

团 体 标 准

T/YNZJ 013.2—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 气相色谱-质谱联用法

Determination of 14 pesticides and metabolites residues in tea, tea products and
herbal tea Gas 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
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器.....	3
6 试样制备.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算.....	5
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2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；

第7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 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：马锐、李艳梅、叶亚娟、马国武、杨云华、徐进诺、喃窝、段钰莹、李芹超、李凤波、吴兴忠、胡谢婷、段园园、高小林、鲁发翠、刘师、谭建林、赵四标、马艳红、罗继刚、罗震宇、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

气相色谱-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 气相色谱-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草枯醚、氟除草醚、格螨酯、烯虫炔酯、烯虫乙酯、环螨酯、杀虫畏、丙酯杀螨醇、灭草环、抑草蓬、氯酞酸甲酯、虫螨腈、硫丹、巴毒磷共14种农药及其代谢物的残留量的测定。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 23200.113 食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法

3 原理

试样用乙腈提取,提取液经固相萃取净化,气相色谱-质谱联用仪(GC-MS/MS)检测,内标法定量。

4 试剂和材料

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 乙酸乙酯（CAS号：141-78-6）：色谱纯；

4.1.3 甲苯（CAS号：108-88-3）：色谱纯；

4.1.4 氯化钠（CAS号：7647-14-5）：分析纯。

4.2 溶液配制

乙腈-甲苯溶液（3+1，体积比）：量取 100mL 甲苯加入 300mL 乙腈中，混匀。

4.3 标准品

环氧七氯B内标和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≥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丙酮或正己烷等溶剂溶解并分别定容至 10mL，避光-18℃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酸乙酯定容至刻度，混匀，避光-18℃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，用乙酸乙酯定容至刻度，混匀，避光-18℃及以下条件保存，有效期 1 个月。

4.4.4 内标储备液（1000mg/L）：准确称取 10mg 环氧七氯 B（精确至 0.1mg）用乙酸乙酯溶解并定容至 10mL，避光-18℃及以下条件保存，有效期 1 年。

4.4.5 内标溶液（5mg/L）：内标储备溶液用乙酸乙酯稀释至 5mg/L，避光-18℃及以下条件保存，有效期 1 个月。

4.4.6 基质混合标准工作溶液：1mL 空白基质溶液氮气吹干，加入 20μL 内标溶液，再加入 1mL 相应质量浓度的混合标准溶液复溶，过微孔滤膜（4.5.6）。基质混合标准工作溶液应现配现用。

注 1：空白基质溶液取样量应与相应的试样处理取样量一致。

4.5 材料

4.5.1 固相萃取柱：石墨化炭黑-氨基复合柱，500mg/500mg，容积6mL，或相当者；

4.5.2 陶瓷均质子：2cm（长）×1cm（外径）；

4.5.3 微孔滤膜（尼龙）：13mm×0.22μm；

4.5.4 进样瓶：2mL。

5 仪器

5.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS/MS）：配有电子轰击源（EI）；

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 组织捣碎机；

5.6 旋转蒸发仪；

5.7 氮吹仪：可控温；

5.8 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℃及以下条件保存。

7 分析步骤

7.1 样品前处理

称取5g试样（精确至0.01g）于100mL塑料离心管中，加15mL水涡旋混匀，静置30min。加入20mL乙腈及1颗陶瓷均质子，剧烈振荡提取5min，加入5g~7g氯化钠剧烈振荡数次，4000r/min离心5min。准确吸取5mL上清液于100mL鸡心瓶中。40℃水浴旋转蒸发至近干，待净化。

用5mL乙腈-甲苯溶液（4.2.1）预洗固相萃取柱（4.5.1）弃去流出液。下接100mL鸡心瓶，放入固定架上。将上述待净化试样用3mL乙腈-甲苯溶液（4.2.1）洗涤至固相萃取柱中，再用2mL乙腈-甲苯溶

液(4.2.1)洗涤,并将洗涤液移入柱中,重复2次。在柱上加上50mL储液器,用25mL乙腈-甲苯溶液(4.2.1)淋洗小柱,收集上述所有流出液于100mL鸡心瓶中,40°C水浴中旋转浓缩至近干。加入50 μ L内标溶液,加入2.5mL乙酸乙酯复溶,过微孔滤膜(4.5.3),用于测定。

7.2 测定

7.2.1 仪器参考条件

- a) 色谱柱: 5%苯基芳基聚合物-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱; 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m, 或相当者;
- b) 色谱柱温度: 80°C保持 1min, 以 20°C/min 程序升温至 300°C保持 5min;
- c) 载气: 氦气, 纯度 \geq 99.999%, 流速 1.0mL/min;
- d) 碰撞气: 氩气, 纯度 \geq 99.999%, 流速 1.0mL/min;
- e) 进样口温度: 280°C;
- f) 进样量: 1 μ L;
- g) 进样方式: 不分流进样;
- h) 电子轰击源: 70eV;
- i) 离子源温度: 320°C;
- j) 传输线温度: 300°C;
- k) 溶剂延迟: 3min;
- l) 多反应监测: 每种农药分别选择一对定量离子、一对或两对定性离子。每组所需要检测离子对按照出峰顺序, 分时段分别检测。14种农药及其代谢物和内标化合物气相色谱-质谱联用仪(GC-MS/MS)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。

7.2.2 标准工作曲线配制

精确吸取一定量的混合标准溶液, 逐级用乙酸乙酯稀释成质量浓度为0.005mg/L、0.01mg/L、0.05mg/L、0.1mg/L、0.5mg/L的标准工作溶液。空白基质溶液氮气吹干, 加入20 μ L内标溶液, 分别加入1mL上述标准工作溶液复溶, 过微孔滤膜(4.5.3)配制系列基质混合标准工作溶液, 供气相色谱-质谱联用仪(GC-MS/MS)测定。以农药定量离子峰面积和内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标、农药标准溶液质量浓度和内标物质量浓度的比值为横坐标绘制标准曲线。

7.2.3 定性及定量

7.2.3.1 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±2.5%之内。

7.2.3.2 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，目标化合物的质谱定量和定性离子均出现，而且同一检测批次，对于同一化合物，样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比，其允许偏差不得超过表1规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表1 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%

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

7.2.3.3 定量

内标法定量。

7.3 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（GC-MS/MS）中，保留时间和定性离子定性，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。

7.4 空白试验

除不加试样外，按照7.1的规定进行平行操作。

8 结果计算

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

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，单位为毫克每升（mg/L）；

V——定容体积，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1mg/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%。

全国团体标准信息平台

附录 A
(资料性附录)

环氧七氯 B 内标和 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
内标	环氧七氯 B	heptachlor epoxideB	17498-34-9	C ₁₂ H ₁₄ O ₅
1	丙酯杀螨醇	Chloropropylate	5836-10-2	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₃
2	草枯醚	Chlornitrofen	1836-77-7	C ₁₂ H ₈ Cl ₃ NO ₃
3	氟除草醚	Fluoronitrofen	13738-63-1	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ FNO ₃
4	格螨酯	2,4-Dichlorophenyl Benzenesulfonate	97-16-5	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₃ S
5	环螨酯	Cycloprate	54460-46-7	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
6	氯酞酸甲酯	Chlorthal-dimethyl	1861-32-1	C ₁₀ H ₆ Cl ₄ O ₄
7	灭草环	Tridiphane	58138-08-2	C ₁₀ H ₇ Cl ₅ O
8	杀虫畏	tetrachlorvinphos	22350-76-1	C ₁₀ H ₉ Cl ₄ O ₄ P
9	烯虫炔酯	kinoprene	42588-37-4	C ₁₈ H ₂₈ O ₂
10	烯虫乙酯	hydroprene	41096-46-2	C ₁₇ H ₃₀ O ₂
11	抑草蓬	Erbon Solution	136-25-4	C ₁₁ H ₉ Cl ₅ O ₃
12	虫螨腈	chlorfenapyr	122453-73-0	C ₁₅ H ₁₁ BrClF ₃ N ₂ O
13	α-硫丹	Alpha-endosulfan	959-98-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S
	β-硫丹	Beta-endosulfan	33213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S
	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1031-07-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S
14	巴毒磷	Crotoxyphos	7700-17-6	C ₁₄ H ₁₉ O ₆ P

附录 B
(资料性附录)

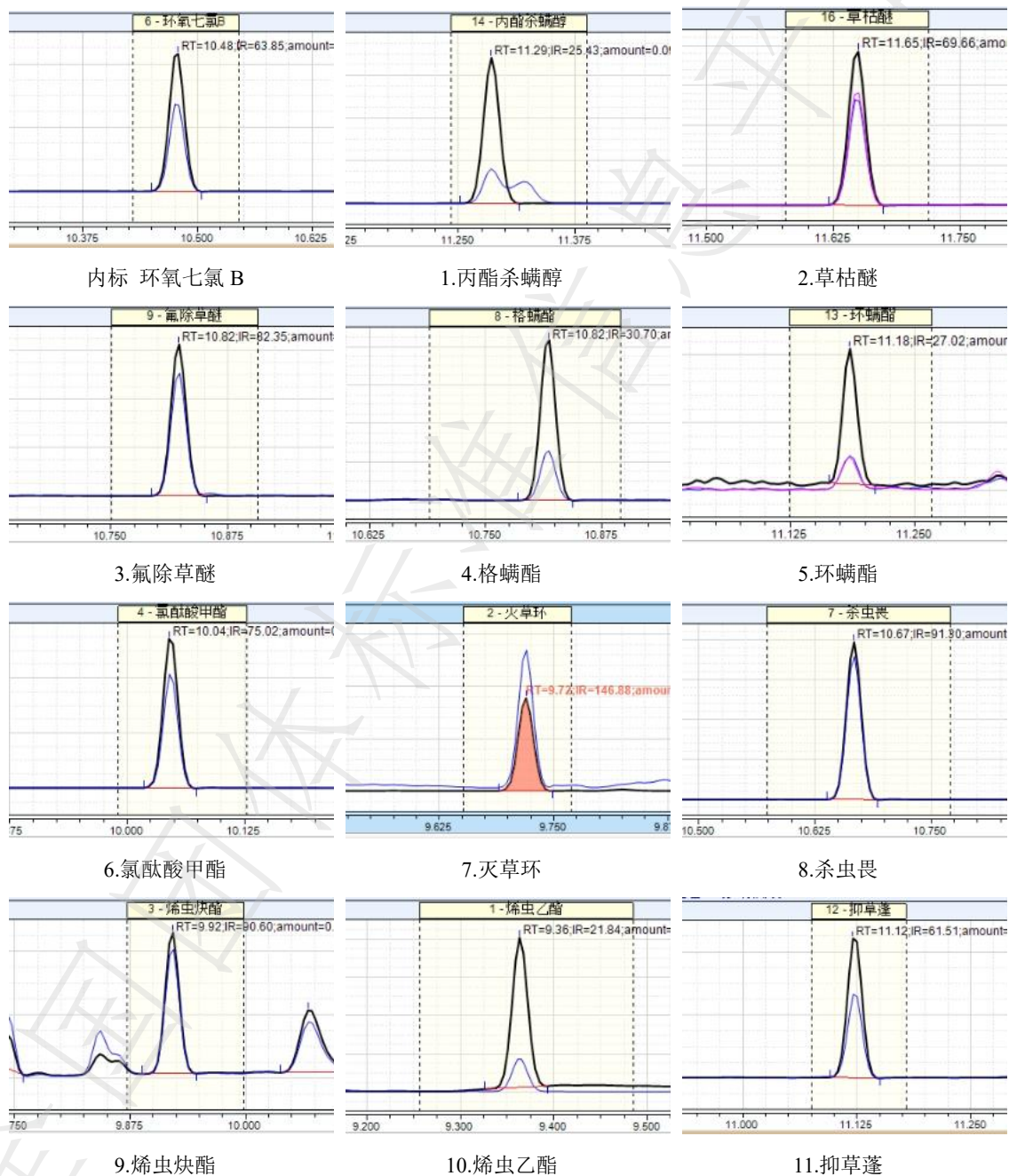
14 种农药及其代谢物和内标化合物气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS/MS) 的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞电压

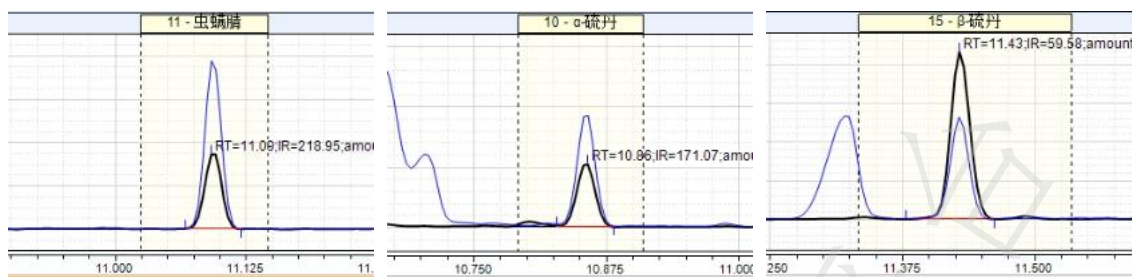
序号	农药中文名称	农药英文名称	保留时间 (min)	定量离子对	碰撞电压 (V)	定性离子对	碰撞电压 (V)	定性离子对	碰撞电压 (V)
内标	环氧七氯 B	heptachlor epoxideB	10.48	352.8-262.9	10	354.8-264.9	10	—	—
1	丙酯杀螨醇	Chloropropylate	11.29	251.0-139.0	14	139.0-111.0	12	—	—
2	草枯醚	Chlornitrofen	11.65	236.0-173.0	27	318.9-288.9	8	316.9-286.9	8
3	氟除草醚	Fluoronitrofen	10.83	271.0-180.0	17	271.0-208.0	12	—	—
4	格螨酯	2,4-Dichlorophenyl Benzenesulfonate	10.82	141.0-77.1	8	141.0-51.0	32	—	—
5	环螨酯	Cycloprate	11.19	87.0-45.0	10	87.0-41.0	20	87.0-39.0	20
6	氯酞酸甲酯	Chlorthal-dimethyl	10.05	300.7-222.9	22	300.7-272.9	12	—	—
7	灭草环	Tridiphane	9.72	173.0-109.0	25	173.0-145.0	15	—	—
8	杀虫畏	tetrachlorvinphos	10.67	328.9-109.0	18	330.8-109.0	18	—	—
9	烯虫炔酯	kinoprene	9.93	149.1-77.1	10	149.1-91.1	10	—	—
10	烯虫乙酯	hydroprene	9.37	139.0-111.1	20	221.2-109.1	10	—	—
11	抑草蓬	Erbon Solution	11.12	169.0-96.0	26	223.0-187.7	8	—	—
12	虫螨腈	chlorfenapyr	11.10	136.9-102.0	12	248.9-112.0	24	—	—
13	α -硫丹	Alpha-endosulfan	10.86	194.7-125.0	22	194.7-159.4	8	—	—
	β -硫丹	Beta-endosulfan	11.43	206.9-172.0	15	194.9-124.9	25	—	—

序号	农药中文名称	农药英文名称	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)	定性离子对	碰撞电压 (V)
	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	11.80	273.8-238.8	10	238.7-203.9	12	271.8-236.9	10
14	巴毒磷	Crotoxyphos	10.47	193.0-127.1	8	127.0-109.0	12	—	—

附录 C
(资料性附录)

14种农药及其代谢物和内标化合物气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS/MS) 多反应监测质量色谱图

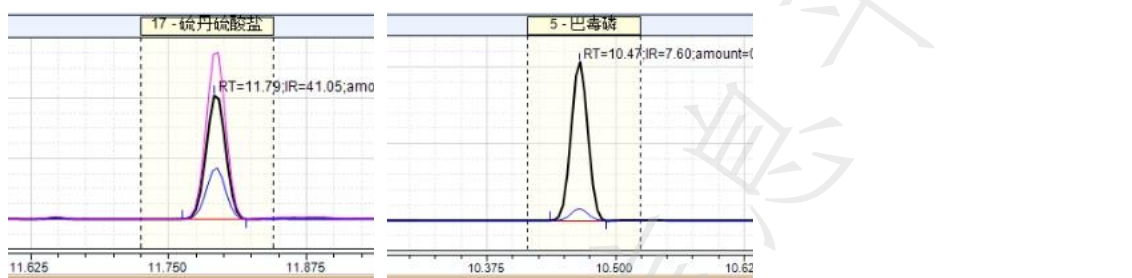




12. 虫螨腈

13. α-硫丹

13. β-硫丹



13. 硫丹硫酸酯

14. 巴毒磷

全国团体标准