

茶叶中农药多残留测定 气相色谱/质谱法

(根据中华人民共和国国家标准 GB/T 23376-2009)

一、原理

本实验由茶叶试样中的有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类农药经加速溶剂萃取仪用乙腈十二氯甲烷提取，提取液经溶剂置换后用凝胶渗透色谱(GPC)净化、浓缩后，用气相色谱-质谱仪进行检测，选择离子和色谱保留时间定性外标法定量。

二、使用试剂

1. 环己烷
2. 乙酸乙酯
3. 正己烷
4. 有机相微孔滤膜：孔径 0.45um
5. 36 种农药标准物质（纯度大于 98%）
6. 农药混合标准储备溶液：根据每种农药在仪器上的响应灵敏度确定其在混合标准储备液中的浓度，用移液器移取适量 100ug/ml 单种农药标准样品于 10ml 容量瓶中，用正己烷定容，配置 36 种农药混合标准储备溶液
7. 基质混合标准工作溶液

三、使用仪器

1. 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击电离源 (EI)
2. 加速溶剂萃取仪 (ASE)
3. 凝胶渗透色谱仪 (GPC)
4. 旋转蒸发仪
5. 氮气吹干仪
6. 高速离心机
7. 分析天平
8. 粉碎机
9. 移液器：100ul、1ml 各一只

四、分析步骤

1. 提取

称取磨碎的均匀茶叶试样 5g，加适量的水润湿，移入加速溶剂萃取仪的 34ml 萃取池中，用乙腈十二氯甲烷作为提取溶剂，在 10.34MPa (1500psi) 压力、100℃条件下，加热 5min，静态萃取 5min，循环 1 次。用池体积 60%的乙腈十二氯甲烷冲洗萃取池，并用氮气吹扫 100s，萃取完毕，将萃取液转移到 100ml 鸡心瓶中，于 40℃水浴中减压旋转蒸发仪蒸干，然后用适量乙酸乙酯+环己烷溶解残余物后转移至 10ml 离心管中，再用乙酸乙酯+环己烷

定容至 10ml。将此 10ml 溶液用离心机高速离心（10000r/min，5min）后过 0.45um 滤膜，待凝胶色谱净化。

2. 净化

取上述提取液 5ml 按照凝胶色谱条件【净化柱：填料 50gBio-beads-X,柱径 25mm；柱床高 32cm；流动相：环己烷+乙酸乙酯；流速：5ml/min；排除时间:1080s；收集时间：600s】净化，将净化液置于氮气吹干仪上（≤40℃）吹至今干，用正己烷定容至 0.5ml，用 GC/MS 测定。

3. 测定

- (1) 参考分析条件
- a. 色谱柱：DB-17ms（30mX0.25mmX0.25um）石英毛细管柱或柱效相当的色谱组
 - b. 色谱柱升温程序：60℃保持 1min，然后以 30℃/min 升温至 160℃，再以 5℃/min 升温至 295℃，保持 10min
 - c. 载气：氦气（纯度≥99.999%），恒流模式，流速为 1.2ml/min
 - d. 进样口温度：250℃
 - e. 进样量：1ul
 - f. 进样方式：无分流进样，1min 后打开分流阀
 - g. 离子源：EI 源，70eV
 - h. 离子源温度：230℃
 - i. 接口温度：280℃
 - j. 测定方式：选择离子检测（SIM）。每种目标化合物分别选择 1 个定量离子，2 个~3 个定性离子。每组所有需要检测的离子按照保留时间的先后顺序，分时段分别检测。

(2) 定性测定

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一致，在扣除背景后的样品质谱图中所选择的离子均出现，且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比一致，则可判断样品中存在这种农药化合物。

表 1 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
最大允许偏差/%	±10	±15	±20	±50

(3) 定量测定

本标准采用外标校准曲线法单离子定量测定。为了减少基质对定量测定的影响，需用空白样液来制备所使用的一系列基质标准工作溶液，用基质标准工作溶液分别进来绘制标准曲线。并且保证所测样品中农药的响应值均在仪器的线性范围内。

4. 空白实验

五、结果计算

试样中每种农药残留量按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中被测组分残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——从标准曲线上得到的被测组分溶液浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样品定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

六、注意事项

1. 所需试剂 农药混合标准储备溶液配置完成后应当避光 4℃保存, 可使用一个月
2. 基质混合标准工作溶液应现配现用