



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.146—2008
代替 GB/T 5009.146—2003

植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类 农药多种残留量的测定

Determination of organochlorines and pyrethroid pesticide multiresidues
in vegetable foods

2008-12-03 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 粮食、蔬菜中 16 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定	1
2.1 原理	1
2.2 试剂和材料	1
2.3 仪器和设备	2
2.4 试样制备	2
2.5 分析步骤	2
2.6 结果计算	3
2.7 精密度和准确度	4
2.8 检出限	4
3 果蔬中 40 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定	4
3.1 原理	4
3.2 试剂和材料	4
3.3 仪器和设备	5
3.4 试样制备与保存	5
3.5 测定步骤	5
3.6 结果计算	7
3.7 精密度	7
4 浓缩果汁中 40 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量的测定	7
4.1 原理	7
4.2 试剂和材料	7
4.3 仪器和设备	7
4.4 测定步骤	8
4.5 结果计算	9
4.6 精密度	9
附录 A (规范性附录) 果蔬中 40 种农药种类及配制溶剂表	10
附录 B (资料性附录) 浓缩果汁中 40 种农药标准工作溶液中各农药的保留时间、定量离子、 定性离子及其丰度比、定量限和检出限	12
附录 C (资料性附录) 果蔬中 40 种农药的保留时间、定量和定性选择离子、线性范围、回收 率范围、精密度范围及定量限	17
附录 D (资料性附录) 果蔬中 40 种农药残留量测定的选择监测离子时间设定参数表	20
附录 E (资料性附录) 果蔬中 40 种农药标准物气相色谱-质谱选择离子色谱图	21
附录 F (资料性附录) 浓缩果汁中 40 种农药混合标准工作溶液的总离子流色谱图	22

前 言

本标准代替 GB/T 5009.146—2003《植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留的测定》。

本标准与 GB/T 5009.146—2003 相比主要修改如下：

——增加了果蔬中 40 种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留量的测定和浓缩果汁中 40 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量的测定。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准由中华人民共和国卫生部负责解释。

本标准植物性食品中 16 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量测定的起草单位：中国疾病预防控制中心营养与食品安全所、北京市疾病预防控制中心、河南省疾病预防控制中心、农业部谷物品质监督检测中心；果蔬中 40 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量测定的起草单位：中华人民共和国吉林出入境检验检疫局、中国检验检疫科学研究院；浓缩果汁中 40 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量测定的起草单位：中华人民共和国湖北出入境检验检疫局。

本标准植物性食品中 16 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量测定的主要起草人：张临夏、祝孝、沈在忠、张莹、杨大进、方从容；果蔬中 40 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量测定的主要起草人：王明泰、牟峻、赵庆松、储晓刚、商明磊、邹明强、陈明岩、董奥；浓缩果汁中 40 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量测定的主要起草人：胡小钟、李晶、黄鑫、倪澜荪、林雁飞、王鹏。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 17332—1998、GB/T 5009.146—2003。

植物性食品中有机氯和拟除虫菊酯类
农药多种残留量的测定

1 范围

本标准规定了粮食、蔬菜中 16 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定方法(16 种农药见表 1);水果和蔬菜中 40 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定方法(40 种农药见表 A. 1);浓缩果汁中 40 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量的测定方法(40 种农药参见附录 B)。

本标准适用于粮食、蔬菜中 16 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定;西兰花、茼蒿、大葱、芹菜、番茄、黄瓜、菠菜、柑橘、苹果、草莓中 40 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定;浓缩果汁中 40 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量的测定。

粮食、蔬菜中 16 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量测定方法的检出限见表 2;果蔬中 40 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量测定方法的定量限参见表 C. 1;浓缩果汁中 40 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量测定方法的检出限和定量限参见表 B. 2。

2 粮食、蔬菜中 16 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定

2.1 原理

试样中有机氯和拟除虫菊酯农药用有机溶剂提取,经液液分配及层析净化除去干扰物质,用电子捕获检测器检测,根据色谱峰的保留时间定性,外标法定量。

2.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确定为分析纯的试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

- 2.2.1 石油醚:沸程 60℃~90℃,重蒸。
- 2.2.2 苯:重蒸。
- 2.2.3 丙酮:重蒸。
- 2.2.4 乙酸乙酯:重蒸。
- 2.2.5 无水硫酸钠。
- 2.2.6 弗罗里硅土:层析用,于 620℃灼烧 4 h 后备用,用前 140℃烘 2 h,趁热加 5%水灭活。
- 2.2.7 农药标准品:见表 1。

表 1 16 种农药标准品

中文名称	英文名称	纯度
α-六六六	α-HCH	≥99%
β-六六六	β-HCH	≥99%
γ-六六六	γ-HCH	≥99%
δ-六六六	δ-HCH	≥99%
p,p'-滴滴涕	p,p'-DDT	≥99%
p,p'-滴滴滴	p,p'-DDD	≥99%
p,p'-滴滴伊	p,p'-DDE	≥99%
o,p'-滴滴涕	o,p'-DDT	≥99%

表 1 (续)

中文名称	英文名称	纯度
七氯	Heptachlor	≥99%
艾氏剂	Aldrin	≥99%
甲氰菊酯	Fenpropathrin	≥99%
氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	≥99%
氯菊酯	Permethrin	≥99%
氯氰菊酯	Cypermethrin	≥99%
氰戊菊酯	Fenvalerate	≥99%
溴氰菊酯	Deltamethrin	≥99%

2.2.8 标准溶液:分别准确称取表 1 中的标准品,用苯溶解并配成 1 mg/mL 的储备液,使用时用石油醚稀释配成单品种的标准使用液。再根据各农药品种在仪器上的响应情况,吸取不同量的标准储备液,用石油醚稀释成混合标准使用液。

2.3 仪器和设备

2.3.1 气相色谱仪:附电子捕获检测器(ECD)。

2.3.2 电动振荡器。

2.3.3 组织捣碎机。

2.3.4 旋转蒸发仪。

2.3.5 过滤器具:布氏漏斗(直径 80 mm)、抽滤瓶(20 mL)。

2.3.6 具塞三角瓶:100 mL。

2.3.7 分液漏斗:250 mL。

2.3.8 层析柱。

2.4 试样制备

取粮食试样经粮食粉碎机粉碎,过 20 目筛制成粮食试样。取蔬菜试样擦净,去掉非可食部分后备用。

2.5 分析步骤

2.5.1 提取

2.5.1.1 粮食试样:称取 10 g 粮食试样,置于 100 mL 具塞三角瓶中,加入 20 mL 石油醚,于振荡器上振摇 0.5 h。

2.5.1.2 蔬菜试样:称取 20 g 蔬菜试样。置于组织捣碎杯中,加入 30 mL 丙酮和 30 mL 石油醚,于捣碎机上捣碎 2 min,捣碎液经抽滤,滤液移入 250 mL 分液漏斗中,加入 100 mL 2%硫酸钠水溶液,充分摇匀,静置分层,将下层溶液转移到另一 250 mL 分液漏斗中,用 2×20 mL 石油醚萃取,合并三次萃取的石油醚层,过无水硫酸钠层,于旋转蒸发仪上浓缩至 10 mL。

2.5.2 净化

2.5.2.1 层析柱的制备:玻璃层析柱中先加入 1 cm 高无水硫酸钠,再加入 5 g 5%水脱活弗罗里硅土,最后加入 1 cm 高无水硫酸钠,轻轻敲实,用 20 mL 石油醚淋洗净化柱,弃去淋洗液,柱面要留有少量液体。

2.5.2.2 净化与浓缩:准确吸取试样提取液 2 mL,加入已淋洗过的净化柱中,用 100 mL 石油醚-乙酸乙酯(95+5)洗脱,收集洗脱液于蒸馏瓶中,于旋转蒸发仪上浓缩近干,用少量石油醚多次溶解残渣于刻度离心管中,最终定容至 1.0 mL,供气相色谱分析。

2.5.3 测定

2.5.3.1 气相色谱参考条件

2.5.3.1.1 色谱柱:石英弹性毛细管柱,0.25 mm(内径)×15 m,内涂有 OV—101 固定液。

2.5.3.1.2 气体流速:氮气 40 mL/min,尾吹气 60 mL/min,分流比 1:50。

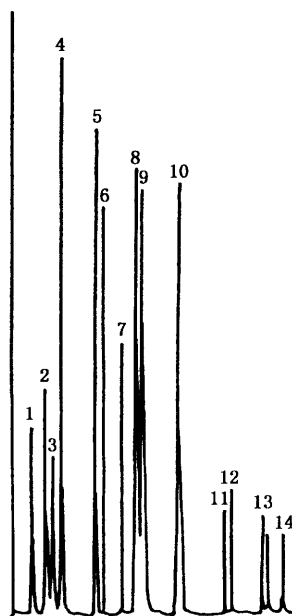
2.5.3.1.3 温度:柱温自 180 ℃升至 230 ℃保持 30 min;检测器、进样口温度 250 ℃。

2.5.3.2 色谱分析

吸收 1 μL 试样液注入气相色谱仪,记录色谱峰的保留时间和峰高。再吸取 1 μL 混合标准使用液进样,记录色谱峰的保留时间和峰高。根据组分在色谱上的出峰时间与标准组分比较定性;用外标法与标准组分比较定量。

2.5.3.3 色谱图

见图 1。



- 1——α-六六六;
- 2——β-六六六;
- 3——γ-六六六;
- 4——δ-六六六;
- 5——七氯;
- 6——艾氏剂;
- 7——*p,p'*-滴滴伊;
- 8——*o,p'*-滴滴涕;
- 9——*p,p'*-滴滴涕;
- 10——*p,p'*-滴滴涕;
- 11——三氟氯氰菊酯(功夫);
- 12——二氯苯醚菊酯;
- 13——氰戊菊酯;
- 14——溴氰菊酯。

图 1 有机氯和拟除虫菊酯标液色谱图

2.6 结果计算

按式(1)计算。

$$X = \frac{h_i \times m_{si} \times V_2}{h_{si} \times V_1 \times m} \times K \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X——试样中农药的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

h_i ——试样中 i 组分农药峰高,单位为毫米(mm);
 m_{si} ——标准样品中 i 组分农药的含量,单位为纳克(ng);
 V_2 ——最后定容体积,单位为毫升(mL);
 h_{si} ——标准样品中 i 组分农药峰高,单位为毫米(mm);
 V_1 ——试样进样体积,单位为微升(μ L);
 m ——试样的质量,单位为克(g);
 K ——稀释倍数。

2.7 精密度和准确度

将 10 种有机氯和 6 种拟除虫菊酯类农药混合标准分别加入到面粉、黄瓜、油菜中进行方法的精密度和准确度试验,添加回收率在 81.71%~112.41%之间,变异系数在 2.48%~10.05%之间。

2.8 检出限

检出限见表 2。

表 2 检出限

农药名称	检出限/(μ g/kg)
α -六六六	0.1
β -六六六	0.2
γ -六六六	0.6
δ -六六六	0.6
七氯	0.8
艾氏剂	0.8
p,p' -滴滴伊	0.8
o,p' -滴滴涕	1.0
p,p' -滴滴滴	1.0
p,p' -滴滴涕	1.0
氯氟氰菊酯	0.8
氯菊酯	16
氰戊菊酯	3.0
溴氰菊酯	1.6

3 果蔬中 40 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留量的测定

3.1 原理

试样中用水-丙酮均质提取,经二氯甲烷液-液分配,以凝胶色谱柱净化,再经活性炭固相柱净化,洗脱液浓缩并溶解定容后,供气相色谱-质谱(GC-MS)测定和确证,外标法定量。

3.2 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为二级水(电导率_{25℃}≤0.10 mS/m)。

3.2.1 丙酮(C₃H₆O):残留级。

3.2.2 二氯甲烷(CH₂Cl₂):残留级。

3.2.3 乙酸乙酯(C₄H₈O₂):残留级。

3.2.4 环己烷(Cyclo-C₆H₁₄):残留级。

3.2.5 正己烷(n -C₆H₁₄):残留级。

- 3.2.6 甲醇(CH_4O):残留级。
- 3.2.7 苯(C_6H_6):残留级。
- 3.2.8 氯化钠(NaCl):优级纯。
- 3.2.9 无水硫酸钠(Na_2SO_4):650℃灼烧4h,贮于密封容器中备用。
- 3.2.10 氯化钠水溶液:20 g/L。
- 3.2.11 活性炭固相萃取柱(pesticarb):0.5 g,或相当者,使用前用5 mL正己烷预淋洗。
- 3.2.12 40种农药标准品:纯度均 $\geq 93.5\%$,见表A.1。
- 3.2.13 标准溶液
 - 3.2.13.1 标准储备液:分别准确称取适量的每种农药标准品,用丙酮或相应溶剂(见表A.1)配制成浓度为500 $\mu\text{g/mL}$ ~1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液。该溶液可在0℃~4℃冰箱中保存3个月。
 - 3.2.13.2 标准中间工作液:分别准确移取一定体积的各农药标准储备液,可根据需要用丙酮稀释成适用浓度的混合标准中间工作液。该溶液可在0℃~4℃冰箱中保存6个月。
 - 3.2.13.3 混合标准工作液:准确移取一定体积的混合标准中间工作液,可根据需要用正己烷稀释成适用浓度的混合标准工作液。该溶液可在0℃~4℃冰箱中保存1个月。
- 3.3 仪器和设备
 - 3.3.1 气相色谱-质谱仪,配有电子轰击源(EI)。
 - 3.3.2 凝胶色谱仪:配有馏分收集器。
 - 3.3.3 食品捣碎机。
 - 3.3.4 均质器。
 - 3.3.5 旋转蒸发器。
 - 3.3.6 氮吹仪。
 - 3.3.7 漩涡混合器。
 - 3.3.8 无水硫酸钠柱:7.5 cm $\times$ 1.5 cm(内径),内装5 cm高无水硫酸钠。
 - 3.3.9 具塞锥形瓶:250 mL。
 - 3.3.10 分液漏斗:250 mL。
 - 3.3.11 浓缩瓶:50 mL、250 mL。
 - 3.3.12 移液器:1 000 μL 、100 μL 、10 μL 。

3.4 试样制备与保存

3.4.1 试样制备

抽取水果或蔬菜样品500 g,或去壳、去籽、去皮、去茎、去根、去冠(不可用水洗涤),将其可食用部分切碎后,依次用食品捣碎机将样品加工成浆状。混匀,均分成两份作为试样,分装入洁净的盛样袋内,密闭,标明标记。

3.4.2 试样保存

将试样于0℃~4℃保存。

注:在抽样及制样的操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

3.5 测定步骤

3.5.1 提取

称取约25 g(精确至0.1 g)试样于250 mL具塞锥形瓶中,加入20 mL水,混摇后放置1 h。然后加入100 mL丙酮,高速均质提取3 min。将提取液抽滤于250 mL浓缩瓶中。残渣再用50 mL丙酮重复提取一次,合并滤液,于40℃水浴中旋转浓缩至约20 mL。将浓缩提取液转移至250 mL分液漏斗中。

在上述分液漏斗中,加入100 mL氯化钠水溶液和100 mL二氯甲烷,振摇3 min,静置分层,收集二氯甲烷相。水相再用2 $\times$ 50 mL二氯甲烷重复提取两次,合并二氯甲烷相。经无水硫酸钠柱脱水,收集于250 mL浓缩瓶中,于40℃水浴中旋转浓缩至近干,加入5 mL乙酸乙酯-环己烷(1+1)以溶解残渣,

并用 0.45 μm 滤膜过滤,待净化。

3.5.2 净化

3.5.2.1 凝胶色谱净化(GPC)

3.5.2.1.1 凝胶色谱条件

- 净化柱:700 mm $\times$ 25 mm,Bio Beads S-X3¹⁾,或相当者。
- 流动相:乙酸乙酯-环己烷(1+1)。
- 流速:5.0 mL/min。
- 样品定量环:5.0 mL。
- 预淋洗体积:50 mL。
- 洗脱体积:210 mL。
- 收集体积:105 mL~185 mL。

3.5.2.1.2 凝胶色谱净化步骤

将 5 mL 待净化液按 3.5.2.1.1 规定的条件进行净化,合并馏分收集器中的收集液于 250 mL 浓缩瓶中,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中旋转浓缩至近干,加入 2 mL 正己烷以溶解残渣,待净化。

3.5.2.2 固相萃取净化(SPE)

将 2 mL 溶解液倾入已预淋洗后的活性炭固相萃取柱中,用 30 mL 正己烷-乙酸乙酯(3+2)进行洗脱。收集全部洗脱液于 50 mL 浓缩瓶中,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中旋转浓缩至干。用乙酸乙酯溶解并定容至 2.0 mL,供气相色谱-质谱测定。

3.5.3 气相色谱-质谱测定

3.5.3.1 气相色谱-质谱条件

- 色谱柱:30 m $\times$ 0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm ,DB-5 MS 石英毛细管柱,或相当者。
- 色谱柱温度:50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270 $^{\circ}\text{C}$ (14 min)。
- 进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 色谱-质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$,1.2 mL/min。
- 进样量:1 μL 。
- 进样方式:无分流进样,1.5 min 后开阀。
- 电离方式:EI。
- 电离能量:70 eV。
- 测定方式:选择离子监测方式。
- 溶剂延迟:5 min。
- 选择监测离子(m/z):每种农药分别选择 1 个定量离子、2 个~3 个定性(阳性确证)离子。选择监测离子时间设定参数参见表 D.1;每种农药的定量离子和定性离子参见附录 C 中表 C.1。

3.5.3.2 定量测定

根据样液中被测农药含量,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农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对混合标准溶液与样液等体积分组分段参插进样测定,外标法定量。在上述气相色谱-质谱条件下,各标准物质的保留时间参见表 C.1,气相色谱-质谱选择离子色谱图参见图 E.1。

3.5.3.3 定性测定

对混合标准溶液及样液按上述规定的条件进行测定时,如果样液与混合标准溶液的选择离子图中,

- 给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效的产品。

在相同保留时间有峰出现,则根据定性选择离子的种类及其丰度比对其进行阳性确证。各种农药的选择离子的种类及其丰度比参见表 C.1。

3.6 结果计算

按式(2)计算试样中每种农药残留含量:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i ——试样中农药 i 残留量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

A_i ——样液中农药 i 的峰面积(或峰高);

c_i ——标准工作液中农药 i 的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_{is} ——标准工作液中农药 i 的峰面积(或峰高);

m ——最终样液的试样质量,单位为克(g)。

3.7 精密度

本方法对 40 种有机氯和拟除虫菊酯农药在 $0.1 \text{ mg/kg} \sim 5.0 \text{ mg/kg}$ 浓度水平,添加回收率和精密度参见表 C.1。

4 浓缩果汁中 40 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量的测定

4.1 原理

将试样用水稀释后与适合的固相基质(硅藻土)混合均匀,转入到层析柱中,用适当的有机溶剂(正己烷-二氯甲烷混合溶剂)淋洗,极性物质被吸附于固相基质(硅藻土)上,农药则被有机溶剂(正己烷-二氯甲烷混合溶剂)淋洗下来。淋洗液浓缩定容后,供气质联用仪检测。

4.2 试剂和材料

除另有说明外,水为一级水,电导率 $_{25\text{℃}} \leq 0.01 \text{ mS/m}$ 。

4.2.1 正己烷(C_6H_{14})农残级。

4.2.2 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)农残级。

4.2.3 甲醇(CH_4O)农残级。

4.2.4 二氯甲烷(CH_2Cl_2)农残级。

4.2.5 硅藻土:Merck Extrelut[®] 2), 货号 1.15092.1000。

4.2.6 农药标准物质:中英文名称参见附录 B,纯度 $\geq 96\%$ 。

4.2.7 农药标准溶液:分别准确称取适量农药标准品,用丙酮为溶剂,分别配制成 1 mg/mL 标准储备液。储备液留存于 -25℃ 冰箱中,可使用一年。工作液根据农药检出限配成不同的混合标准液,保存于 4℃ 冰箱中,可使用 20 d。

4.2.8 基质混合标准工作溶液:混合标准工作溶液用样品空白溶液配成不同浓度的基质混合标准工作液,用于做标准工作曲线。基质混合标准工作溶液应现用现配。

4.3 仪器和设备

4.3.1 气相色谱-质谱联用仪:配电子轰击源。

4.3.2 电子天平:感量 0.1 mg 、 0.01 g 。

4.3.3 旋转蒸发器:水浴 40℃ 。

4.3.4 鸡心瓶:250 mL。

- 2) 给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效的产品。

4.3.5 移液器:1 mL。

4.3.6 样品瓶:2 mL,带旋盖。

4.3.7 全玻璃层析柱:15 mm 内径,320 mm 长,下具玻璃活塞。

4.4 测定步骤

4.4.1 提取与净化

准确称取 5 g(精确至 0.01 g)浓缩果汁样品于 250 mL 烧杯中,加入等量蒸馏水充分混匀后,再加入 20 g 硅藻土,用玻棒将硅藻土和果汁充分搅匀。然后将其转至全玻璃层析柱中,用一根软棒状物轻轻敲打柱身,使硅藻土填充均匀。从柱顶加入 80 mL 正己烷-二氯甲烷(1+1)混合溶剂进行淋洗,流速控制在 5 mL/min,另以 40 mL 正己烷-二氯甲烷(1+1)分 3 次洗烧杯,洗液也加到柱上,最后再从柱顶加入 40 mL 正己烷淋洗液,所有流出液均收集于一个 250 mL 的鸡心瓶中。将鸡心瓶置于旋转蒸发器中,40 ℃水浴中将收集液浓缩至近干,最后用正己烷-二氯甲烷(1+1)准确定容至 1 mL,转移至 2 mL 样品瓶中,供气相色谱-质谱仪检测。

4.4.2 气相色谱-质谱条件

4.4.2.1 色谱柱 DB-5 MS 的色谱条件

4.4.2.1.1 色谱柱:DB-5 MS,30 m 长,0.25 mm 内径,0.25 μm 膜厚。

4.4.2.1.2 升温程序:初始温度 120 ℃,保持 1 min,以 8 ℃/min 的速率,升温至 280 ℃,保持 6 min。

4.4.2.1.3 载气:高纯氮气,流量 1.0 mL/min。

4.4.2.2 色谱柱 DB-1701 的色谱条件

4.4.2.2.1 色谱柱:DB-1701 型毛细管气相色谱柱(14%氰丙苯基-86%甲基聚硅氧烷),30 m 长,0.32 mm 内径,0.25 μm 膜厚。

4.4.2.2.2 柱温程序:初始温度 60 ℃,保持 1 min,以 25 ℃/min 的速率,升温至 160 ℃,继续以 5 ℃/min 的速率,升温至 250 ℃;再以 10 ℃/min 的速率升温至 300 ℃,保持 10 min。

4.4.2.2.3 载气:高纯氮气,流量 1.5 mL/min。

4.4.2.3 进样口温度:250 ℃。

4.4.2.4 进样量:1 μL。

4.4.2.5 进样方式:脉冲无分流进样,设置 1 min 后自动分流。

4.4.2.6 电离方式:电子轰击,70 eV。

4.4.2.7 离子源温度:230 ℃。

4.4.2.8 色谱-质谱接口温度:280 ℃。

4.4.2.9 质谱检测方式:选择离子监测(SIM),条件参见表 3 和表 B.1。

表 3 选择离子监测质谱条件

序号	时间/min	监测的离子(m/z)	离子数	驻留时间/ms	每秒扫描次数
1	9.00	181,183,217,219	4	50	3.77
2	10.50	109,181,202,214,217,219,237,249,264,266,268,295	12	10	3.28
3	11.30	100,109,181,217,219,237,264,266,268,272,337	11	10	3.57
4	13.00	111,115,139,185,251,261,263,293,387	9	20	3.13
5	14.50	176,195,210,241,246,265,318,339	8	10	4.88
6	15.70	79,176,210,246,263,318,345,380	8	10	4.88
7	16.35	111,139,165,195,199,235,237,243,250,251,253,263,339,345,347	15	10	2.63
8	17.30	123,143,165,171,199,235,237,272,387,422	10	10	3.92

表 3 (续)

序号	时间/min	监测的离子(m/z)	离子数	驻留时间/ms	每秒扫描次数
9	18.55	123,164,165,166,181,182,208,227,228,265,274,281,315,317,349	15	10	2.63
10	19.30	111,123,159,183,229,350,356	7	10	5.56
11	19.90	141,181,197,208	4	50	3.77
12	20.50	127,163,183,184	4	50	3.77
13	21.70	107,135,163,165,199,206,209,226,376	9	10	4.35
14	23.50	125,167,181,209,225,250,281,419	8	10	4.88
15	25.00	152,181,209,253	4	50	3.77

4.4.2.10 溶剂延迟:6.5 min。

4.4.3 气相色谱-质谱测定

基质混合标准工作溶液(4.2.8)和样液等体积交替进样,根据提取离子峰或选择离子色谱峰面积用外标法定量。如果样液与标准溶液的总离子流图中,在相同保留时间有峰出现,则根据表 B.1 中定性离子对其确证。

根据上述分析条件(4.4.2)对基质混合标准工作溶液进行分析,所得农药的总离子流色谱图参见图 F.1。

4.4.4 空白试验

除用水代替试样外,均按上述步骤进行。

4.5 结果计算

按式(3)计算试样中农药残留的含量:

$$X = \frac{(A_i - A_0) \times c_s \times V \times 1\,000}{A_s \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

X ——试样中的残留农药的浓度,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——样液中的该农药的色谱峰面积;

A_0 ——空白样品的色谱峰面积;

c_s ——标准工作液中的农药浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_s ——标准工作液中农药的色谱峰面积;

m ——最终样液所代表的试样质量,单位为克(g)。

4.6 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得超过算术平均值的 20%。

附 录 A
(规范性附录)

果蔬中 40 种农药种类及配制溶剂表

果蔬中 40 种农药种类及配制溶剂见表 A.1。

表 A.1 果蔬中 40 种农药种类及配制溶剂表

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	化学分子式	溶剂
1	四氯硝基苯	Tecnazene	000117-18-0	C ₆ HCl ₄ NO ₂	乙醇
2	氟乐灵	Trifluralin	001582-09-8	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	丙酮
3	α-六六六	α-BHC	000319-84-6	C ₆ H ₆ Cl ₆	丙酮
4	六氯苯	Hexachlorobenzene	000118-74-1	C ₆ Cl ₆	丙酮
5	β-六六六	β-BHC	000319-85-7	C ₆ H ₆ Cl ₆	丙酮
6	林丹	Lindane	000058-89-9	C ₆ H ₆ Cl ₆	丙酮
7	五氯硝基苯	Pentachloronitrobenzene	000082-68-8	C ₆ Cl ₅ NO ₂	丙酮
8	δ-六六六	δ-BHC	000319-86-8	C ₆ H ₆ Cl ₆	丙酮
9	七氟菊酯	Tefluthrin	079538-32-2	C ₁₇ H ₁₄ ClF ₇ O ₂	丙酮
10	七氯	Heptachlor	000076-44-8	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	丙酮
11	艾氏剂	Aldrin	000309-00-2	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	丙酮
12	异艾氏剂	Isodrin	000465-73-6	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	丙酮
13	环氧七氯	Heptachlore epoxide	001024-57-3	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	丙酮
14	反丙烯除虫菊酯	Bioallethrin	000584-79-2	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	丙酮
15	o,p'-滴滴伊	o,p'-DDE	003424-82-6	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	丙酮
16	α-硫丹	Endosulfan (α-isomer)	000959-98-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	丙酮
17	狄氏剂	Dieldran	000060-57-1	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	丙酮
18	p,p'-滴滴伊	p,p'-DDE	000072-55-9	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	丙酮
19	o,p'-滴滴滴	o,p'-DDD	000053-19-0	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	丙酮
20	苯氧菊酯	Kresoxim methyl	143390-89-0	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	丙酮
21	β-硫丹	Endosulfan (β-isomer)	033213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	丙酮
22	p,p'-滴滴滴	p,p'-DDD	000072-54-8	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	丙酮
23	顺式-灭虫菊酯	Resmethrin	010453-86-8	C ₁₂ H ₂₆ O ₃	丙酮
24	反式-灭虫菊酯	Bioresmethrin	028434-01-7	C ₁₂ H ₂₆ O ₃	丙酮
25	异狄氏剂(酮)	Endrin ketone	053494-70-5	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	丙酮
26	胺菊酯	Tetramethirn	007696-12-0	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄	丙酮
27	联苯菊酯	Bifenthrin	082657-04-3	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	丙酮
28	甲氰菊酯	Fenpropathion	064257-84-7	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	丙酮
29	苯醚菊酯	Phenothrin	026002-80-2	C ₂₃ H ₂₆ O ₃	丙酮
30	灭蚊灵	Mirex	002385-85-5	C ₁₀ Cl ₁₂	丙酮

表 A.1 (续)

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	化学分子式	溶剂
31	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin(lambda)	068085-85-8	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	正己烷
32	氟丙菊酯	Acrinathrin	103833-18-7	$C_{26}H_{21}F_6NO_5$	正己烷
33	氯菊酯	Permethrin	052645-53-1	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	丙酮
34	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	068359-37-5	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	丙酮
35	氯氰菊酯	Cypermethin	052315-07-8	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	正己烷
36	氟氯戊菊酯	Flucythrinate	070124-77-5	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$	正己烷
37	氰戊菊酯	Fenvalerate	051630-58-1	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	丙酮
38	氟胺氰菊酯	Fluvalinate-tau	102851-06-9	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$	丙酮
39	四溴菊酯	Tralomethrin	066841-25-6	$C_{22}H_{19}Br_4NO_3$	丙酮
40	溴氰菊酯	Deltamethrin	052918-63-5	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	丙酮

附录 B
(资料性附录)

浓缩果汁中 40 种农药标准工作溶液中各农药的保留时间、定量离子、定性离子及其丰度比、定量限和检出限

B.1 浓缩果汁中 40 种农药标准工作溶液中各农药的保留时间、定量离子、定性离子及其丰度比见表 B.1。

表 B.1 浓缩果汁中 40 种农药标准工作溶液中各农药的保留时间、定量离子、定性离子及其丰度比

序号	中文名称	英文名称	DB-1701 保留 时间/min	DB-5 MS 保留 时间/min	定量离子、定性离子及其丰度比 (m/z)		
1	甲体六六六	α -HCH	11.22	10.04	181 ⁺ (100)	219(96)	217(76)
2	乙体六六六	β -HCH	14.99	10.75	219 ⁺ (100)	181(96)	217(80)
3	五氯酚	Pentachlorophenol	11.60	10.81	266 ⁺ (100)	268(62)	264(62)
4	林丹	Lindane	12.46	10.90	181 ⁺ (100)	219(94)	217(70)
5	五氯硝基苯	Quintozene	11.62	11.02	237 ⁺ (100)	295(77)	249(73)
6	丁体六六六	δ -HCH	14.98	11.52	219 ⁺ (100)	181(96)	217(76)
7	百菌清	Chlorothalonil	14.72	11.63	266 ⁺ (100)	264(77)	268(49)
8	七氯	Heptachlor	13.07	12.68	272 ⁺ (100)	100(72)	237(33)
9	艾氏剂	Aldrin	13.89	13.54	263 ⁺ (100)	261(64)	293(42)
10	三氯杀螨醇	Dicofol	15.60	13.76	139 ⁺ (100)	111(30)	251(6)
11	氧氟丹	Oxychlorthane	11.53	14.34	387 ⁺ (82)	115(100)	185(59)
12	<i>o,p'</i> -滴滴伊	<i>o,p'</i> -DDE	16.78	15.19	246 ⁺ (100)	318(42)	176(21)
13	硫丹 I	α -Endosulfan	13.07	15.37	241 ⁺ (100)	195(99)	265(71)
14	<i>p,p'</i> -滴滴伊	<i>p,p'</i> -DDE	17.90	15.94	246 ⁺ (100)	318(92)	176(28)
15	狄氏剂	Dieldrin	18.36	15.99	79 ⁺ (100)	263(42)	345(15)
16	异狄氏剂	Endrin	19.04	16.49	263 ⁺ (100)	243(42)	345(26)
17	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	20.12	16.69	251 ⁺ (100)	253(66)	139(54)

表 B.1 (续)

序号	中文名称	英文名称	DB-1701 保留 时间/min	DB-5 MS 保留 时间/min	定量离子、定性离子及其丰度比(m/z)		
18	硫丹 II	β -Endosulfan	20.74	16.71	195*(100)	237(75)	339(43)
19	<i>p,p'</i> -滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDD	19.44	16.91	235*(100)	237(65)	165(32)
20	<i>o,p,p'</i> -滴滴涕	<i>o,p,p'</i> -DDT	20.62	16.99	235*(100)	237(64)	165(30)
21	异狄试剂醛	Endrin aldehyde	20.53	17.12	345*(100)	347(65)	250(59)
22	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	21.36	17.45	272*(100)	387(86)	422(21)
23	<i>p,p'</i> -滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDT	21.16	17.55	235*(100)	237(64)	165(29)
24	生物卡呋菊酯	Bioresmethrin	21.47	18.31	123*(100)	171(64)	143(36)
25	胺菊酯	Tetramethrin	23.63 23.83	18.80 18.95	164*(100) 164*(100)	123(26) 165(59)	165(12) 123(28)
26	甲氧菊酯	Methoxychlor	22.57	18.97	181*(100)	165(27)	166(23)
27	异狄试剂酮	Endrin ketone	23.08	18.99	317*(100)	315(66)	281(51)
28	联苯菊酯	Bifenthrin	23.40	19.07	227*(100)	228(17)	274(3)
29	甲氰菊酯	Fenpropathion	23.81	19.11	181*(100)	265(56)	208(39)
30	苯醚菊酯	Phenothrin	23.19 23.37	19.43 19.55	183*(81) 183*(68)	123(100) 123(100)	350(6) 350(6)
31	三氯杀螨砒	Tetradifon	24.91	19.52	159*(100)	356(72)	229(65)
32	高效氯氟氰菊酯	λ -cyhalothrin	25.29 25.66	20.19	181*(100)	197(87)	208(59)
33	氯菊酯	Permethrin	25.63 25.93	21.07 21.24	183*(100) 183*(100)	163(19) 163(25)	184(15) 184(15)
34	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	27.44 27.67 27.72 27.84	21.85 21.98 22.12 22.17	163*(100) 163*(100) 163*(100) 163*(100)	206(39) 206(51) 206(56) 206(55)	199(30) 199(39) 226(56) 226(42)

表 B.1 (续)

序号	中文名称	英文名称	DB-1701 保留 时间/min	DB-5 MS 保留 时间/min	定量离子、定性离子及其丰度比(m/z)	
35	氯氰菊酯	Cypermethrin	28.31 28.60	22.59 22.66	163*(100) 163*(100)	165(65) 165(65) 209(35) 209(25)
36	醚菊酯	Etofenprox	27.13	22.79	163*(100)	135(11) 107(6)
37	氰戊菊酯	Fenvalerate	28.80	23.91	167*(100)	125(83) 225(56)
38	S-氰戊菊酯	Esfenvalerate	29.11	24.30	167*(100)	125(82) 225(55)
39	氟胺氰菊酯	Taufluvalinate	28.01	24.31 24.44	250*(100) 250*(100)	181(62) 281(18) 181(16)
40	溴氰菊酯	Deltamethrin	30.49	25.48	253*(100)	181(82) 209(34)
注：括号内的数值为离子的相对丰度。						
a 为定量离子。						

B.2 浓缩果汁中 40 种农药的定量限和检出限见表 B.2。

表 B.2 浓缩果汁中 40 种农药的定量限和检出限

序号	中文名称	英文名称	定量限/(mg/kg)	检出限/(mg/kg)
1	甲体六六六	α -HCH	0.01	0.005
2	乙体六六六	β -HCH	0.01	0.005
3	五氯酚	Pentachlorophenol	0.01	0.005
4	林丹	Lindane	0.01	0.005
5	五氯硝基苯	Quintozene	0.025	0.012 5
6	丁体六六六	δ -HCH	0.01	0.005
7	百菌清	Chlorothalonil	0.01	0.005
8	七氯	Heptachlor	0.01	0.005
9	艾氏剂	Aldrin	0.01	0.005

表 B.2 (续)

序号	中文名称	英文名称	定量限/(mg/kg)	检出限/(mg/kg)
10	三氯杀螨醇	Dicofol	0.01	0.005
11	氧氟丹	Oxychlorthane	0.01	0.005
12	<i>o,p'</i> -滴滴伊	<i>o,p'</i> -DDE	0.01	0.005
13	硫丹 I	α -Endosulfan	0.01	0.005
14	<i>p,p'</i> -滴滴伊	<i>p,p'</i> -DDE	0.01	0.005
15	狄氏剂	Dieldrin	0.01	0.005
16	异狄氏剂	Endrin	0.01	0.005
17	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	0.01	0.005
18	硫丹 II	β -Endosulfan	0.01	0.005
19	<i>p,p'</i> -滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDD	0.01	0.005
20	<i>o,p'</i> -滴滴涕	<i>o,p'</i> -DDT	0.01	0.005
21	异狄试剂醛	Endrin aldehyde	0.025	0.012 5
22	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	0.025	0.012 5
23	<i>p,p'</i> -滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDT	0.01	0.005
24	生物吡啶菊酯	Bioresmethrin	0.01	0.005
25	胺菊酯	Tetramethrin	0.01	0.005
26	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	0.01	0.005
27	异狄试剂酮	Endrin ketone	0.025	0.012 5
28	联苯菊酯	Bifenthrin	0.01	0.005
29	甲氧菊酯	Fenpropathion	0.025	0.012 5
30	苯醚菊酯	Phenothrin	0.01	0.005
31	三氯杀螨酮	Tetradifon	0.01	0.005
32	高效氟氯菊酯	λ -cyhalothrin	0.025	0.012 5

表 B.2 (续)

序号	中文名称	英文名称	定量限/(mg/kg)	检出限/(mg/kg)
33	氯菊酯	Permethrin	0.025	0.012 5
34	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	0.01	0.005
35	氯氰菊酯	Cypermethrin	0.025	0.012 5
36	醚菊酯	Etofenprox	0.01	0.005
37	氰戊菊酯	Fenvalerate	0.025	0.012 5
38	S-氰戊菊酯	Esfenvalerate	0.025	0.012 5
39	氟胺氰菊酯	Taufluvalinate	0.025	0.012 5
40	溴氰菊酯	Deltamethrin	0.025	0.012 5

附录 C
(资料性附录)
果蔬中 40 种农药的保留时间、定量和定性选择离子、线性范围、回收率范围、精密密度范围及定量限

表 C.1 果蔬中 40 种农药的保留时间、定量和定性选择离子、线性范围、回收率范围、精密密度范围及定量限 (LOQ)

序号	农药名称	出峰 顺序	保留时间/ min	特征碎片离子			线性范围/ ($\mu\text{g/mL}$)	线性 相关系数	回收率范围/ %	精密密度范围/ %	定量限/ ($\mu\text{g/g}$)
				定量	定性	丰度比					
1	四氯硝基苯	1	15.24	261	203, 215, 231	78 : 100 : 84 : 21	0.125~6.25	0.996 6	70.0~111.0	5.10~19.08	0.01
2	氟乐灵	2	16.15	306	264, 335	100 : 74 : 9	0.125~6.25	0.999 5	72.3~109.1	4.55~18.85	0.05
3	α -六六六	3	16.54	219	183, 221, 254	100 : 99 : 48 : 5	0.125~6.25	0.998 7	73.1~115.5	7.52~19.78	0.01
4	六氯苯	4	16.76	284	286, 282, 249	100 : 78 : 53 : 27	0.125~6.25	0.996 9	71.4~109.2	5.36~19.34	0.01
5	β -六六六	5	17.34	219	181, 183, 217	75 : 99 : 100 : 55	0.125~6.25	0.999 0	70.7~110.4	7.46~18.82	0.01
6	林丹	6	17.52	183	219, 254, 221	100 : 48 : 15 : 48	0.125~6.25	0.999 1	70.5~113.5	6.29~20.65	0.05
7	五氯硝基苯	7	17.69	295	237, 249, 265	90 : 100 : 88 : 39	0.125~6.25	0.998 7	71.4~112.8	7.09~19.08	0.02
8	δ -六六六	8	18.31	219	217, 181, 254	98 : 78 : 100 : 10	0.125~6.25	0.997 9	70.6~108.7	6.37~17.50	0.01
9	七氟菊酯	9	18.57	177	197, 161, 199	100 : 27 : 4 : 9	0.125~6.25	0.995 9	70.0~110.4	6.41~17.30	0.05
10	七氯	10	19.98	272	237, 337, 372	100 : 39 : 29 : 12	0.125~6.25	0.998 5	74.6~112.4	5.86~18.87	0.01
11	艾氏剂	11	21.30	263	265, 293, 329	100 : 67 : 39 : 9	0.125~6.25	0.998 3	70.5~111.7	6.73~19.84	0.02
12	异艾氏剂	12	23.25	329	255, 220	89 : 89 : 100	0.125~6.25	0.999 0	73.1~108.9	7.32~18.68	0.02
13	环氧七氯	13	23.95	353	317, 388, 263	100 : 8 : 9 : 15	0.125~6.25	0.999 1	71.6~114.9	6.16~18.93	0.02
14	反丙烯除虫菊酯	14	24.29	123	136, 107, 124	100 : 24 : 23 : 11	0.125~6.25	0.997 2	70.5~110.1	5.39~16.85	0.02
15	o,p' -滴滴伊	15	24.42	246	318, 176, 248	100 : 38 : 23 : 66	0.125~6.25	0.997 5	72.3~112.2	5.30~19.43	0.02
16	α -硫丹	16	24.60	241	265, 339, 323	100 : 69 : 50 : 41	0.125~6.25	0.997 0	75.0~114.7	6.71~20.05	0.05
17	狄氏剂	17	25.82	263	277, 380, 345	100 : 79 : 38 : 37	0.125~6.25	0.999 3	70.9~109.9	7.93~19.07	0.02

表 C.1 (续)

序号	农药名称	出峰 顺序	保留时间/ min	特征碎片离子			线性范围/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	线性 相关系数	回收率范围/ %	精密度范围/ %	定量限/ ($\mu\text{g}/\text{g}$)
				定量	定性	丰度比					
18	<i>p,p'</i> -滴滴伊	18	25.94	318	316, 246, 248	86 : 67 : 100 : 66	0.125~6.25	0.998 9	71.5~113.3	5.51~18.97	0.02
19	<i>o,p'</i> -滴滴滴	19	26.32	235	237, 199, 165	100 : 65 : 12 : 38	0.125~6.25	0.998 9	70.1~117.8	5.86~19.70	0.02
20	苯氧菊酯	20	26.90	116	206, 131	100 : 70 : 56	0.125~6.25	0.997 1	73.6~111.7	4.48~17.09	0.05
21	β -硫丹	21	27.31	241	265, 339, 323	100 : 6 : 55 : 16	0.125~6.25	0.998 5	68.3~109.2	4.36~18.94	0.05
22	<i>p,p'</i> -滴滴滴	22	27.99	235	237, 199, 165	100 : 65 : 12 : 38	0.125~6.25	0.996 7	78.1~119.6	7.48~19.53	0.02
23	顺式-灭虫菊酯	23	31.30	171	143, 338	100 : 65 : 10	0.125~6.25	0.994 4	70.1~116.5	7.54~17.14	0.05
24	反式-灭虫菊酯	24	31.60	171	143, 338	100 : 65 : 10	0.125~6.25	0.997 8	73.6~111.4	5.65~17.76	0.05
25	异狄氏剂(酮)	25	32.25	317	345, 281, 309	100 : 24 : 34 : 9	0.125~6.25	0.998 7	70.4~106.7	6.07~18.61	0.02
26	胺菊酯 I	26	32.65	164	135, 165	100 : 5 : 100	0.125~6.25	0.995 5	78.5~122.4	7.11~17.44	0.05
	胺菊酯 II	27	33.09	164	135, 165	100 : 4 : 11					
27	联苯菊酯	28	33.17	181	165, 166, 182	100 : 26 : 27 : 16	0.365~18.75	0.997 6	71.5~109.8	5.23~22.78	0.05
28	甲氧菊酯	29	33.42	265	181, 349, 334	41 : 100 : 11 : 4	0.125~6.25	0.999 1	73.5~113.9	7.52~17.52	0.05
29	苯醚菊酯 I	30	34.21	123	183, 350, 168	100 : 83 : 7 : 9	0.125~6.25	0.998 3	78.4~124.0	4.90~16.82	0.05
	苯醚菊酯 II	31	34.55	123	183, 350, 168	100 : 69 : 6 : 7					
30	灭蚊灵	32	35.02	272	237, 274	100 : 50 : 80	0.125~6.25	0.999 2	71.7~108.9	6.35~17.96	0.05
31	氟氰菊酯	33	36.29	181	197, 141	100 : 80 : 22	0.125~6.25	0.998 1	80.1~116.6	5.58~21.54	0.02
32	氟丙菊酯	34	37.10	181	289, 247, 208	100 : 39 : 14 : 63	0.125~6.25	0.997 6	71.1~111.1	5.33~11.74	0.05
33	氯菊酯 I	35	38.20	183	184, 255, 165	100 : 15 : 2 : 20	0.125~6.25	0.997 7	75.3~119.4	6.06~17.07	0.02
	氯菊酯 II	36	38.62	183	184, 255, 165	100 : 15 : 2 : 17					
34	氟氯氰菊酯 I	37	40.16	199	225, 181, 157	100 : 6 : 4 : 4	0.125~6.25	0.996 0	77.7~119.4	7.49~21.22	0.10
	氟氯氰菊酯 II	38	40.48	199	225, 181, 157	100 : 6 : 3 : 4					
	氟氯氰菊酯 III	39	40.69	199	225, 181, 157	100 : 5 : 3 : 4					
	氟氯氰菊酯 IV	40	40.84	199	225, 181, 157	100 : 6 : 4 : 5					

表 C.1 (续)

序号	农药名称	出峰 顺序	保留时间/ min	特征碎片离子			线性 相关系数	回收率范围/ %	精密度范围/ %	定量限/ ($\mu\text{g/g}$)
				定量	定性	丰度比				
35	氯氟菊酯 I	41	41.05	181	152, 180	100 : 16 : 19	0.998 0	73.1~115.5	7.63~20.43	0.10
	氯氟菊酯 II	42	41.39	181	152, 180	100 : 16 : 19				
	氯氟菊酯 III	43	41.60	181	152, 180	100 : 17 : 20				
	氯氟菊酯 IV	44	41.80	181	152, 180	100 : 17 : 19				
36	氟氯戊菊酯 I	45	41.83	199	157, 225	100 : 62 : 19	0.996 6	68.0~115.2	6.11~16.46	0.05
	氟氯戊菊酯 II	46	42.44	199	157, 225	100 : 65 : 20				
37	氟戊菊酯 I	47	43.77	167	225, 152, 209	100 : 49 : 54 : 18	0.995 9	72.4~117.4	7.76~17.81	0.02
	氟戊菊酯 II	48	44.43	167	225, 152, 209	100 : 51 : 48 : 28				
38	氟胺菊酯 I	49	44.59	250	252, 181, 502	100 : 34 : 20 : 10	0.997 7	71.2~115.2	6.61~20.46	0.05
	氟胺菊酯 II	50	44.83	250	252, 181, 502	100 : 33 : 20 : 10				
39	四溴菊酯	51	46.08	181	172, 174, 152	100 : 28 : 26 : 15	0.998 2	73.5~109.2	5.30~20.01	0.05
40	溴氟菊酯	52	46.1	181	172, 174, 209	100 : 33 : 32 : 86	0.999 1	69.8~106.5	4.04~15.56	0.05

附 录 D
(资料性附录)

果蔬中 40 种农药残留量测定的选择监测离子时间设定参数表

果蔬中 40 种农药残留量测定的选择监测离子时间设定参数见表 D.1。

表 D.1 果蔬中 40 种农药残留量测定的选择监测离子时间设定参数表

序号	时间/ min	选 择 离 子	驻留时间/ ms
1	10.00	261,306,219,284,295,177	100
2	19.00	272,263,353,373,123,246,241	40
3	25.20	263,318,235,116,241,235	100
4	29.00	171,317,164,181,349,123,281	80
5	35.00	181,183	300
6	39.00	199,181	300
7	43.00	167,250,181,209	150

附录 E
(资料性附录)
果蔬中 40 种农药标准物气相色谱-质谱选择离子色谱图

果蔬中 40 种农药标准物气相色谱-质谱选择离子色谱图见图 E. 1。

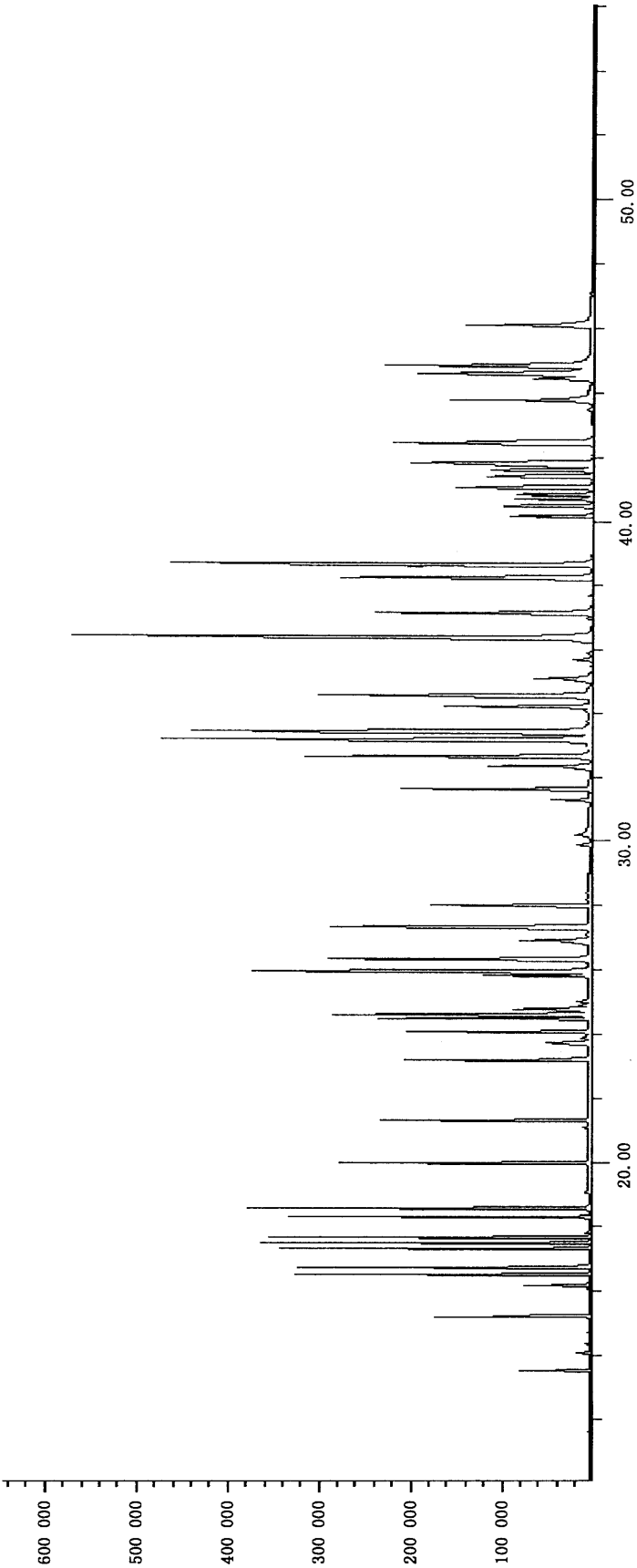
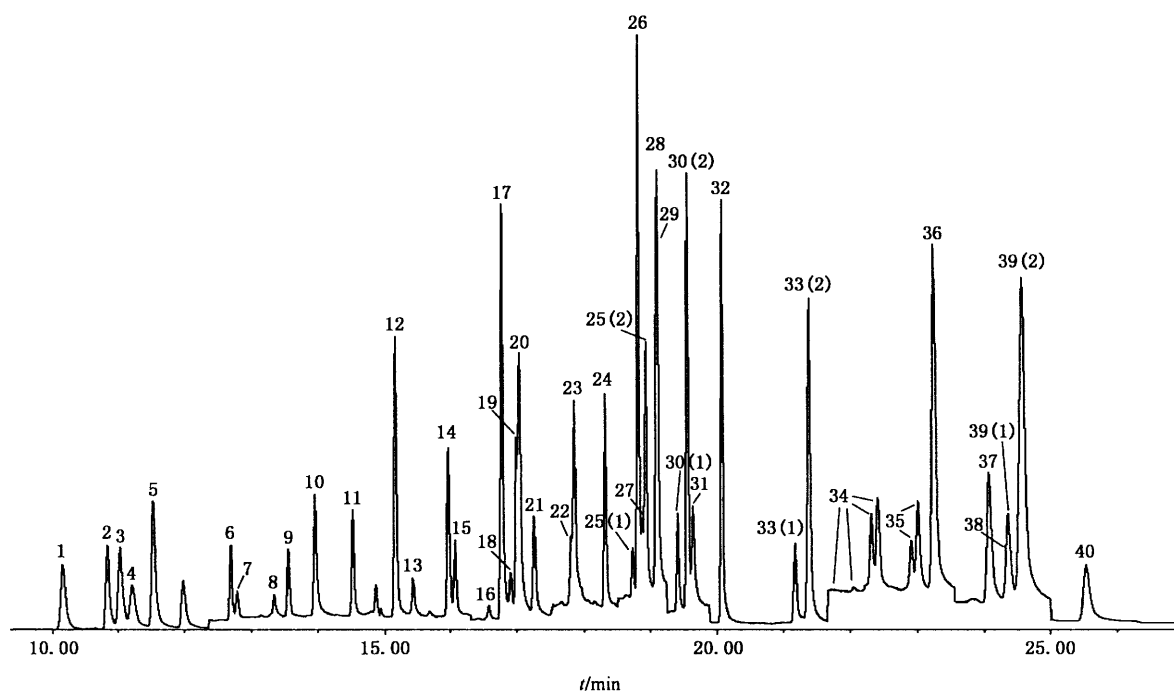


图 E. 1 果蔬中 40 种农药标准物气相色谱-质谱选择离子色谱图

附录 F (资料性附录)

浓缩果汁中 40 种农药混合标准工作溶液的总离子流色谱图

浓缩果汁中 40 种农药混合标准工作溶液的总离子流色谱图见图 F.1。



- | | | |
|------------------------|------------------------|--------------|
| 1——甲体六六六； | 15——狄氏剂； | 29——甲氰菊酯； |
| 2——乙体六六六； | 16——异狄氏剂； | 30——苯醚菊酯； |
| 3——五氯酚； | 17——乙酯杀螨醇； | 31——三氯杀螨砜； |
| 4——林丹； | 18——硫丹Ⅱ； | 32——高效氯氟氰菊酯； |
| 5——五氯硝基苯； | 19—— <i>p,p'</i> -滴滴涕； | 33——氯菊酯； |
| 6——丁体六六六； | 20—— <i>o,p'</i> -滴滴涕； | 34——氟氯氰菊酯； |
| 7——百菌清； | 21——异狄氏剂醛； | 35——氯氰菊酯； |
| 8——七氯； | 22——硫丹硫酸酯； | 36——醚菊酯； |
| 9——艾氏剂； | 23—— <i>p,p'</i> -滴滴涕； | 37——氰戊菊酯； |
| 10——三氯杀螨醇； | 24——生物吡啶菊酯； | 38——S-氰戊菊酯； |
| 11——氧氯丹； | 25——胺菊酯； | 39——氟胺氰菊酯； |
| 12—— <i>o,p'</i> -滴滴涕； | 26——甲氧滴滴涕； | 40——溴氰菊酯。 |
| 13——硫丹Ⅰ； | 27——异狄氏剂酮； | |
| 14—— <i>p,p'</i> -滴滴涕； | 28——联苯菊酯； | |

图 F.1 浓缩果汁中 40 种农药混合标准工作溶液的总离子流色谱图