C_9H_{17}ClN_3O_3PS$
16	甲氨基阿维菌素	Emamectin benzoate	155569-91-8	$C_{49}H_{77}NO_{13}$
17	噻虫嗪	Thiamethxoam	153719-23-4	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$
18	吡唑醚菌酯	Pyraclostrobine	175013-18-0	$C_{19}H_{18}ClN_3O_4$
19	氧乐果	Omethoate	1113-02-6	$C_5H_{12}NO_4PS$
20	甲萘威	Methylcarbamate	63-25-2	$C_{12}H_{11}NO_2$
21	噻虫啉	Thiacloprid	111988-49-9	$C_{10}H_9ClN_4S$
22	除虫脲	Diflubenzuron	35367-38-5	$C_{14}H_9ClF_2N_2O_2$
23	多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	$C_9H_9N_3O_2$
24	啶虫脒	Acetamiprid	160430-64-8	$C_{10}H_{11}ClN_4$
25	茚虫威	Indoxacarb	144171-61-9	$C_{22}H_{17}ClF_3N_3O_7$
26	敌百虫	Metrifonate	52-68-6	$C_4H_8Cl_3O_4P$
27	氟虫脲	Flufenoxuron	101463-69-8	$C_{21}H_{11}ClF_6N_2O_3$
28	庚烯磷	Diflubenzuron	23560-59-0	$C_9H_{12}ClO_4P$
29	烯啶虫胺	Nitenpyram	150824-47-8	$C_{11}H_{15}ClN_4O_2$
30	印楝素	Azadirachtin	11141-17-6	$C_{35}H_{44}O_{16}$

附 录 B
（资料性）
30 种农药及其代谢物的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

30种农药及其代谢物的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数见表B.1

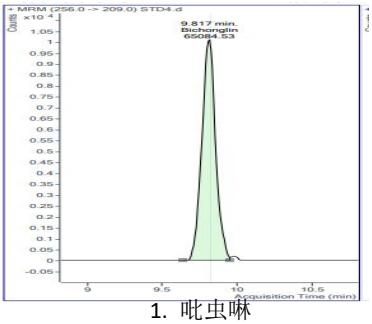
表 B.1 30 种农药及其代谢物的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数表

序号	农药名称	电离方式	保留时间/min	去簇电压V	定量离子对 *m/z*	碰撞能量V	定性离子对 *m/z*	碰撞能量V
1	吡虫啉	正	9.82	120	256.0/209.0	9	256.0/175.0	12
2	辛硫磷	正	17.5	80	299.0/77.0	20	299.0/129.0	10
3	噻虫胺	正	9.45	80	250.2/169.0	5	250.2/131.9	10
4	呋虫胺	正	6.33	70	203.1/129.0	5	203.1/113.0	5
5	噻螨酮	正	18.0	120	353.0/228.0	10	353.0/168.0	20
6	莠去津	正	14.7	100	216.0/173.9	12	216.0/103.9	18
7	灭多威	正	7.67	58	163.0/88.0	2	163.0/106.0	5
8	啶氧菌酯	正	17.3	80	368.0/145.0	15	368.0/205.0	5
9	硫环磷	正	11.1	100	256.0/139.8	18	256.0/227.8	4
10	甲基硫环磷	正	8.15	100	227.9/167.9	5	227.9/108.9	20
11	氯噻啉	正	10.2	80	262.0/181.0	10	262.0/122.1	25
12	内吸磷	正	15.9	60	259.0/88.9	3	259.0/60.9	35
13	克百威	正	14.1	75	222.1/165.1	5	222.1/123.0	18
	3-羟基克百威	正	9.65	80	238.1/162.9	10	238.1/134.9	15
14	仲丁威	正	16.5	60	208.0/152.0	2	208.0/95.0	10
15	氯唑磷	正	17.2	80	314.0/119.9	22	314.0/161.9	8
16	甲氨基阿维菌素	正	16.3	160	886.6/158.1	35	886.6/82.0	95
17	噻虫嗪	正	8.48	80	291.9/210.9	5	291.9/180.9	18
18	吡唑醚菌酯	正	17.3	100	388.1/193.8	5	388.1/162.9	20
19	氧乐果	正	5.93	85	214.0/124.9	20	214.0/182.8	15
20	甲萘威	正	14.6	37	202.0/145.1	4	202.0/127.0	29
21	噻虫啉	正	11.8	100	253.0/125.9	20	253.0/185.9	10
22	除虫脲	负	5.43	85	309.0/289.0	1	309.0/156.0	2
23	多菌灵	正	6.40	100	192.0/160.0	16	192.0/132.0	33
24	啶虫脒	正	10.5	87	223.1/125.8	17	223.1/90.0	36
25	茚虫威	正	17.5	120	527.8/249.0	12	527.8/293.1	8
26	敌百虫	正	9.06	120	257.0/109.0	25	257.0/221.0	10
27	氟虫脲	正	17.7	120	489.0/157.9	15	489.0/141.0	50
28	庚烯磷	正	17.1	120	251.0/125.0	15	251.0/126.9	15
29	烯啶虫胺	正	7.24	100	271.1/225.1	5	271.1/237.0	15
30	印楝素	正	14.4	160	743.3/725.2	30	743.3/665.1	40

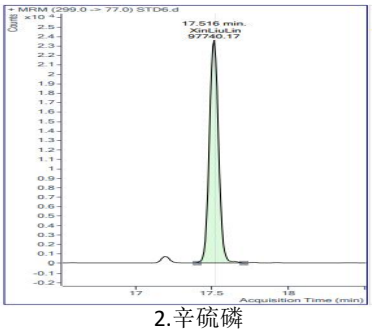
非商业性声明：附录表 B.1 所列参考质谱条件是在 Agilent1200-6460 型液质联用仪上完成的，此处列出试验用仪器型号仅为提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

附 录 C
（资料性）
30 种农药的多反应监测（MRM）色谱图（20.0 μg/L）

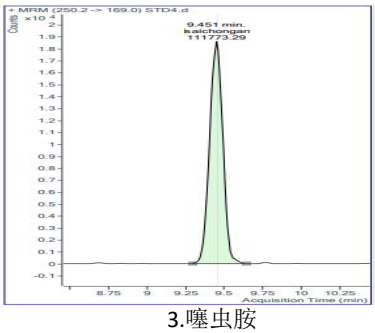
30种农药的多反应监测（MRM）色谱图见图C.1



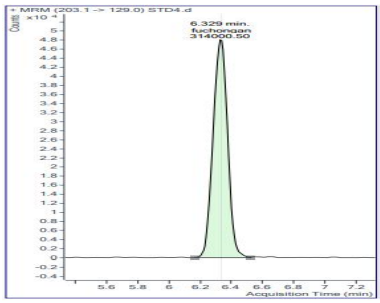
1. 吡虫啉
Imidacloprid



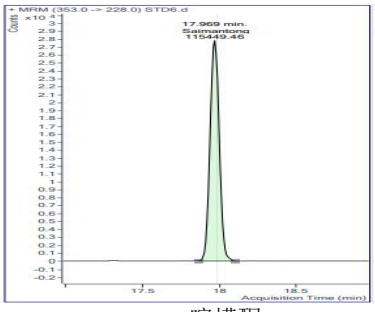
2.辛硫磷
Phoxim



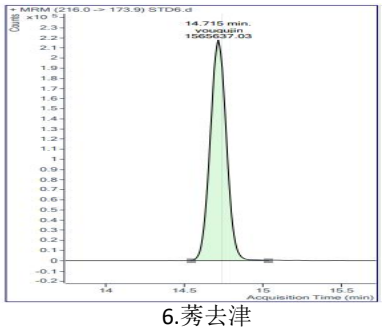
3.噻虫胺
Clothianidin



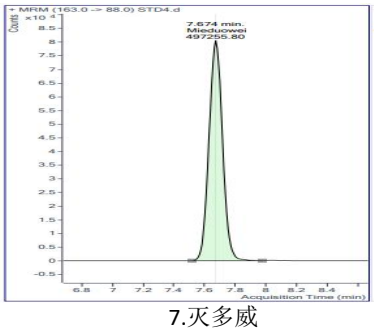
4.呋虫胺
Dinotefuran



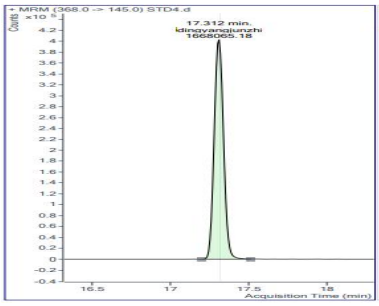
5.噻螨酮
Hexythiazox



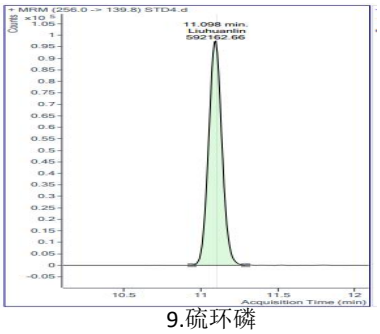
6.莠去津
Atrazine



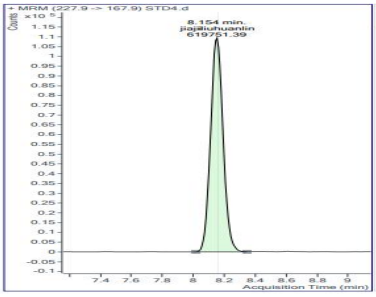
7.灭多威
Methomyl



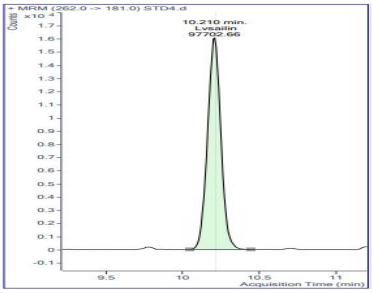
8.啶氧菌酯
Picoxystrobin



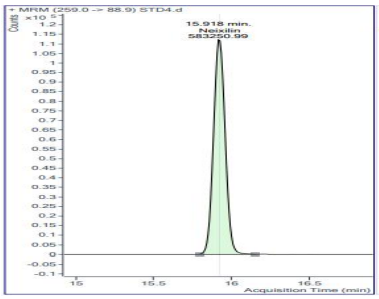
9.硫环磷
Phosfolan



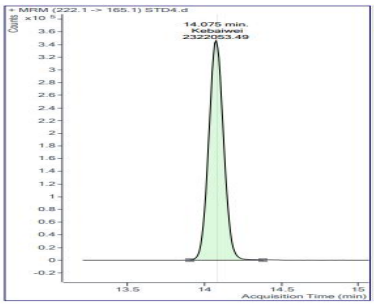
10.甲基硫环磷
Phosfolan methyl



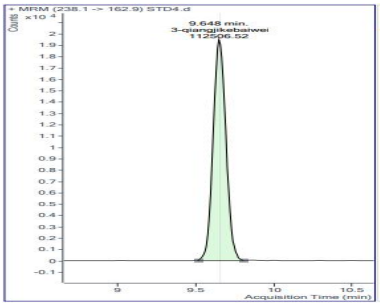
11.氯噻啉
Imidaclothiz



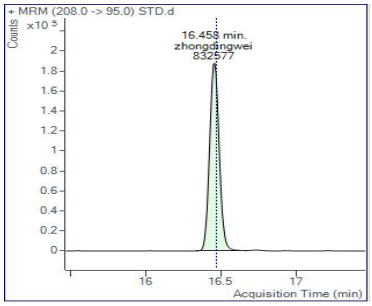
12.内吸磷
Demeton



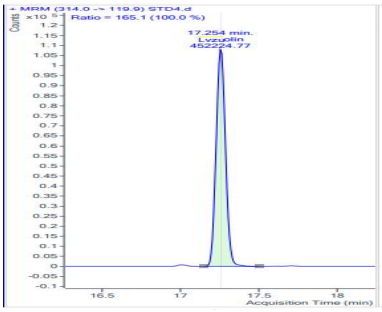
13.克百威
Carbofuran



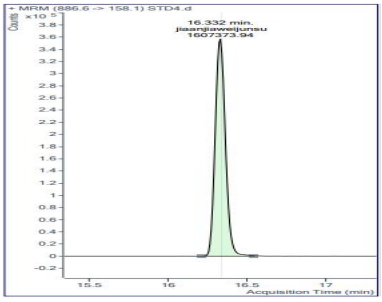
13. 3-羟基克百威
3-hydroxy Carbofuran



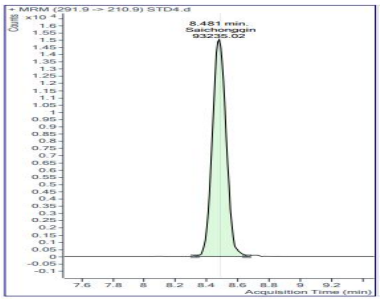
14. 仲丁威
Fenobucarb



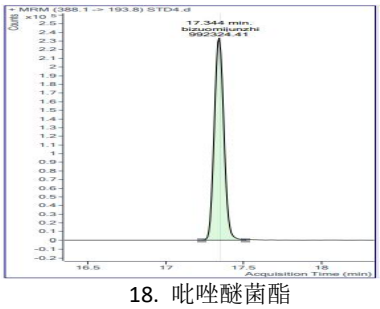
15. 氯唑磷
Isazofos



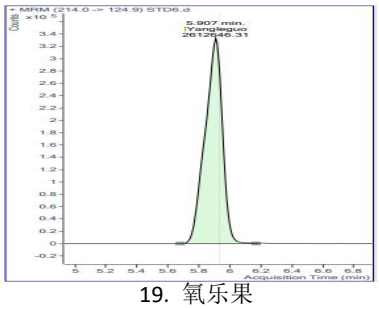
16. 甲氨基阿维菌素
Emamectin benzoate



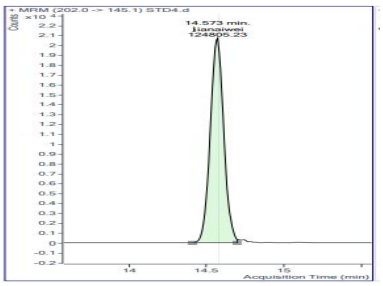
17. 噻虫嗪
Thiamethxoam



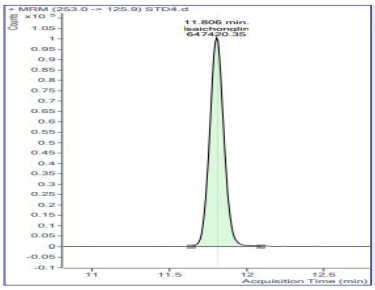
18. 吡唑醚菌酯
Pyraclostrobine



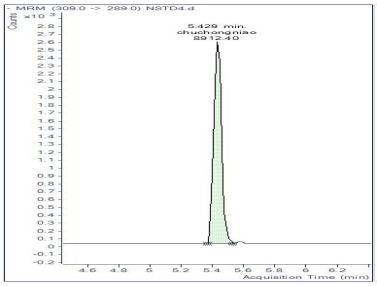
19. 氧乐果
Omethoate



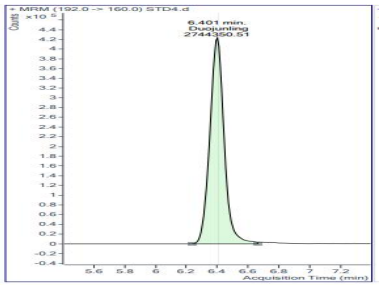
20. 甲萘威
Methylcarbamate



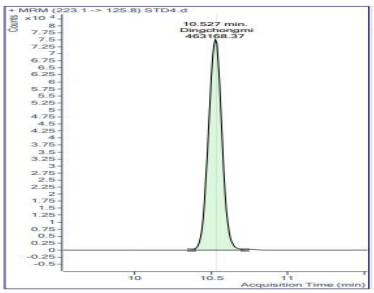
21. 噻虫啉
Thiacloprid



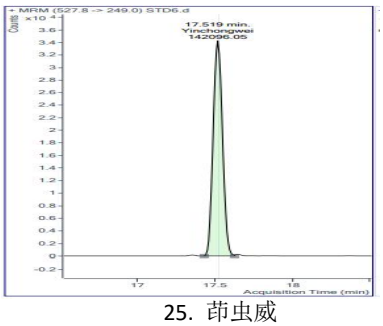
22. 除虫脲
Diflubenzuron



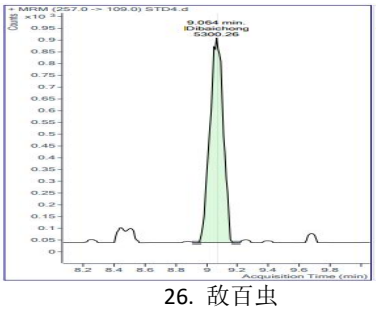
23. 多菌灵
Carbendazim



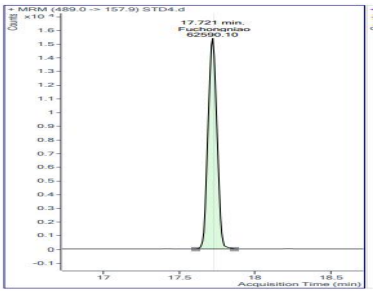
24. 啶虫脒
Acetamiprid



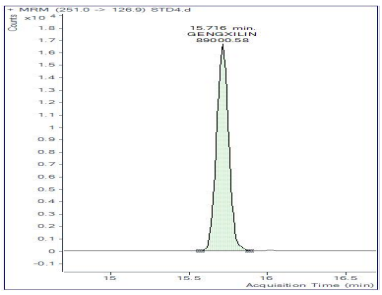
25. 茚虫威
Indoxacarb



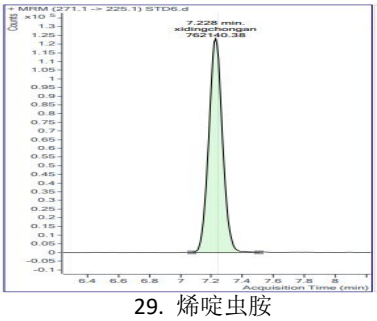
26. 敌百虫
Metrifonate



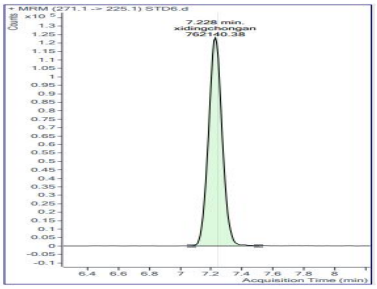
27. 氟虫脲
Flufenoxuron



28. 庚烯磷
Diflubenzuron



29. 烯啶虫胺
Nitenpyram



30. 印楝素
Azadirachtin

图C.1　30种农药的多反应监测（MRM）色谱图（20.0 μg/L）