



中华人民共和国国家标准

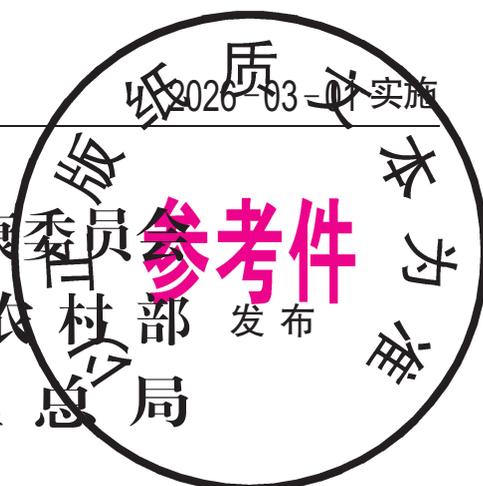
GB 23200.124—2026

食品安全国家标准 植物源性食品中噻菌铜、噻唑锌、 噻森铜等3种农药及其代谢物残留量 的测定 液相色谱法

National food safety standard—
Determination of three thiadiazole pesticides of thiediazole copper,
thiazole zinc、thiosen copper residues in foods of plant origin—
Liquid chromatography method

2026-02-12 发布

中华人民共和国国家卫生健康委员会
中华人民共和国农业农村部
国家市场监督管理总局



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。

本文件系国内首次发布。



食品安全国家标准

植物源性食品中噻菌铜、噻唑锌、噻森铜 3 种农药及其代谢物 残留量的测定 液相色谱法

1 范围

本文件规定了植物源性食品中噻菌铜、噻唑锌、噻森铜三种噻二唑类农药残留量的液相色谱测定方法。

本文件适用于植物源性食品中噻菌铜、噻唑锌、噻森铜三种噻二唑类农药残留量的测定。

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 2763—2026 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

试样在硫代硫酸钠溶液中恒温振荡,噻菌铜、噻唑锌、噻森铜衍生生成 2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑 (AMT),AMT 在酸性条件下用乙腈液液分配提取,高效液相色谱-紫外检测器测定,外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 甲酸(HCOOH,CAS 号:64-18-6)。

4.1.2 盐酸(HCl,CAS 号:7647-01-0,纯度 38%)。

4.1.3 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,CAS 号:7772-98-7)。

4.1.4 *N,N*-二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$,简称 DMF,CAS 号:68-12-2)。

4.1.5 乙腈(CH_3CN ,CAS 号:75-05-8):色谱级。

4.1.6 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,CAS 号:1336-21-6,纯度 25%)。

4.1.7 氯化钠(NaCl ,CAS 号:7647-14-5)。

4.2 溶液配制

4.2.1 盐酸溶液(1 mol/L):量取 82 mL 盐酸(4.1.2)于 1 L 容量瓶中,加水定容,混匀。

4.2.2 硫代硫酸钠溶液(1 mol/L):称取 158.09 g 硫代硫酸钠(4.1.3),加水溶解后转入 1 L 容量瓶,加水定容,混匀。

4.2.3 氨水溶液(999+1):吸取 1 mL 氨水(4.1.6)于 1 L 容量瓶中,加水定容,混匀。

4.2.4 盐酸溶液(0.01 mol/L):吸取 10 mL 盐酸溶液(4.2.1)于 1 L 容量瓶中,加水定容,混匀。

4.2.5 甲酸溶液(999+1):吸取 1 mL 甲酸(4.1.1)于 1 L 容量瓶中,加水定容,混匀。

4.3 标准品(优先使用国家有证农药标准物质)

4.3.1 噻菌铜($\text{C}_3\text{H}_2\text{CuN}_2\text{S}$,CAS 号:3234-61-5),纯度 $\geq 95\%$ 。

4.3.2 噻唑锌($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_2 \cdot 1/2\text{Zn}$ 或者 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{S}_4\text{Zn}$,CAS 号:3234-62-6),纯度 $\geq 95\%$ 。

4.3.3 噻森铜($\text{C}_5\text{H}_4\text{CuN}_6\text{S}_4$,CAS 号:暂无),纯度 $\geq 95\%$ 。

4.3.4 2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑(AMT, $C_2H_3N_3S_2$, CAS号:2349-67-9), 纯度 $\geq 95\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 噻菌铜标准储备溶液(100 mg/L): 准确称取 10 mg(精确至 0.1 mg)噻菌铜标准品于 100 mL 烧杯中, 加入 30 mL DMF(4.1.4)后, 40 °C 水浴加热, 超声助溶, 恢复至室温后转移至 100 mL 棕色容量瓶中, 用 DMF 定容至 100 mL, 混匀, 储存于-18 °C 冰箱中, 有效期 6 个月。

4.4.2 噻唑锌标准储备溶液(100 mg/L): 准确称取 10 mg(精确至 0.1 mg)噻唑锌标准品于 100 mL 烧杯中, 加入 30 mL DMF(4.1.4)后, 40 °C 水浴加热, 超声助溶, 恢复至室温后转移至 100 mL 棕色容量瓶中, 用 DMF 定容至 100 mL, 混匀, 储存于-18 °C 冰箱中, 有效期 6 个月。

4.4.3 噻森铜标准储备溶液(100 mg/L): 准确称取 10 mg(精确至 0.1 mg)噻森铜标准品于 100 mL 烧杯中, 加入 30 mL DMF(4.1.4)后, 40 °C 水浴加热, 超声助溶, 恢复至室温后转移至 100 mL 棕色容量瓶中, 用 DMF 定容至 100 mL, 混匀, 储存于-18 °C 冰箱中, 有效期 6 个月。

4.4.4 AMT 标准储备溶液(100 mg/L): 准确称取 10 mg(精确至 0.1 mg)AMT 标准品于 50 mL 烧杯中, 用乙腈(4.1.5)溶解后转入 100 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈(4.1.5)定容至 100 mL, 混匀, 储存于-18 °C 冰箱中, 有效期 6 个月。

4.4.5 标准中间液(10 mg/L): 分别准确吸取 5.0 mL 噻菌铜(4.4.1)、噻唑锌(4.4.2)、噻森铜(4.4.3)、AMT(4.4.4)标准储备液于 50 mL 容量瓶中, 用乙腈(4.1.5)定容至 50 mL。放置于 4 °C 冰箱可保存 1 个月。

4.5 材料

4.5.1 固相萃取柱(CNW Poly-Sery MAX 混合型阴离子交换 SPE 小柱或相当者): 30 mg, 3 mL。

4.5.2 滤膜: 0.22 μm , 有机系。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪: 配有紫外检测器或者二极管阵列检测器。

5.2 分析天平: 感量 0.01 mg 和感量 0.01 g。

5.3 组织捣碎仪。

5.4 涡旋振荡仪。

5.5 离心机: 转速不低于 6 500 r/min。

5.6 氮吹仪。

5.7 固相萃取装置。

5.8 pH 计。

5.9 超声清洗仪。

5.10 恒温振荡仪。

6 试样制备

6.1 制备

样品测定部位按照 GB 2763—2026 附录 A 的规定执行, 取样量按照相关标准或规定执行。

蔬菜、水果、食用菌和糖料, 对于个体较小的样品, 取样后全部处理; 对于个体较大的样品, 可在对称轴或对称面上分割后切成小块后处理; 对于细长、扁平或组分含量在各部分有差异的样品, 可在不同部位切取小片或截成小段后处理; 取后的样品将其切碎, 充分混匀, 用四分法取样或直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆, 放入聚乙烯瓶中。

干制的蔬菜、水果和食用菌, 放入组织捣碎机中捣碎成匀浆, 放入聚乙烯瓶中。

谷类粉碎后使其全部可通过 425 μm 的标准网筛, 放入聚乙烯瓶或袋中。

油料和坚果粉碎后充分混匀, 放入聚乙烯瓶或袋中。

茶叶和香辛料(调味料)粉碎后充分混匀, 放入聚乙烯瓶或袋中。

植物油类搅拌均匀,放入聚乙烯瓶中。

6.2 储存

试样于-18℃及以下条件下保存。

7 分析步骤

7.1 衍生化反应

7.1.1 蔬菜、水果和食用菌

准确称取5g(精确至0.10g)试样于50mL具塞聚丙烯离心管中,加入2mL硫代硫酸钠溶液(4.2.2),在40℃恒温下以80r/min的速率振荡30min,待提取。

7.1.2 谷物、油料、坚果、植物油和香辛料(调味料)

准确称取5g(精确至0.10g)试样于50mL具塞聚丙烯离心管中,加入10mL水静置30min后,加入2mL硫代硫酸钠溶液(4.2.2),在40℃恒温下以80r/min的速率振荡30min,待提取。

7.1.3 茶叶

准确称取2.5g(精确至0.10g)试样于50mL具塞聚丙烯离心管中,加入10mL水静置30min后,加入2mL硫代硫酸钠溶液(4.2.2),在40℃恒温下以80r/min的速率振荡30min,待提取。

7.2 提取与净化

7.2.1 蔬菜、水果、食用菌、谷物、油料、坚果、植物油和香辛料(调味料)

取7.1.1或7.1.2待提取溶液,加入25mL乙腈(4.1.5),用盐酸溶液(4.2.1)调节pH至3左右,40℃水浴超声提取30min,加入4g氯化钠(4.1.7)后涡旋5min,在6500r/min下离心5min,取出全部上清液置于25mL尖底玻璃管中进行氮吹至近干,用1mL乙腈(4.1.5)复溶,充分涡旋溶解后用注射器吸出,过0.22μm有机系滤膜(4.5.2)待液相色谱检测。若待测样品中浓度较高,达定量限以上,可不经浓缩,直接取上清液过滤膜待液相色谱检测。

7.2.2 茶叶

取7.1.3待提取溶液,加入25mL乙腈(4.1.5),用盐酸溶液(4.2.1)调节pH至3左右,40℃水浴超声提取30min,加入4g氯化钠(4.1.7)后涡旋5min,在6500r/min下离心5min,取出全部上清液置于25mL尖底玻璃管中进行氮吹至近干,用1mL乙腈(4.1.5)复溶,待进行MAX混合型阴离子交换SPE小柱(4.5.1)净化。若待测样品中浓度较高,达定量限以上,可不经浓缩,直接取上清液进行SPE净化。

SPE净化:在MAX混合型阴离子交换SPE小柱(4.5.1)中加入6mL氨水(4.2.3)对其进行预先淋洗,随后用6mL乙腈(4.1.5)进行平衡,取上述待净化试样上样。用6mL乙腈(4.1.5)淋洗,弃去淋出液。用0.5mL盐酸溶液(4.2.4)缓慢洗脱保留在柱上的AMT,流速控制在1mL/min左右,最后抽干固相萃取柱,用5mL离心管收集洗脱液,过0.22μm有机系滤膜(4.5.1)后,待液相色谱检测。

7.3 测定

7.3.1 仪器参考条件

色谱柱:C₈柱(Symmetry Shield RP8,250mm×4.6mm,内径5μm),或相当性能者。

柱温:40℃。

检测波长:313nm。

进样体积:10μL。

流动相:A相为乙腈(4.1.5),B相为甲酸溶液(4.2.5),梯度洗脱条件见表1。

流速:1.0mL/min。

表1 流动相梯度洗脱条件(V_A+V_B)

时间 min	V _A %	V _B %
0	15	85
5.00	15	85

表 1 (续)

时间 min	乙腈(V _A) %	甲酸水(V _B) %
5.01	90	10
11.50	90	10
11.51	15	85
16.00	15	85

7.3.2 噻菌铜、噻唑锌、噻森铜衍生化定量标准曲线

分别将噻菌铜(4.4.1)、噻唑锌(4.4.2)、噻森铜(4.4.3)标准溶液用水稀释成 10 mg/L、5.0 mg/L、1.0 mg/L、0.5 mg/L、0.05 mg/L 溶液,取 5 mL(检测茶叶样品时取 2.5 mL)各浓度稀释液,按照 7.1 与 7.2 中描述的方法进行衍生化与提取,衍生化与提取后的溶液为衍生化标准溶液,采用液相色谱测定衍生化标准溶液的 AMT 峰面积,分别建立噻菌铜、噻唑锌、噻森铜浓度与衍生化标准溶液的 AMT 峰面积对应曲线,绘制衍生化定量工作曲线,计算得到标准工作曲线回归方程。按照保留时间定性,噻菌铜、噻唑锌、噻森铜衍生化标准溶液的 AMT 保留时间应与 AMT 标准品保留时间的相对偏差在±2.5%之内,AMT 标准溶液色谱图见附录 A 中的图 A.1。

待测液中噻菌铜、噻唑锌、噻森铜的响应值应在标准曲线范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析,外标法定量。每批样品测定时,均要同时制备水溶液中噻菌铜、噻唑锌、噻森铜衍生化定量标准曲线。

7.4 空白试验

不加试样或仅加空白试样的空白试验,应采用与试样测定完全相同的试剂、设备和测定步骤等进行平行操作。

8 结果计算

试料中噻菌铜、噻唑锌或噻森铜的残留量以质量分数 w 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)计算。

$$w = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times K}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w —— 试料中噻菌铜、噻唑锌或噻森铜质量浓度的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ_i —— 待测样中噻菌铜、噻唑锌或噻森铜浓度的数值,根据待测样衍生化后得到的峰面积,在衍生化定量标准曲线中计算得到,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 —— 空白试样中噻菌铜、噻唑锌或噻森铜浓度的数值,根据空白试样衍生化后得到的峰面积,在衍生化定量标准曲线中计算得到,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 提取液体积的数值,单位为毫升(mL);
- K —— 浓缩倍数;
- m —— 试样质量,单位为克(g)。

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。当结果大于 1 mg/kg 时,保留 3 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下,2 次独立测定结果的绝对差值应不大于重复性限(r),重复性限(r)的数据为:含量为 0.05 mg/kg 时,重复性限(r)为 0.006 3;含量为 1 mg/kg 时,重复性限(r)为 0.137 0;含量为 5 mg/kg 时,重复性限(r)为 0.496 0。

9.2 在再现性条件下,2 次独立测定结果的绝对差值应不大于再现性限(R),再现性限(R)的数据为:含量为 0.05 mg/kg 时,再现性限(R)为 0.013 0;含量为 1 mg/kg 时,再现性限(R)为 0.231 0;含量为

5 mg/kg时,再现性限(R)为 0.695 0。

10 定量限

本文件方法中噻菌铜、噻唑锌、噻森铜定量限为 0.05 mg/kg。

附录 A
(资料性)
参考色谱图

2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑(AMT)标准溶液色谱图见图 A.1。

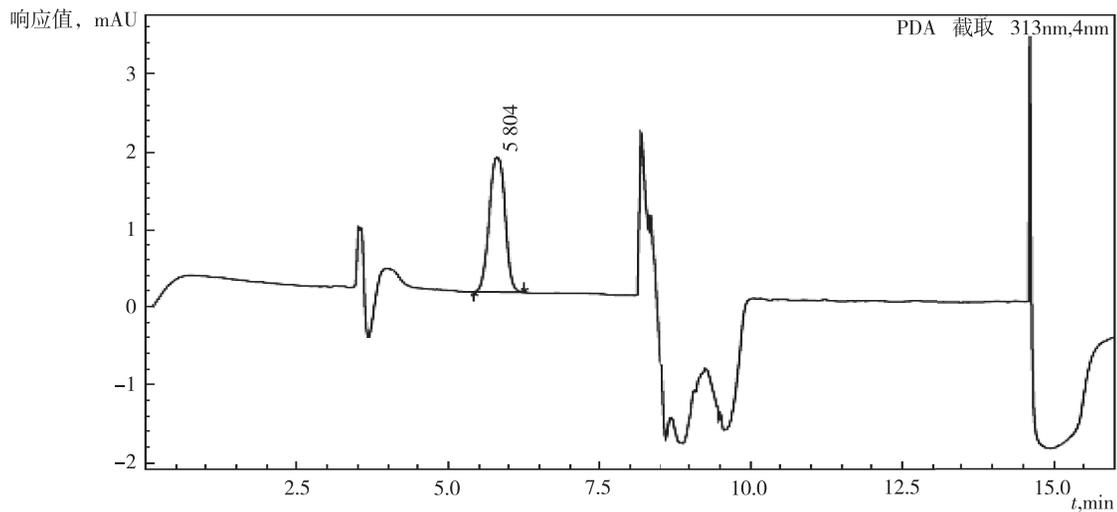


图 A.1 1 mg/L 2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑(AMT)标准品色谱图