



中华人民共和国国家标准

GB/T 23376—2009

茶叶中农药多残留测定 气相色谱/质谱法

Determination of pesticides residues in tea—
GC/MS method

2009-04-08 发布

2009-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
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 仪器和设备	1
6 测定步骤	2
6.1 提取	2
6.2 净化	2
6.3 测定	2
6.4 空白实验	3
7 结果计算	3
8 精密度	3
附录 A (规范性附录) 36 种农药中英文名称、方法检出限	6
附录 B (资料性附录) 36 种农药的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子 丰度比值表	8
附录 C (资料性附录) 36 种农药选择离子监测分组和选择离子表	10
附录 D (资料性附录) 36 种农药标准物质在茶叶基质中选择离子监测总离子流图	11

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B、附录 C、附录 D 为资料性附录。

本标准由安徽省质量技术监督局提出。

本标准由中国标准化研究院归口。

本标准起草单位:国家农副加工食品质量监督检验中心、安徽国家农业标准化与监测中心。

本标准主要起草人:蒋俊树、赵成仕、舒勇、王彩霞、沈宏林、刘琴芳、赵彬。

茶叶中农药多残留测定 气相色谱/质谱法

1 范围

本标准规定了茶叶中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯等三类 36 种农药(见附录 A)残留量的气相色谱/质谱测定方法。

本标准适用于茶叶中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯等三类 36 种农药残留量的测定。

本标准的方法检出限:见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

3 原理

茶叶试样中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯类农药经加速溶剂萃取仪(ASE)用乙腈+二氯甲烷(1+1, 体积比)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。

4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯。

4.1 环己烷:色谱纯。

4.2 乙酸乙酯:色谱纯。

4.3 正己烷:色谱纯。

4.4 有机相微孔滤膜:孔径 0.45 μm 。

4.5 36 种农药标准物质(纯度大于 98%):见附录 A。

4.6 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,移取适量 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 单种农药标准样品于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,配制 36 种农药混合标准储备溶液(避光 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,可使用一个月)。

4.7 基质混合标准工作溶液:移取一定体积的混合标准储备溶液,用经净化后的样品空白基质提取液作溶剂,配制成不同浓度的基质混合标准工作溶液,用于做标准工作曲线。基质混合标准工作溶液应现配现用。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击电离源(EI)。

5.2 加速溶剂萃取仪(ASE)。

- 5.3 凝胶渗透色谱仪(GPC)。
- 5.4 旋转蒸发器。
- 5.5 氮气吹干仪。
- 5.6 高速离心机。
- 5.7 分析天平:感量 0.01 g。
- 5.8 粉碎机。
- 5.9 移液器:100 μ L、1 mL 各 1 支。

6 测定步骤

6.1 提取

称取磨碎的均匀茶叶试样 5 g(精确至 0.01 g),加适量水润湿,移入加速溶剂萃取仪的 34 mL 萃取池中,用乙腈+二氯甲烷(1+1,体积比)作为提取溶剂,在 10.34 MPa(1 500 psi)压力、100 $^{\circ}$ C 条件下,加热 5 min,静态萃取 5 min。循环 1 次。然后用池体积 60%的乙腈+二氯甲烷(1+1,体积比)冲洗萃取池,并用氮气吹扫 100 s。萃取完毕,将萃取液转移到 100 mL 鸡心瓶中,于 40 $^{\circ}$ C 水浴中减压旋转蒸发近干,然后用适量乙酸乙酯+环己烷(1+1,体积比)溶解残余物后转移至 10 mL 离心管中,再用乙酸乙酯+环己烷(1+1,体积比)定容至 10 mL。将此 10 mL 溶液高速离心(10 000 r/min,5 min)后过 0.45 μ m 滤膜,待凝胶色谱净化。

6.2 净化

取上述提取液 5 mL 按照凝胶色谱条件[净化柱:填料 50 g Bio-beads-X₃,柱径 25 mm;柱床高 32 cm;流动相:环己烷+乙酸乙酯(1+1,体积比);流速:5 mL/min;排除时间:1 080 s(18 min);收集时间:600 s(10 min)]净化,将净化液置于氮气吹干仪上(\leq 40 $^{\circ}$ C)吹至近干,用正己烷定容至 0.5 mL,用 GC/MS 测定。

6.3 测定

6.3.1 参考分析条件

- a) 色谱柱:DB-17 ms(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)石英毛细管柱或柱效相当的色谱柱;
- b) 色谱柱升温程序:60 $^{\circ}$ C 保持 1 min,然后以 30 $^{\circ}$ C/min 升温至 160 $^{\circ}$ C,再以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 295 $^{\circ}$ C,保持 10 min;
- c) 载气:氮气(纯度 \geq 99.999%),恒流模式,流速为 1.2 mL/min;
- d) 进样口温度:250 $^{\circ}$ C;
- e) 进样量:1 μ L;
- f) 进样方式:无分流进样,1 min 后打开分流阀;
- g) 离子源:EI 源,70 eV;
- h) 离子源温度:230 $^{\circ}$ C;
- i) 接口温度:280 $^{\circ}$ C;
- j) 测定方式:选择离子监测(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。每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值参见附录 B。每组检测离子和保留时间范围参见附录 C。

6.3.2 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。本标准定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差见表 1 要求。

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

6.3.3 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样来绘制标准曲线。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。测定的 36 种农药标准物质选择离子色谱图参见附录 D。

6.4 空白实验

除不称取样品外,均按 6.1~6.3 步骤进行。

7 结果计算

7.1 标准曲线

使用基质标准工作溶液(浓度在 50 μg/L~1 000 μg/L 混合标准系列溶液)进样,绘制基质标准工作曲线。待测农药的响应值均应在检测方法的线性范围之内。

7.2 结果计算和表述

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(μg/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)。

8 精密度

本标准精密度数据是按照 GB/T 6379.1、GB/T 6379.2 规定确定的。在再现性条件下获得的两次独立的测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 15%,以大于这两个测定值的算术平均值的 15%情况不超过 5%为前提。本标准的精密度数据见表 2。

表 2 36 种农药精密度数据表

序号	名称	含量/(mg/kg)	相对标准偏差 (RSD)(n=6)/%
1	敌敌畏	0.02	3.11
		0.1	2.25
2	甲胺磷	0.02	4.44
		0.1	3.25
3	乙酰甲胺磷	0.02	3.24
		0.1	4.00
4	甲拌磷	0.02	3.52
		0.1	2.92

表 2 (续)

序号	名称	含量/(mg/kg)	相对标准偏差 (RSD)(n=6)/%
5	δ -六六六	0.02	3.17
		0.1	1.78
6	γ -六六六	0.02	5.02
		0.1	4.45
7	β -六六六	0.02	4.33
		0.1	3.65
8	异稻瘟净	0.02	4.39
		0.1	2.34
9	乐果	0.02	5.35
		0.1	2.96
10	八氯二丙醚	0.02	3.69
		0.1	2.89
11	α -六六六	0.02	4.32
		0.1	2.87
12	毒死蜱	0.02	6.84
		0.1	2.75
13	杀螟硫磷	0.02	5.37
		0.1	2.81
14	三氯杀螨醇	0.04	3.53
		0.2	3.54
15	水胺硫磷	0.02	4.48
		0.1	2.58
16	α -硫丹	0.04	8.40
		0.2	7.19
17	啶硫磷	0.02	4.62
		0.1	3.20
18	<i>p,p'</i> -滴滴伊	0.02	4.84
		0.1	3.47
19	<i>o,p'</i> -滴滴伊	0.02	4.76
		0.1	3.49
20	噻嗪酮	0.02	4.53
		0.1	2.60
21	<i>o,p'</i> -滴滴涕	0.02	4.70
		0.1	3.59

表 2 (续)

序号	名称	含量/(mg/kg)	相对标准偏差 (RSD)(n=6)/%
22	<i>p,p'</i> -滴滴涕	0.02	4.99
		0.1	3.26
23	β -硫丹	0.04	4.22
		0.2	2.28
24	联苯菊酯	0.02	3.91
		0.1	2.72
25	三唑磷	0.04	5.19
		0.2	2.84
26	甲氰菊酯	0.04	3.93
		0.2	2.74
27	氯氟氰菊酯	0.02	4.58
		0.1	3.03
28	苯硫磷	0.02	5.45
		0.1	2.66
29	三氯杀螨砜	0.04	4.23
		0.2	2.24
30	氯菊酯	0.04	3.89
		0.2	7.32
31	噻螨酮	0.02	3.11
		0.1	2.68
32	氯氰菊酯	0.08	1.92
		0.4	2.42
33	氟氰戊菊酯	0.04	2.99
		0.2	1.95
34	氟胺氰菊酯	0.08	2.51
		0.4	1.29
35	氰戊菊酯	0.08	2.91
		0.4	2.97
36	溴氰菊酯	0.08	1.92
		0.4	1.70

附录 A

(规范性附录)

36 种农药中英文名称、方法检出限

表 A.1 36 种农药中英文名称、方法检出限

序号	中文名称	英文名称	检出限/(mg/kg)
1	敌敌畏	dichlorvos	0.01
2	甲胺磷	methamidophos	0.02
3	乙酰甲胺磷	acephate	0.02
4	甲拌磷	phorate	0.01
5	δ -六六六	delta-HCH	0.005
6	γ -六六六	gamma-HCH	0.005
7	β -六六六	beta-HCH	0.005
8	异稻瘟净	iprobenfos	0.01
9	乐果	dimethoate	0.02
10	八氯二丙醚	S421	0.01
11	α -六六六	alpha-HCH	0.005
12	毒死蜱	chlorpyrifos	0.01
13	杀螟硫磷	fenitrothion	0.01
14	三氯杀螨醇	dicofol	0.02
15	水胺硫磷	isocarbophos	0.01
16	α -硫丹	alpha-endosulfan	0.02
17	喹硫磷	quinalphos	0.01
18	<i>p,p'</i> -滴滴伊	<i>p,p'</i> -DDE	0.01
19	<i>o,p'</i> -滴滴伊	<i>o,p'</i> -DDE	0.01
20	噁嗪酮	buprofenzin	0.01
21	<i>o,p'</i> -滴滴涕	<i>o,p'</i> -DDT	0.01
22	<i>p,p'</i> -滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDT	0.01
23	β -硫丹	beta-endosulfan	0.02
24	联苯菊酯	bifenthrin	0.01
25	三唑磷	triazophos	0.01
26	甲氰菊酯	fenpropathrin	0.01
27	氯氟氰菊酯	lambda-cyhalothrin	0.01
28	苯硫磷	EPN	0.01
29	三氯杀螨砜	tetradifon	0.01

表 A.1 (续)

序号	中文名称	英文名称	检出限/(mg/kg)
30	氯菊酯	permethrin	0.01
31	噻螨酮	pyridaben	0.01
32	氯氰菊酯	cypermethrin	0.05
33	氟氰戊菊酯	flucythrinate	0.02
34	氟胺氰菊酯	fluvalinate	0.05
35	氰戊菊酯	fenvalerate	0.05
36	溴氰菊酯	deltamethrin	0.05

附 录 B
(资料性附录)

36 种农药的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子丰度比值表

表 B.1 36 种农药的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子丰度比值

序号	中文名称	英文名称	保留时间/ min	定量离子 (m/z)	定性离子(m/z)		
1	敌敌畏	dichlorvos	5.7	109(100)	145(8)	185(28)	220(5)
2	甲胺磷	methamidophos	6.4	94(100)	95(56)	141(36)	126(7)
3	乙酰甲胺磷	acephate	8.9	94(100)	95(50)	136(200)	142(22)
4	甲拌磷	phorate	11.3	121(100)	75(335)	97(85)	231(27)
5	δ -六六六	delta-HCH	11.7	219(100)	181(111)	183(107)	217(78)
6	γ -六六六	gamma-HCH	13.15	183(100)	219(95)	221(48)	254(11)
7	β -六六六	beta-HCH	13.6	219(100)	181(122)	254(21)	217(84)
8	异稻瘟净	iprobenfos	13.8	91(100)	204(56)	246(6)	
9	乐果	dimethoate	14.0	87(100)	93(54)	125(46)	229(8)
10	八氯二丙醚	S421	14.4	132(100)	109(32)	130(99)	
11	α -六六六	alpha-HCH	14.8	219(100)	183(109)	221(53)	254(21)
12	毒死蜱	chlorpyrifos	16.4	314(100)	197(190)	258(54)	286(44)
13	杀螟硫磷	fenitrothion	16.7	277(100)	109(71)	125(86)	260(60)
14	三氯杀螨醇	dicofol	17.25	139(100)	141(32)	250(11)	252(13)
15	水胺硫磷	isocarbophos	18.2	136(100)	230(9)	289(10)	
16	α -硫丹	alpha-endosulfan	18.7	241(100)	265(70)	277(64)	339(58)
17	嗪硫磷	quinalphos	18.9	146(100)	156(41)	157(67)	298(22)
18	<i>p,p'</i> -滴滴伊	<i>p,p'</i> -DDE	19.6	318(100)	246(145)	248(93)	316(81)
19	<i>o,p'</i> -滴滴伊	<i>o,p'</i> -DDE	19.8	318(100)	246(145)	248(93)	316(81)
20	噻嗪酮	buprofenzin	20.0	105(100)	172(54)	249(16)	305(24)
21	<i>o,p'</i> -滴滴涕	<i>o,p'</i> -DDT	21.7	235(100)	165(43)	199(14)	237(65)
22	<i>p,p'</i> -滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDT	21.8	235(100)	165(43)	199(14)	237(65)
23	β -硫丹	beta-endosulfan	22.1	241(100)	265(62)	339(71)	
24	联苯菊酯	bifenthrin	23.2	181(100)	165(31)	166(32)	
25	三唑磷	triazophos	24.4	161(100)	172(35)	257(13)	285(7)
26	甲氰菊酯	fenpropathrin	24.8	181(100)	209(25)	265(36)	349(13)
27	氯氟氰菊酯	lambda-cyhalothrin	25.6	181(100)	197(70)	208(43)	141(27)
28	苯硫磷	EPN	26.0	157(100)	169(63)	323(13)	

表 B.1 (续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间/ min	定量离子 (m/z)	定性离子(m/z)		
29	三氯杀螨砜	tetradifon	26.9	159(100)	227(50)	354(31)	356(41)
30	氯菊酯	permethrin	28.2;28.5	183(100)	163(23)	165(20)	255(3)
31	噻螨酮	pyridaben	28.6	147(100)	117(12)	309(6)	364(5)
32	氯氰菊酯	cypermethrin	30.0;30.2;30.4	163(100)	152(23)	181(16)	
33	氟氰戊菊酯	flucythrinate	30.1;30.5	199(100)	157(75)	451(12)	
34	氟胺氰菊酯	fluvalinate	31.0;31.2	250(100)	181(26)	252(33)	
35	氰戊菊酯	fenvalerate	32.2;32.8	167(100)	181(58)	225(86)	419(64)
36	溴氰菊酯	deltamethrin	34.5	181(100)	172(30)	174(28)	253(58)

附 录 C
(资料性附录)

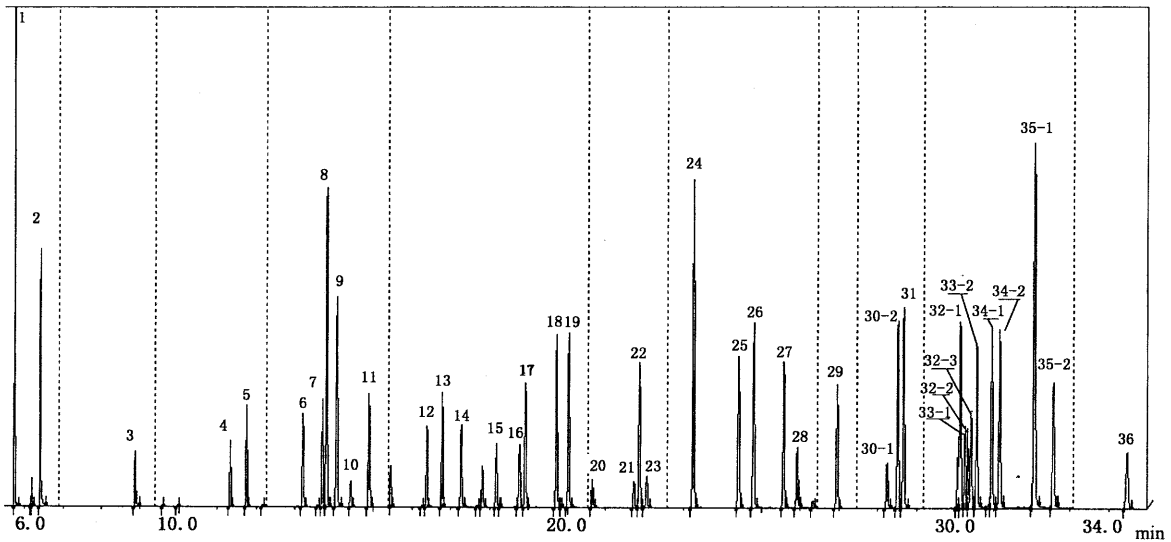
36 种农药选择离子监测分组和选择离子表

表 C.1 36 种农药选择离子监测分组和选择离子

序号	时间范围/min	选择离子(m/z)
1	5.25~6.92	109,220,185,94,126,141
2	6.92~9.38	136,94,142
3	9.38~12.26	121,231,260,219,181,183,217
4	12.26~15.40	183,254,221,219,217,181,91,246,204,87,229,125,109,130,132
5	15.40~20.55	314,258,288,277,109,125,260,139,141,250,353,289,183,253, 136,230,241,265,339,146,298,157,246,318,316,248,105,172,305
6	20.55~22.58	235,165,237,199,241,265,339
7	22.58~26.44	181,166,165,139,251,253,161,172,257,265,349,197,141,208,157,323,169
8	26.44~27.47	159,227,356
9	27.47~29.18	183,163,255,147,364,117
10	29.18~33.07	163,152,181,199,157,451,250,252,167,225,419
11	33.07~34.98	181,174,172

附录 D
(资料性附录)

36 种农药标准物质在茶叶基质中选择离子监测总离子流图



- | | |
|--|--|
| 1—敌敌畏 dichlorvos; | 19— <i>o,p'</i> -滴滴伊 <i>o,p'</i> -DDE; |
| 2—甲胺磷 methamidophos; | 20—噻嗪酮 buprofenzin; |
| 3—乙酰甲胺磷 acephate; | 21— <i>o,p'</i> -滴滴涕 <i>o,p'</i> -DDT; |
| 4—甲拌磷 phorate; | 22— <i>p,p'</i> -滴滴涕 <i>p,p'</i> -DDT; |
| 5— δ -六六六 delta-HCH; | 23— β -硫丹 beta-endosulfan; |
| 6— γ -六六六 gamma-HCH; | 24—联苯菊酯 bifenthrin; |
| 7— β -六六六 beta-HCH; | 25—三唑磷 triazophos; |
| 8—异稻瘟净 iprobenfos; | 26—甲氰菊酯 fenpropathrin; |
| 9—乐果 dimethoate; | 27—氯氟氰菊酯 lambda-cyhalothrin; |
| 10—八氯二丙醚 S421; | 28—苯硫磷 EPN; |
| 11— α -六六六 alpha-HCH; | 29—三氯杀螨砜 tetradifon; |
| 12—毒死蜱 chlorpyrifos; | 30-1、30-2—氯菊酯 permethrin; |
| 13—杀螟硫磷 fenitrothion; | 31—噻嗪酮 pyridaben; |
| 14—三氯杀螨醇 dicofol; | 32-1、32-2、32-3—氯氰菊酯 cypermethrin; |
| 15—水胺硫磷 isocarbophos; | 33-1、33-2—氟氰戊菊酯 flucythrinate; |
| 16— α -硫丹 alpha-endosulfan; | 34-1、34-2—氟胺氰菊酯 fluvalinate; |
| 17—喹硫磷 quinalphos; | 35-1、35-2—氟戊菊酯 fenvalerate; |
| 18— <i>p,p'</i> -滴滴伊 <i>p,p'</i> -DDE; | 36—溴氰菊酯 deltamethrin. |

图 D.1 36 种农药的标准物质在茶叶基质中选择离子监测总离子流图