

茶叶中溴甲烷的测定方法 顶空气相色谱-质谱法

Method for determination of Methyl bromide in tea
— Headspace gas chromatography-mass spectrometry

（征求意见稿）

在提交反馈意见时, 请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

2022 – XX – XX 发布

2022 – XX – XX 实施

福建省质量检验协会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 原理	3
4 试剂和材料	3
4.1 试剂	3
4.2 标准品	3
4.3 溶液配制	3
4.4 材料	3
5 仪器和设备	4
6 试样制备和保存	4
6.1 试样制备	4
6.2 试样保存	4
7 分析步骤	4
7.1 前处理	4
7.2 测定	4
7.3 平行试验	4
7.4 空白试验	4
8 结果计算	5
9 方法的灵敏度、准确度和精密度	5
9.1 灵敏度	5
9.2 准确度	5
9.3 精密度	5
附录 A （资料性附录）	6

前 言

本文件按照 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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由福建省质量检验协会提出并归口。

本文件起草单位：XXXXX

本文件起草人：XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX

本文件为首次发布。

茶叶中溴甲烷的测定方法 顶空气相色谱-质谱法

1. 范围

本文件规定了茶叶中溴甲烷残留量的顶空气相色谱-质谱测定方法。
本文件适用于茶叶中溴甲烷残留量的测定。

2. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 分析实验室用水规则和试验方法

GB/T 8303 茶 磨碎试样的制备及其干物质含量测定

3. 原理

茶叶样品中加入氯化钠饱和溶液浸润，加热后挥发出熏蒸剂溴甲烷至气相，用顶空结合气相色谱-质谱法测定，标准曲线外标法定量。

4. 试剂和材料

除另有说明，所有试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 氯化钠（NaCl，CAS 号：7647-14-5）：分析纯。

4.1.2 甲醇（CH₃OH，CAS 号：67-56-1）：色谱纯。

4.2 标准品

4.2.1 溴甲烷（Methyl Bromide，CAS 号：74-83-9）：纯度大于等于 99%。

4.3 溶液配制

4.3.1 溴甲烷标准贮备液（100 μg/mL）：准确移取溴甲烷适量体积，用甲醇配置成浓度为 100 μg/mL 的标准储备液。-18℃冷冻保存，保存期为 6 个月。

4.3.2 溴甲烷标准工作液：根据需要用甲醇配制稀释成适用浓度的标准工作溶液，该溶液在 0℃~4℃冰箱中保存。

4.3.3 饱和氯化钠溶液：称取 36g 氯化钠，置烧杯中，加入 100 mL 水，边加边振摇，静置。

4.4 材料

4.4.1 气相色谱柱：DB-5MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm 或相当者。

4.4.2 顶空进样针：1.00 mL。

4.4.3 顶空瓶：20 mL 旋盖顶空瓶。

5. 仪器设备

5.1 气相色谱质谱仪：配有电子轰击源（EI）。

5.2 分析天平：感量 0.01 g 和感量 0.0001 g。

5.3 顶空装置。

6. 试样制备和保存

6.1 试样制备

按 GB/T 8303 方法粉碎制样。在制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6.2 试样保存

将试样按照测试和备用分别装袋避光保存。

7. 分析步骤

7.1 前处理

称取 2.50g（精确到 0.01g）于 20 mL 顶空瓶中，加入 2.5 mL 饱和氯化钠溶液（4.3.1），立即用内衬聚四氟乙烯薄膜的螺纹口旋盖密封，置于顶空装置中，于 40℃ 恒温 30 min 分钟，抽取 200 μ L 上部气体供气相色谱-质谱仪分析。

7.2 测定

7.2.1 气相色谱参考条件

- 色谱柱：DB-5MS 石英毛细管柱，30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m，或相当者；
- 进样口温度：220℃ 离子源温度：300℃，接口温度：300℃；
- 柱温：50℃ 保持 3 min，分流进样：分流比：100:1；
- 载气：氦气，纯度大于等于 99.999%，流速：0.80 mL/min；
- 进样量：200 μ L。

7.2.2 质谱参考条件

- 离子源：电喷雾离子源 (ESI)，正模式；
- 扫描方式：选择反应监测 (SRM) 或多反应监测 (MRM)；
- 离子源：EI⁺，溴甲烷 SIM 离子：94/96（定量离子 94）。

7.2.3 标准曲线

在顶空瓶中加入 2.5 mL 饱和氯化钠溶液（4.3.3），分别加入不同体积的溴甲烷标准溶液，制备含溴甲烷质量浓度为 0 ng, 25 ng, 50 ng, 100 ng, 200 ng, 400ng 的标准曲线。

7.2.4 定性测定

7.2.4.1. 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 $\pm 2.5\%$ 。

7.2.4.2. 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一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的离子均出现，而且所选择的离子丰度比符合表 1 要求，则可判断样品中存在溴甲烷。

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
允许相对偏差	± 20	± 25	± 30	± 50

7.2.5 定量测定

根据样液中溴甲烷含量情况，选定浓度相近的标准工作溶液，标准工作溶液和待测样液中熏蒸剂的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液与样液等体积参插进样测定。标准溶液及样液均按 7.1 规定的条件进行测定。溴甲烷标准物质和试样的气相色谱图见附录 A 中图 A.1—A.3。

7.3 平行试验

按步骤 7.1—7.2 的规定对同一试样进行平行试验测定。

7.4 空白试验

除不称取试样外，均按步骤 7.1—7.2 进行操作，应确认不含有干扰待测组分的物质。

8. 结果计算

用色谱数据处理软件或按(1)式计算试样溴甲烷的残留量：

$$X = \frac{C}{m} \times \frac{1000}{1000 \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——试样中被测物残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C ——试样中被测物的质量，单位为纳克（ng）；

m ——试样溶液所代表试样的质量，单位为克（g）。

注：计算结果应扣除空白值，计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示，保留 2 位有效数字。

9. 方法的灵敏度、准确度和精密度

9.1 灵敏度

本方法的定量限为 0.020 mg/kg。

9.2 准确度

本方法在 0.020 mg/kg~0.200 mg/kg 添加浓度的回收率为 60%~120%。

9.3 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

附录 A

(资料性附录)

溴甲烷农药残留茶叶的选择离子 (SIM) 色谱图

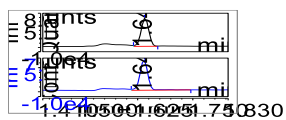


图 A.1 溴甲烷农药标准品选择离子 (SIM) 色谱图

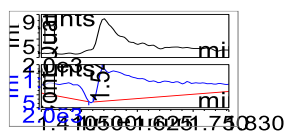


图 A.2 茶叶空白样品选择离子 (SIM) 色谱图

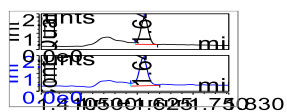


图 A.3 添加定量限水平下茶叶样品选择离子 (SIM) 色谱图