

# 茶叶中多种农药残留的 UPLC-MS/MS 测定 (Copure® 茶叶专用柱)

《GB 23200.13-2016 茶叶中 448 种农药及相关化学品残留量的测定》

## 一、样品提取

准确称取 10.0 g 经粉碎的茶叶于 50 mL 离心管中，加入 30 mL 乙腈，2500 rpm 涡旋 10 min，5000 r/min 离心 5 min，上清液转移至 100 mL 鸡心瓶中，残渣加 30 mL 乙腈，2500 rpm 涡旋 10 min，5000 r/min 离心 5 min，上清液转移并入鸡心瓶中，残渣再加 20 mL 乙腈重复提取一次，合并上清液于鸡心瓶中，45°C 水浴旋蒸浓缩至近干，转移至 15 mL 离心管中，用乙腈定容至 5 mL 待净化。

## 二、样品净化 (Copure® 茶叶专用柱, 12 mL)

活化：茶叶柱加入约 2 cm 高无水硫酸钠，用 5 mL 乙腈 - 甲苯溶液 (3:1) 预洗柱；弃去流出液

上样和洗脱：茶叶柱下接鸡心瓶，取待净化液 1 mL 过柱，收集流出液；然后加入 25 mL 乙腈 - 甲苯溶液 (3:1) 进行洗脱，收集流出液。

重新溶解：洗脱液于 45°C 氮吹至干，用 1 mL 60% 乙腈水溶液复溶，过 0.22 μm 尼龙滤膜供上机测试。

## 三、标曲配制

称取空白茶叶样品 10.0 g 按照上述一、二步骤进行至氮吹近干，作为空白基质提取液。

分别精密量取一定量的混合标准液加入到空白基质提取液中，用 60% 乙腈水溶液定容至 1 mL，配制成适当浓度的基质混合标准工作溶液。

## 四、仪器条件

### 色谱条件

仪器：UPLC-MS/MS (Thermo Fisher TQS Endura)

色谱柱：CommaSil® ODS (2.1 mm × 100 mm, 3.0 μm)

流动相：A：水 (0.1% 甲酸)

B：甲醇 (0.1% 甲酸)

洗脱方式：梯度洗脱，见表 1

表 1 梯度洗脱程序

时间 /min	A/%	B/%
0	98	2
1.0	95	5
4.0	70	30
8.0	30	70
9.0	30	70
10.0	2	98
13.5	2	98
14.0	98	2
15.0	98	2

流速：0.4 mL/min

柱温：35°C

进样量：5 μL

### 质谱条件

离子源：HESI

电喷雾电压：3500 V

鞘气压力：30 arb

辅气压力：2 arb

离子传输管：380°C

辅气温度：350°C

表 2 组分名称、保留时间及特征离子一览表 (\* 为定量离子)

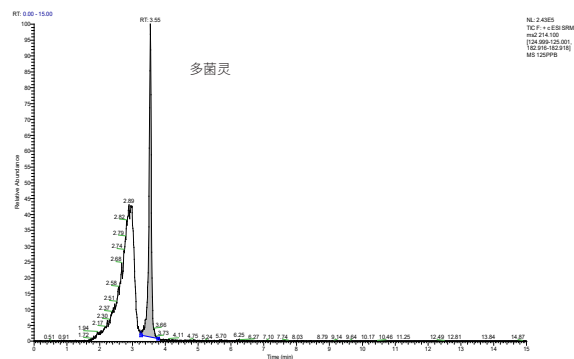
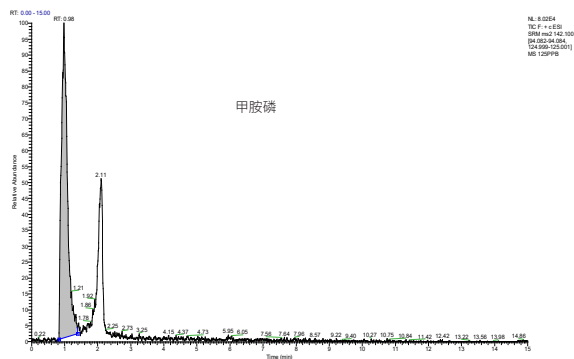
序号	名称	保留时间 /min	母离子	子离子
1	甲胺磷	0.98	142.1	94.083*, 125.0
2	久效磷	5.30	224.1	192.929*, 109.071
3	甲基硫环磷	5.35	228.0	167.917*, 109.083
4	内吸磷	7.10	259.1	230.917*, 141.929
5	硫环磷	7.11	256.0	139.917*, 227.917
6	磷胺	7.46	300.0	174.0*, 127.0
7	水胺硫磷	8.8	312.0	269.887*, 235.958
8	马拉硫磷	9.79	331.0	99.083*, 127.071
9	氯唑磷	10.7	314.0	162.0*, 271.917
10	灭线磷	10.16	243.1	214.988*, 172.917
11	苯线磷	10.29	304.1	216.917*, 233.929
12	甲基异硫磷	10.53	332.2	230.917*, 121.071
13	治螟磷	10.63	323.0	294.917*, 170.929
14	蝇毒磷	10.68	363.0	226.917*, 306.917
15	伏杀硫磷	10.72	368.1	181.917*, 321.946
16	倍硫磷	10.73	279.0	246.917*, 168.958
17	地虫硫磷	10.75	247.0	109.083*, 137.0
18	甲拌磷	10.83	261.0	75.238*, 170.845
19	多菌灵	4.56	192.1	160.054*, 132.012
20	乐果	6.22	230.0	198.988*, 125.125
21	氧乐果	3.55	214.1	182.917*, 125.0
22	啶虫脒	6.29	223.2	126*, 90.179
23	吡虫啉	5.82	256.1	209.0*, 175.083
24	硫双威	8.46	355.1	88.196*, 107.875
25	涕灭威亚砷	3.90	207.1	89.167*, 132.054
26	克百威	7.89	222.3	165.012*, 123.083
27	丁硫克百威	11.53	381.2	118.1*, 160.146
28	莠去津	8.69	216.0	173.946*, 132.083
29	啶菌酯	8.02	404.0	372.083*, 344.143
30	啶菌环胺	9.86	226.1	210.083*, 108.298
31	肟菌酯	10.89	409.3	186.0*, 145.0
32	除虫脲	10.38	311.0	158.071*, 141.071
33	密霉胺	8.67	200.0	183.054*, 182.03
34	丁草胺	11.09	312.0	238.083*, 162.137
35	特丁硫磷	11.09	289.1	103.125*, 57.363
36	毒死蜱	11.22	350.0	197.905*, 321.905

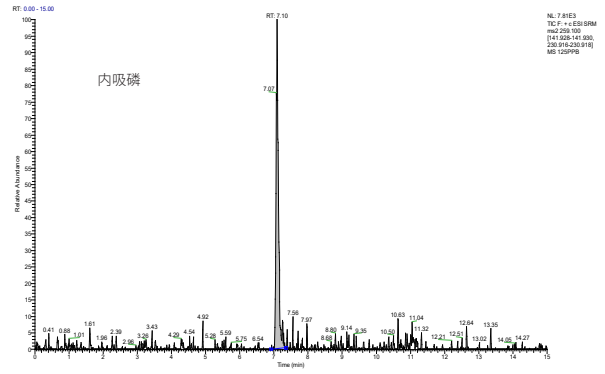
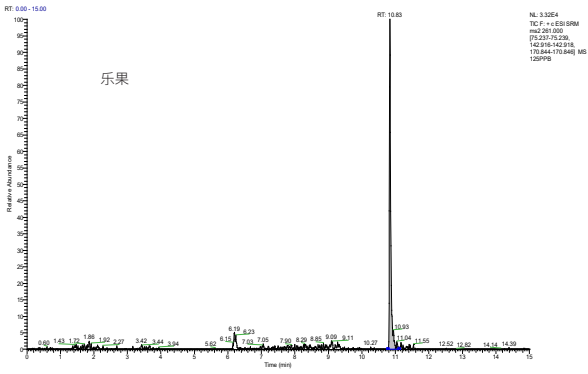
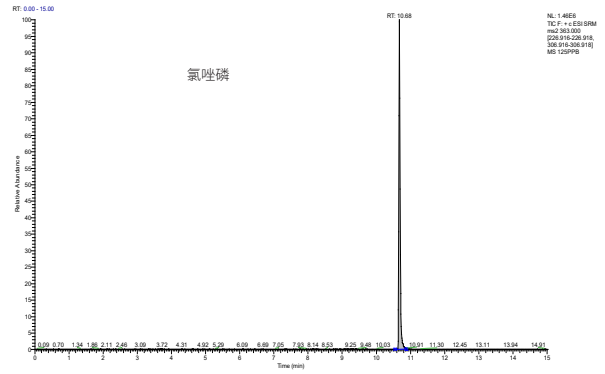
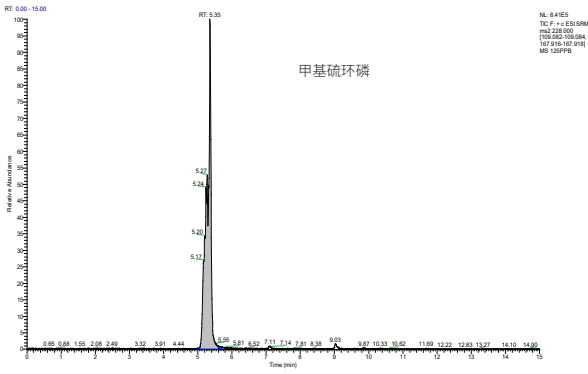
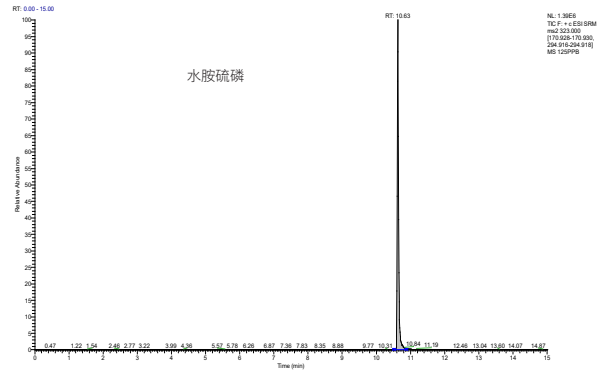
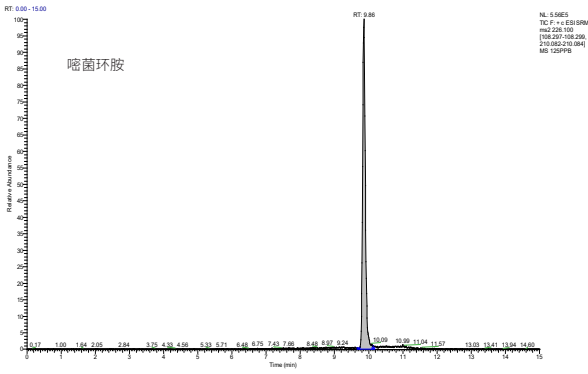
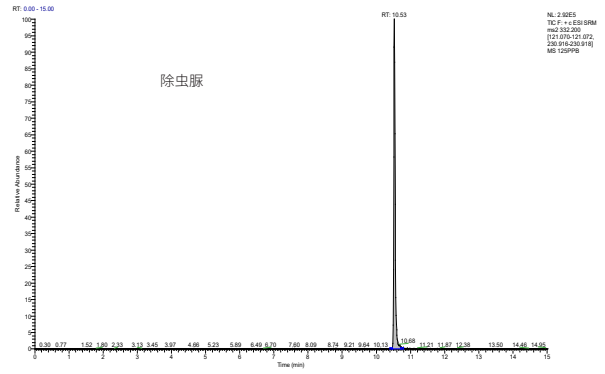
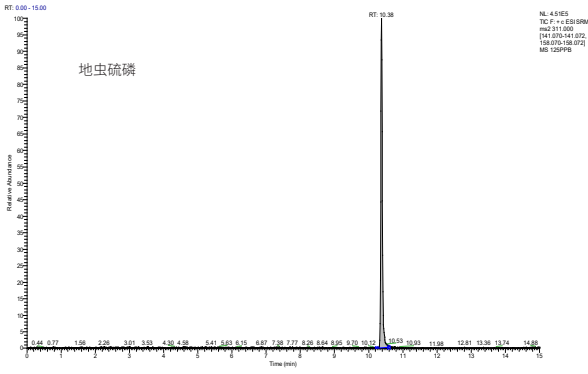
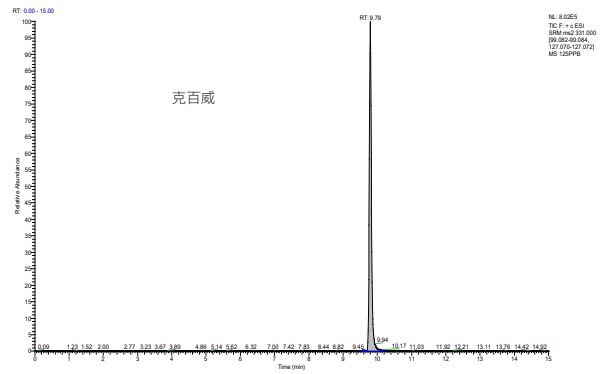
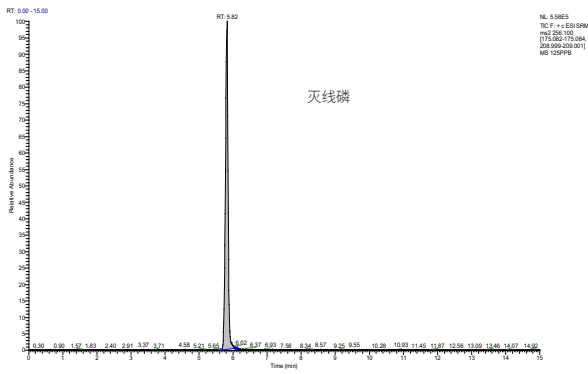
### 五、实验结果

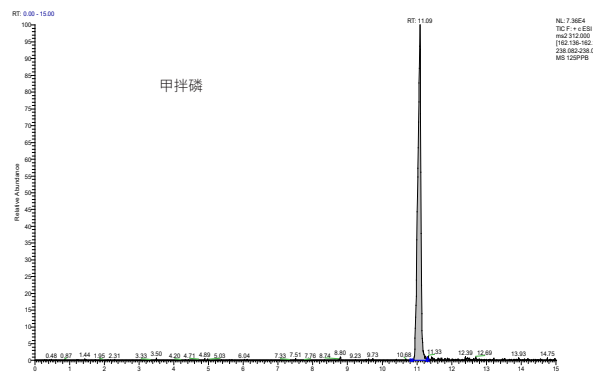
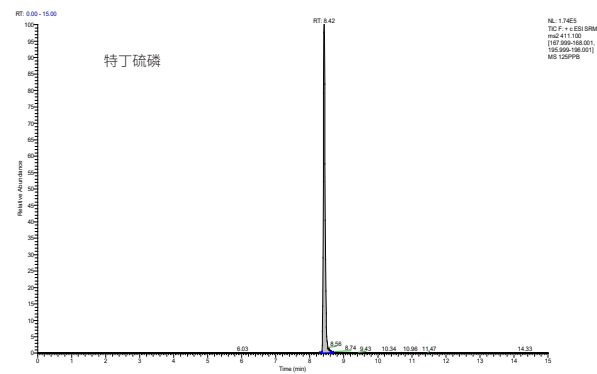
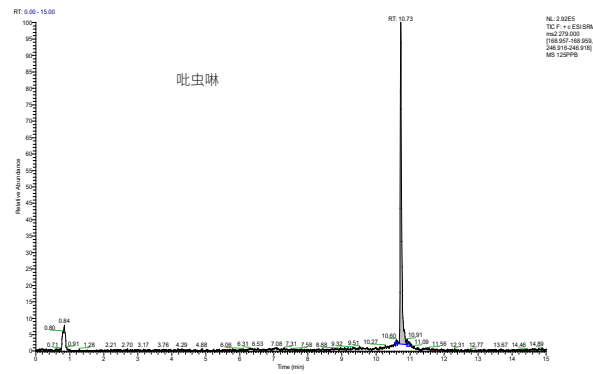
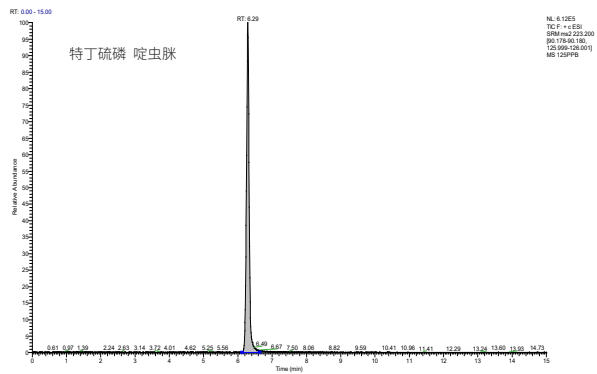
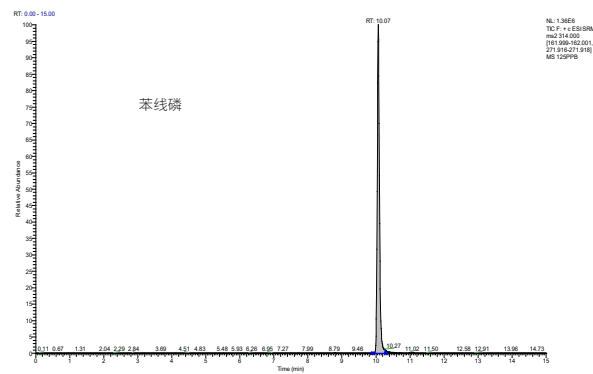
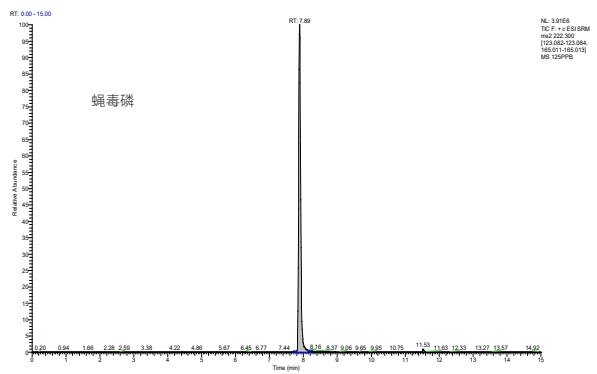
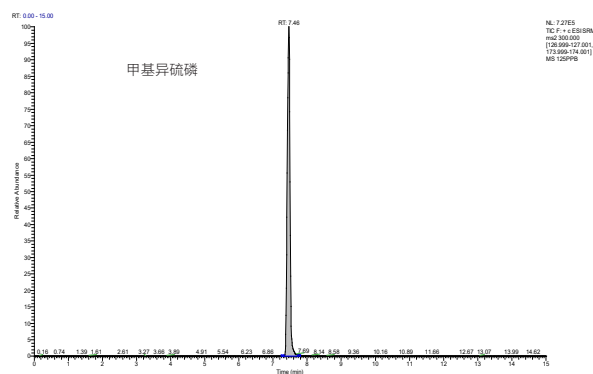
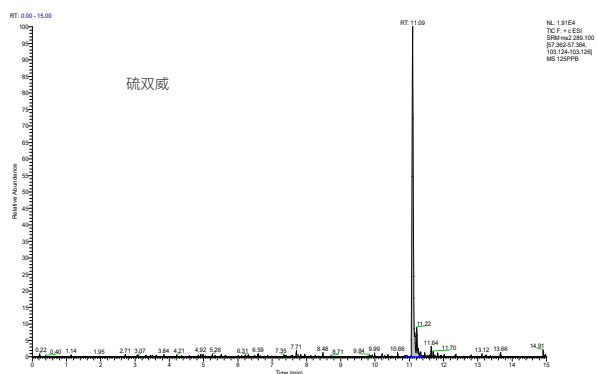
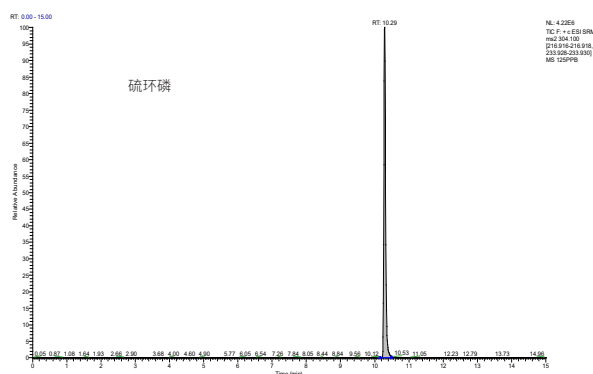
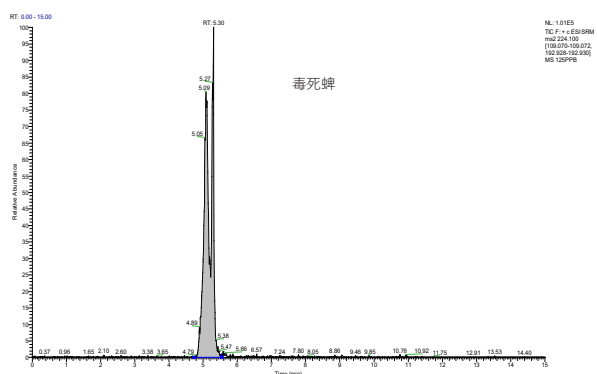
表 3 茶叶中多种农药残留加标回收结果 (0.5 mg/kg)

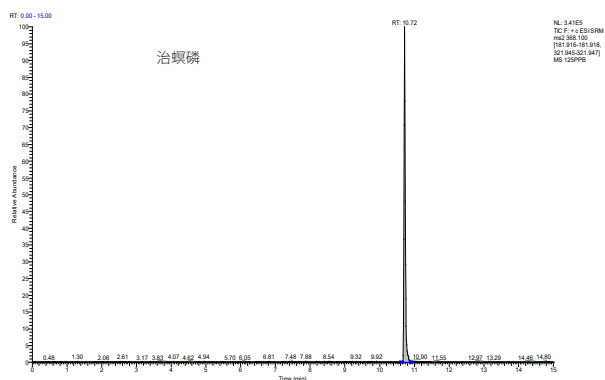
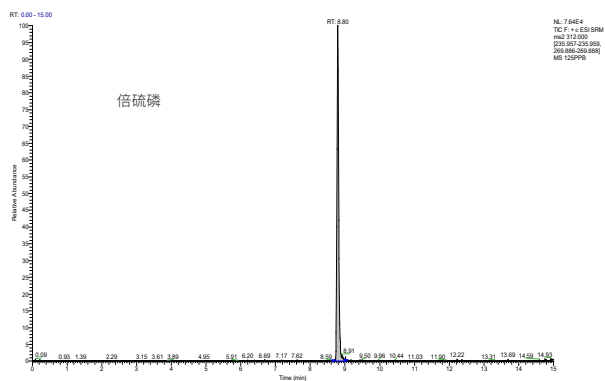
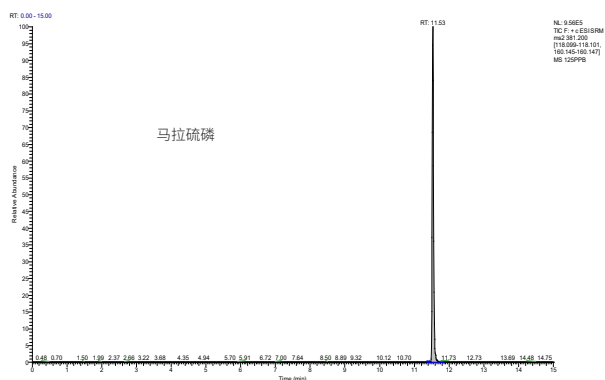
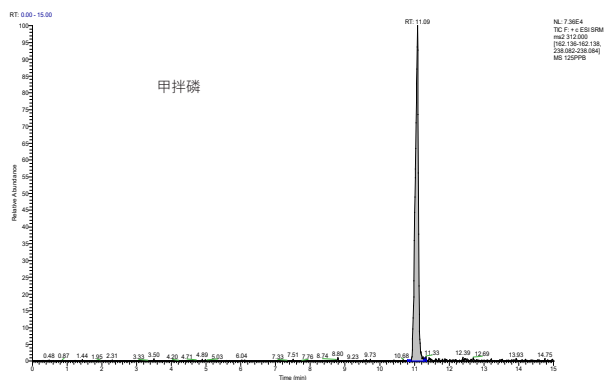
目标物	回收率 (%)				平均回收率 (%)	RSD (%)
	1	2	3	4		
甲胺磷	64.64	61.45	60.95	60.08	61.8	3.2
氧乐果	92.34	95.68	91.82	88.65	92.1	3.1
涕灭威亚砷	83.06	77.39	88.17	93.94	85.6	8.3
多菌灵	4.60	4.11	3.91	3.75	4.1	9.0
久效磷	104.24	101.33	103.60	92.34	100.4	5.5
甲基硫环磷	114.59	120.33	106.47	108.7	112.5	5.5
吡虫啉	96.17	99.19	95.28	88.15	94.7	4.9
乐果	91.38	101.42	96.32	82.55	92.9	8.7
啶虫脒	92.43	99.05	103.08	93.22	96.9	5.2
内吸磷	106.32	105.04	95.35	94.87	100.4	6.1
硫环磷	99.28	101.99	97.57	90.12	97.2	5.2
磷胺	90.67	91.93	92.60	88.52	90.9	2.0
克百威	95.48	93.49	94.07	90.47	93.4	2.3
硫双威	80.68	85.72	88.29	81.94	84.2	4.1
灭霉胺	83.13	82.98	79.54	89.60	83.8	5.0
秀去津	93.89	96.50	95.33	96.71	95.6	1.4
水胺硫磷	97.71	103.63	95.60	102.67	99.9	3.9
啉菌酯	85.46	90.72	82.46	82.60	85.3	4.5
马拉硫磷	93.09	94.80	90.78	89.13	92.0	2.7
啉菌环胺	71.23	85.23	76.39	84.91	79.4	8.6
氯唑磷	88.66	88.91	82.63	84.20	86.1	3.7
灭线磷	82.39	81.64	74.67	78.57	79.3	4.4
苯线磷	87.55	93.09	94.74	97.65	93.3	4.6
除虫脲	86.77	84.96	85.71	93.10	87.6	4.2
甲基异硫磷	95.06	96.51	94.03	90.77	94.1	2.6
治螟磷	82.30	75.26	70.30	70.48	74.6	7.6
蝇毒磷	91.66	100.19	94.62	95.31	95.4	3.7
伏杀硫磷	91.55	101.10	91.56	89.48	93.4	5.6
倍硫磷	79.70	80.13	76.20	84.94	80.2	4.5
地虫硫磷	77.52	77.14	75.38	76.00	76.5	1.3
甲拌磷	59.74	68.72	61.06	66.05	63.9	6.6
肟菌酯	93.54	96.91	97.05	99.17	96.7	2.4
丁草胺	86.28	90.65	88.81	89.78	88.9	2.1
特丁硫磷	76.13	79.01	76.64	66.55	74.6	7.4
毒死蜱	86.74	83.17	81.77	78.66	82.6	4.1
丁硫克百威	73.86	78.21	83.12	90.42	81.4	8.7

茶叶中多种农药检测色谱图如下:









## 六、结果与讨论

该实验采用 UPLC-MS/MS 进行茶叶中多种农药残留的测定，外标法定量，建议配制基质标曲进行定量，否则会在存在基质效应，影响仪器准确定量；茶叶柱能将茶叶中大部分色素除去，除杂效果佳，极大程度上降低了杂质对目标分析物的干扰。

## 订购信息

货号	描述	包装
COTPT12	茶叶专用柱, 12 mL	20 支 / 盒
SDC-3000-D	biocomma® 多管涡旋混匀仪	1 台 / 箱
SF130-22-NL	尼龙 /Φ13 mm/0.22 μm/ 有机系	100 个 / 盒
SC2-5	2 mL 蓝色聚丙烯盖, 预开口, 9-425	100 个 / 盒
V2-AL	2 mL 螺纹棕色样品瓶, 带书写处 11.6*32 mm, 9-425	100 个 / 盒