



# 红茶中农药残留的分析方法

## AF10123

### 应用及技术服务部

**摘要：**本实验参考《GB/T 23205-2008》，采用固相萃取结合液相色谱-串联质谱的方法，建立了红茶中农药残留的检测方法。样品经乙腈提取，Cleanert TPT 固相萃取柱净化，Venusil MP C18(2)色谱柱（3  $\mu\text{m}$ ，110  $\text{\AA}$ ；2.1  $\times$  50 mm）分离，采用 0.1%甲酸水溶液和 0.1%甲酸乙腈为流动相进行洗脱，外标法进行定量。结果表明，标品添加量为 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，回收率在 60%~105%之间，能够满足检测要求。

**关键词：**农药残留；Cleanert TPT 固相萃取柱；Venusil MP C18(2)色谱柱

## 前言

农药残留是农药使用后一个时期内没有被分解而残留于生物体、收获物、土壤、水体、大气中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。施用于作物上的农药，其中一部分附着于作物上，一部分散落在土壤、大气和水等环境中，环境残存的农药中的一部分又会被植物吸收。残留农药直接通过植物果实或水、大气到达人、畜体内，或通过环境、食物链最终传递给人、畜。到目前为止，世界上化学农药年产量近 200 万吨，约有 1000 多种人工合成化合物被用作杀虫剂、杀菌剂、杀藻剂、除虫剂、落叶剂等类农药。农药尤其是有机农药大量施用，造成严重的农药污染问题，成为对人体健康的严重威胁。

## 实验部分

### 仪器、试剂与材料

#### 主要仪器设备

AB SCIEX API 4000+液相质谱联用仪

#### 试剂材料

乙腈为色谱纯；实验用水为超纯水；甲苯、无水硫酸钠为分析纯；

农药混合标准工作液：10 ng/mL，甲醇溶解

地址：天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编：300462

电话：022-25321032 传真：022-25321033

Email: [service@agela.com.cn](mailto:service@agela.com.cn) 网址: [www.agela.com.cn](http://www.agela.com.cn) 客服：400-606-8099



Cleanert TPT: 规格 2000 mg/12 mL

## 样品制备

### 样品提取

称取红茶 2.0 g 于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 乙腈, 在高速组织捣碎机上以 15000 r/min 匀浆提取 1 min, 4200 r/min 离心 5 min, 取全部上清液于鸡心瓶中, 残渣加 30 mL 乙腈, 匀浆 1 min, 在 4200 r/min 下, 离心 5 min, 上清液并入鸡心瓶中, 残渣再加入 20 mL 乙腈, 重复提取一次, 上清液并入鸡心瓶中, 45°C 水浴旋蒸浓缩至近干, 35°C 氮吹至干, 加入 5 mL 乙腈溶解残留物。

### 样品净化

取 TPT (2000 mg/12 mL) 小柱, 加入约 2 cm 高的无水硫酸钠, 用 5 mL 乙腈/甲苯 (3:1, 体积比) 溶液活化小柱, 当液面到达无水硫酸钠顶部时, 迅速将样品提取液转移至净化小柱上, 并用鸡心瓶接收; 在 Cleanert TPT 柱上加上 25 mL 贮液器, 用 25 mL 乙腈/甲苯 (3:1, 体积比) 溶液洗脱, 合并于鸡心瓶中; 并在 45°C 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL, 35°C 氮气吹干, 用 1 mL 0.1% 甲酸乙腈 (V/V) 溶液溶解定容, 经 0.22 μm 尼龙针式过滤器过滤后, 样品进 LC-MS/MS 检测。

## 检测条件

### 液相条件

色谱柱: Venusil MP C18(2), 3 μm, 110 Å; 2.1 × 50 mm;

流动相: A: 0.1% 甲酸水 (V/V)

B: 0.1% 甲酸乙腈 (V/V)

流速: 0.3 mL/min

进样量: 10 μL

### 质谱条件

离子源: ESI+

扫描方式: 正离子扫描

电喷雾电压: 5500 psi

雾化气压力: 40 psi

气帘气压力: 15 psi



辅助气压力：40 psi

离子源温度：350°C

采集方式：多反应监测(MRM)

梯度洗脱条件（见表1）

表1. 液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	流速/mL/min	A%	B%
0.0	0.3	95	1
1.0	0.3	95	1
2.0	0.3	85	5
5.0	0.3	25	80
10.0	0.3	5	95
11.0	0.3	5	1
15.0	0.3	95	1

表 2. 正离子模式质谱参数

物质名称	Q1	Q3	DP/V	CE/V
噻虫嗪	292.1	211.2	70	16
		181.1	60	33
吡虫啉	256.1	209.1	60	22
		175.1	60	25
多菌灵	192.1	160.1	80	23
		132.1	72	42
噻螨酮	353.1	168.1	57	36
		228.1	57	23
杀螟硫磷	278.1	125.0	120	15
		263.0	120	15
啶螨醚	307.2	57.1	80	43
		161.2	80	25
甲氰菊酯	350.2	125.2	120	10
		97.0	120	20

注：第一组离子对即为定量离子对

## 实验结果

地址：天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编：300462

电话：022-25321032 传真：022-25321033

Email: [service@agela.com.cn](mailto:service@agela.com.cn) 网址: [www.agela.com.cn](http://www.agela.com.cn) 客服：400-606-8099



由表 3 可知，采用固相萃取结合高效液相色谱串联质谱法检测农药残留的加标回收率在 60%~105%之间，RSD 值小于 10%，能够满足检测要求。由图可看出经 Cleanert TPT 专用柱净化，采用 Venusil MP C18(2)色谱柱检测得到的峰形良好，且保留时间稳定。

表 3. 红茶基质加标实验相对回收率

物质名称	保留时间/min	平均回收率/%	CV/%
多菌灵	5.28	93.3	5.6
吡虫啉	6.17	92.5	4.0
杀螟硫磷	7.77	103.7	9.8
噻虫嗪	5.83	92.4	0.1
啶螨醚	8.90	85.3	2.5
甲氧菊脂	9.31	62.4	4.8
噻螨酮	8.91	91.2	1.9

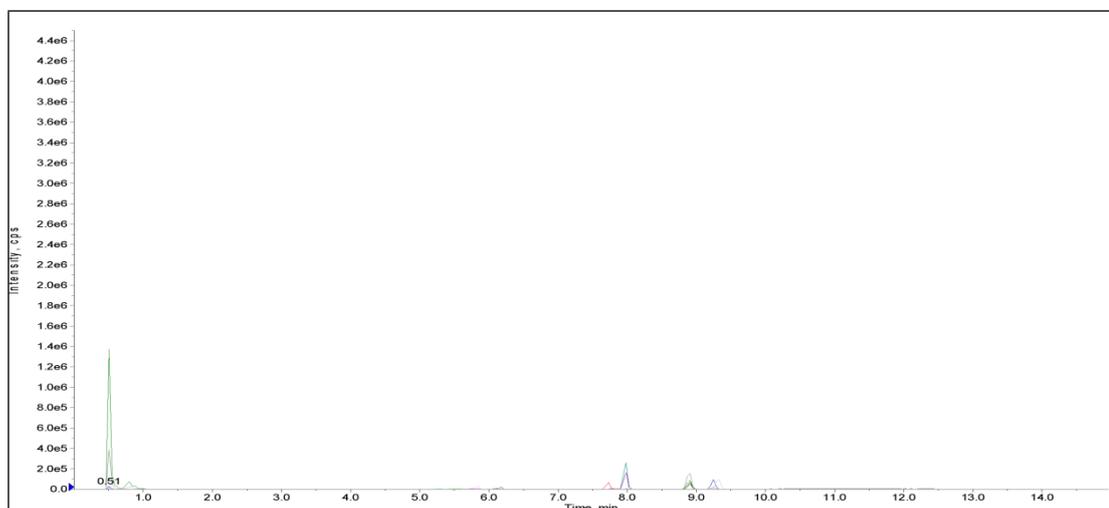


图 1. 0.1 µg/mL 7 种农药标准工作溶液 LC-MS/MS 色谱图

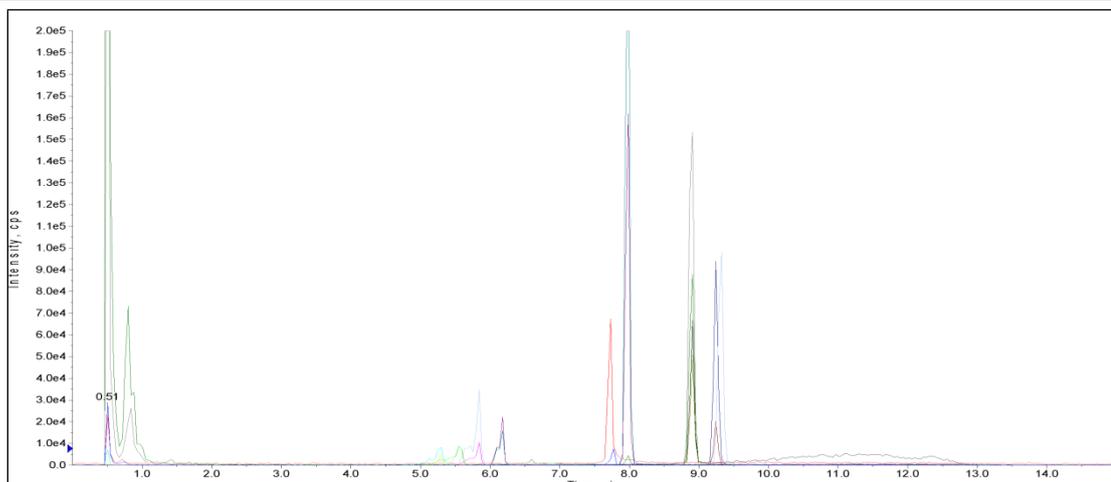


图 2. 0.1 µg/mL 7 种农药标准工作溶液 LC-MS/MS 放大色谱图

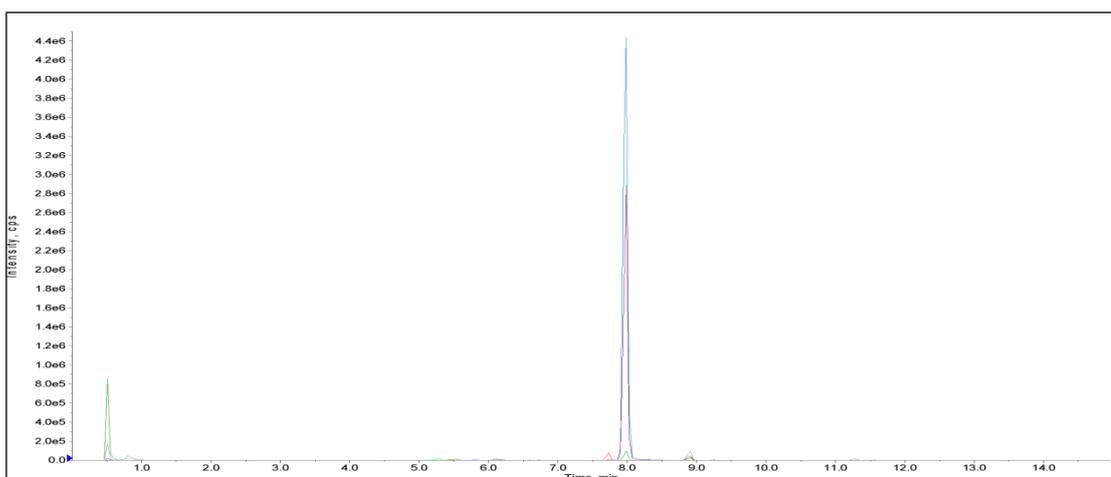


图 3. 0.1 µg/mL 红茶基质混合标准工作溶液 LC-MS/MS 色谱图

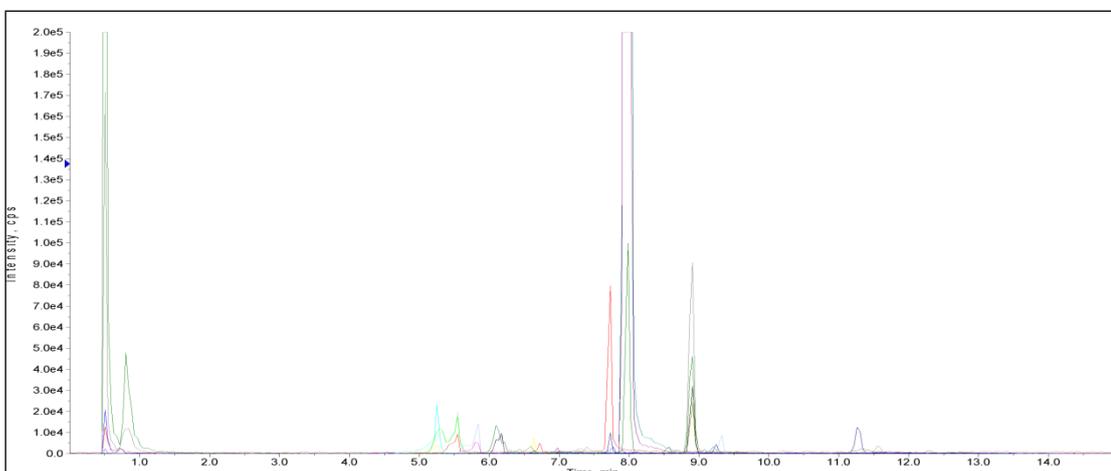




图 4. 0.1  $\mu\text{g/mL}$  红茶基质混合标准工作溶液 LC-MS/MS 放大色谱图

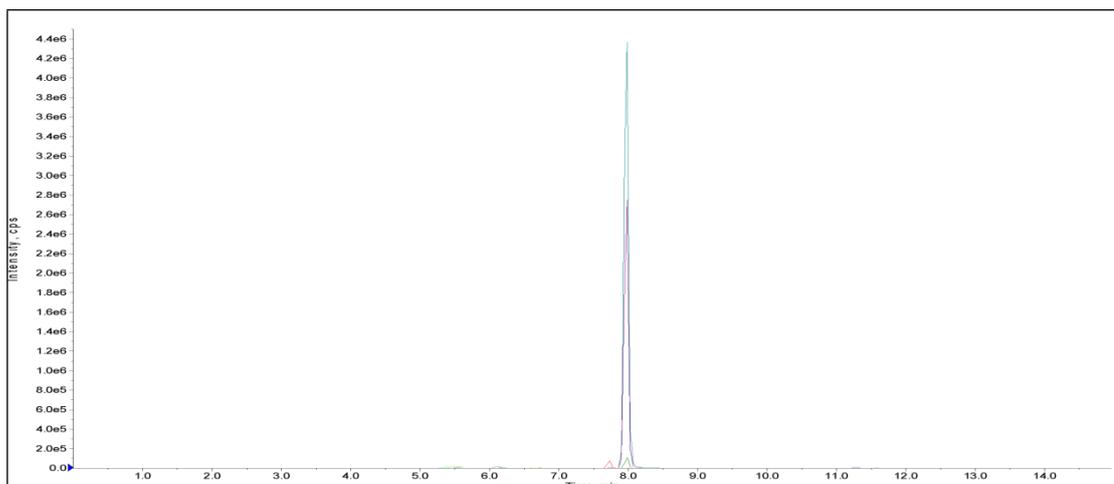


图 5. 红茶基质空白 LC-MS/MS 色谱图

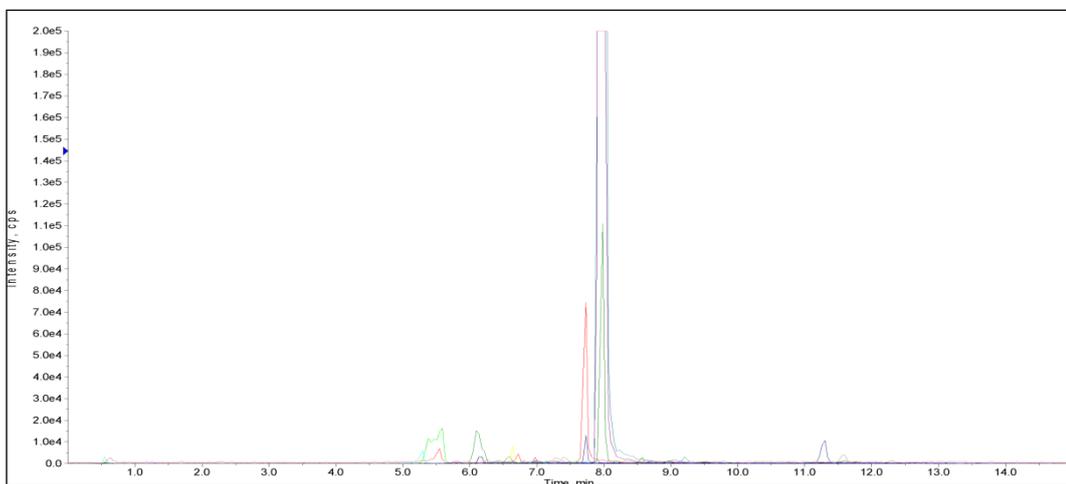


图 6. 红茶基质空白 LC-MS/MS 放大色谱图

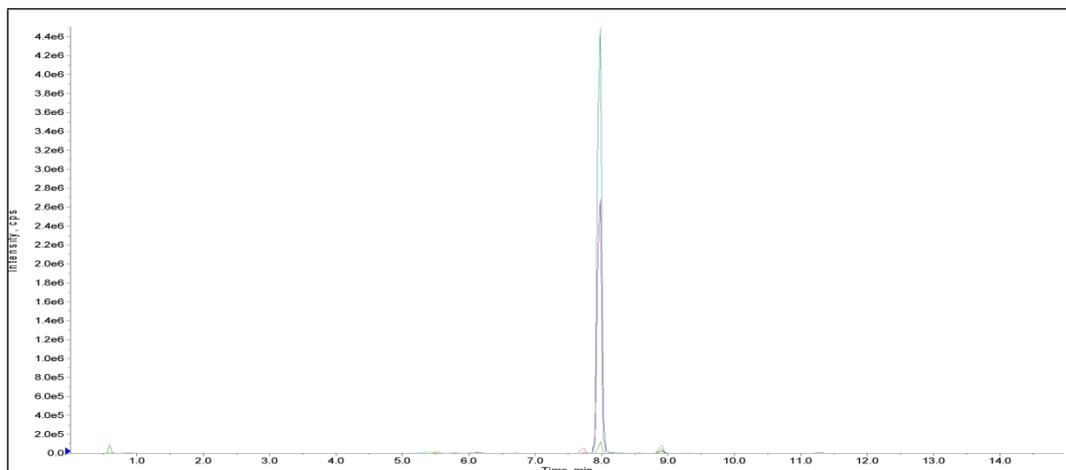


图 7. 5.0  $\mu\text{g/kg}$  红茶基质加标 LC-MS/MS 色谱图

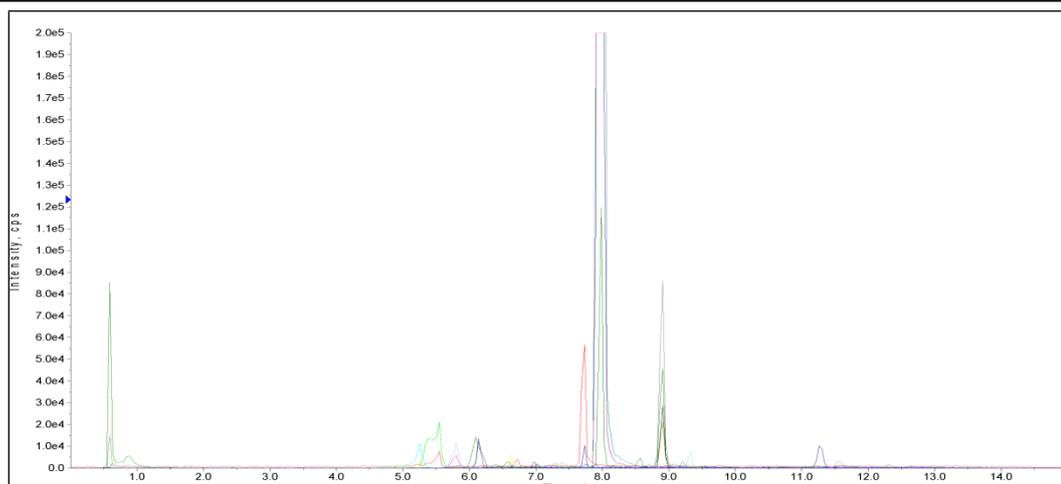


图 8. 5.0 µg/kg 红茶基质加标 LC-MS/MS 放大色谱图

## 结论

本实验建立了农药残留量的 LC-MS/MS 检测方法，并结合固相萃取技术对红茶中农药残留的含量进行了测定。对于加标量为 5 µg/kg 的样品，红茶基质加标回收率在 60% ~ 105% 之间，说明本方法可以用于红茶中农药残留量的检测。



## 附：相关产品

产品名称	规格描述	包装数量	订货号
Cleanert TPT	2000 mg/12 mL	20 支/包	TPT200010
Venusil MP C18(2)	3 $\mu\text{m}$ , 110 $\text{\AA}$ , 2.1 $\times$ 50 mm	1 支	VA930502-2
直连式保护柱套	适用于 4.6 $\times$ 10 mm 和 2.1 $\times$ 10 mm	1 支	SH-100
直联式保护柱芯	3 $\mu\text{m}$ , 110 $\text{\AA}$ ; 2.1 $\times$ 10 mm	4 支/包	VA930102-2S
1.5 mL 样品瓶	短螺纹透明带书写处 32 $\times$ 11.6 mm	100/pk	1109-0519
1.5 mL 样品瓶盖	9 mm 中心孔蓝盖, 红色 橡胶/米色 PTFE 隔垫 45° Shore A; 1.0 mm	100/pk	0915-1819
尼龙针式过滤器	单膜, 13 mm, 0.22 $\mu\text{m}$	200 个/包	AS021320
一次性注射器	2 mL 无针头	100 支/包	LZSQ-2ML
M08 型正压固相萃取装置	8 通道, 配大体积上样	1 台	SPE-M08
氮吹仪	15 位	1 台	NV15-M