

中华人民共和国农业行业标准

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

2004-01-07 发布

2004-03-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

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。

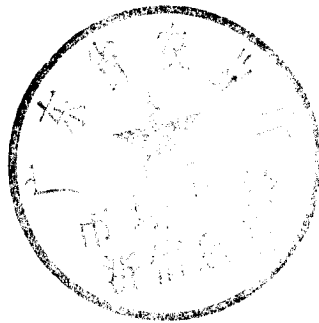
本部分为 NY/T 761—2004 的第 1 部分，“附录 A”为资料性附录。

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

第 1 部分 蔬菜和水果中有机磷类农药多残留检测方法

方 法 一

1 范围

本部分规定了蔬菜和水果中敌敌畏、甲拌磷、乐果、对氧磷、对硫磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、异柳磷、乙硫磷、啶硫磷、伏杀硫磷、敌百虫、氧化乐果、磷胺、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、辛硫磷、亚胺硫磷、甲胺磷、二嗪磷、甲基毒死蜱、毒死蜱、倍硫磷、杀扑磷、乙酰甲胺磷、胺丙畏等 26 种有机磷类农药多残留气相色谱检测方法。

本部分适用于蔬菜和水果中上述 26 种农药残留量的检测。

2 原理

样品中有机磷类农药经乙腈提取,提取溶液经净化、浓缩后,用双塔自动进样器同时注入气相色谱的两个进样口,样品中组分经不同极性的两根毛细管柱分离,火焰光度检测器(FPD)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 氯化钠,140℃烘烤 4h。
- 3.4 滤膜,0.2 μ m。
- 3.5 铝箔。
- 3.6 农药标准品,见表 1。

表 1 26 种有机磷农药标准品

序号	中文名	英文名	纯度	溶剂	组别
1	敌敌畏	dichlorvos	≥96%	丙酮	I
2	敌百虫	trichlorfon	≥96%	丙酮	II
3	甲胺磷	methamidaphos	≥96%	丙酮	III
4	乙酰甲胺磷	acephate	≥96%	丙酮	IV
5	甲拌磷	phorate	≥96%	丙酮	I
6	氧化乐果	omethoate	≥96%	丙酮	II
7	胺丙畏	propetamphos	≥96%	丙酮	IV

表 1 (续)

序号	中文名	英文名	纯度	溶剂	组别
8	二嗪磷	diazinon	≥96%	丙酮	Ⅲ
9	乐果	dimethoate	≥96%	丙酮	I
10	磷胺	phosphamidon	≥96%	丙酮	Ⅱ
11	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	≥96%	丙酮	Ⅲ
12	对氧磷	paraoxon	≥96%	丙酮	I
13	甲基对硫磷	parathion-methyl	≥96%	丙酮	Ⅳ
14	甲基嘧啶磷	pirimiphos-methyl	≥96%	丙酮	Ⅱ
15	毒死蜱	chlorpyrifos	≥96%	丙酮	Ⅲ
16	马拉硫磷	malathion	≥96%	丙酮	Ⅱ
17	对硫磷	parathion	≥96%	丙酮	I
18	杀螟硫磷	fenitrothion	≥96%	丙酮	Ⅳ
19	倍硫磷	fenthion	≥96%	丙酮	Ⅲ
20	异柳磷	isofenphos	≥96%	丙酮	Ⅳ
21	喹硫磷	quinalphos	≥96%	丙酮	I
22	辛硫磷	phoxim	≥96%	丙酮	Ⅱ
23	杀扑磷	methidathion	≥96%	丙酮	Ⅲ
24	乙硫磷	ethion	≥96%	丙酮	Ⅳ
25	伏杀硫磷	phosalone	≥96%	丙酮	I
26	亚胺硫磷	phosmet	≥96%	丙酮	Ⅱ

3.7 农药标准溶液配制

单一农药标准溶液:准确称取一定量某农药标准品,用丙酮稀释,逐一配制成 26 种农药 1 000mg/L 的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,用丙酮稀释配制成所需的标准工作液。

农药混合标准溶液:将 26 种农药分为 4 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,用丙酮稀释至刻度,采用同样方法配制成 4 组农药混合标准储备溶液。使用前用丙酮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 旋涡混合器。

4.3 匀浆机。

4.4 氮吹仪。

4.5 气相色谱仪,带有双火焰光度检测器(FPD),双塔自动进样器,双毛细管进样口。

5 分析步骤

5.1 试料制备

取不少于 1 000g 蔬菜水果样品,取可食部分,用干净纱布轻轻擦去样品表面的附着物,采用对角线

分割法,取对角部分,将其切碎,充分混匀放入食品加工器粉碎,制成待测样,放入分装容器中备用。

5.2 提取

准确称取 25.0g 试料放入匀浆机中,加入 50.0mL 乙腈,在匀浆机中高速匀浆 2min 后用滤纸过滤,滤液收集到装有 5g~7g 氯化钠的 100mL 具塞量筒中,收集滤液 40mL~50mL,盖上塞子,剧烈震荡 1min,在室温下静止 10min,使乙腈相和水相分层。

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 80℃ 水浴锅上加热,杯内缓缓通入氮气或空气流,蒸发近干,加入 2.0mL 丙酮,盖上铝箔待测。

将上述烧杯中用丙酮溶解的样品,完全转移至 15mL 刻度离心管中,再用约 3mL 丙酮分 3 次冲洗烧杯,并转移至离心管,最后准确定容至 5.0mL,在旋涡混合器上混匀,供色谱测定。如样品过于混浊,应用 0.2 μ m 滤膜过滤后再进行测定。

5.4 测定

5.4.1 色谱参考条件

5.4.1.1 色谱柱

预柱,1.0m,0.53mm 内径,脱活石英毛细管柱。

采用两根色谱柱,分别为:

A 柱:50% 聚苯基甲基硅氧烷(DB-17 或 HP-50+)柱,30m \times 0.53mm \times 1.0 μ m;

B 柱:100% 聚甲基硅氧烷(DB-1 或 HP-1)柱,30m \times 0.53mm \times 1.50 μ m。

5.4.1.2 温度

进样口温度,220℃。

检测器温度,250℃

柱温,150℃(保持 2min)8℃/min250℃(保持 12min)。

5.4.1.3 气体及流量

载气:氮气,纯度 \geq 99.999%,流速为 10mL/min。

燃气:氢气,纯度 \geq 99.999%,流速为 75mL/min。

助燃气:空气,流速为 100mL/min。

5.4.1.4 进样方式

不分流进样。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 1.0 μ L 标准混合溶液(或净化后的样品)注入色谱仪中,以双柱保留时间定性,以分析柱 B 获得的样品溶液峰面积与标准溶液峰面积比较定量。

6 结果表述

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 \pm 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。

6.3 精密度

将 26 种有机磷农药混合标准溶液在 0.05mg/L ~ 0.30mg/L、0.10mg/L ~ 0.60mg/L 和 0.50mg/L ~ 3.00mg/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%。

6.4 检出限

方法的检出限在 0.0010mg/kg ~ 0.2500mg/kg。

7 色谱图

见图。各农药色谱峰保留时间参考值见附录 A。

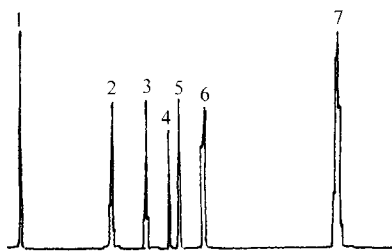


图 1-1 第 1 组有机磷农药标准(A 柱)

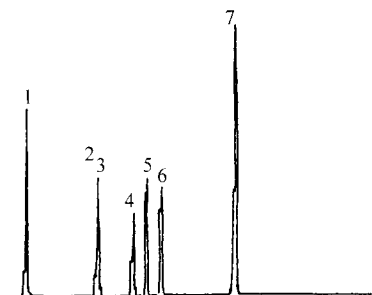


图 1-2 第 1 组有机磷农药标准(B 柱)

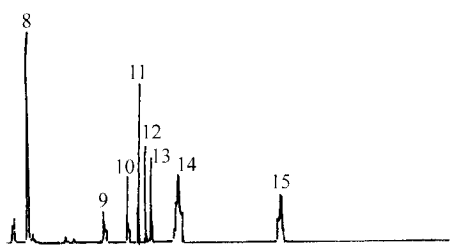


图 2-1 第 2 组有机磷农药标准(A 柱)

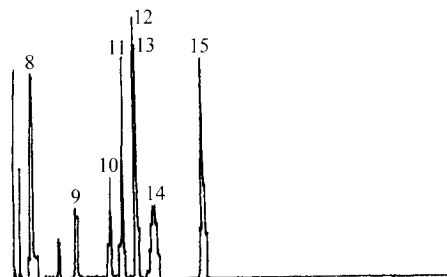


图 2-2 第 2 组有机磷农药标准(B 柱)

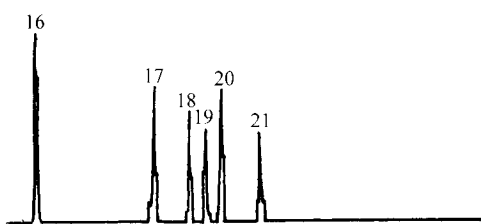


图 3-1 第 3 组有机磷农药标准(A 柱)

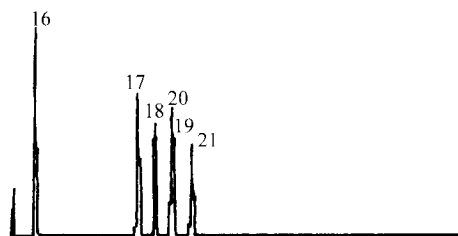


图 3-2 第 3 组有机磷农药标准(B 柱)

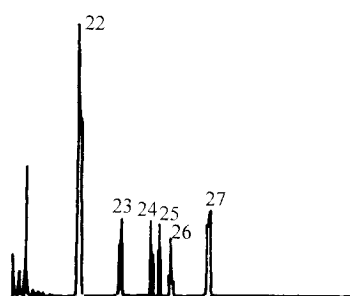


图 4-1 第 4 组有机磷农药标准(A 柱)



图 4-2 第 4 组有机磷农药标准(B 柱)

1—敌敌畏；2—甲拌磷；3—乐果；4—对氧磷；5—对硫磷；6—啶硫磷；7—伏杀硫磷；8—敌百虫；9—氧化乐果；10—磷胺 1；11—磷胺 2；12—甲基嘧啶磷；13—马拉硫磷；14—辛硫磷；15—亚胺硫磷；16—甲胺磷；17—二嗪磷；18—甲基毒死蜱；19—毒死蜱；20—倍硫磷；21—杀扑磷；22—乙酰甲胺磷；23—胺丙畏；24—甲基对硫磷；25—杀螟硫磷；26—异柳磷；27—乙硫磷。

方 法 二

1 范围

同“方法一”。

2 原理

样品中有机磷类农药用乙腈提取，提取液经净化、浓缩后，被注入气相色谱，样品中组分经毛细管柱分离，用火焰光度检测器(FPD)检测。外标法同时定性、定量。

3 试剂与材料

同“方法一”。

4 仪器设备

4.1 除气相色谱仪外，其他仪器设备同“方法一”。

4.2 气相色谱仪，带有火焰光度检测器(FPD)，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(0.53mm 内径、脱活石英毛细管柱)；色谱柱，50% 聚苯基甲基硅氧烷(DB-17 或 HP-50+)柱，30m×0.53mm×1.0 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，不分流进样。

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

NY/T 761.1—2004

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 B 柱色谱图。

附 录 A
(资料性附录)

表 A.1 有机磷类农药检测参考数据一览表

序号	中文名	英文名	相对保留时间		最低检出限 MDL mg/kg		组别
			A-RRT (DB-17, FPD)	B-RRT (DB-1, FPD)	A(DB-17)	B(DB-1)	
1	敌敌畏	dichlorvos	0.27	0.22	0.0250	0.0330	I
2	敌百虫	trichlorfon	0.28	0.23	0.0750	0.1330	II
3	甲胺磷	methamidaphos	0.34	0.20	0.0330	0.0500	III
4	乙酰甲胺磷	acephate	0.56	0.36	0.2000	0.3150	IV
5	甲拌磷	phorate	0.72	0.68	0.0250	0.0400	I
6	氧化乐果	omethoate	0.75	0.53	0.0500	0.0500	II
7	胺丙畏	propetamphos	0.79	0.76	0.0250	0.0500	IV
8	二嗪磷	diazinon	0.79	0.79	0.0250	0.0500	III
9	乐果	dimethoate	0.88	0.68	0.0250	0.0500	I
10	磷胺-1	phosphamidon-1	0.88	0.78	0.0110	0.0200	II
11	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	0.94	0.89	0.0250	0.0500	III
12	磷胺-2	phosphamidon-2	0.95	0.86	0.0240	0.0300	II
13	对氧磷	paraoxon	0.96	0.88	0.0330	0.0500	I
14	甲基对硫磷	parathion-methyl	0.97	0.88	0.0250	0.0500	IV
15	甲基嘧啶磷	pirimiphos-methyl	0.98	0.96	0.0170	0.0500	II
16	毒死蜱	chlorpyrifos	1.00	1.00	0.0330	0.0500	III
17	马拉硫磷	malathion	1.01	1.10	0.0170	0.0500	II
18	对硫磷	parathion	1.01	1.00	0.0250	0.0400	I
19	杀螟硫磷	fenitrothion	1.01	0.94	0.0250	0.0500	IV
20	倍硫磷	fenthion	1.06	0.99	0.0250	0.0500	III
21	异柳磷	isofenphos	1.07	1.09	0.0330	0.0500	IV
22	嗪硫磷	quinalphos	1.13	1.09	0.0330	0.0400	I
23	辛硫磷	phoxim	1.19	1.11	0.4000	0.2500	II
24	杀扑磷	methidathion	1.24	1.11	0.0500	0.0500	III
25	乙硫磷	ethion	1.35	1.29	0.0330	0.0400	IV
26	伏杀硫磷	phosalone	2.00	1.57	0.6000	0.0200	I
27	亚胺硫磷	phosmet	2.08	1.44	0.2000	0.1000	II