《茶叶中氯酞酸残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》征求意见稿编制说明

1　任务来源与起草单位

2022 年 3 月 4 日，福建省质量检验协会接受福州海关技术中心、通标 GS 厦门有限公司、福建恒正检测技术有限公司、厦门市产品质量监督检验院等单位关于《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》（GB 2763-2021）中 13 项农残检测团体标准立项申请，开启标准编制工作。

其中，《茶叶中草芽畏、氯酞酸、茅草枯残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》，项目编号为 T/FQIA 004-2022。因方法开发过程中技术路线不同，在征得福建省质量检验协会同意后，项目一分为二：《茶叶中茅草枯、草芽畏残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》，项目编号为 T/FQIA 004-2022；《茶叶中氯酞酸残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》，项目编号为 T/FQIA 007-2022。两份团体标准以福建恒正检测技术有限公司为主，联合福州海关技术中心共同起草和编制。

2　目的与意义

氯酞酸为内吸传导型苯甲酸类除草剂，也是除草剂氯酞酸二甲酯在植物体内的代谢产物，通常用于禾本科作物田，进行茎叶处理防除一年生与多年生阔叶杂草。纯品为类白色结晶，分解温度 330 ºC，不溶于水，易溶于多数有机溶剂。

在新版《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》（GB 2763-2021）中，饮料类茶叶新增的检测项目氯酞酸尚无配套检测标准，经查也不存在可供参考的检测标准。

因市场检测需求，目前各检测机构使用各自实验室内部方法开展检测工作，良莠不齐，亟需制定统一的标准以规范检测活动、提高检测结果的可靠性。

3　编制原则与依据

遵循规范性、适用性和可操作性原则，以满足食品安全国家强制性标准为前提，结合企业、相关检测机构等部门的实际需求、比较分析国外先进标准、综合推荐性国家标准和行业标准，结合实际及市场不断对标国际先进标准。与同体系标准及相关的各种基础标准以及配套使用的取样、试剂规格等标准相衔接，遵循政策性和协

调统一性的原则。

依据《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020），在标准修订过程中力求做到技术内容的叙述正确无误，文字表达准确、简明、易懂，标准的构成严谨合理，内容编排、层次划分等符合逻辑与规定。

4 编制过程

4.1 典型样品准备

为了确保标准的广泛适用性，收集了福建省内具有代表性的几类茶叶样品，包括乌龙茶、白茶、红茶和绿茶。

4.2 资料收集

查阅国内外相关标准和文献，了解农药残留检测的研究进展，收集重点如下：

a）氯酞酸及相关化合物的理化性质；

b）茶叶中农药残留的提取方法；

c）减少基质中非目标物干扰的净化方法；

c）仪器检测技术。

4.3 方法开发与验证

2022 年 4 月至 6 月，技术组成员讨论确定初步检测方案，以单一种类茶叶样品进行方法开发，根据数据反馈不断修正方案，优化目标物回收率和检测灵敏度，形成成熟方案再扩展至多种类茶叶样品，整理完成内部验证报告。

4.4 征求意见稿起草

2022 年 6 月，完成征求意见稿起草。

5 技术路线

5.1 原理

茶叶样品用水提取，提取液经固相萃取净化后进行衍生化，以气相色谱-质谱联用仪检测衍生化产物氯酞酸二乙酯，外标法定量。

5.2 前处理方法

称取 2 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加入 20 mL 水，涡旋 10 min，然后以 5000 r/min 离心 10 min。吸取 10 mL 上清液转移至另一塑料离心管中，加入 5 mL 3%乙酸，摇匀后以 5000 r/min 离心 10 min。

所有液体移入已用 3 mL 甲醇、3 mL 水活化的 SAX 柱中，再依次用 4 mL 3%乙

酸（4.2.1）、4 mL 甲醇淋洗，弃去淋洗液。赶尽柱中液体后，将柱内所有填料（包括上、下筛板）取出移入玻璃瓶中，加入 1 mL 乙腈、0.5 mL 碘乙烷，加盖密封后置于 100 oC 鼓风干燥箱中恒温 2 h。取出冷却后，瓶内溶液过微孔滤膜，供气相色谱-质谱联用仪测试。

5.3 仪器参数

5.3.1 气相色谱参考条件

a）色谱柱：TG-5SIL MS 柱（0.25 μm，30 m×0.25 mm），或相当者；

b）载气：高纯氦气，纯度 ≥ 99.999%；

c）流速：1.00 mL/min；

d）进样量：2.0 μL；

e）进样口温度：220 ºC

f）进样方式：不分流；

g）升温程序：见表 1。

表 1 柱温箱升温程序

步骤	速率（ºC /min）	最终温度（ºC）	保持时间（min）
1	/	100.0	0.50
2	20.00	260.0	0.00
3	40.00	300.0	5.00

5.3.2 质谱参考条件

a）离子源类型：电子轰击离子源（EI）；

b）传输线温度：280 ºC；

c）离子源温度：280 ºC；

d）离子源电压：70 eV；

e）扫描模式：多反应监测模式；

f）监测离子及相关参数：见表 2。

表 2 监测离子及相关参数

目标物	保留时间/min	母离子	子离子对	碰撞电压/eV
氯酞酸二乙酯	9.084	315.0	286.9*	20
		359.9	286.9	25
		315.0	242.9	10

备注	*为定量离子，其余为定性离子。

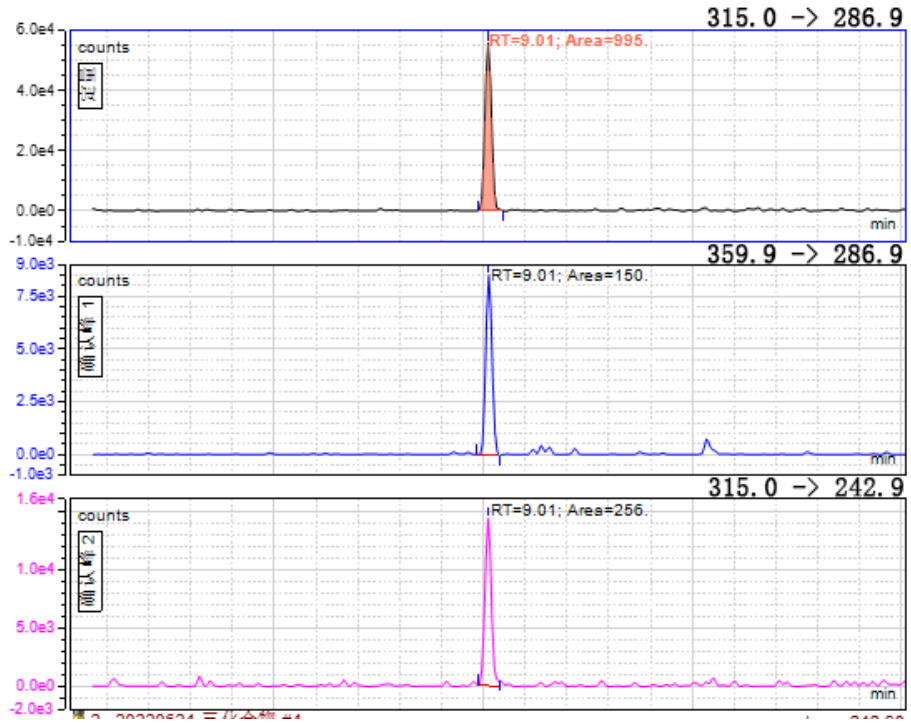

图1 氯酞酸二乙酯MRM色谱图（标称氯酞酸浓度10 ng/mL）

5.4 技术要点

5.4.1 氯酞酸的稳定性

热稳定性：资料记载氯酞酸在 330 ºC 时发生分解。实验室内对照实验发现，前处理氮吹或旋蒸过程用热（50 ~ 60 ºC）时，衍生产物氯酞酸二乙酯回收率降低，所以氯酞酸不宜进行热处理，也不宜直接进入质谱高温离子源。

酸碱稳定性：实验室内对照实验发现，在 pH = 4 ~ 10 的溶液环境中静置 4 h 后，衍生产物氯酞酸二乙酯回收率无明显差异。

5.4.2 衍生化反应的专一性

文献报道，碘乙烷提供的乙酯化反应，仅对氯酞酸等含羧基官能团的物质有活性，不会造成如氯酞酸二甲酯等含酯基物质酯基官能团的乙酯化。实验室内对照实验亦未发现氯酞酸二甲酯对氯酞酸测定的干扰。

5.4.3 衍生化反应的程度

因氯酞酸含两个羧基官能团，乙酯化反应先生成氯酞酸单乙酯，再生成氯酞酸二乙酯。为保证定量准确性，应尽可能优化条件使氯酞酸完全转化为氯酞酸二乙酯。在本标准的条件下（碘乙烷用量、反应时间），仅能在质谱上观测到极少量的氯酞酸单乙酯。

6 实验室内方法验证

实验室内方法验证均按照《合格评定化学分析方法确认和验证指南的要求》（GB/T 27417-2017）要求进行。

6.1 方法线性范围

本方法基质工作曲线如图 2 所示，线性方程及相关信息如表 3 所示，在 ng/mL 浓度范围内线性关系良好，可满足《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》（GB 2763-2021）对于氯酞酸 0.01 mg/kg 限量的检测需求（对应曲线点为 10 ng/mL）。

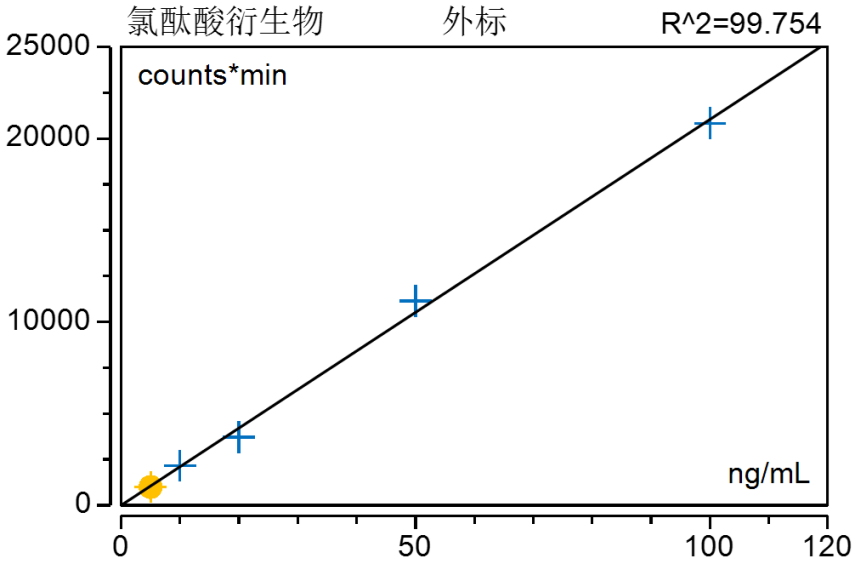

图 2 基质工作曲线

表 3 基质工作曲线线性方程及相关信息

化合物	线性方程	相关系数 R^2	线性范围（ng/mL）
氯酞酸（对应氯酞酸二乙酯）	y = 210.518x + 0	0.99754	5.00 ~ 100

6.2 方法检出限、定量限

表 4 方法检出限、定量限数据表

平行样编号		氯酞酸
测定结果（mg/kg）	1	0.00112
	2	0.00108
	3	0.00103
	4	0.00103
	5	0.00127
	6	0.00144

	7	0.000902
	8	0.00100
	9	0.00102
	10	0.000945
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.00108
标准偏差 S（mg/kg）		0.000162
方法检出限 LOD（mg/kg）		0.000486
方法定量限 LOQ（mg/kg）		0.00146
备注		乌龙茶基质，样品浓度：0.001 mg/kg

考虑到不同检测机构仪器性能和状态差异，将 LOD 升至 0.002 mg/kg、LOQ 升至 0.006 mg/kg。

6.3 方法精密度

表 5 方法精密度数据表

平行样编号		氯酞酸
测定结果（mg/kg）	1	0.00112
	2	0.00108
	3	0.00103
	4	0.00103
	5	0.00127
	6	0.00144
	7	0.000902
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.00112
相对标准偏差 RSD（%）		15.8
备注		乌龙茶基质，样品浓度：0.001 mg/kg

6.2 方法准确度

方法准确度以加标回收率表示。

表 6 加标回收率数据表

平行样编号		氯酞酸		
加标浓度（mg/kg）		0.002	0.01	0.05
测定结果（mg/kg）	1	0.00157	0.00837	0.0426
	2	0.00148	0.00817	0.0387
平均值 $\bar{x}$（mg/kg）		0.00152	0.00827	0.0406

加标回收率（%）	76.2	82.7	81.3
备注	乌龙茶空白基质		

7 实验室间方法验证

邀请了三家单位参加实验室间方法验证，确定实验室间的方法准确度。三家实验室利用该检测方法对于 2 种基质样品的 3 个水平浓度 2 平行加标实验均能得到较好的结果，回收率均能达到 60% ~ 110%之间，平行结果相对标准偏差均能在 10%以下。

8 贯彻标准的要求、措施和建议

为了使该标准的制定能尽快服务于茶叶市场，有效地监控茶叶中的农药残留情况，判断日常食用的茶叶是否存在安全隐患，推动福建省茶产业高质量发展，建议标准发布后，要做好宣传培训、加大贯彻实施和建立检查监督机制等工作。

《茶叶中氯酞酸残留量的测定 气相色谱-串联质谱法》

团体标准编写组

2022 年 6 月 30 日