

团 体 标 准

T/YNZJ 013.3—2026

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

Determination of Triallate and Chlorthal-dimethyl Residues in Teas, Tea Products and Herbal Teas Gas chromatography-tandem mass spectrometry method

2026 - 01 - 09 发布

2026 - 01 - 09 实施

目 录

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂与材料	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（资料性附录）	7

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3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：李艳梅、叶亚娟、马国武、杨云华、马锐、喃窝、段钰莹、李芹超、李凤波、徐进诺、胡胜培、李鹏浩、胡萍、曾幼爽、茶凤仙、李兴旺、马雪涛、刁玉华、马文思、罗继刚、马航赢、李莲。

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草芽畏、氯酞酸残留量的测定

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草芽畏、氯酞酸残留量的测定 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芽畏、氯酞酸的测定。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

3 原理

样品用甲基叔丁基醚提取，提取液经过酸碱液液分配后，衍生，SPE固相萃取小柱净化，气相色谱-质谱联用仪（GC-MS/MS）检测，外标法定量。

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 甲基叔丁基醚（CAS 号：1634-04-4）：色谱纯；

4.1.2 硫酸（CAS：7664-93-9）：分析纯；

4.1.3 氢氧化钠（CAS：1310-73-2）：分析纯；

4.1.4 甲醇（CAS：67-56-1）：色谱纯；

4.1.5 甲苯 (CAS: 108-88-3): 色谱纯;

4.1.6 三甲基硅烷化重氮甲烷 (CAS: 18107-18-1): 色谱纯;

4.1.7 正己烷 (CAS: 110-54-3): 色谱纯;

4.1.8 丙酮 (CAS: 67-64-1): 色谱纯。

4.2 溶液配制

4.2.1 10%硫酸水溶液 (体积比): 取 10mL 浓硫酸缓慢滴加至 90mL 水中, 混匀;

4.2.2 0.1mol/L 氢氧化钠溶液: 称取 4g 氢氧化钠, 用水溶解并定容至 1000mL, 混匀;

4.2.3 丙酮-正己烷溶液 (1+1, 体积比): 取 50mL 丙酮, 加入 50mL 正己烷中, 混匀。

4.3 标准品

4.3.1 草芽畏 (CSA 号: 50-31-7): 2,3,6-Trichlorobenzoic acid, 纯度 \geq 95%;

4.3.2 氯酞酸 (CAS 号: 2136-79-0): Chlorthal, 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) 标准品, 用甲基叔丁基醚溶解并定容至 10mL, 混匀, 避光-18°C及以下条件保存, 有效期 1 年。

4.4.2 标准中间溶液 (100 mg/L): 吸取一定量的标准储备溶液于容量瓶中, 用甲基叔丁基醚溶液定容至刻度, 混匀, 避光-18°C及以下条件保存, 有效期 6 个月。

4.5 材料

4.5.1 广泛 pH 试纸;

4.5.2 固相萃取柱: TPT 柱, 500mg/500mg, 容积 6mL, 或相当者;

4.5.3 微孔滤膜 (尼龙): 13mm \times 0.22 μ m;

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 水浴锅；
- 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

称取约1g样品（精确至0.01g），于50mL离心管中，加入10mL10%硫酸水溶液（4.2.1），浸泡10min后，振荡提取30min，再加10mL甲基叔丁基醚，振荡5min，4000r/min离心5min，取甲基叔丁基醚层到另一50mL离心管中，加入10mL 0.1mol/LNaOH溶液（4.2.2），振荡5min，4000r/min离心5min，取下层水相层于另一50mL离心管中，加0.5 mL10% H₂SO₄溶液（4.2.1）调节pH<1，加入10mL甲基叔丁基醚，振荡提取10min，4000r/min离心5min，取上层清液至15mL离心管中，30℃氮吹至近干，准备衍生。

加1mL甲醇，1mL甲苯，400μL三甲基硅烷基重氮甲烷，盖上离心管盖，30℃水浴衍生1h后，氮吹至近干（30℃），待净化。

用10mL丙酮-正己烷（1+1）（4.2.3）预洗固相萃取小柱（4.5.2）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丙酮-正己烷（1+1）（4.2.3）洗涤至固相萃取柱中，再用2mL丙酮-正己烷（1+1）（4.2.3）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

丙酮-正己烷（1+1）（4.2.3）淋洗小柱，收集上述所有流出液于100mL鸡心瓶中，40℃水浴中旋转浓缩至近干。2mL丙酮-正己烷（1+1）（4.2.3）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×0.25mm×0.25μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：60℃保持2min，以16℃/min程序升温至150℃，再以10℃/min升温至200℃，再以3℃/min升温至220℃，再以25℃/min升温至300℃保持9min；
- c) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速1.0mL/min；
- d) 进样口温度：280℃；
- e) 进样量：1μL；
- f) 进样方式：不分流进样；
- g) 电子轰击源：70eV；
- h) 离子源温度：300℃；
- i) 传输线温度：280℃；
- j) 溶剂延迟：3min；
- k) 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。按目标物出峰顺序，分时段检测。目标检测物保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞电压，参见表1。

表1 目标检测物保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞电压

农药中文名称	保留时间 (min)	定量离子对	碰撞电压 (V)	定性离子对I	碰撞电压 (V)	定性离子II	碰撞电压 (V)
草芽畏	11.28	206.9-108.1	38	239.9-208.1	12	—	—
氯酞酸	16.75	331.9-300.4	12	331.9-301.3	12	298.9-220.0	22

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。

7.2.2 标准工作曲线配置

标准中间溶液用甲基叔丁基醚稀释为5mg/L的标准使用液，准确移取1mL至15mL离心管中，30℃氮吹至近干，加1mL甲醇，1mL甲苯，400μL三甲基硅烷基重氮甲烷，盖上离心管盖，30℃水浴衍生1h后，30℃氮吹至近干，用1mL丙酮-正己烷（1:1）（4.2.3）复溶后，逐级稀释为0.005mg/L、0.01mg/L、0.05mg/L、

0.1mg/L、0.2mg/L、0.5mg/L的标准工作溶液序列，按仪器参考条件上机测定。以质量浓度为横坐标，衍生物峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。外标法定量。

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 $\pm 2.5\%$ 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，目标化合物的质谱定量和定性离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与质量浓度相当的标准溶液相比，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%

7.3 试样溶液的测定

将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

除不加试料外，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。

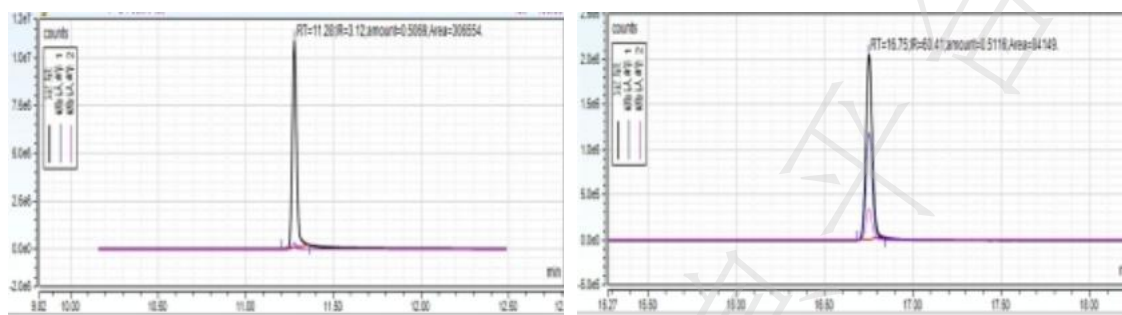
9 精密度

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
(资料性附录)

草芽畏、氯酞酸气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS/MS) 多反应监测质量色谱图



草芽畏

氯酞酸

全国团体标准信息平台