

团 体 标 准

T/YNZJ 013.7—2026

茶叶及其制品和代用茶中 14 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

Determination of 14 pesticides and metabolites residues in tea, tea products and herbal tea Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

2026 - 01 - 09 发布

2026 - 01 - 09 实施

云南省质量检验协会 发布

目录

前 言	II
茶叶及其制品和代用茶中 14 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法	1
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂和耗材	1
5 仪器	3
6 试样制备	3
7 分析步骤	3
8 结果计算	6
9 精密度	6
附录 A（资料性附录）	7
附录 B（资料性附录）	8
附录 C（资料性附录）	10

前 言

本标准按照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。

本标准是T/YNZJ 013《茶叶及其制品和代用茶中农药及其代谢物残留量的测定》的第7部分。T/YNZJ 013已经发布了以下部分：

第1部分：茶叶及其制品和代用茶中农药及其代谢物残留量的测定 总则；

第2部分：茶叶及其制品和代用茶中14种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法；

第3部分：茶叶及其制品和代用茶中草芽畏、氯酞酸残留量的测定 气相色谱-质谱联用法；

第4部分：茶叶及其制品和代用茶中茅草枯残留量的测定 气相色谱法；

第5部分：茶叶及其制品和代用茶中溴甲烷残留量的测定 顶空-气相色谱法；

第6部分：茶叶及其制品和代用茶中乐杀螨残留量的测定 液相色谱-质谱联用法；

本标准首次发布。

本标准的附录A、附录B、附录C为资料性附录。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由云南华测检测认证有限公司提出。

本标准由云南省质量检验协会归口。

本标准主要起草单位：云南华测检测认证有限公司、云南省产品质量监督检验研究院、昆明市食品药品检验所、临沧市检验检测认证院（云南省滇红茶产品质量监督检验中心）、普洱市检验检测院（国家普洱茶产品质量检验检测中心）。

本标准主要起草人：杨云华、马锐、李艳梅、叶亚娟、马国武、李凤波、徐进诺、喃窝、段钰莹、李芹超、高小林、李晓悦、王爱兰、彭建芳、唐燕、张顺巧、彭珍华、赵四标、马艳红、刘晓林、杨建明、吕生。

本标准委托云南华测检测认证有限公司解释。

茶叶及其制品和代用茶中 14 种农药及其代谢物残留量的测定

液相色谱-质谱联用法

1 范围

本标准规定了茶叶及其制品和代用茶中14种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法。

本标准适用于茶鲜叶、茶叶、含茶制品和代用茶中毒菌酚、戊硝酚、消螨酚、二溴磷、毒虫畏、庚烯磷、甲磺隆、氯磺隆、灭草松、胺苯磺隆、特乐酚、茚草酮、印楝素、灭螨醌共14种农药及其代谢物残留量的测定。其他基质可参照执行。

本标准的定量限为0.01mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 23200.121 食品安全国家标准 植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法

3 原理

试样用乙腈提取，提取液经分散固相萃取净化，液相色谱-质谱联用仪（LC-MS/MS）检测，外标法定量。

4 试剂和耗材

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（CAS 号：75-05-8）：色谱纯；

4.1.2 甲醇（CAS 号：67-56-1）：色谱纯；

4.1.3 乙酸钠（CAS号：127-09-3）：分析纯；

4.1.4 乙酸（CAS号：64-19-7）：分析纯；

4.1.5 无水硫酸镁（CAS号：7487-88-9）：分析纯；

4.1.6 甲酸（CAS号：64-18-6）：色谱纯；

4.1.7 甲酸铵（CAS号：540-69-2）：分析纯。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙腈-乙酸溶液（99+1）：量取 10mL 乙酸加入 990mL 乙腈中，混匀；

4.2.2 0.01%甲酸水溶液：量取 200 μ L 甲酸，用水稀释至 2000mL，摇匀；

4.2.3 0.01%甲酸甲醇：量取 200 μ L 甲酸，用甲醇稀释至 2000mL，摇匀；

4.2.4 甲酸铵-甲酸水溶液（2mmol/L）：称取 0.1261g 甲酸铵，用 0.01%甲酸水溶液溶解并稀释至 1000mL，摇匀；

4.2.5 甲酸铵-甲酸甲醇溶液（2mmol/L）：称取 0.1261g 甲酸铵，用 0.01%甲酸甲醇溶液溶解并稀释至 1000mL，摇匀。

4.3 标准品

14种农药标准品及14种农药及其代谢物中英文对照，参见附录A，纯度 \geq 95%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液（1000 mg/L）：准确称取约 10mg（精确至 0.1mg）各农药标准品，根据标准品的溶解性和测定的需要选择甲醇或乙腈等溶剂溶解并分别定容至 10mL，混匀，避光-18 $^{\circ}$ C及以下条件保存，有效期 1 年。

4.4.2 混合标准储备溶液（50~100mg/L）：吸取一定量的农药标准储备溶液于容量瓶中用乙腈定容至刻度，混匀，避光-18 $^{\circ}$ C及以下条件保存，有效期 6 个月。

4.4.3 混合标准溶液（5mg/L）：吸取一定量的混合标准储备溶液（4.4.2）于容量瓶中，用乙腈定容至刻度，混匀，避光-18 $^{\circ}$ C及以下条件保存，有效期 1 个月。

4.5 材料

4.5.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：粒径 40 μ m-60 μ m；

4.5.2 十八烷基硅烷键合硅胶（C18）：粒径 40 μ m-60 μ m；

4.5.3 石墨化炭黑（GCB）：粒径 40 μ m-120 μ m；

4.5.4 陶瓷均质子：2cm（长） \times 1cm（外径），或相当者；

4.5.5 微孔滤膜（尼龙）：13mm \times 0.22 μ m，或相当者；

4.5.6 进样瓶：2mL。

5 仪器

5.1 液相色谱-质谱联用仪（LC-MS/MS）：配有电喷雾离子源（ESI）；

5.2 分析天平：感量 0.1mg 和 0.01g；

5.3 振荡器；

5.4 离心机：转速不低于 4000r/min；

5.5 涡旋混合器。

6 试样制备

将样品放入粉碎机中粉碎，充分混匀，将试样按照测试和备用分别存放。于-18 $^{\circ}$ C及以下条件保存。

7 分析步骤

7.1 前处理

称取2g试样（精确至0.01 g）于50mL塑料离心管中，加10mL水涡旋混匀，静置30min。加入15mL乙腈-乙酸溶液（4.2.1）及1颗陶瓷均质子，剧烈振荡1min，加入6g无水硫酸镁、1.5g乙酸钠，剧烈振荡1min后4000r/min离心5min。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150mg无水硫酸镁、50mgC18、50mgPSA和25mgGCB），涡旋混匀1min。4000r/min离心5min，吸取上清液过微孔滤膜（4.5.5），待测定。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱：C18（2.1mm（内径）×100mm，1.8 μ m），或相当者；
- b) 流动相：A相为甲酸铵-甲酸水溶液（4.2.4），B相为甲酸铵-甲酸甲醇（4.2.5）。流动相梯度条件见表1；
- c) 流速：0.3mL/min；
- d) 柱温：40 $^{\circ}$ C；
- e) 进样量：2 μ L。

表1 流动相及其梯度条件（ V_A+V_B ）

时间 min	V_A %	V_B %
0	97	3
0.3	97	3
0.5	85	15
1	50	50
6	30	70
7.6	2	98
9	2	98
9.1	97	3
13	97	3

7.2.2 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 3500V，负离子 2800V；
- d) 离子源温度：300 $^{\circ}$ C；
- e) 鞘气：40Arb；
- f) 辅助气：8Arb；
- g) 吹扫气：1Arb；

h) 多反应监测：每种农药分别选择至少两个子离子。所有需要检测的子离子按照出峰顺序，分时段分别检测。每种农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数，参见附录 B。

7.2.3 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按照（7.1）进行前处理，得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为0.002mg/L、0.005mg/L、0.01mg/L、0.02mg/L、0.05mg/L、0.1mg/L和0.2mg/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。以农药定量用子离子的质量色谱图峰面积为纵坐标，相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

7.2.4 定性及定量

7.2.4.1 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 $\pm 2.5\%$ 之内。

7.2.4.2 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，目标化合物选择的子离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的离子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相对偏差

离子丰度比	>50%	>20%, ≤50%	>10%, ≤20%	≤10%
允许相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

本方法的标准物质液相色谱-质谱联用仪（LC-MS/MS）多反应监测质量色谱图参见附录C。

7.2.4.3 定量

外标定量法。

7.3 试样溶液的测定

将基质匹配标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱-质谱联用仪（LC-MS/MS）中，保留时间和离子丰度比定性，测得定量离子离子的质量色谱图峰面积，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。

7.4 空白试验

除不加试样外，采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

8 结果计算

$$X = \frac{C \times V \times f}{m \times 1000} \times \frac{1000}{1000}$$

X——试样中被测物残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C——从基质匹配标准工作曲线中得到的试样溶液中被测物的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V——提取液体积，单位为毫升（mL）；

f——稀释倍率；

m——试样质量，单位为克（g）；

计算结果保留两位有效数字，含量超1 mg/kg时保留三位有效数字。

9 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的15%。

附录 A
(资料性附录)

14 种农药及其代谢物中英文对照

序号	农药中文名	农药英文名	CAS号	分子式
1	胺苯磺隆	ethametsulfuron	97780-06-8	C ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₆ S
2	毒虫畏	chlorfenvinphos	470-90-6	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P
3	毒菌酚	hexachlorophene	70-30-4	C ₆ H ₂ Cl ₆
4	二溴磷	naled	300-76-5	C ₄ H ₇ Br ₂ Cl ₂ O ₄ P
5	庚烯磷	heptenophos	23560-59-0	C ₉ H ₁₂ ClO ₄ P
6	甲磺隆	metsulfuron-methyl	74223-64-6	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S
7	氯磺隆	chlorsulfuron	64902-72-3	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₅ O ₄ S
8	灭草松	bentazone	25057-89-0	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S
	6-羟基灭草松	6-hydroxybentazone	60374-42-7	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄ S
	8-羟基灭草松	8-hydroxybentazone	60374-43-8	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄ S
9	特乐酚	dinoterb	1420-07-1	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅
10	戊硝酚	dinosam	4097-36-3	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₅
11	消螨酚	dinex	131-89-5	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₅
12	茚草酮	Indanofan	133220-30-1	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₃
13	灭螨醌	Acequinocyl	57960-19-7	C ₂₄ H ₃₂ O ₄
	羟基灭螨醌	hydroxyAcequinocyl	57960-31-3	C ₂₂ H ₃₀ O ₃
14	印楝素	azadirachtin	11141-17-6	C ₃₅ H ₄₄ O ₁₆

附录 B
(资料性附录)

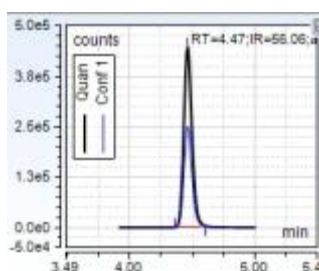
14 种农药及其代谢物液相色谱-质谱联用仪 (LC-MS/MS) 的保留时间、母离子、子离子及离子对

序号	农药中文名称	农药英文名称	电离方式	保留时间 (min)	透镜电压 (V)	离子对 I	碰撞能 (V)	离子对 II	碰撞能 (V)	离子对 III	碰撞能 (V)
1	胺苯磺隆	ethametsulfuron	正	4.47	93	411.00-195.98	15	411.00-167.98	29	—	—
2	毒虫畏	chlorfenvinphos	正	8.28	99	359.00-155.10	12	359.00-127.00	16	—	—
3	毒菌酚	hexachlorophene	负	9.43	10	402.70-194.70	36	402.70-366.60	25	—	—
4	二溴磷	naled	正	5.49	93	380.97-126.88	14	380.97-108.97	33	—	—
5	庚烯磷	heptenophos	正	5.43	56	251.04-127.06	14	251.04-125.04	13	—	—
6	甲磺隆	metsulfuron-methyl	正	3.90	86	382.08-167.06	16	382.08-199.01	20	—	—
7	氯磺隆	chlorsulfuron	正	4.14	95	358.04-140.93	21	358.04-166.90	20	—	—
8	灭草松	bentazone	负	3.52	102	238.97-131.88	26	238.97-196.88	20	—	—
	6-羟基灭草松	6-hydroxybentazone	负	3.36	98	254.98-190.98	20	254.98-147.85	27	254.98-212.80	21
	8-羟基灭草松	8-hydroxybentazone	负	3.36	94	254.98-190.93	19	254.98-105.90	28	254.98-147.93	27
9	特乐酚	dinoterb	负	7.95	10	239.00-206.90	36	239.00-177.00	44	—	—
10	戊硝酚	dinosam	负	8.44	10	253.08-193.87	23	253.00-133.80	57	253.00-192.80	32
11	消螨酚	dinex	负	8.60	10	265.07-189.93	36	265.07-217.90	38	265.07-233.80	36
12	茚草酮	Indanofan	正	7.27	86	341.00-175.00	13	341.00-186.90	13	—	—

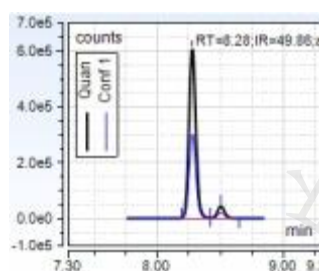
13	灭螨醌	Acequinocyl	负	10.30	168	341.30-313.30	27	341.30-186.13	30	—	—
	羟基灭螨醌	hydroxyAcequinocyl	正	10.49	99	343.22-188.97	20	343.22-114.97	50	—	—
14	印楝素	azadirachtin	正	4.54	299	743.30-725.30	29	743.30-625.13	38	743.30-665.22	38

附录 C
(资料性附录)

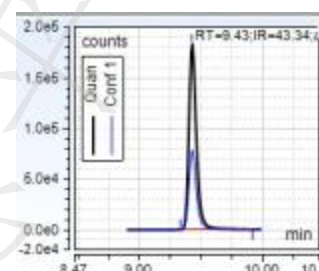
14 种农药及其代谢物液相色谱-谱联用仪 (LC-MS/MS) 多反应监测质量色谱图



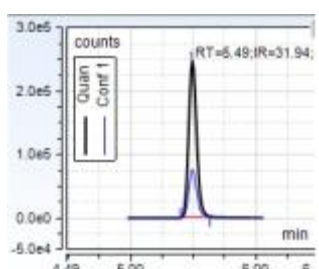
1. 胺苯磺隆



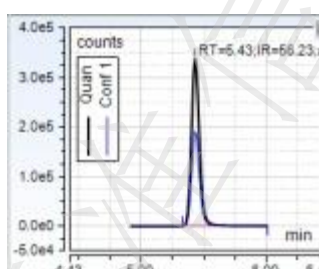
2. 毒虫畏



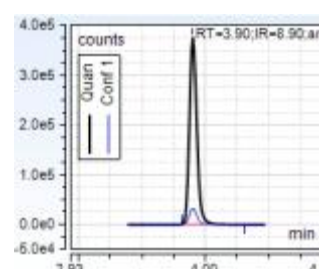
3. 毒菌酚



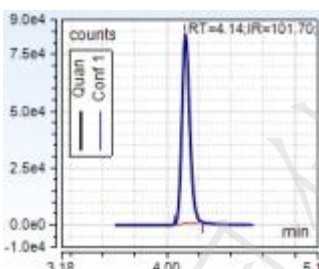
4. 二溴磷



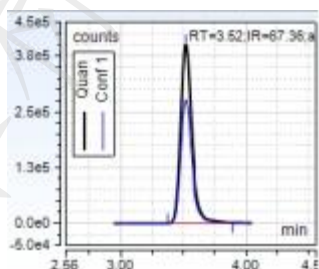
5. 庚烯磷



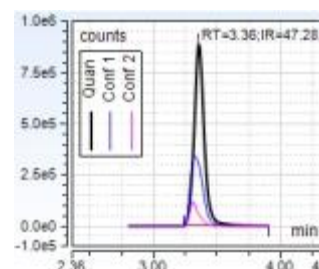
6. 甲磺隆



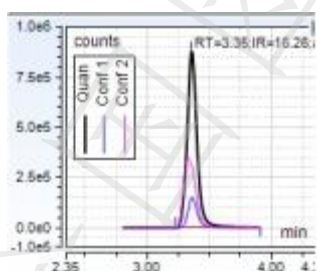
7. 氯磺隆



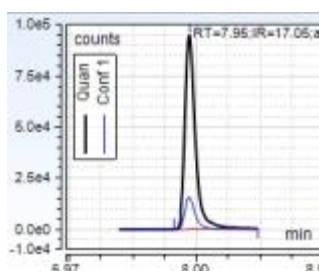
8. 灭草松



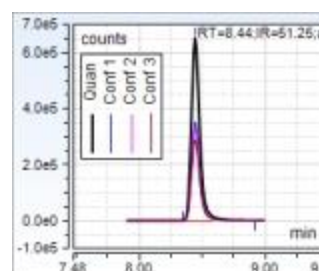
8.6-羟基灭草松



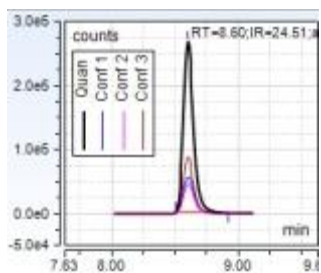
8.8-羟基灭草松



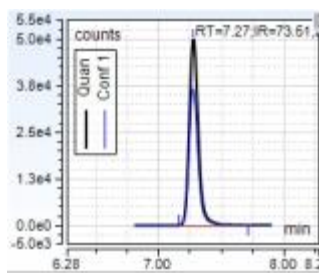
9. 特乐酚



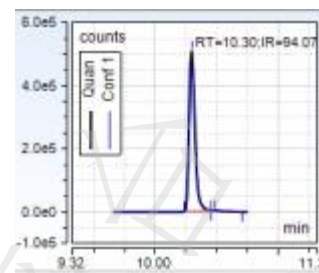
10. 戊硝酚



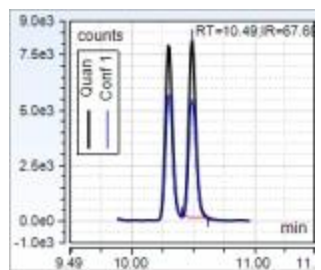
11. 消螨酚



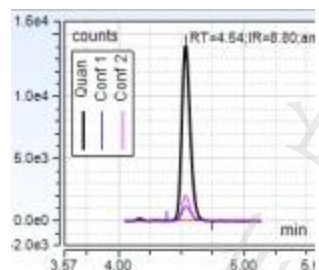
12. 茚草酮



13. 灭螨醌



13. 羟基灭螨醌



14. 印楝素

全国团体标准