

前 言

NY/T 761—2004《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法》分为三个部分：

- 第1部分：蔬菜和水果中26种有机磷类农药多残留检测方法；
- 第2部分：蔬菜和水果中22种有机氯和拟除虫菊酯类农药多残留检测方法；
- 第3部分：蔬菜和水果中8种氨基甲酸酯类农药多残留检测方法。

本部分为NY/T 761—2004的第2部分，“附录A”为资料性附录。

本部分由中华人民共和国农业部提出。

本部分起草单位：农业部环境质量监督检验测试中心（天津）、农业部环境保护科研监测所。

本部分主要起草人：刘长武、刘潇威、刘凤枝、买光熙、李平、赵梦彬、郑明辉、王一茹。

本标准首次发布。

蔬菜 and 水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯
和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法

第 2 部分 蔬菜 and 水果中有机氯类、拟除虫菊酯类农药
多残留检测方法

方 法 一

1 范围

本部分规定了蔬菜 and 水果中 α -666、 β -666、 δ -666、o,p'-DDE、p,p'-DDE、o,p'-DDD、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT、异菌脲、五氯硝基苯、林丹、乙烯菌核利、三氯杀螨醇、三氟氯氰菊酯、氯硝胺、白菌清、三唑酮、甲氰菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯等 22 种有机氯类、拟除虫菊酯类农药多残留气相色谱检测方法。

本部分适用于蔬菜 and 水果中上述 22 种农药残留量的检测。

2 原理

样品中有机氯类、拟除虫菊酯类农药用乙腈提取，提取液采用固相萃取技术分离、净化、浓缩后，用双塔自动进样器同时将样品注入气相色谱的两个进样口，组分经不同极性的两根毛细管柱分离，电子捕获检测器(ECD)检测。外标法定性、定量。

3 试剂与材料

方法所用试剂，凡未指明规格者，均为分析纯；水为蒸馏水。

- 3.1 乙腈。
- 3.2 丙酮，重蒸。
- 3.3 己烷，重蒸。
- 3.4 氯化钠，140℃ 烘烤 4h。
- 3.5 固相萃取柱，佛罗里矽柱(Florisorb®)，容积 6mL，填充物 1 000mg。
- 3.6 铝箔。
- 3.7 农药标准品，见表 1。

表 1 22 种有机氯农药及拟除虫菊酯类农药标准品

序号	中文名	英文名	纯度	溶剂	组别
1	α -666	α -BHC	$\geq 96\%$	正己烷	I
2	氯硝胺	dicloran	$\geq 96\%$	正己烷	III
3	β -666	β -BHC	$\geq 96\%$	正己烷	I
4	林丹	lindane	$\geq 96\%$	正己烷	II
5	δ -666	δ -BHC	$\geq 96\%$	正己烷	I
6	五氯硝基苯	pentachloronitrobenzene	$\geq 96\%$	正己烷	II

表 1 (续)

序号	中文名	英文名	纯度	溶剂	组别
7	百菌清	chlorothalonil	≥96 %	正己烷	Ⅲ
8	乙烯菌核利	vinclozolin	≥96 %	正己烷	Ⅱ
	毒死蜱	chlorpyrifos	≥96 %	正己烷	
9	三氯杀螨醇	dicofol	≥96 %	正己烷	Ⅱ
10	三唑酮	triadimefon	≥96 %	正己烷	Ⅲ
11	o,p'-DDE	o,p'-DDE	≥96 %	正己烷	I
12	p,p'-DDE	p,p'-DDE	≥96 %	正己烷	I
13	o,p'-DDD	o,p'-DDD	≥96 %	正己烷	I
14	p,p'-DDD	p,p'-DDD	≥96 %	正己烷	I
15	o,p'-DDT	o,p'-DDT	≥96 %	正己烷	Ⅱ
16	p,p'-DDT	p,p'-DDT	≥96 %	正己烷	I
17	异菌脲	iprodione	≥96 %	正己烷	I
18	甲氰菊酯	fenpropathrin	≥96 %	正己烷	Ⅲ
19	三氟氯氰菊酯	lambda-cyhalothrin	≥96 %	正己烷	Ⅱ
20	氯菊酯	permethrin	≥96 %	正己烷	Ⅲ
21	氰戊菊酯	fenvalerate	≥96 %	正己烷	Ⅲ
22	溴氰菊酯	deltamethrin	≥96 %	正己烷	Ⅲ

3.8 农药标准溶液配制

单个农药标准溶液:准确称取一定量农药标准品,用正己烷稀释,逐一配制成 22 种农药 1 000mg/L 单一农药标准储备液,贮存在 - 18℃ 以下冰箱中。使用时根据各农药在对应检测器上的响应值,吸取适量的标准储备液,用正己烷稀释配制所需的标准工作液。

农药混合标准溶液:将 22 种农药分为 3 组,按照表 1 中组别,根据各农药在仪器上的响应值,逐一吸取一定体积的同组别的单个农药储备液分别注入同一容量瓶中,用正己烷稀释至刻度,采用同样方法配制成 3 组农药混合标准储备溶液。使用前用正己烷稀释成所需浓度的标准工作液。

4 仪器设备

- 4.1 分析实验室常用仪器设备。
- 4.2 食品加工器。
- 4.3 旋涡混合器。
- 4.4 匀浆机。
- 4.5 氮吹仪。
- 4.6 气相色谱仪,配有双电子捕获检测器(ECD),双塔自动进样器,双毛细管进样口。

5 测定步骤

5.1 试料制备

同第一部分“方法一”。

5.2 提取

同第一部分“方法一”。

5.3 净化

从 100mL 具塞量筒中吸取 10.00mL 乙腈溶液,放入 150mL 烧杯中,将烧杯放在水 80℃ 浴锅上加热,杯内缓缓通入氮气或空气流,蒸发近干,加入 2.0mL 正己烷,盖上铝箔待检测。

将弗罗里矽柱依次用 5.0mL 丙酮+正己烷(10+90)、5.0mL 正己烷预淋条件化,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即倒入样品溶液,用 15mL 刻度离心管接收洗脱液,用 5mL 丙酮+正己烷(10+90)涮洗烧杯后淋洗弗罗里矽柱,并重复一次。将盛有淋洗液的离心管置于氮吹仪上,在水浴温度 50℃ 条件下,氮吹蒸发至小于 5mL,用正己烷准确定容至 5.0mL,在旋涡混合器上混匀,分别移入两个 2mL 自动进样器样品瓶中,待测。

5.4 测定

5.4.1 色谱参考条件

5.4.1.1 色谱柱

预柱,1.0m,0.25mm 内径、脱活石英毛细管柱。

分析柱采用两根色谱柱,分别为:

分析柱 A:100% 聚甲基硅氧烷(DB-1 或 HP-1)柱,30m×0.25mm×0.25μm。

分析柱 B:50% 聚苯基甲基硅氧烷(DB-17 或 HP-50+)柱,30m×0.25mm×0.25μm。

5.4.1.2 温度

进样口温度,200℃。

检测器温度,320℃。

柱温,150℃(保持 2min)6℃/min 270℃(保持 8min,测定溴氯菊酯保持 23min)。

5.4.1.3 气体及流量

载气:氮气,纯度≥99.999%,流速为 1mL/min。

5.4.1.4 进样方式

分流进样,分流比 1+10。样品一式两份,由双塔自动进样器同时进样。

5.4.2 色谱分析

由自动进样器吸取 1.0μL 标准混合溶液(或净化后的样品溶液)注入色谱仪中,以双柱保留时间定性,以分析柱 A 获得的样品溶液峰面积与标准溶液峰面积比较定量。

6 结果

6.1 定性

双柱测得的样品中未知组分的保留时间(RT)分别与标样在同一色谱柱上的保留时间(RT)相比较,如果样品中某组分的两组保留时间与标准中某一农药的两组保留时间相差都在±0.05min 内的可认定为该农药。

6.2 计算

样品中被测农药残留量以质量分数 ω 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)计算

$$\omega = \frac{V_1 \times A \times V_3}{V_2 \times A_s \times m} \times \Psi \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Ψ ——标准溶液中农药的含量,单位为毫克/升(mg/L);

A——样品中被测农药的峰面积;

A_s ——农药标准溶液中被测农药的峰面积;

V_1 ——提取溶剂总体积;

V_2 ——吸取出用于检测的提取溶液的体积;

V_3 ——样品定容体积；

m ——样品的质量。

计算结果保留三位有效数字。

6.3 精密度

将 22 种有机氯和拟除虫菊酯类农药混合标准溶液在 0.01mg/L ~ 0.10mg/L、0.10mg/L ~ 1.00mg/L 和 0.50mg/L ~ 5.00mg/L 三个水平添加到蔬菜和水果样品中进行方法的精密度试验,方法的添加回收率在 70% ~ 120%之间,变异系数小于 20%。

7 色谱图

见图。各农药色谱峰保留时间参考值见附录 A。

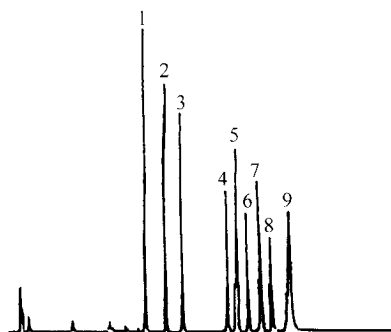


图 1-1 第 1 组农药标准(A 柱)

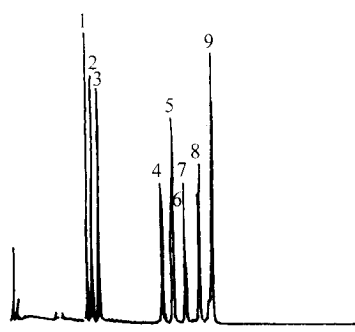


图 1-2 第 1 组农药标准(B 柱)

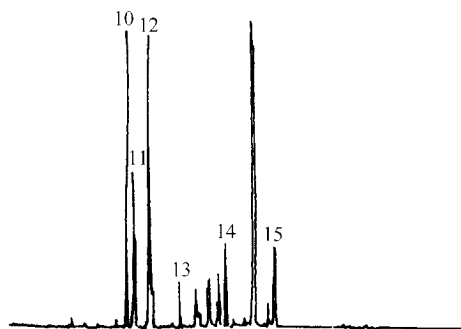


图 2-1 第 2 组农药标准(A 柱)

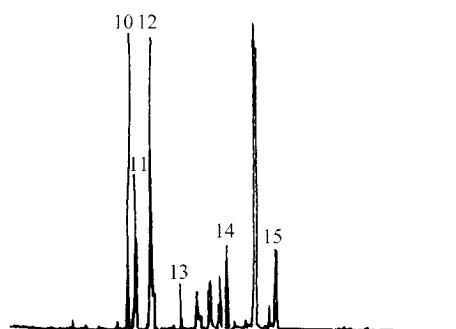


图 2-2 第 2 组农药标准(B 柱)

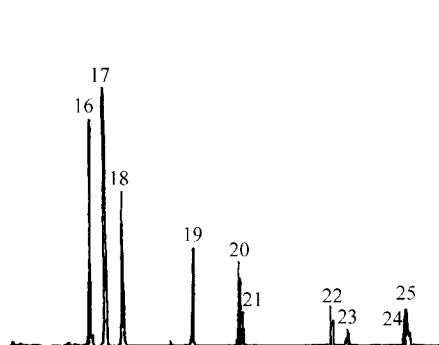


图 3-1 第 3 组农药标准(A 柱)

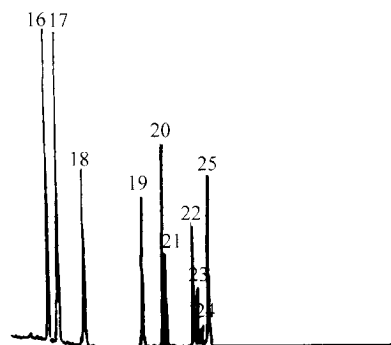


图 3-2 第 3 组农药标准(B 柱)

1—— α -666; 2—— β -666; 3—— δ -666; 4——o,p'-DDE; 5——p,p'-DDE; 6——o,p'-DDD; 7——p,p'-DDD; 8——p,p'-DDT; 9——异菌脲; 10——五氯硝基苯; 11——林丹; 12——乙烯菌核利; 13——三氯杀螨醇; 14——o,p'-DDT; 15——三氟氯氰菊酯; 16——氯硝胺; 17——百菌清; 18——粉锈宁; 19——甲氰菊酯; 20——顺-氯菊酯; 21——反-氯菊酯; 22——反-氰戊菊酯; 23——顺-氰戊菊酯; 24——顺-溴氰菊酯; 25——反-溴氰菊酯。

方 法 二

1 范围

同“方法一”。

2 原理

样品中有机氯、拟除虫菊酯类农药用乙腈提取,提取液经固相萃取柱净化、浓缩后,被注入气相色谱,组分经毛细管柱分离,用电子捕获检测器(ECD)检测。外标法定性、定量。

3 试剂与材料

同“方法一”。

4 仪器设备

4.1 其余仪器设备同“方法一”。

4.2 气相色谱仪,带电子捕获检测器(ECD),毛细管进样口。

5 分析步骤

5.1 试料制备、提取、净化步骤同“方法一”。

5.2 测定

5.2.1 色谱参考条件

5.2.1.1 色谱柱

预柱,1.0m(0.25mm 内径、脱活石英毛细管柱);分析柱,100% 聚甲基硅氧烷(DB-1 或 HP-1)柱,30m×0.25mm×0.25 μ m。

5.2.1.2 温度,同“方法一”。

5.2.1.3 气体及流量,同“方法一”。

5.2.1.4 进样方式,同“方法一”。

5.2.2 色谱分析

吸取 1.0 μ L 标准混合溶液(或净化后的样品)注入色谱仪中,以保留时间定性,以样品溶液峰面积与标准溶液峰面积比较定量。

6 结果表述

同“方法一”。

7 色谱图

同“方法一”中 A 柱色谱图。