

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 0711—2011
代替 SN 0711—1997

出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农
药残留量的检测方法
液相色谱-质谱/质谱法

Determination of dithiocarbamate(salt) residues in tea products for export—
LC-MS/MS method

2011-05-31 发布

2011-12-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SN 0711—1997《出口茶叶中代森锌类农药总残留量检验方法》。

本标准与 SN 0711—1997 相比主要修改如下：

- 修改了标准名称；
- 删除了“抽样”部分；
- 修改了样品的前处理方法；
- 修改了仪器测定方法；
- 增加了待测二硫代氨基甲酸酯种类；
- 修改了标准结构；
- 降低了方法测定低限。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准由中华人民共和国河南出入境检验检疫局起草。

本标准主要起草人：杨冀州、祝伟霞、刘亚风、郭俊峰、魏蔚、王素方、孙武勇。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- SN 0711—1997。

出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农 药残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药残留量检测的液相色谱-质谱/质谱确证方法。

本标准适用于出口绿茶、乌龙、红茶中乙撑双二硫代氨基甲酸盐(包括代森锌、代森锰、代森锌锰、代森钠、代森联);甲基乙撑双二硫代氨基甲酸盐(包括甲基代森锌);二甲基二硫代氨基甲酸酯(盐)类(包括福美双、福美锌、福美铁)农药残留量的定性检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件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文件,凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法提要

茶叶中乙撑双二硫代氨基甲酸盐类和甲基乙撑双二硫代氨基甲酸盐类农药残留在碱性乙二胺四乙酸二钠溶液中转化为水溶性钠盐,加入离子对试剂后,用碘化甲烷进行甲酯化反应,HLB固相萃取柱净化,甲醇洗脱,洗脱液浓缩至干后,乙腈-0.1%甲酸溶液溶解残渣,液相色谱-质谱/质谱测定,外标法定量。

茶叶样品中残留的二甲基二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药用乙腈提取,加入碘化甲烷甲酯化试剂生成甲酯化衍生物,采用无水硫酸镁和石墨化碳极性填料分散固相萃取净化,样液浓缩至干后,乙腈-0.1%甲酸溶液溶解,液相色谱-质谱/质谱测定,外标法定量。

4 试剂与材料

除另有规定外,试剂均为分析纯,水为GB/T 6682规定一级水。

- 4.1 乙腈:色谱级。
- 4.2 甲醇:色谱级。
- 4.3 甲酸(96%):质量分数,色谱级。
- 4.4 盐酸(36.5%):质量分数。
- 4.5 碘甲烷。
- 4.6 乙二胺四乙酸二钠(EDTA- Na_2)。
- 4.7 氢氧化钠(NaOH)。
- 4.8 L-半胱氨酸。

- 4.9 四丁基硫酸氢铵。
- 4.10 无水硫酸镁:使用前于 550 °C 灼烧 4 h,置干燥器中备用。
- 4.11 石墨化碳。
- 4.12 氢氧化钠溶液(1 mol/L):称取 40 g 氢氧化钠(4.7),用 1 000 mL 水溶解后混匀。
- 4.13 碱性提取溶液(0.2 mol/L EDTA- Na_2):称取 74.4 g EDTA(4.6),用 600 mL~700 mL 水溶解,用 1 mol/L 氢氧化钠溶液调 pH9.6~10,用水定容至 1 000 mL。
- 4.14 四丁基硫酸氢铵(0.41 mol/L):称取 136 g 四丁基硫酸氢铵(4.9),用水定容至 1 000 mL。
- 4.15 盐酸溶液(2 mol/L):量取 180 mL 盐酸,缓慢加至 600 mL~700 mL 水中,混匀后用水定容至 1 000 mL。
- 4.16 0.1%甲酸:1 mL 甲酸用水定容至 1 000 mL。
- 4.17 乙腈+0.1%甲酸(1+1,体积比):量取 50 mL 乙腈与 50 mL 0.1%甲酸(4.16)混匀。
- 4.18 二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药标准品:代森锌、代森锰、代森锌锰、代森钠、福美双、福美锌、福美铁、甲基代森锌、代森联,化合物信息参见表 A.1。
- 4.19 标准储备溶液:准确称取适量的代森锌、代森锰、代森锌锰、福美双、福美锌、福美铁、甲基代森锌、代森联等二硫代氨基甲酸酯类农药标准品(4.18),用乙腈配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 悬浊液;准确称取适量的代森钠、福美双标准品,用乙腈配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。该溶液于 -18 °C 以下避光保存,可稳定 3 个月,使用前用力振摇使其均匀。
- 4.20 中间标准溶液:准确移取 1 mL 标准储备溶液(4.19)于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,配制成浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的中间标准溶液,2 °C~4 °C 冷藏避光保存,可稳定 1 个月。
- 4.21 工作标准溶液:分别取适量的代森锌、代森锰、代森锌锰、甲基代森锌、福美双、福美锌、福美铁、代森联标准溶液,用乙腈配制成质量浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 单个标准溶液,该溶液于 2 °C~4 °C 冷藏避光保存,可稳定 1 个月。
- 4.22 HLB 固相萃取柱:3 mL,60 mg 或相当者,使用前依次用 3 mL 甲醇和 3 mL 水活化。
- 4.23 微孔滤膜:0.22 μm ,有机相。

5 仪器和设备

- 5.1 液相色谱-质谱/质谱仪,带电喷雾离子源。
- 5.2 电子天平:感量为 0.1 mg,0.01 g。
- 5.3 超声波提取仪。
- 5.4 涡旋混匀器。
- 5.5 离心机。
- 5.6 pH 计:精度 ± 0.02 。
- 5.7 旋转蒸发器。
- 5.8 氮吹仪。
- 5.9 粉碎机。
- 5.10 聚四氟乙烯离心管:50 mL。
- 5.11 鸡心瓶:100 mL。

6 试样的制备与保存

取样品约 500 g,用粉碎机粉碎,并使其全部通过 20 目的样品筛,混合均匀,装入洁净容器作为试样,密封并做好标识,于 2 °C~4 °C 避光保存。

取样、制样及保存过程中应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 测定步骤

7.1 乙撑双二硫代氨基甲酸盐和甲基乙撑双二硫代氨基甲酸盐类农药的测定

7.1.1 样品溶液的制备

称取均匀的试样约 1.0 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 具塞聚四氟乙烯离心管中,加入 0.1 g L-半胱氨酸,加入 20 mL EDTA-Na₂ 碱性提取溶液(4.13),每 5 min 涡旋混匀 2 min,共涡旋混匀 3 次。加入 2 mL 四丁基硫酸氢铵溶液(4.14),用 2 mol/L 盐酸溶液调节 pH7.5~7.7(约 0.8 mL~1.0 mL),加 100 μL 碘甲烷(4.5)于样液中,放置 30 min 后,于 4 000 r/min 离心 10 min,转移上清液于另一 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,待净化。

将上述步骤制得样液全部转移至已活化过的 HLB 固相萃取柱中(4.22),以 1 mL/min 的流速通过柱体,待样液全部流过后,用 3 mL 水淋洗固相萃取柱,弃去全部流出液,抽干固相萃取柱 5 min,用 6 mL 甲醇洗脱被测物,洗脱液于 45 °C 水浴中氮吹浓缩至干,用 1 mL 乙腈-0.1%甲酸溶液(4.17)溶解残渣,经 0.22 μm 滤膜(4.23)过滤后,进行液相色谱-质谱/质谱测定。

7.1.2 标准基质溶液的制备

称取 1.0 g 阴性试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞聚四氟乙烯离心管中,加入 0.1 g L-半胱氨酸,加入 20 mL EDTA-Na₂ 碱性提取溶液(4.13),按照标准曲线最终定容浓度分别加入中间标准溶液(4.20)或工作标准溶液(4.21),静置 20 min 后进行测定,其他操作步骤同 7.1.1。

7.2 二甲基二硫代氨基甲酸酯(盐)的测定

7.2.1 样品溶液的制备

称取均匀的试样约 2.0 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 具塞聚四氟乙烯离心管中,加入 20 mL 乙腈(4.1)和 100 μL 碘甲烷(4.5),超声提取 10 min,涡旋混匀 3 min,并于室温下静置 17 min,于 4 000 r/min 离心 5 min,转移上清液于 1.0 g 无水硫酸镁(4.10)、0.2 g 石墨化碳(4.11)中,涡旋混匀 3 min,于 4 000 r/min 离心 5 min,移取 5 mL 上清液于 45 °C 氮吹浓缩至干,用 1 mL 乙腈-0.1%甲酸溶液(4.17)溶解残渣,经滤膜过滤后,进行液相色谱-质谱/质谱测定。

7.2.2 基质标准溶液的制备

称取 2.0 g 阴性试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞聚四氟乙烯离心管中,按照标准曲线最终定容浓度分别加入中间标准溶液(4.20)或工作标准溶液(4.21),静置 20 min 后进行测定,其他操作步骤同 7.2.1。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱条件

7.3.1.1 色谱柱:Sunfire C₁₈,150 mm×2.1 mm(内径),5 μm 或相当者。

7.3.1.2 流动相:乙腈+0.1%甲酸(5+5,体积比)(梯度洗脱条件见表 1)。

7.3.1.3 流速:0.3 mL/min。

7.3.1.4 柱温:30 °C。

7.3.1.5 进样量:10 μL。

表 1 梯度洗脱程序

时间 min	乙腈 %	0.1%甲酸 %
0	40	60
2	75	25
6	75	25
6.5	40	60
10.5	40	60

7.3.2 质谱条件

7.3.2.1 离子化模式:电喷雾电离正离子模式(ESI+)。

7.3.2.2 质谱扫描方式:多反应监测(MRM)。

7.3.2.3 其他质谱参考条件参见附录 B。

7.3.3 定量测定

根据样液中被测物残留量的情况,选定峰面积相近的基质工作溶液。基质工作溶液和样液中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药残留的响应值均应在仪器的检测线性范围内。对基质工作溶液和样液等体积参插进样测定。标准溶液的液相色谱-质谱/质谱多反应监测(MRM)色谱图参见图 C.1。

7.3.4 定性测定

按照上述仪器条件测定样品和标准工作溶液,样品中目标物质的保留时间与标准溶液中目标物质的保留时间偏差在±2.5%范围内;定性离子对的相对丰度与浓度相当的基质标准溶液的相对丰度一致,相对丰度偏差不超过表 2 的规定,则可判断样品中存在相应的被测物。

表 2 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
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

8 空白试验

除不加试样外,均按上述测定步骤进行。

9 结果计算与表述

用色谱数据处理仪或按式(1)计算,计算结果应扣除空白值。

$$X_i = \frac{A_i \times c_s \times V}{A_s \times m} \times F \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i ——试样中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药含量(以 CS₂ 计),单位为微克每千克(μg/kg);

A_i —— 样液中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的峰面积;

c_s —— 标准溶液中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的浓度(以 CS_2 计),单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_s —— 标准溶液中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的峰面积;

m —— 最终样液所代表的试样质量,单位为克(g)。

注:测得值乘相当系数即换算为样品中 CS_2 含量,对于乙撑双二硫代氨基甲酸盐、二甲基二硫代氨基甲酸酯(盐)类相关系数 F 为 0.63,(包括代森锌、代森锰、代森锌锰、代森钠、代森联);甲基乙撑双二硫代氨基甲酸盐相关系数 F 为 0.60(包括甲基代森锌)。

10 测定低限与回收率

10.1 测定低限

代森锌、代森锰、代森锌锰、代森钠、代森联方法测定低限为 $10 \mu\text{g/kg}$,福美双、福美锌、福美铁测定低限为 $10 \mu\text{g/kg}$,甲基代森锌测定低限为 $20 \mu\text{g/kg}$ 。

10.2 回收率

10.2.1 绿茶

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森锌回收率为 $81.6\% \sim 101.3\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森锰回收率为 $78.3\% \sim 97.2\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森锌锰回收率为 $85.4\% \sim 98.7\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森钠回收率为 $91.7\% \sim 92.4\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森联回收率为 $91.7\% \sim 92.4\%$;

在 0.02 mg/kg 、 0.4 mg/kg 、 20 mg/kg 时,甲基代森锌回收率为 $72.3\% \sim 91.2\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 5 mg/kg 时,福美双回收率为 $73.3\% \sim 95.5\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 5 mg/kg 时,福美锌回收率为 $83.2\% \sim 91.5\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 5 mg/kg 时,福美铁回收率为 $82.9\% \sim 102.3\%$ 。

10.2.2 乌龙茶

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森锌回收率为 $74.5\% \sim 98.4\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森锰回收率为 $82.1\% \sim 103.2\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森锌锰回收率为 $83.1\% \sim 99.2\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森钠回收率为 $72.7\% \sim 105.7\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森联回收率为 $74.8\% \sim 98.2\%$;

在 0.02 mg/kg 、 0.4 mg/kg 、 20 mg/kg 时,甲基代森锌回收率为 $70.6\% \sim 100.2\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 5 mg/kg 时,福美双回收率为 $73.3\% \sim 95.5\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 5 mg/kg 时,福美锌回收率为 $79.3\% \sim 103.5\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 5 mg/kg 时,福美铁回收率为 $86.9\% \sim 105.4\%$ 。

10.2.3 红茶

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森锌回收率为 $73.0\% \sim 106.7\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森锰回收率为 $79.2\% \sim 98.5\%$;

在 0.01 mg/kg 、 0.2 mg/kg 、 9 mg/kg 时,代森锌锰回收率为 $78.9\% \sim 96.2\%$;

在 0.01 mg/kg、0.2 mg/kg、9 mg/kg 时,代森钠回收率为 83.5%~98.8%;
在 0.01 mg/kg、0.2 mg/kg、9 mg/kg 时,代森联回收率为 75.5%~92.4%;
在 0.02 mg/kg、0.4 mg/kg、20 mg/kg 时,甲基代森锌回收率为 80.3%~99.4%;
在 0.01 mg/kg、0.2 mg/kg、5 mg/kg 时,福美双回收率为 82.1%~100.2%;
在 0.01 mg/kg、0.2 mg/kg、5 mg/kg 时,福美锌回收率为 74.1%~97.6%;
在 0.01 mg/kg、0.2 mg/kg、5 mg/kg 时,福美铁回收率为 78.9%~96.8%。

附 录 A
(资料性附录)

二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的化学结构信息

表 A.1 二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的化学结构信息

化合物	英文名称	相对分子质量	分子式	CAS 编号
代森锌	zineb	275.7	$C_4H_6N_2S_4Zn$	12122-67-7
代森锰	maneb	265.3	$C_4H_6N_2S_4Mn$	12427-38-2
代森锌锰	mancozeb	332.71	$C_4H_8MnN_2S_4Zn$	8018-01-7
代森钠	nabam	256.34	$C_4H_6N_2Na_2S_4$	142-59-6
甲基代森锌	propineb	289.76	$C_5H_8N_2S_4Zn$	12071-83-9
福美双	thiram	240.41	$C_6H_{12}N_2S_4$	137-26-8
福美锌	ziram	305.80	$C_6H_{12}N_2S_4Zn$	137-30-4
福美铁	ferbam	416.49	$C_9H_{18}FeN_3S_6$	14484-64-1
代森联	metiram	1 088.6X	$C_{16}H_{33}N_{11}S_{16}Zn_3$	9066-42-2

附 录 B
(资料性附录)

液相色谱-质谱/质谱参考质谱条件¹⁾

液相色谱-质谱/质谱参考质谱条件如下:

- a) 雾化气 GS1(NEB):379.225 kPa(55 psi)(氮气);
- b) 气帘气(CUR):103.425 kPa(15 psi)(氮气);
- c) 喷雾电压(IS):5 500 V;
- d) 去溶剂温度(TEM):660 °C;
- e) 去溶剂气流 GS2:344.75 kPa(50 psi)(氮气);
- f) 碰撞气(CAD):82.74 kPa(12 psi)(氮气)。

质谱参数见表 B.1。

表 B.1 质谱参数

化合物	离子对	驻留时间 ms	去簇电压 DP V	碰撞能量 CE eV	碰撞室出口 电压 CXP V	射入电压 EP V
乙撑双二硫代氨基甲酸盐 (适用于代森锌、代森锰、代森 锌锰、代森钠、代森联)	241.1/117 ^a	50	25	16	7	4
	241.1/134	50	25	22	8	4
二甲基二硫代氨基甲酸酯 (盐)(适用于福美双、福美锌、 福美铁)	241/88 ^a	50	30	13	4.5	6
	241/119.9	50	30	18	6.5	3
甲基乙撑双二硫代氨基甲 酸盐类(甲基代森锌)	255/206.9 ^a	50	22	11	12	4
	255/131.2	50	22	16	8	4
^a 为定量离子对。						

1) 非商业性声明:附录 B 所列参考质谱条件是在 API 4000 型液质联用仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅为提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

附录 C
(资料性附录)
标准溶液多反应监测(MRM)色谱图

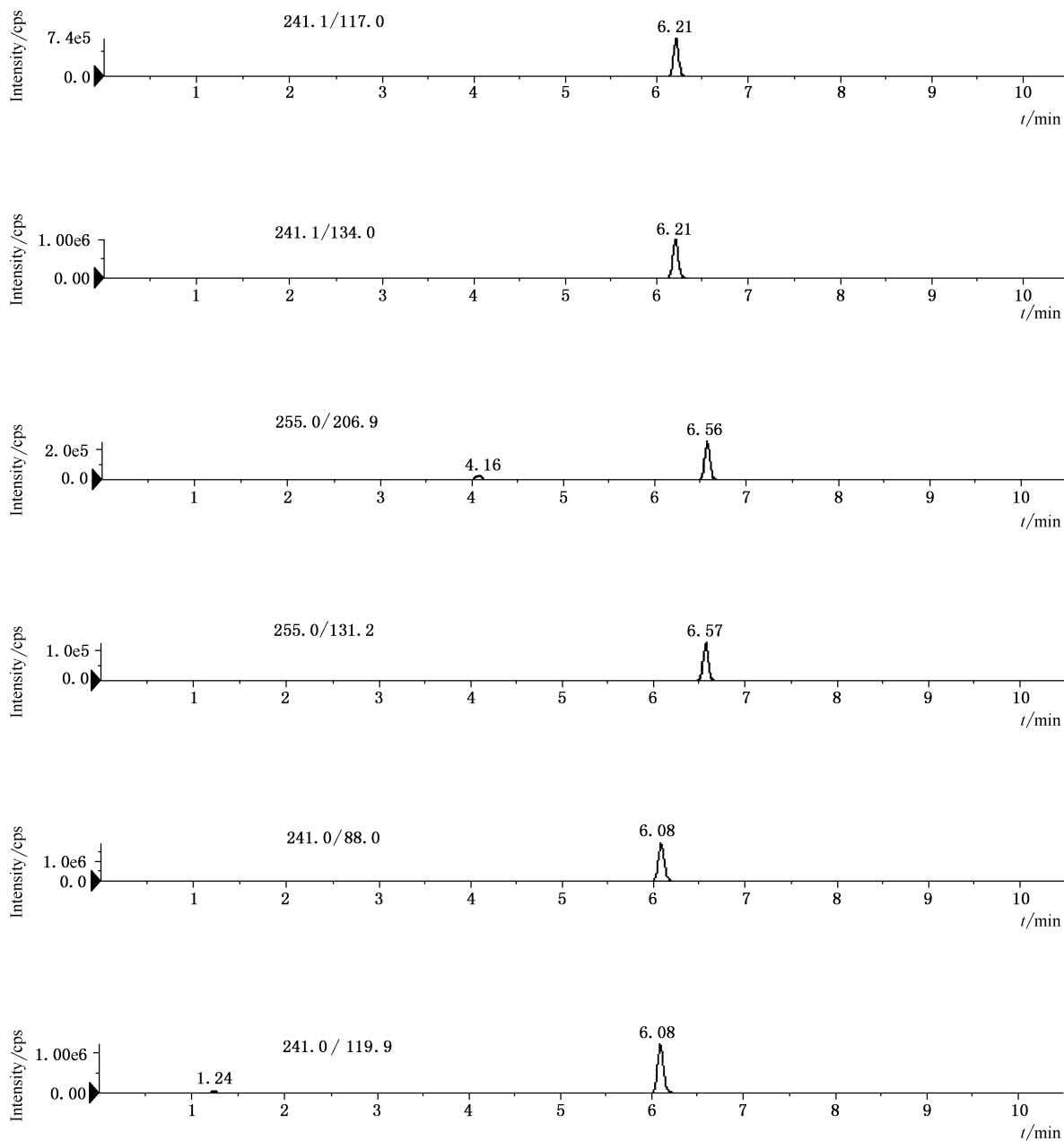


图 C.1 标准溶液多反应监测色谱图