

# T/FQIA

团 体 标 准

T/FQIA 012—2023

## 茶青中 28 种农药残留的测定 气相色谱-串联质谱法

Determination of 28 Pesticide Residues in Tea Leaves  
Gas Chromatography-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 标准品 .....	1
5.3 标准溶液配制 .....	1
5.4 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 .....	3
10 灵敏度、准确度和精密度 .....	3
10.1 灵敏度 .....	4
10.2 准确度 .....	4
10.3 精密度 .....	4
附录 A (资料性) 28 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) 28 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) 28 种农药的多反应监测 (MRM) 色谱图 (10.0 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。

本文件由福建省产品质量检验研究院提出。

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 28 种农药残留的测定

## 气相色谱-串联质谱法

### 1 范围

本文件规定了茶青中28种农药残留量的气相色谱-串联质谱法的测定。  
本文件适用于茶青中28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。

### 5 试剂和材料

#### 5.1 试剂

- 5.1.1 乙腈（ $\text{CH}_3\text{CN}$ ，CAS 号：75-05-8）。
- 5.1.2 乙酸乙酯（ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ，CAS 号：141-78-6）：色谱纯。
- 5.1.3 氯化钠（ $\text{NaCl}$ ，CAS 号：7647-14-5）。
- 5.1.4 柠檬酸钠（ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ，CAS 号：6132-04-3）。
- 5.1.5 柠檬酸氢二钠（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7$ ，CAS 号：6132-05-4）。
- 5.1.6 硫酸镁（ $\text{MgSO}_4$ ，CAS 号：7487-88-9）。
- 5.1.7 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 标准品

毒死蜱等 28 种农药及其代谢物标准品，参见附录 A，纯度 $\geq 95\%$ 。

#### 5.3 标准溶液配制

- 5.3.1 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，用乙酸乙酯溶解并定容至 10 mL，避光-18℃及以下保存，有效期 1 年。
- 5.3.2 混合标准溶液（10 mg/L）：吸取一定量的农药标准储备溶液于 25 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。
- 5.3.3 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（5.4.5）。基质混合标准工作溶液应现用现配。

注：空白基质溶液取样量应与相应的试样处理取样量一致。

## 5.4 材料

- 5.4.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：40  $\mu\text{m}$ ~60  $\mu\text{m}$ 。
- 5.4.2 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：40  $\mu\text{m}$ ~60  $\mu\text{m}$ 。
- 5.4.3 石墨化炭黑（GCB）：40  $\mu\text{m}$ ~120  $\mu\text{m}$ 。
- 5.4.4 陶瓷均质子：2 cm（长） $\times$ 1 cm（外径），或相当者。
- 5.4.5 微孔滤膜(有机相)：13 mm $\times$ 0.22  $\mu\text{m}$ ，或相当者。

## 6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪：配有电子轰击源(EI)。
- 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。
- 6.6 均质机，匀转速不低于 15000 r/min。

## 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  $^{\circ}\text{C}$  及以下冷冻保存。

## 8 分析步骤

### 8.1 前处理

称取5 g试样（精确至 0.01 g）于50 mL 塑料离心管中，加入5 mL水，加入20 mL乙腈，均质提取3 min，加入4 g硫酸镁、1 g氯化钠、1 g柠檬酸钠、0.5 g柠檬酸氢二钠及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10 mL上清液加到内含200 mg硫酸镁、100 mg PSA、100 mg C<sub>18</sub>及100 mg GCB的15 mL塑料离心管，涡旋混匀1 min。4000 r/min 离心5 min，准确吸取4 mL上清液于10 mL试管中，40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹至近干，加入1 mL乙酸乙酯复溶，过微孔滤膜（5.4.5），用于测定。

### 8.2 测定

#### 8.2.1 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 $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ，或相当者；

b) 色谱柱温度：60  $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min，然后以40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至170  $^{\circ}\text{C}$ ，保持1 min；再以10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至310  $^{\circ}\text{C}$ ，保持5 min；

c) 载气：氮气，纯度 $\geq$ 99.999%，流速1.0 mL/min；

d) 进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；

e) 进样量：1  $\mu\text{L}$ ；

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  $^{\circ}\text{C}$ ；

i) 传输线温度：280  $^{\circ}\text{C}$ ；

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，一对定性离子对。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。

### 8.2.2 基质匹配标准工作曲线

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。

### 8.2.3 定性及定量

#### 8.2.3.1 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 $\pm 2.5\%$ 之内。

#### 8.2.3.2 离子丰度比

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。

表 1 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%	$\leq 10\%$
允许相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

本方法的标准物质多反应监测图(MRM)参见附录 C。

#### 8.2.3.3 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。

### 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

不加试样,采用与试样测定完全相同的试剂、设备和步骤等进行。

## 9 结果计算和表述

试样中各农药残留量以质量分数 $\omega$ 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$\omega = \frac{\rho \times A \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\omega$  —— 试样中被测物残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$\rho$  —— 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；  
A<sub>s</sub> —— 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。

## 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70%~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)

## 28 种农药及其代谢物英文中文名称对照索引

28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 28 种农药及其代谢物英文中文名称对照索引表

序号	中文名称	英文名称	分子式	CAS 号
1	苯醚甲环唑	Difenoconazole	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	119446-68-3
2	虫螨腈	Chlorpyrifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> C <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> PS	2921-88-2
3	吡螨灵	Pyridaben	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> OS	96489-71-3
4	毒死蜱	Chlorpyrifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> C <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> PS	2921-88-2
5	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>3</sub>	68359-37-5
6	氟氰戊菊酯	Flucythrinate	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	70124-77-5
7	甲拌磷	Phorate	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	298-02-2
8	甲拌磷砒	Phorate sulfone	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	2588/4/7
9	甲拌磷亚砒	Phorate Sulfoxide	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	2588/3/6
10	甲基对硫磷	Parathion-methyl	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> PS	298-00-0
11	甲基异柳磷	Isufenphos-methyl	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub> PS	99675-03-3
12	甲氰菊酯	Fenpropathrin	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	39515-41-8
13	乐果	Dimethoate	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	60-51-5
14	联苯菊酯	Bifenthrin	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	82657-04-3
15	硫丹 I	alpha-Endosulfan	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	959-98-8
16	硫丹 II	beta-Endosulfan	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	33213-65-9
17	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	1031-07-8
18	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	68085-85-8
19	氯菊酯	Permethrin	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51877-74-8
20	氯氰菊酯	Cypermethrin	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> C <sub>12</sub> NO <sub>3</sub>	52315-07-8
21	醚菊酯	Etofenprox	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	80844-07-1
22	灭线磷	Ethoprophos	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	13194-48-4
23	氰戊菊酯	Fenvalerate	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	51630-58-1
24	噻嗪酮	Buprofezin	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS	69327-76-0
25	三氯杀螨醇	Dicofol	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> O	115-32-2
26	杀扑磷	Methodathion	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	950-37-8
27	水胺硫磷	Isocarbophos	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS	24353-61-5
28	溴氰菊酯	Deltamethrin	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	52918-63-5

## 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

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

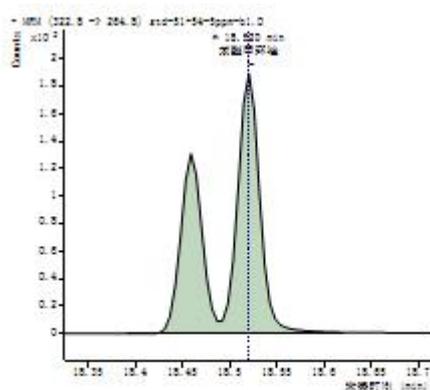
表 B.1 30 种农药及其代谢物的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数表

序号	农药名称	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
1	苯醚甲环唑	18.46	237.0 -> 165.1	25	237.0 -> 200.1	15
2	虫螨腈	12.48	235.0 -> 165.2	20	235.0 -> 199.1	15
3	哒螨灵	16.45	235.0 -> 165.2	20	235.0 -> 199.2	15
4	毒死蜱	10.30	181.0 -> 152.1	25	250.7 -> 172.0	5
5	氟氯氰菊酯	16.8	139.0 -> 111.0	10	139.0 -> 75.0	30
6	氟氰戊菊酯	17.48	322.8 -> 264.8	15	264.9 -> 202.0	20
7	甲拌磷	8.475	125.0 -> 47.0	15	125.0 -> 79.0	10
8	甲拌磷砒	10.47	194.9 -> 159.0	5	194.9 -> 160.0	5
9	甲拌磷亚砒	10.34	206.9 -> 172.0	15	194.9 -> 158.9	25
10	甲基对硫磷	9.59	271.9 -> 237.0	20	273.8 -> 236.9	15
11	甲基异柳磷	10.8	157.9 -> 97.0	15	138.9 -> 97.0	5
12	甲氰菊酯	14.70	181.1 -> 152.1	25	125.0 -> 55.1	10
13	乐果	8.066	167.0 -> 125.1	5	181.0 -> 152.1	20
14	联苯菊酯	14.50	121.0 -> 65.1	15	120.0 -> 92.0	10
15	硫丹 I	11.83	262.9 -> 109.0	10	125.0 -> 79.0	5
16	硫丹 II	12.93	153.0 -> 96.9	10	124.9 -> 96.9	5
17	硫丹硫酸酯	13.63	153.0 -> 96.9	10	199.0 -> 142.9	10
18	氯氟氰菊酯	14.70	230.9 -> 128.9	25	121.0 -> 47.0	10
19	氯菊酯	16.28	207.9 -> 63.0	30	296.8 -> 268.7	5
20	氯氰菊酯	17.13	147.2 -> 117.1	20	147.2 -> 132.2	10
21	醚菊酯	17.46	173.0 -> 172.1	5	173.0 -> 138.2	5
22	灭线磷	7.22	137.0 -> 102.0	15	247.1 -> 227.1	20
23	氰戊菊酯	18.01	162.9 -> 90.9	15	162.9 -> 127.0	5
24	噻嗪酮	12.31	156.9 -> 107.1	15	198.9 -> 157.0	25
25	三氯杀螨醇	12.81	199.0 -> 121.0	15	121.0 -> 39.1	20
26	杀扑磷	11.52	163.0 -> 127.0	5	183.1 -> 165.1	10
27	水胺硫磷	10.55	163.0 -> 107.1	20	163.0 -> 135.1	10
28	溴氰菊酯	18.55	144.9 -> 85.0	5	144.9 -> 58.1	15

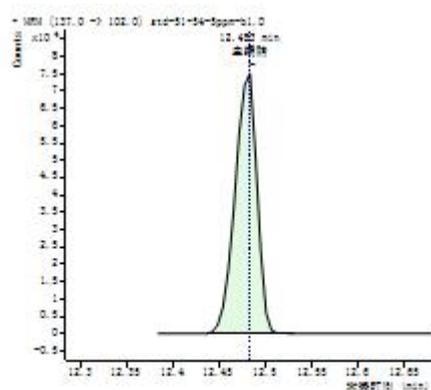
### 附录 C (资料性)

#### 28种农药的多反应监测(MRM)色谱图(10.0 mg/L)

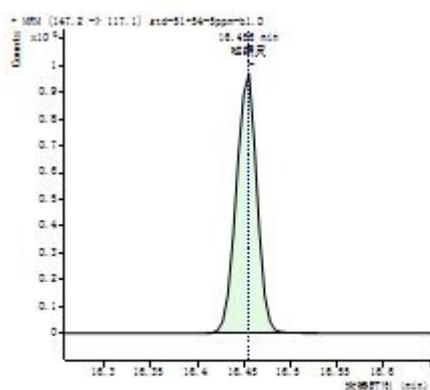
28种农药的多反应监测(MRM)色谱图见图C.1



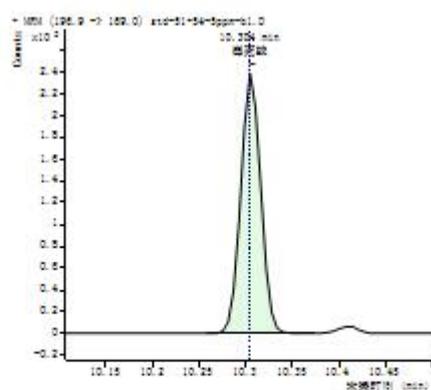
1. 苯醚甲环唑



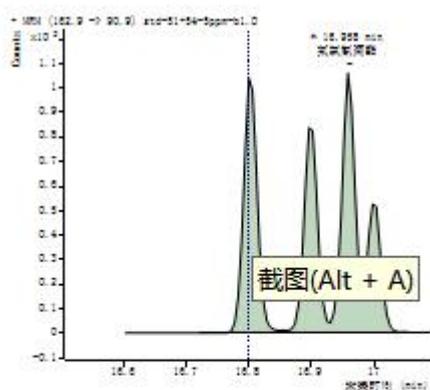
2. 虫螨腈



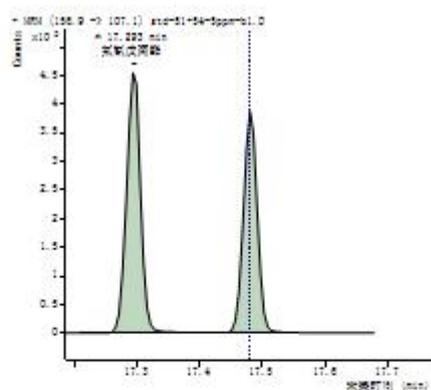
3. 吡蚜酮



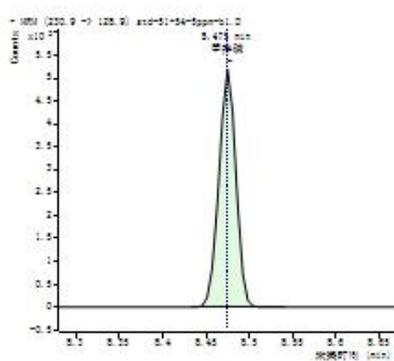
4. 毒死蜱



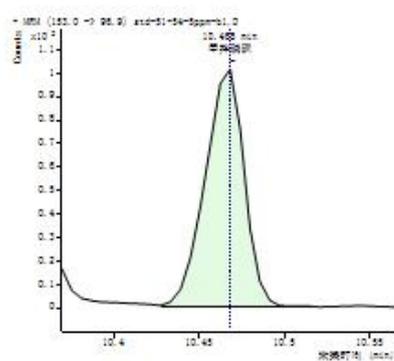
5. 氟氯氰菊酯



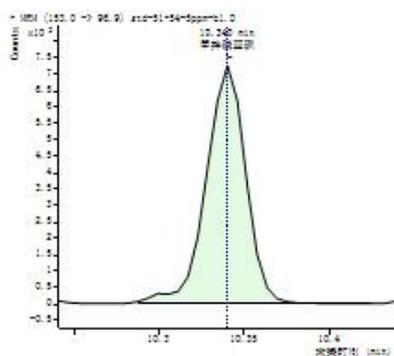
6. 氟氰戊菊酯



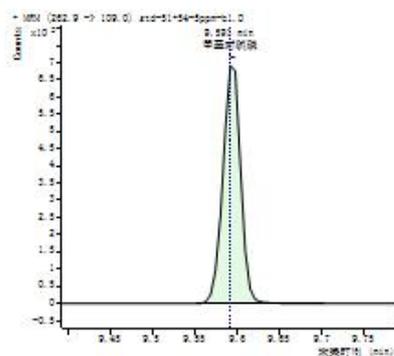
7.甲拌磷



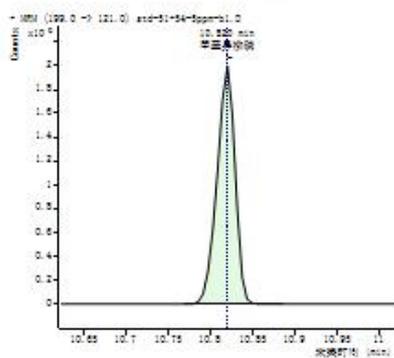
8.甲拌磷砒



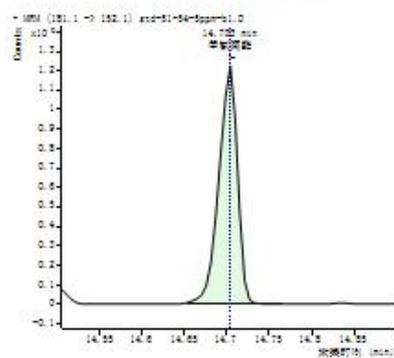
9.甲拌磷亚砒



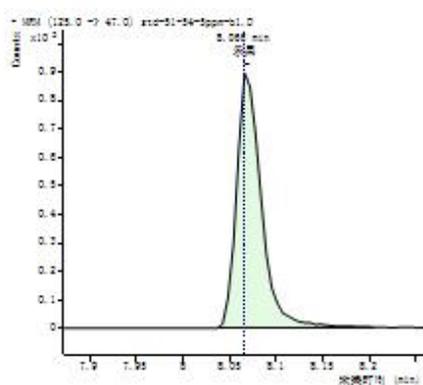
10.甲基对硫磷



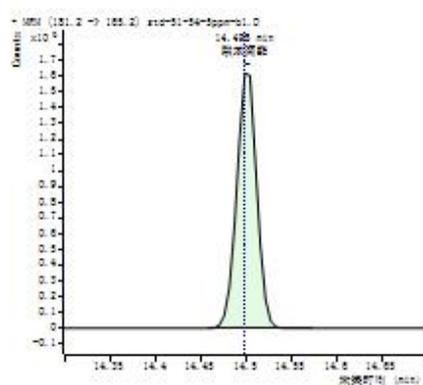
11.甲基异柳磷



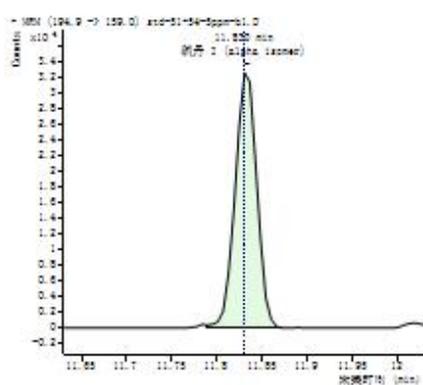
12.甲氰菊酯



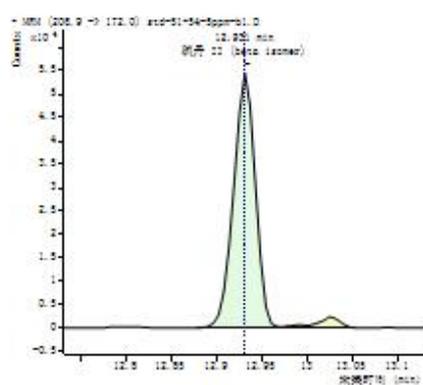
13. 乐果



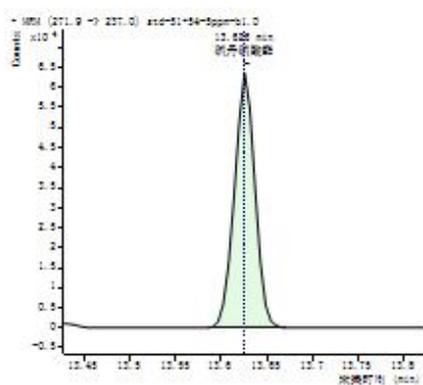
14. 联苯菊酯



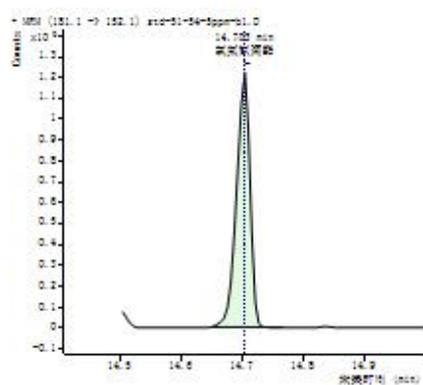
15. 硫丹 I



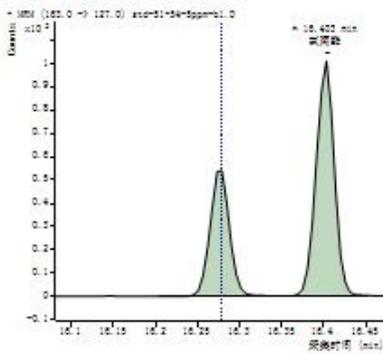
16. 硫丹 II



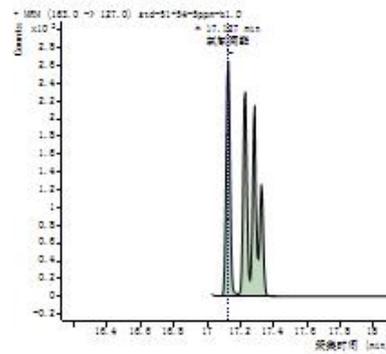
17. 硫丹硫酸酯



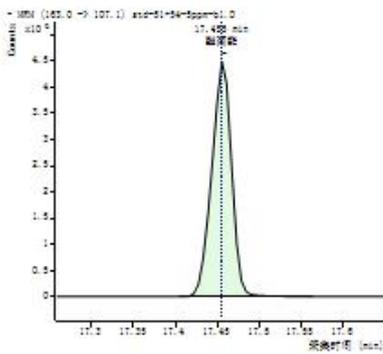
18. 氯氟氰菊酯



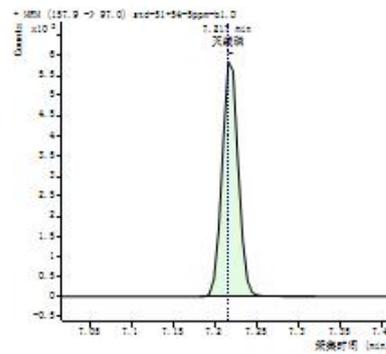
19.氯菊酯



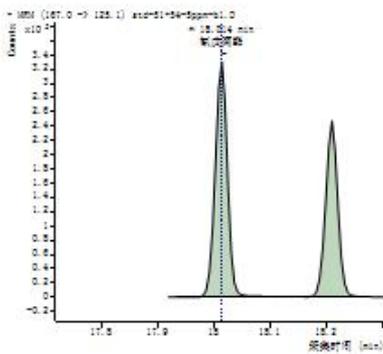
20.氯氰菊酯



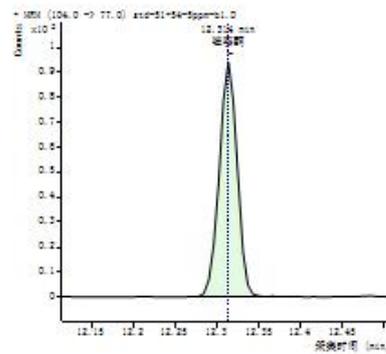
21.醚菊酯



22.灭线磷



23.氰戊菊酯



24.噻嗪酮

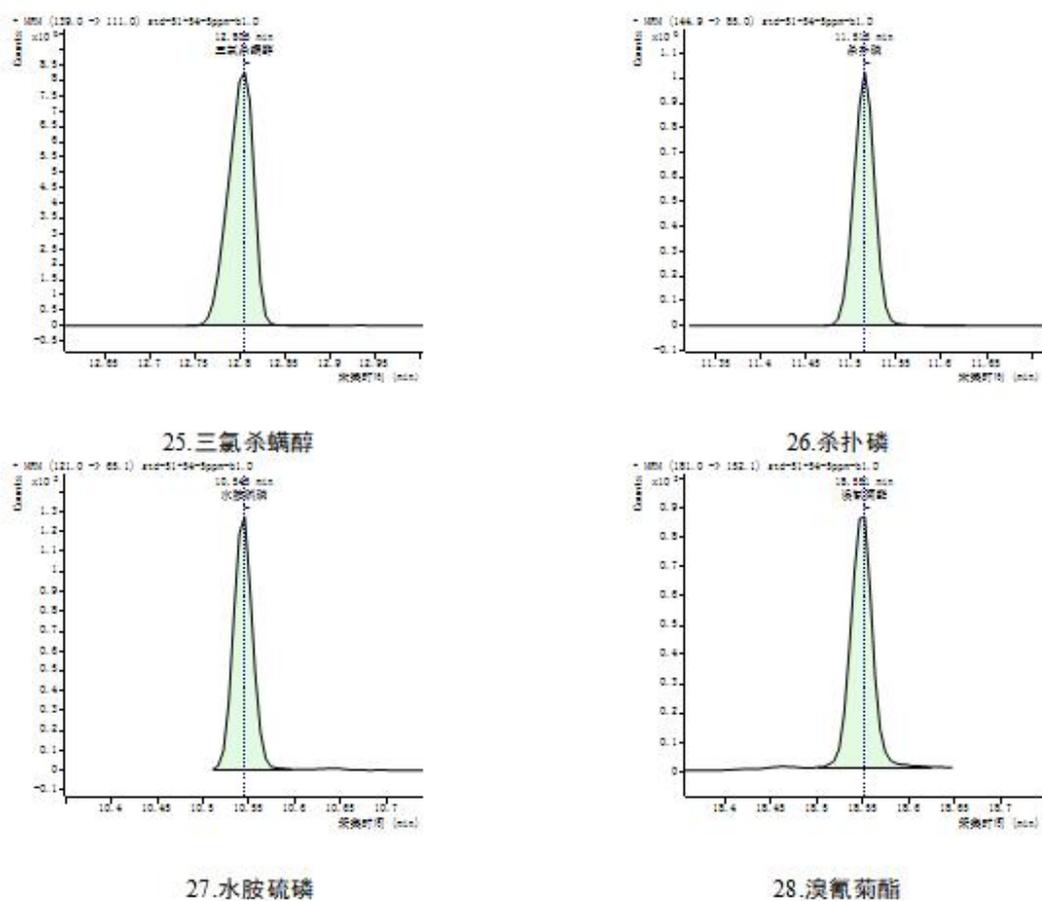


图 C.1 28 种农药的多反应监测 (MRM) 色谱图 (10.0 mg/L)