



中华人民共和国农业行业标准

NY/T 761—2008
代替 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的测定

Pesticide multiresidue screen methods for determination of organophosphorus
pesticides, organochlorine pesticides, pyrethroid pesticides and
carbamate pesticides in vegetables and fruits

2008-04-30 发布

2008-04-30 实施

中华人民共和国农业部 发布

前 言

NY/T 761—2008《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的测定》分为三个部分：

- 第1部分：蔬菜和水果中54种有机磷类农药多残留的测定；
- 第2部分：蔬菜和水果中41种有机氯和拟除虫菊酯类农药多残留的测定；
- 第3部分：蔬菜和水果中10种氨基甲酸酯类农药及其代谢物多残留的测定。

本部分为NY/T 761的第1部分。

本标准代替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》。

本标准与NY/T 761—2004相比主要修改如下：

- 将标准名称由《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》改为《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的测定》。
- 增加了49种农药，对农药重新进行了分组，重新给出方法检出限；
- 增加规范性引用文件；
- 原标准精密度数据用方法回收率及相对标准偏差表示改为按GB/T 6379.2规定的确定精密度方法表示。

本部分的附录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：刘潇威、买光熙、李凌云、李卫建、王璐、吕俊岗、刘凤枝、刘长武、王一茹。

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的测定

第1部分：蔬菜和水果中有机磷类农药多残留的测定

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、久效磷、百治磷、苯硫磷、地虫硫磷、速灭磷、皮蝇磷、治螟磷、三唑磷、硫环磷、甲基硫环磷、益棉磷、保棉磷、蝇毒磷、地毒磷、灭茵磷、乙拌磷、除线磷、啉啶磷、溴硫磷、乙基溴硫磷、丙溴磷、二溴磷、吡菌磷、特丁硫磷、水胺硫磷、灭线磷、伐灭磷、杀虫畏54种有机磷类农药多残留气相色谱的检测方法。

本部分适用于蔬菜和水果中上述54种农药残留量的检测。

本方法检出限为：0.01 mg/kg~0.3 mg/kg(参见附录A)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注明日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用本标准。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,neq ISO 3696:1987)

GB/T 8855 新鲜水果和蔬菜的取样方法(GB/T 8855—1988,eqv ISO 874:1980)

3 原理

试样中有机磷类农药经乙腈提取，提取溶液经过滤、浓缩后，用丙酮定容，用双自动进样器同时注入气相色谱仪的两个进样口，农药组分经不同极性的两根毛细管柱分离，火焰光度检测器(FPD磷滤光片)检测。用双柱的保留时间定性，外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682中规定的至少二级的水。

4.1 乙腈。

4.2 丙酮，重蒸。

4.3 氯化钠，140℃烘烤4 h。

4.4 滤膜，0.2 μm，有机溶剂膜。

4.5 铝箔。

4.6 农药标准品见表1。

表1 54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	乙酰甲胺磷	acephate	≥96%	丙酮	I
3	百治磷	dicrotophos	≥96%	丙酮	I
4	乙拌磷	disulfoton	≥96%	丙酮	I
5	乐果	dimethoate	≥96%	丙酮	I
6	甲基对硫磷	parathion-methyl	≥96%	丙酮	I
7	毒死蜱	chlorpyrifos	≥96%	丙酮	I
8	噻啉磷	pirimiphos-ethyl	≥96%	丙酮	I
9	倍硫磷	fenthion	≥96%	丙酮	I
10	辛硫磷	phoxim	≥96%	丙酮	I
11	灭菌磷	ditalimfos	≥96%	丙酮	I
12	三唑磷	triazophos	≥96%	丙酮	I
13	亚胺硫磷	phosmet	≥96%	丙酮	I
14	敌百虫	trichlorfon	≥96%	丙酮	II
15	灭线磷	ethoprophos	≥96%	丙酮	II
16	甲拌磷	phorate	≥96%	丙酮	II
17	氧乐果	omethoate	≥96%	丙酮	II
18	二嗪磷	diazinon	≥96%	丙酮	II
19	地虫硫磷	fonofos	≥96%	丙酮	II
20	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	≥96%	丙酮	II
21	对氧磷	paraoxon	≥96%	丙酮	II
22	杀螟硫磷	fenitrothion	≥96%	丙酮	II
23	溴硫磷	bromophos	≥96%	丙酮	II
24	乙基溴硫磷	bromophos-ethyl	≥96%	丙酮	II
25	丙溴磷	profenofos	≥96%	丙酮	II
26	乙硫磷	ethion	≥96%	丙酮	II
27	吡啉磷	pyrazophos	≥96%	丙酮	II
28	蝇毒磷	coumaphos	≥96%	丙酮	II
29	甲胺磷	methamidophos	≥96%	丙酮	III
30	治螟磷	sulfotep	≥96%	丙酮	III
31	特丁硫磷	terbufos	≥96%	丙酮	III
32	久效磷	monocrotophos	≥96%	丙酮	III
33	除线磷	dichlofenthion	≥96%	丙酮	III
34	皮蝇磷	fenchlorphos	≥96%	丙酮	III
35	甲基噻啉硫磷	pirimiphos-methyl	≥96%	丙酮	III
36	对硫磷	parathion	≥96%	丙酮	III
37	异柳磷	isofenphos	≥96%	丙酮	III
38	杀扑磷	methidathion	≥96%	丙酮	III
39	甲基硫环磷	phosfolan-methyl	≥96%	丙酮	III
40	伐灭磷	famp ¹ .ur	≥96%	丙酮	III
41	伏杀硫磷	phosalone	≥96%	丙酮	III
42	益棉磷	azinphos-ethyl	≥96%	丙酮	III
43	二溴磷	naled	≥93%	丙酮	IV
44	速灭磷	mevinphos	≥96%	丙酮	IV
45	胺丙畏	propetamphos	≥96%	丙酮	IV
46	磷胺	phosphamidon	≥96%	丙酮	IV
47	地毒磷	trichloronate	≥96%	丙酮	IV

表 1 (续)

序号	中文名	英文名	纯度	溶剂	组别
48	马拉硫磷	malathion	≥96%	丙酮	Ⅳ
49	水胺硫磷	isocarbophos	≥96%	丙酮	Ⅳ
50	噻硫磷	quinalphos	≥96%	丙酮	Ⅳ
51	杀虫畏	tetrachlorvinphos	≥96%	丙酮	Ⅳ
52	硫环磷	phosfolan	≥96%	丙酮	Ⅳ
53	苯硫磷	EPN	≥96%	丙酮	Ⅳ
54	保棉磷	azinphos-methyl	≥96%	丙酮	Ⅳ

4.7 农药标准溶液配制

4.7.1 单一农药标准溶液

准确称取一定量(精确至 0.1 mg)某农药标准品,用丙酮做溶剂,逐一配制成 1000 mg/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,准确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。

4.7.2 农药混合标准溶液

将 54 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,逐一准确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质量浓度的标准工作液。

5 仪器设备

- 5.1 气相色谱仪,带有双火焰光度检测器(FPD 磷滤光片),双自动进样器,双分流/不分流进样口。
- 5.2 分析实验室常用仪器设备。
- 5.3 食品加工器。
- 5.4 旋涡混合器。
- 5.5 匀浆机。
- 5.6 氮吹仪。

6 分析步骤

6.1 试样制备

按 GB/T 8855 抽取蔬菜、水果样品,取可食部分,经缩分后,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,于 -20℃ ~ -16℃ 条件下保存,备用。

6.2 提取

准确称取 25.0 g 试样放入匀浆机中,加入 50.0 mL 乙腈,在匀浆机中高速匀浆 2 min 后用滤纸过滤,滤液收集到装有 5 g ~ 7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,收集滤液 40 mL ~ 50 mL,盖上塞子,剧烈震荡 1 min,在室温下静置 30 min,使乙腈相和水相分层。

6.3 净化

从具塞量筒中吸取 10.00 mL 乙腈溶液,放入 150 mL 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 2.0 mL 丙酮,盖上铝箔,备用。

将上述备用液完全转移至 15 mL 刻度离心管中,再用约 3 mL 丙酮分三次冲洗烧杯,并转移至离心管,最后定容至 5.0 mL,在旋涡混合器上混匀,分别移入两个 2 mL 自动进样器样品瓶中,供色谱测定。如定容后的样品溶液过于混浊,应用 0.2 μm 滤膜过滤后再进行测定。

6.4 测定

6.4.1 色谱参考条件

6.4.1.1 色谱柱

预柱:1.0 m,0.53 mm 内径,脱活石英毛细管柱。

两根色谱柱,分别为:

A 柱:50%聚苯基甲基硅氧烷(DB-17 或 HP-50+)¹ 柱,30 m×0.53 mm×1.0 μm,或相当者;

B 柱:100%聚甲基硅氧烷(DB-1 或 HP-1)¹ 柱,30 m×0.53 mm×1.50 μm,或相当者。

6.4.1.2 温度

进样口温度:220℃。

检测器温度:250℃。

柱温:150℃(保持 2 min) $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250℃(保持 12 min)。

6.4.1.3 气体及流量

载气:氮气,纯度≥99.999%,流速为 10 mL/min。

燃气:氢气,纯度≥99.999%,流速为 75 mL/min。

助燃气:空气,流速为 100 mL/min。

6.4.1.4 进样方式

不分流进样。样品溶液一式两份,由双自动进样器同时进样。

6.4.2 色谱分析

由自动进样器分别吸取 1.0 μL 标准混合溶液和净化后的样品溶液注入色谱仪中,以双柱保留时间定性,以 A 柱获得的样品溶液峰面积与标准溶液峰面积比较定量。

7 结果表述

7.1 定性分析

双柱测得样品溶液中未知组分的保留时间(RT)分别与标准溶液在同一色谱柱上的保留时间(RT)相比较,如果样品溶液中某组分的一组保留时间与标准溶液中某一农药的一组保留时间相差都在±0.05 min 内的可认定为该农药。

7.2 定量结果计算

试样中被测农药残留量以质量分数 w 计,单位以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)计算。

$$w = \frac{V_1 \times A \times V_3}{V_2 \times A_s \times m} \times \rho \quad (1)$$

式中:

ρ ——标准溶液中农药的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A ——样品溶液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,单位为毫升(mL);

V_2 ——吸取出用于检测的提取溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——样品溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

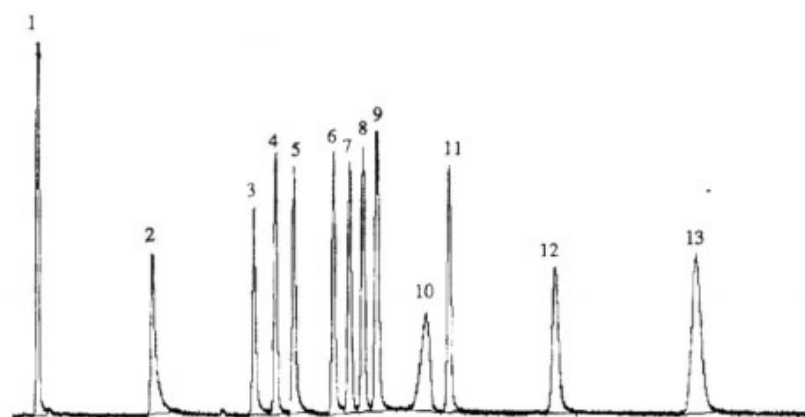
计算结果保留两位有效数字,当结果大于 1 mg/kg 时保留三位有效数字。

8 精密度

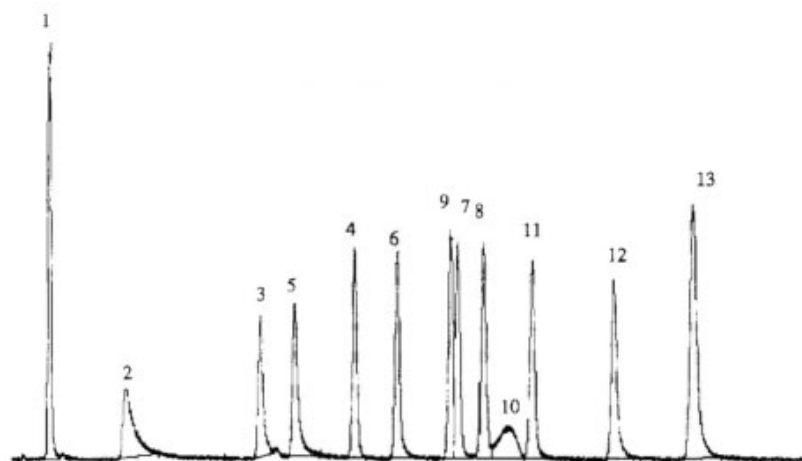
本标准精密度数据是按照 GB/T 6379.2 规定确定,获得重复性和再现性的值以 95%的可信度来计算,本方法的精密度数据参见附录 A。

9 色谱图

色谱图见图 1~图 4。



A 柱

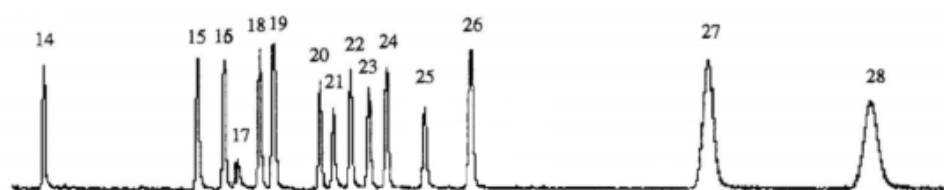


B 柱

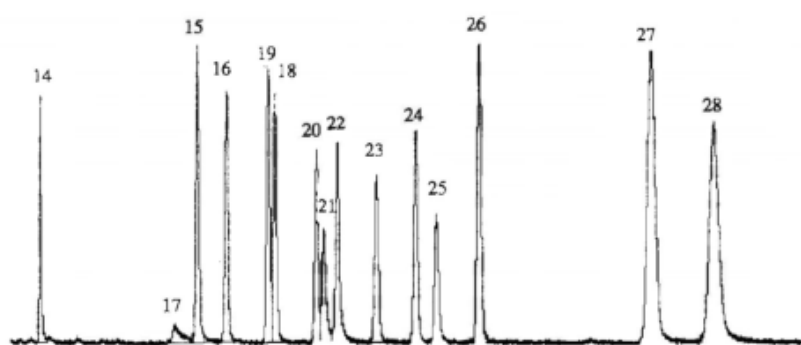
- 1—敌敌畏；
- 2—乙酰甲胺磷；
- 3—百治磷；
- 4—乙拌磷；
- 5—乐果；
- 6—甲基对硫磷；
- 7—毒死蜱；

- 8—噻啉磷；
- 9—倍硫磷；
- 10—辛硫磷；
- 11—灭菌磷；
- 12—三唑磷；
- 13—亚胺硫磷。

图 1 第 1 组有机磷农药标准溶液



A 柱

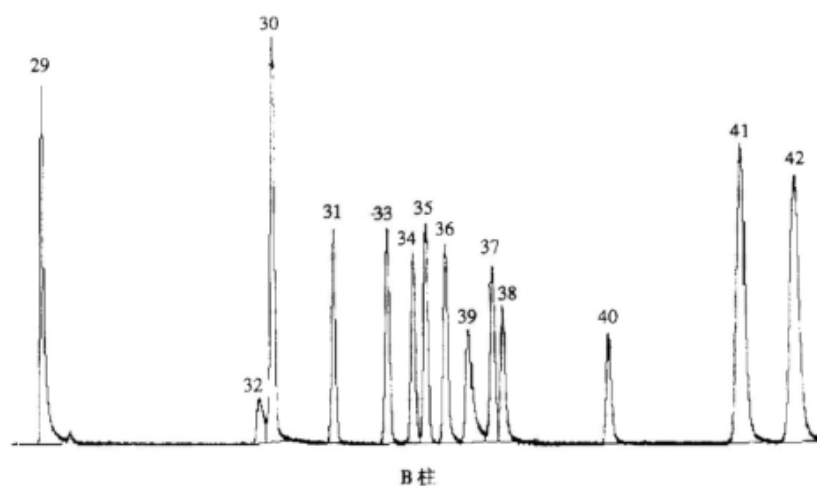
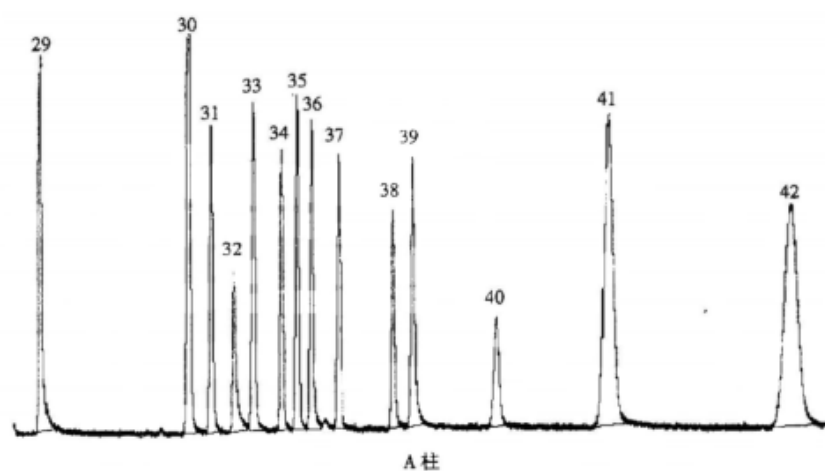


B 柱

14—敌百虫；
15—灭线磷；
16—甲拌磷；
17—氧乐果；
18—二嗪磷；
19—地虫硫磷；
20—甲基毒死蜱；
21—对氧磷；

22—杀螟硫磷；
23—溴硫磷；
24—乙基溴硫磷；
25—丙溴磷；
26—乙硫磷；
27—吡菌磷；
28—蝇毒磷。

图 2 第Ⅱ组有机磷农药标准溶液



- 29—甲胺磷;
- 30—治螟磷;
- 31—特丁硫磷;
- 32—久效磷;
- 33—除线磷;
- 34—皮蝇磷;
- 35—甲基嘧啶磷;

- 36—对硫磷;
- 37—异柳磷;
- 38—杀扑磷;
- 39—甲基硫环磷;
- 40—伐灭磷;
- 41—伏杀硫磷;
- 42—益棉磷;

图3 第Ⅲ组有机磷农药标准溶液

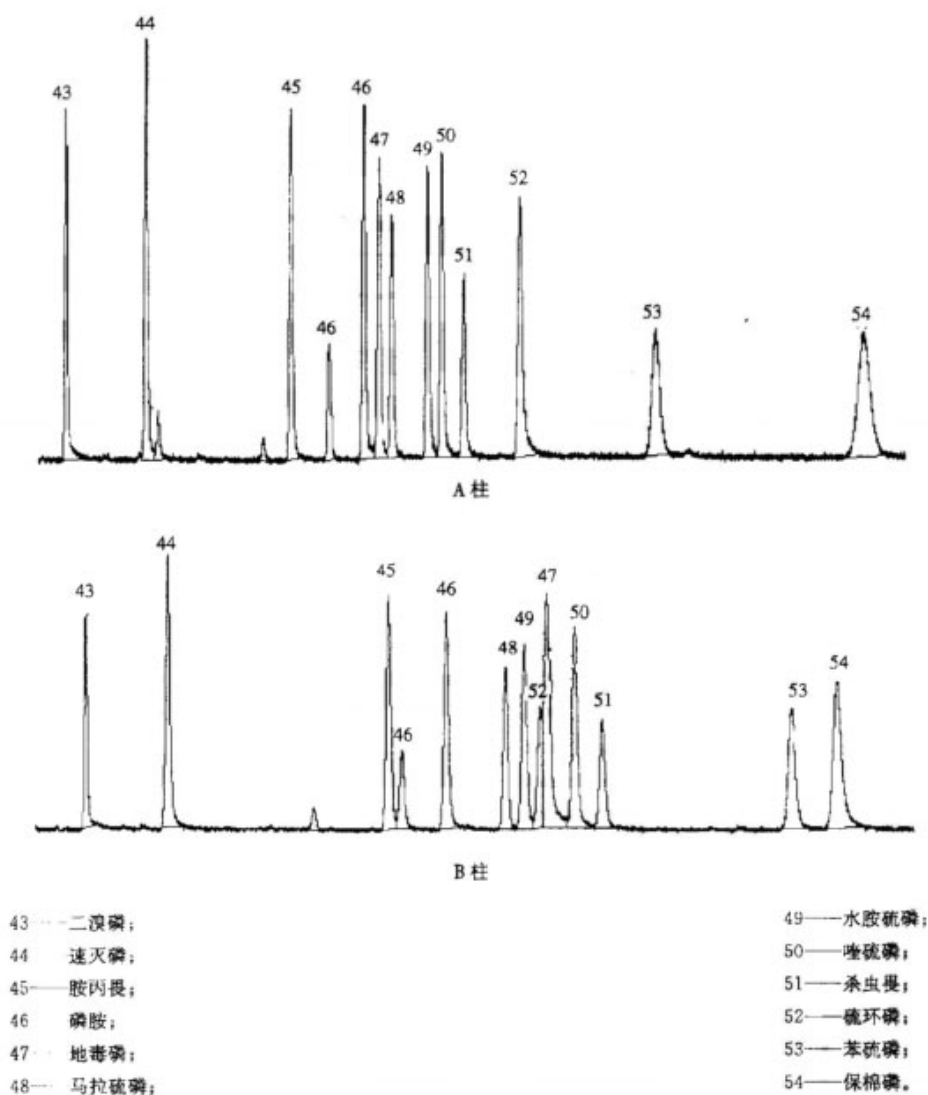


图4 第Ⅳ组有机磷农药标准溶液

方 法 二

1 范围

同方法一。

2 规范性引用文件

同方法一。

3 原理

试样中有机磷类农药用乙腈提取,提取溶液经过滤、浓缩后,用丙酮定容,注入气相色谱仪,农药组分经毛细管柱分离,用火焰光度检测器(FPD磷滤光片)检测。保留时间定性、外标法定量。

4 试剂与材料

同方法一。

5 仪器设备

5.1 气相色谱仪,带有火焰光度检测器(FPD),毛细管进样口。

5.2 除气相色谱仪外,其他仪器设备同方法一。

6 分析步骤

6.1 试样制备、提取、净化

同方法一。

6.2 测定

6.2.1 色谱参考条件

6.2.1.1 色谱柱

预柱:1.0 m(0.53 mm 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,30 m×0.53 mm×1.0 μm。

6.2.1.2 温度

同方法一。

6.2.1.3 气体及流量

同方法一。

6.2.1.4 进样方式

不分流进样。

6.2.2 色谱分析

分别吸取 1.0 μL 标准混合溶液和净化后的样品溶液注入色谱仪中,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。

7 结果表述

同方法一。

8 精密度

同方法一。

9 色谱图

同方法一中 A 柱色谱图。

附 录 A
(资料性附录)

有机磷类农药检测参考数据与精密度数据

表 A.1 有机磷类农药检测参考数据

序号	中文名	英文名	保留时间 min		检出限 mg/kg	组别
			A - RRT, DB-17	B - RRT, DB-1		
1	敌敌畏	dichlorvos	0.24	0.22	0.01	I
2	乙酰甲胺磷	acephate	0.52	0.36	0.03	I
3	百治磷	dicrotophos	0.77	0.62	0.03	I
4	乙拌磷	disulfoton	0.82	0.80	0.02	I
5	乐果	dimethoate	0.86	0.68	0.02	I
6	甲基对硫磷	parathion-methyl	0.96	0.88	0.02	I
7	毒死蜱	chlorpyrifos	1.00	1.00	0.02	I
8	噻啉磷	pirimiphos-ethyl	1.03	1.05	0.02	I
9	倍硫磷	fenthion	1.07	0.99	0.02	I
10	辛硫磷	phoxim	1.19	1.10	0.3	I
11	灭菌磷	ditalimfos	1.24	1.14	0.02	I
12	三唑磷	triazophos	1.51	1.29	0.01	I
13	亚胺硫磷	phosmet	1.88	1.44	0.06	I
14	敌百虫	trichlorfon	0.24	0.22	0.06	II
15	灭线磷	ethoprophos	0.63	0.60	0.02	II
16	甲拌磷	phorate	0.69	0.67	0.02	II
17	氧乐果	omethoate	0.72	0.53	0.02	II
18	二嗪磷	diazinon	0.78	0.79	0.02	II
19	地虫硫磷	fonofos	0.82	0.78	0.02	II
20	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	0.94	0.89	0.03	II
21	对氧磷	paraoxon	0.97	0.91	0.03	II
22	杀螟硫磷	fenitrothion	1.01	0.94	0.02	II
23	溴硫磷	bromophos	1.06	1.04	0.03	II
24	乙基溴硫磷	bromophos-ethyl	1.10	1.14	0.03	II
25	丙溴磷	profenofos	1.20	1.19	0.04	II
26	乙硫磷	ethion	1.32	1.29	0.02	II
27	吡蒿磷	pyrazophos	1.95	1.71	0.08	II
28	蝇毒磷	coumaphos	2.39	1.86	0.09	II
29	甲胺磷	methamidophos	0.30	0.19	0.01	III
30	治螟磷	sulfotep	0.69	0.65	0.01	III
31	特丁硫磷	terbufos	0.75	0.77	0.02	III
32	久效磷	monocrotophos	0.81	0.61	0.03	III
33	除线磷	dichlofenthion	0.86	0.88	0.02	III
34	皮蝇磷	fenchlorphos	0.94	0.93	0.03	III
35	甲基噻啉磷	pirimiphos-methyl	0.98	0.96	0.02	III
36	对硫磷	parathion	1.01	1.00	0.02	III

表 A.1 (续)

序号	中文名	英文名	保留时间 min		检出限 mg/kg	组别
			A-RRT,DB-17	B-RRT,DB-1		
37	异柳磷	isofenphos	1.08	1.09	0.02	Ⅲ
38	杀扑磷	methidathion	1.23	1.11	0.03	Ⅲ
39	甲基硫环磷	phosfolan-methyl	1.28	1.03	0.03	Ⅲ
40	伐灭磷	famphur	1.51	1.31	0.03	Ⅲ
41	伏杀硫磷	phosalone	1.82	1.58	0.05	Ⅲ
42	益棉磷	azinphos-ethyl	2.33	1.68	0.06	Ⅲ
43	二溴磷	naled	0.24	0.22	0.02	Ⅳ
44	速灭磷	mevinphos	0.43	0.36	0.02	Ⅳ
45	胺丙畏	propetamphos	0.78	0.76	0.02	Ⅳ
46	磷胺-1	phosphamidon-1	0.87	0.78	0.04	Ⅳ
	磷胺-2	phosphamidon-2	0.95	0.86		
47	地毒磷	trichloronate	0.98	1.04	0.03	Ⅳ
48	马拉硫磷	malathion	1.02	0.97	0.03	Ⅳ
49	水胺硫磷	isocarbophos	1.10	1.00	0.03	Ⅳ
50	啶硫磷	quinalphos	1.13	1.09	0.03	Ⅳ
51	杀虫畏	tetrachlorvinphos	1.18	1.14	0.04	Ⅳ
52	硫环磷	phosfolan	1.33	1.02	0.03	Ⅳ
53	苯硫磷	EPN	1.67	1.47	0.04	Ⅳ
54	保棉磷	azinphos-methyl	2.19	1.55	0.09	Ⅳ

注1:伏杀硫磷、益棉磷、保棉磷、吡菌磷、蝇毒磷、亚胺硫磷、敌百虫在DB-1柱上比在DB-17柱上灵敏度高。

注2:除敌敌畏、敌百虫、二溴磷3种农药在两个柱子上均重叠在一起外,其他在DB-17柱上重叠的组分在DB-1柱上能分离。

表 A.2 54种有机磷类农药精密度数据表

单位:mg/kg

序号	农药名称	质量 浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R
1	敌敌畏	0.05	0.003 6	0.004 1	0.1	0.005 8	0.027 2	0.5	0.025 6	0.040 5
2	乙酰甲胺磷	0.05	0.004 6	0.007 6	0.1	0.011 4	0.017 1	0.5	0.062 7	0.091 1
3	百治磷	0.05	0.003 3	0.008 6	0.1	0.012 6	0.020 2	0.5	0.040 4	0.063 4
4	乙拌磷	0.05	0.004 2	0.007 7	0.1	0.006 8	0.008 8	0.5	0.027 3	0.065 6
5	乐果	0.05	0.004 0	0.011 5	0.1	0.010 3	0.024 7	0.5	0.013 5	0.077 4
6	甲基对硫磷	0.05	0.002 9	0.008 3	0.1	0.004 9	0.011 4	0.5	0.019 1	0.072 2
7	毒死蜱	0.05	0.002 4	0.006 2	0.1	0.004 6	0.007 8	0.5	0.019 0	0.052 1
8	噻啉磷	0.05	0.003 7	0.008 0	0.1	0.007 4	0.010 9	0.5	0.017 8	0.059 3
9	倍硫磷	0.05	0.003 9	0.004 6	0.1	0.007 2	0.010 4	0.5	0.031 8	0.039 0
10	辛硫磷	0.2	0.011 6	0.029 3	0.4	0.016 6	0.030 5	2.0	0.070 6	0.242 8
11	灭菌磷	0.05	0.003 0	0.007 0	0.1	0.008 6	0.010 3	0.5	0.017 8	0.059 1
12	三唑磷	0.05	0.004 5	0.005 6	0.1	0.011 9	0.012 5	0.5	0.020 1	0.055 9
13	亚胺硫磷	0.2	0.018 4	0.021 6	0.4	0.022 2	0.041 4	2.0	0.092 0	0.193 7
14	敌百虫	0.2	0.018 2	0.026 3	0.4	0.034 8	0.044 0	2.0	0.155 9	0.274 3
15	灭线磷	0.05	0.003 5	0.009 6	0.1	0.010 1	0.017 8	0.5	0.026 8	0.098 8
16	甲拌磷	0.05	0.004 5	0.008 5	0.1	0.007 7	0.021 6	0.5	0.038 1	0.103 2
17	氧乐果	0.05	0.003 4	0.011 6	0.1	0.008 7	0.028 6	0.5	0.032 0	0.059 9

表 A.2 (续)

序号	农药名称	质量 浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R
18	二嗪磷	0.05	0.003 9	0.010 8	0.1	0.006 1	0.023 0	0.5	0.035 4	0.072 2
19	地虫硫磷	0.05	0.002 3	0.008 6	0.1	0.004 8	0.013 1	0.5	0.032 9	0.064 6
20	甲基毒死蜱	0.05	0.003 1	0.005 6	0.1	0.004 9	0.012 0	0.5	0.033 7	0.062 7
21	对氧磷	0.05	0.002 5	0.004 8	0.1	0.005 6	0.013 4	0.5	0.049 1	0.065 1
22	杀螟硫磷	0.05	0.001 6	0.004 3	0.1	0.006 8	0.010 1	0.5	0.035 1	0.040 6
23	溴硫磷	0.05	0.002 9	0.006 1	0.1	0.005 7	0.009 5	0.5	0.036 3	0.048 3
24	乙基溴硫磷	0.05	0.004 4	0.004 9	0.1	0.004 4	0.008 2	0.5	0.033 6	0.038 4
25	丙溴磷	0.05	0.004 9	0.005 5	0.1	0.005 3	0.012 2	0.5	0.035 2	0.043 8
26	乙硫磷	0.05	0.002 3	0.004 2	0.1	0.003 7	0.009 6	0.5	0.030 6	0.039 2
27	吡菌磷	0.2	0.009 8	0.028 2	0.4	0.018 4	0.054 2	2.0	0.130 2	0.274 1
28	蝇毒磷	0.2	0.014 4	0.025 6	0.4	0.020 0	0.060 4	2.0	0.117 1	0.317 6
29	甲胺磷	0.05	0.002 9	0.005 9	0.1	0.008 0	0.014 6	0.5	0.024 9	0.049 5
30	治螟磷	0.05	0.003 0	0.007 3	0.1	0.008 9	0.019 3	0.5	0.038 9	0.067 2
31	特丁硫磷	0.05	0.003 5	0.008 1	0.1	0.005 7	0.014 1	0.5	0.027 7	0.061 2
32	久效磷	0.05	0.003 3	0.007 3	0.1	0.008 4	0.011 9	0.5	0.027 7	0.053 1
33	除线磷	0.05	0.002 2	0.006 0	0.1	0.008 3	0.013 3	0.5	0.025 5	0.056 9
34	皮蝇磷	0.05	0.004 5	0.006 1	0.1	0.010 1	0.015 3	0.5	0.025 8	0.054 7
35	甲基嘧啶硫磷	0.05	0.004 9	0.007 5	0.1	0.009 6	0.012 6	0.5	0.023 6	0.062 0
36	对硫磷	0.05	0.003 9	0.007 3	0.1	0.007 6	0.008 7	0.5	0.026 8	0.054 5
37	异柳磷	0.05	0.004 6	0.007 5	0.1	0.012 9	0.014 2	0.5	0.028 4	0.067 2
38	杀扑磷	0.05	0.003 2	0.007 1	0.1	0.009 0	0.010 3	0.5	0.020 9	0.058 1
39	甲基硫环磷	0.05	0.003 7	0.006 4	0.1	0.008 7	0.011 5	0.5	0.037 0	0.079 7
40	伐灭磷	0.05	0.005 4	0.005 8	0.1	0.006 7	0.013 8	0.5	0.030 2	0.059 3
41	伏杀硫磷	0.2	0.015 2	0.031 1	0.4	0.031 9	0.040 0	2.0	0.157 8	0.223 6
42	益棉磷	0.2	0.013 8	0.031 6	0.4	0.030 1	0.060 2	2.0	0.046 9	0.157 6
43	二溴磷	0.1	0.010 3	0.013 6	0.2	0.013 0	0.031 9	1.0	0.023 5	0.078 8
44	速灭磷	0.05	0.006 1	0.007 3	0.1	0.007 7	0.018 8	0.5	0.036 5	0.079 2
45	胺内畏	0.05	0.003 7	0.006 8	0.1	0.003 3	0.014 2	0.5	0.037 8	0.064 5
46	磷胺	0.1	0.007 7	0.015 4	0.2	0.018 4	0.032 3	1.0	0.032 9	0.136 7
47	地毒磷	0.05	0.005 2	0.006 1	0.1	0.005 7	0.013 6	0.5	0.032 2	0.070 1
48	马拉硫磷	0.05	0.003 3	0.006 3	0.1	0.004 3	0.011 0	0.5	0.034 6	0.063 5
49	水胺硫磷	0.05	0.002 9	0.005 8	0.1	0.006 9	0.014 7	0.5	0.043 2	0.070 4
50	嗪硫磷	0.05	0.004 8	0.006 2	0.1	0.004 9	0.012 6	0.5	0.036 6	0.062 1
51	杀虫畏	0.05	0.004 4	0.005 7	0.1	0.004 2	0.009 8	0.5	0.030 7	0.048 1
52	硫环磷	0.05	0.003 7	0.007 5	0.1	0.006 5	0.016 4	0.5	0.024 4	0.072 6
53	苯硫磷	0.05	0.004 8	0.006 6	0.1	0.006 3	0.017 2	0.5	0.030 2	0.064 6
54	保棉磷	0.2	0.018 4	0.036 5	0.4	0.029 7	0.071 2	2.0	0.101 2	0.317 0

前 言

NY/T 761—2008《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的测定》分为三个部分：

- 第1部分：蔬菜和水果中54种有机磷类农药多残留的测定；
- 第2部分：蔬菜和水果中41种有机氯和拟除虫菊酯类农药多残留的测定；
- 第3部分：蔬菜和水果中10种氨基甲酸酯类农药及其代谢物多残留的测定。

本部分为NY/T 761的第2部分。

本标准代替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》。

本标准与NY/T 761—2004相比主要修改如下：

- 将标准名称由《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》改为《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的测定》。
- 增加了49种农药，对农药重新进行了分组，重新给出方法检出限；
- 增加规范性引用文件；
- 原标准精密度数据用方法回收率及相对标准偏差表示改为按GB/T 6379.2规定的确定精密度方法表示。

本部分的附录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：刘潇威、买光熙、李凌云、李卫建、王璐、吕俊岗、刘凤枝、刘长武、王一茹。

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的测定

第2部分:蔬菜和水果中有机氯类、拟除虫菊酯类农药多残留的测定

方 法 一

1 范围

本部分规定了蔬菜和水果中 α -666、 β -666、 δ -666、 o,p' -DDE、 p,p' -DDE、 o,p' -DDD、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT、七氯、艾氏剂、异菌脲、联苯菊酯、顺式氯菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、西玛津、莠去津、五氯硝基苯、林丹、乙烯菌核利、敌稗、三氯杀螨醇、硫丹、高效氯氟氰菊酯、氯硝胺、六氯苯、百菌清、三唑酮、腐霉利、丁草胺、狄氏剂、异狄氏剂、胺菊酯、甲氰菊酯、乙醚杀螨醇、氟胺氰菊酯、氟氰戊菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯41种有机氯类、拟除虫菊酯类农药多残留气相色谱检测方法。

本部分适用于蔬菜和水果中上述41种农药残留量的检测。

本方法检出限为0.0001 mg/kg~0.01 mg/kg(参见附录A)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用本标准。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,neq ISO 3696:1987)

GB 8855 新鲜水果和蔬菜的取样方法(GB 8855—1988,eqv ISO 874:1980)

3 原理

试样中有机氯类、拟除虫菊酯类农药用乙腈提取,提取液经过滤、浓缩后,采用固相萃取柱分离、净化,淋洗液经浓缩后,用双塔自动进样器同时将样品溶液注入气相色谱仪的两个进样口,农药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。双柱保留时间定性,外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682中规定的至少二级的水。

4.1 乙腈。

4.2 丙酮,重蒸。

4.3 己烷,重蒸。

4.4 氯化钠,140℃烘烤4 h。

4.5 固相萃取柱,弗罗里矽柱(Florisil®),容积6 mL,填充物1 000 mg。

4.6 铝箔。

4.7 农药标准品见表1。

表1 40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	西玛津	simazine	$\geq 96\%$	正己烷	I
3	莠去津	atrazine	$\geq 96\%$	正己烷	I
4	δ -666	δ -BHC	$\geq 96\%$	正己烷	I
5	七氯	heptachlor	$\geq 96\%$	正己烷	I
6	艾氏剂	aldrin	$\geq 96\%$	正己烷	I
7	<i>o,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDE	$\geq 96\%$	正己烷	I
8	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDE	$\geq 96\%$	正己烷	I
9	<i>o,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDD	$\geq 96\%$	正己烷	I
10	<i>p,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDT	$\geq 96\%$	正己烷	I
11	异菌脲	iprodione	$\geq 96\%$	正己烷	I
12	联苯菊酯	bifenthrin	$\geq 96\%$	正己烷	I
13	顺式氯菊酯	cis-permethrin	$\geq 96\%$	正己烷	I
14	氟氯菊酯	cyfluthrin	$\geq 96\%$	正己烷	I
15	氟胺菊酯	tau-fluvalinate	$\geq 96\%$	正己烷	I
16	β -666	β -BHC	$\geq 96\%$	正己烷	I
17	林丹	γ -BHC	$\geq 96\%$	正己烷	II
18	五氯硝基苯	pentachloronitrobenzene	$\geq 96\%$	正己烷	II
19	敌稗	propanil	$\geq 96\%$	正己烷	II
20	乙烯菌核利	vinclozolin	$\geq 96\%$	正己烷	II
21	硫丹	endosulfan	$\geq 96\%$	正己烷	II
22	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	$\geq 96\%$	正己烷	II
23	三氯杀螨醇	dicofol	$\geq 96\%$	正己烷	II
24	高效氯氟菊酯	lambda-cyhalothrin	$\geq 96\%$	正己烷	II
25	氯菊酯	permethrin	$\geq 96\%$	正己烷	II
26	氟氯戊菊酯	flucythrinate	$\geq 96\%$	正己烷	II
27	氯硝胺	dicloran	$\geq 96\%$	正己烷	II
28	六氯苯	hexachlorobenzene	$\geq 96\%$	正己烷	III
29	百菌清	chlorothalonil	$\geq 96\%$	正己烷	III
30	三唑酮	triazimefon	$\geq 96\%$	正己烷	III
31	腐霉利	procymidone	$\geq 96\%$	正己烷	III
32	丁草胺	butachlor	$\geq 96\%$	正己烷	III
33	狄氏剂	dieldrin	$\geq 96\%$	正己烷	III
34	异狄氏剂	endrin	$\geq 96\%$	正己烷	III
35	乙酯杀螨醇	chlorobenzilate	$\geq 96\%$	正己烷	III
36	<i>o,p'</i> -DDT	<i>o,p'</i> -DDT	$\geq 96\%$	正己烷	III
37	胺菊酯	tetrachlorin	$\geq 96\%$	正己烷	III
38	甲氟菊酯	fenpropathrin	$\geq 96\%$	正己烷	III
39	氯氟菊酯	cypermethrin	$\geq 96\%$	正己烷	III
40	氟戊菊酯	fenvalerate	$\geq 96\%$	正己烷	III
41	溴氟菊酯	deltamethrin	$\geq 96\%$	正己烷	III

4.8 农药标准溶液配制

4.8.1 单个农药标准溶液

准确称取一定量(精确至 0.1 mg)农药标准品,用正己烷稀释,逐一配制成 1 000 mg/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,准确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。

4.8.2 农药混合标准溶液

将 41 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质量浓度的标准工作液。

5 仪器设备

5.1 气相色谱仪,配有双电子捕获检测器(ECD),双塔自动进样器,双分流/不分流进样口。

5.2 分析实验室常用仪器设备。

5.3 食品加工器。

5.4 旋涡混合器。

5.5 匀浆机。

5.6 氮吹仪。

6 测定步骤

6.1 试样制备

同第一部分方法一。

6.2 提取

同第一部分方法一。

6.3 净化

从 100 mL 具塞量筒中吸取 10.00 mL 乙腈溶液,放入 150 mL 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 2.0 mL 正己烷,盖上铝箔,待净化。

将弗罗里矽柱依次用 5.0 mL 丙酮+正己烷(10+90)、5.0 mL 正己烷预淋洗,条件化,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即倒入上述待净化溶液,用 15 mL 刻度离心管接收洗脱液,用 5 mL 丙酮+正己烷(10+90)冲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 5 mL,用正己烷定容至 5.0 mL,在旋涡混合器上混匀,分别移入两个 2 mL 自动进样器样品瓶中,待测。

6.4 测定

6.4.1 色谱参考条件

6.4.1.1 色谱柱

预柱:1.0 m,0.25 mm 内径,脱活石英毛细管柱。

分析柱采用两根色谱柱,分别为:

A 柱:100%聚甲基硅氧烷(DB-1 或 HP-1)¹ 柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;

B 柱:50%聚苯基甲基硅氧烷(DB-17 或 HP-50+)¹ 柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者。

6.4.1.2 温度

进样口温度:200℃。

检测器温度:320℃。

柱温:150℃(保持 2 min) $\xrightarrow{6^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270℃(保持 8 min,测定溴氰菊酯保持 23 min)。

6.4.1.3 气体及流量

载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$,流速为 1 mL/min。

辅助气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$,流速为 60 mL/min。

6.4.1.4 进样方式

分流进样,分流比 10:1。样品溶液一式两份,由双塔自动进样器同时进样。

6.4.2 色谱分析

由自动进样器分别吸取 1.0 μ L 标准混合溶液和净化后的样品溶液注入色谱仪中,以双柱保留时间定性,以 A 柱获得的样品溶液峰面积与标准溶液峰面积比较定量。

7 结果

7.1 定性分析

双柱测得的样品溶液中未知组分的保留时间(RT)分别与标准溶液在同一色谱柱上的保留时间(RT)相比较,如果样品溶液中某组分的一组保留时间与标准溶液中某一农药的一组保留时间相差都在 ± 0.05 min 内的可认定为该农药。

7.2 定量结果计算

试样中被测农药残留量以质量分数 w 计,单位以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)计算。

$$w = \frac{V_1 \times A \times V_3}{V_2 \times A_s \times m} \times \rho \quad (1)$$

式中:

ρ ——标准溶液中农药的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A ——样品溶液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,单位为毫升(mL);

V_2 ——吸取出用于检测的提取溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——样品溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

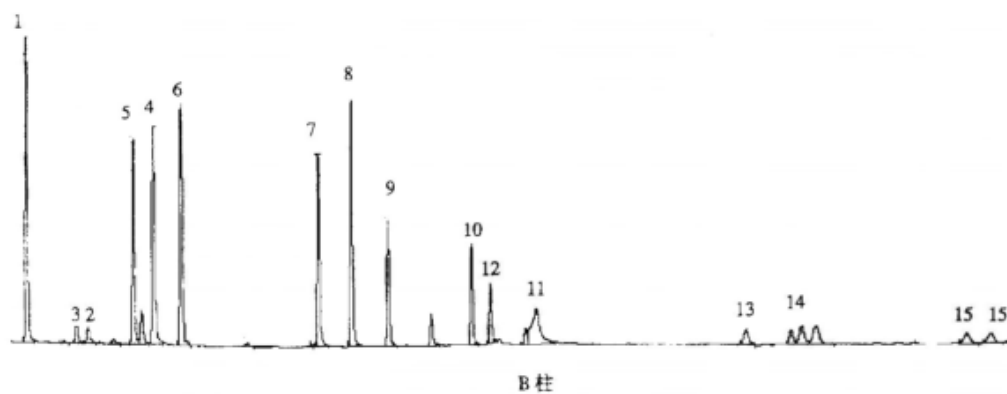
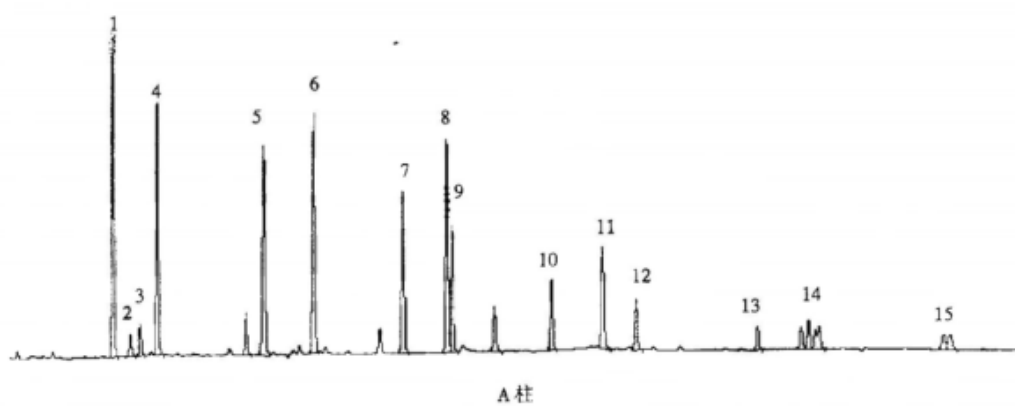
计算结果保留两位有效数字,当结果大于 1 mg/kg 时保留三位有效数字。

8 精密度

本标准精密度数据是按照 GB/T 6379.2 的规定确定的,获得重复性和再现性的值以 95% 的可信度来计算。本方法的精密度数据参见附录 A。

9 色谱图

色谱图见图 1~图 3。



- 1— α -666;
- 2—西玛津;
- 3—莠去津;
- 4— δ -666;
- 5—七氯;
- 6—艾氏剂;
- 7— o,p' -DDE;
- 8— p,p' -DDE;

- 9— o,p' -DDD;
- 10— p,p' -DDT;
- 11—异菌脲;
- 12—联苯菊酯;
- 13—顺式氯菊酯;
- 14—氯氰菊酯;
- 15—氰胺氯菊酯。

图1 第I组有机氯标准溶液

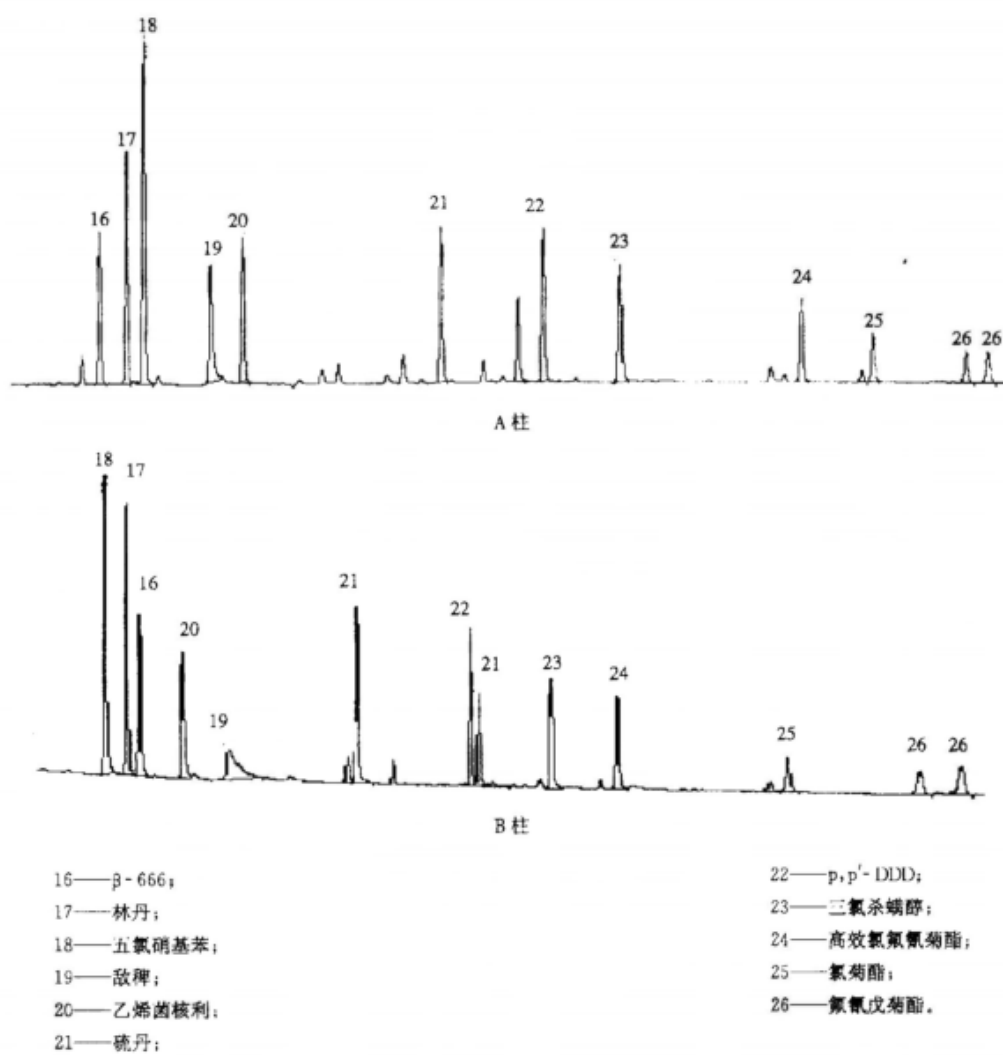


图2 第Ⅱ组有机氯标准溶液

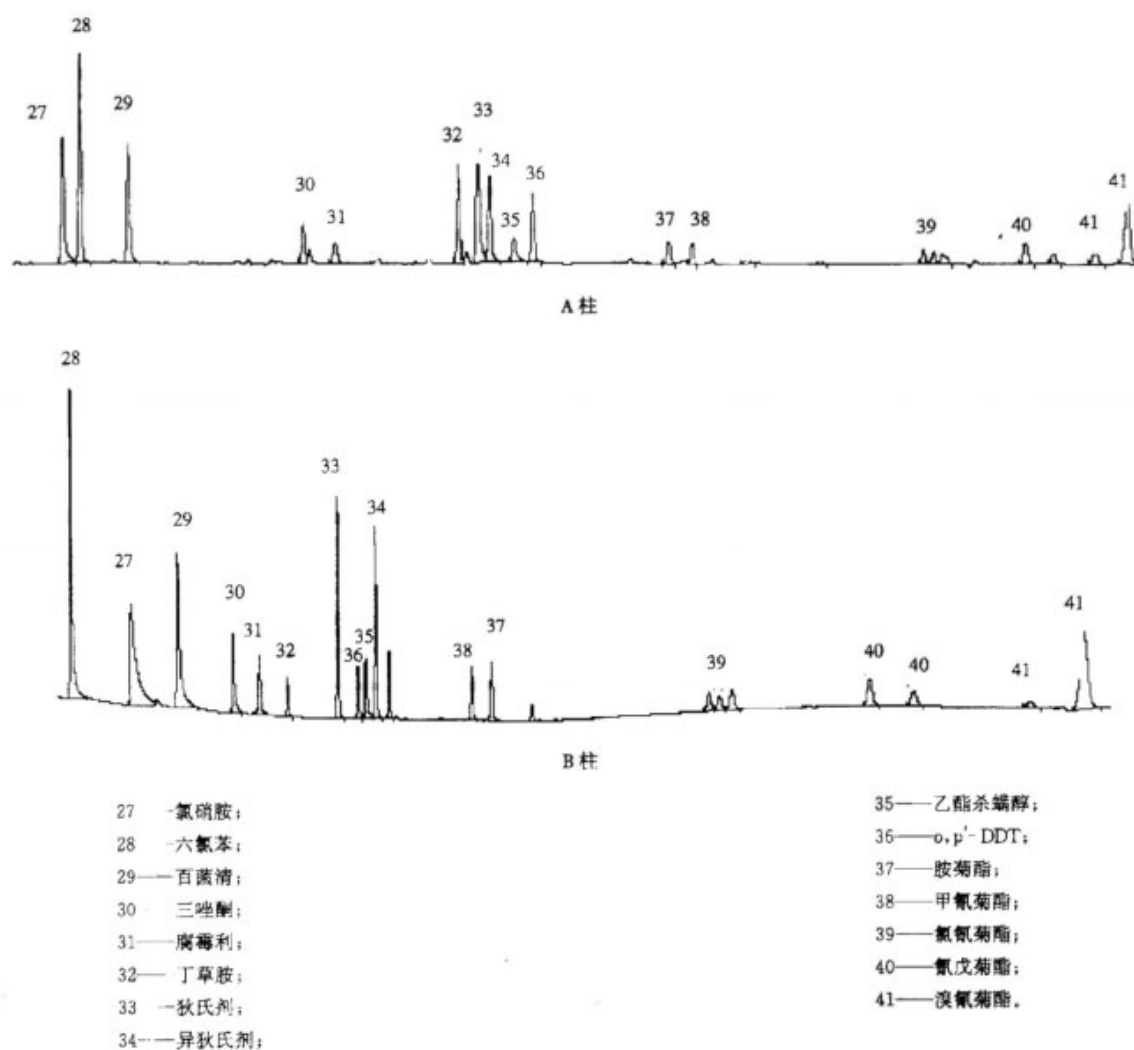


图3 第Ⅲ组有机氯标准溶液

方法二

1 范围

同方法一。

2 规范性引用文件

同方法一。

3 原理

试样中有机氯、拟除虫菊酯类农药用乙腈提取,提取液经过滤、浓缩后,采用固相萃取柱分离、净化,淋洗液经浓缩后,被注入气相色谱,农药组分经毛细管柱分离,用电子捕获检测器(ECD)检测。保留时间定性,外标法定量。

4 试剂与材料

同方法一。

5 仪器设备

5.1 气相色谱仪,带电子捕获检测器(ECD),毛细管进样口。

5.2 其余仪器设备同方法一。

6 分析步骤

6.1 试样制备、提取、净化

同方法一。

6.2 测定

6.2.1 色谱参考条件

6.2.1.1 色谱柱

预柱:1.0 m(0.25 mm 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,30 m×0.25 mm×0.25 μm。

6.2.1.2 温度

同方法一。

6.2.1.3 气体及流量

同方法一。

6.2.1.4 进样方式

同方法一。

6.2.2 色谱分析

分别吸取 1.0 μL 标准混合溶液和净化后的样品溶液注入色谱仪中,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。

7 结果表述

同方法一。

8 精密度

同方法一。

9 色谱图

同方法一中 A 柱色谱图。

附录 A

(资料性附录)

有机氯和拟除虫菊酯类农药检测参考数据与精密度数据

表 A.1 有机氯和拟除虫菊酯类农药检测参考数据

序号	中文名	英文名	保留时间 min		检出限 mg/kg	组别
			A-RRT,DB-1	B-RRT,DB-17		
1	α -666	α BHC	0.63	0.69	0.000 1	I
2	西玛津	simazine	0.66	0.78	0.01	I
3	莠去津	atrazine	0.70	0.76	0.01	I
4	δ -666	δ -BHC	0.71	0.89	0.000 1	I
5	七氯	heptachlor	0.91	0.86	0.000 2	I
	毒死蜱	chlorpyrifos	1.00	1.00		
6	艾氏剂	aldrin	1.01	0.93	0.000 1	I
7	o,p' -DDE	o,p' -DDE	1.16	1.14	0.000 2	I
8	p,p' -DDE	p,p' -DDE	1.24	1.20	0.000 1	I
9	o,p' -DDD	o,p' -DDD	1.26	1.25	0.000 4	I
10	p,p' -DDT	p,p' -DDT	1.44	1.38	0.000 9	I
11	异菌脲	iprodione	1.52	1.49	0.001	I
12	联苯菊酯	bifenthrin	1.58	1.41	0.000 6	I
13	顺式氯菊酯	cis-permethrin	1.81	1.80	0.001	I
14	氟氯氰菊酯-1	cyfluthrin-1	1.90	1.89	0.002	I
	氟氯氰菊酯-2	cyfluthrin-2	1.91	1.91		
	氟氯氰菊酯-3	cyfluthrin-3	1.93	1.93		
	氟氯氰菊酯-4	cyfluthrin-4	1.93			
15	氟胺氰菊酯-1	tau-fluvalinate-1	2.21	2.18	0.002	I
	氟胺氰菊酯-2	tau-fluvalinate-2	2.23	2.22		
16	β -666	β -666	0.66	0.80	0.000 4	II
17	林丹	γ -BHC	0.70	0.78	0.000 2	II
18	五氯硝基苯	pentachloronitrobenzene	0.73	0.75	0.000 2	II
19	敌稗	propanil	0.83	0.93	0.002	II
20	乙烯菌核利	vinclozolin	0.88	0.87	0.000 4	II
21	硫丹-1	endosulfan-1	1.18	1.14	0.000 3	II
	硫丹-2	endosulfan-2	1.30	1.33		
22	p,p' -DDD	p,p' -DDD	1.33	1.32	0.000 3	II
23	三氯杀螨醇	dicofol	1.45	1.44	0.000 8	II
24	高效氟氯氰菊酯	lambda-cyhalothrin	1.70	1.55	0.000 5	II
25	氯菊酯	permethrin	1.82	1.83	0.001	II
26	氟氰戊菊酯-1	flucythrinate-1	1.99	2.04	0.001	II
	氟氰戊菊酯-2	flucythrinate-2	2.03	2.11		
27	氯硝胺	dicloran	0.65	0.76	0.000 3	II
28	六氯苯	hexachlorobenzene	0.67	0.64	0.000 2	III
29	百菌清	chlorothalonil	0.73	0.87	0.000 3	III
30	三唑酮	triazimefon	1.01	0.99	0.001	III

表 A.1 (续)

序号	中文名	英文名	保留时间 min		检出限 mg/kg	组别
			A-RRT,DB-1	B-RRT,DB-17		
31	腐霉利	procymidone	1.11	1.14	0.002	Ⅲ
32	丁草胺	butaclor	1.20	1.10	0.003	Ⅲ
33	狄氏剂	dieldrin	1.25	1.21	0.000 4	Ⅲ
34	异狄氏剂	endrin	1.30	1.32	0.000 5	Ⅲ
35	乙酯杀螨醇	chlorobenzilate	1.32	1.29	0.003	Ⅲ
36	o,p'-DDT	o,p'-DDT	1.36	1.27	0.001	Ⅲ
37	胺菊酯-1	tetramethrin-1	1.53	1.54	0.003	Ⅲ
	胺菊酯-2	tetramethrin-2	1.55			
38	甲氰菊酯	fenpropathrin	1.59	1.50	0.002	Ⅲ
39	氯氰菊酯-1	cypermethrin-1	1.95	2.02	0.003	Ⅲ
	氯氰菊酯-2	cypermethrin-2	1.97	2.05		
	氯氰菊酯-3	cypermethrin-3	1.98	2.07		
	氯氰菊酯-4	cypermethrin-4	1.99			
40	氟戊菊酯-1	fenvalerate-1	2.14	2.38	0.002	Ⅲ
	氟戊菊酯-2	fenvalerate-2	2.19	2.48		
41	溴氰菊酯-1	deltamethrin-1	2.26	2.74	0.001	Ⅲ
	溴氰菊酯-2	deltamethrin-2	2.32	2.86		

表 A.2 41 种有机氯及拟除虫菊酯类农药精密度数据表

单位:mg/kg

序号	农药名称	质量 浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R
1	α -666	0.05	0.003 2	0.005 7	0.1	0.007 9	0.025 2	0.5	0.026 6	0.134 3
2	西玛津	0.5	0.031 5	0.069 9	1.0	0.044 8	0.139 9	5.0	0.310 0	0.935 6
3	莠去津	0.5	0.037 4	0.088 9	1.0	0.095 8	0.106 2	5.0	0.377 2	0.459 7
4	δ -666	0.05	0.004 0	0.009 4	0.1	0.005 3	0.015 9	0.5	0.097 8	0.122 1
5	七氯	0.05	0.003 8	0.005 5	0.1	0.007 0	0.020 7	0.5	0.052 1	0.105 6
6	艾氏剂	0.05	0.003 5	0.008 4	0.1	0.004 4	0.015 3	0.5	0.039 6	0.084 5
7	o,p'-DDE	0.05	0.003 3	0.005 9	0.1	0.004 5	0.009 6	0.5	0.035 2	0.071 9
8	p,p'-DDE	0.05	0.001 6	0.004 9	0.1	0.008 4	0.015 6	0.5	0.036 4	0.085 7
9	o,p'-DDD	0.05	0.002 8	0.004 1	0.1	0.004 6	0.014 1	0.5	0.037 6	0.065 5
10	p,p'-DDT	0.05	0.003 7	0.005 9	0.1	0.005 2	0.012 4	0.5	0.045 4	0.054 2
11	异菌脲	0.1	0.006 0	0.009 3	0.2	0.016 2	0.024 7	1.0	0.094 7	0.143 1
12	联苯菊酯	0.05	0.004 2	0.005 1	0.1	0.005 3	0.011 4	0.5	0.031 9	0.076 0
13	顺式氯菊酯	0.05	0.003 8	0.004 8	0.1	0.005 9	0.012 3	0.5	0.030 9	0.074 7
14	氟氯氰菊酯	0.05	0.003 0	0.007 3	0.1	0.005 4	0.014 3	0.5	0.034 2	0.073 3
15	氟胺氰菊酯	0.05	0.004 3	0.006 0	0.1	0.007 8	0.010 0	0.5	0.045 5	0.083 9
16	β -666	0.05	0.003 4	0.007 7	0.1	0.009 1	0.014 7	0.5	0.038 2	0.069 0
17	林丹	0.05	0.004 4	0.014 2	0.1	0.008 6	0.020 3	0.5	0.050 4	0.119 5
18	五氯硝基苯	0.05	0.004 8	0.012 8	0.1	0.010 2	0.021 4	0.5	0.056 8	0.137 1
19	敌稗	0.15	0.014 6	0.027 2	0.3	0.031 4	0.050 6	1.5	0.052 8	0.222 9
20	乙烯菌核利	0.05	0.003 9	0.008 3	0.1	0.006 5	0.014 7	0.5	0.124 2	1.306 0
21	硫丹	0.05	0.003 4	0.006 8	0.1	0.007 0	0.013 6	0.5	0.026 1	0.058 7
22	p,p'-DDD	0.05	0.003 4	0.006 0	0.1	0.005 2	0.014 2	0.5	0.029 7	0.050 0

表 A.2 (续)

序号	农药名称	质量 浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R
23	三氯杀螨醇	0.1	0.008 9	0.013 4	0.2	0.012 7	0.028 3	1.0	0.062 9	0.250 1
24	高效氯氟氰菊酯	0.05	0.004 1	0.007 0	0.1	0.008 2	0.014 5	0.5	0.038 9	0.047 9
25	氯菊酯	0.1	0.008 2	0.015 0	0.2	0.016 3	0.024 1	1.0	0.070 4	0.122 1
26	氟氰戊菊酯	0.05	0.003 5	0.006 9	0.1	0.010 2	0.014 1	0.5	0.028 5	0.064 4
27	氯硝胺	0.05	0.004 5	0.006 4	0.1	0.008 0	0.011 5	0.5	0.035 1	0.074 8
28	六氯苯	0.05	0.005 1	0.009 6	0.1	0.007 6	0.015 8	0.5	0.041 4	0.101 7
29	百菌清	0.05	0.004 5	0.015 3	0.1	0.007 9	0.027 3	0.5	0.042 4	0.073 2
30	三唑酮	0.05	0.004 2	0.008 6	0.1	0.007 0	0.014 8	0.5	0.039 8	0.056 5
31	腐霉利	0.05	0.003 2	0.006 4	0.1	0.003 2	0.009 8	0.5	0.023 6	0.042 3
32	丁草胺	0.05	0.004 9	0.005 8	0.1	0.007 6	0.015 0	0.5	0.041 2	0.058 3
33	狄氏剂	0.05	0.004 6	0.008 6	0.1	0.005 6	0.011 8	0.5	0.040 5	0.058 1
34	异狄氏剂	0.05	0.005 3	0.007 9	0.1	0.006 3	0.013 1	0.5	0.038 0	0.064 7
35	乙酯杀螨醇	0.1	0.008 6	0.012 0	0.2	0.013 3	0.024 0	1.0	0.065 2	0.135 3
36	o,p'-DDT	0.05	0.004 7	0.007 5	0.1	0.007 0	0.012 4	0.5	0.036 2	0.100 1
37	胺菊酯	0.15	0.009 9	0.013 2	0.3	0.011 7	0.032 1	1.5	0.086 6	0.148 9
38	甲氰菊酯	0.05	0.003 6	0.005 2	0.1	0.005 4	0.012 2	0.5	0.039 4	0.054 8
39	氯氰菊酯	0.05	0.004 9	0.007 7	0.1	0.004 8	0.013 9	0.5	0.034 5	0.070 6
40	氰戊菊酯	0.05	0.004 2	0.006 6	0.1	0.005 9	0.015 9	0.5	0.034 3	0.062 0
41	溴氰菊酯	0.15	0.011 2	0.020 4	0.3	0.021 4	0.058 4	1.5	0.106 3	0.232 7

前 言

NY/T 761—2008《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的测定》分为三个部分：

- 第 1 部分：蔬菜 and 水果中 54 种有机磷类农药多残留的测定；
- 第 2 部分：蔬菜 and 水果中 41 种有机氯和拟除虫菊酯类农药多残留的测定；
- 第 3 部分：蔬菜 and 水果中 10 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物多残留的测定。

本部分为 NY/T 761 的第 3 部分。

本标准代替 NY/T 761—2004《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》。

本标准与 NY/T 761—2004 相比主要修改如下：

- 将标准名称由《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》改为《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的测定》。
- 增加了 49 种农药，对农药重新进行了分组，重新给出方法检出限；
- 增加规范性引用文件；
- 原标准精密度数据用方法回收率及相对标准偏差表示改为按 GB/T 6379.2 规定的确定精密度方法表示。

本部分的附录 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：刘满威、买光熙、李凌云、李卫建、王璐、吕俊岗、刘凤枝、刘长武、王一茹。

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的测定

第3部分：蔬菜和水果中氨基甲酸酯类农药多残留的测定

1 范围

本部分规定了蔬菜和水果中涕灭威砒、涕灭威亚砒、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、克百威、甲萘威、异丙威、速灭威、仲丁威 10 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物多残留液相色谱检测方法。

本部分适用于蔬菜和水果中上述 10 种农药及其代谢物残留量的检测。

本方法检出限为 0.008 mg/kg~0.02 mg/kg(参见附录 A)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注明日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用本标准。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,neq ISO 3696:1987)

GB 8855 新鲜水果和蔬菜的取样方法(GB 8855—1988,eqv ISO 874:1980)

3 原理

试样中氨基甲酸酯类农药及其代谢物用乙腈提取，提取液经过滤、浓缩后，采用固相萃取技术分离、净化，淋洗液经浓缩后，使用带荧光检测器和柱后衍生系统的高效液相色谱进行检测。保留时间定性，外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 乙腈。

4.2 丙酮，重蒸。

4.3 甲醇，色谱纯。

4.4 氯化钠，140℃烘烤 4 h。

4.5 柱后衍生试剂

4.5.1 0.05 mol/L NaOH 溶液，Pickering®(cat. NO CB130)¹⁾；

4.5.2 OPA 稀释溶液，Pickering®(cat. NO CB910)¹⁾；

4.5.3 邻苯二甲醛(O-Phthalaldehyde, OPA)，Pickering®(cat. NO 0120)¹⁾；

1) 柱后衍生试剂是由 Pickering 公司提供的产品。给出这一信息是为了方便标准的使用者，并不代表对该产品的认可。如果其他产品能有相同的效果，则可使用这些等效的产品。

- 4.5.4 巯基乙醇(Thiofluor), Pickering® (cat. No 3700-2000)¹⁾。
- 4.6 固相萃取柱, 氨基柱(Aminopropyl®), 容积 6 mL, 填充物 500 mg。
- 4.7 滤膜, 0.2 μm , 0.45 μm , 溶剂膜。
- 4.8 农药标准品见表 1。

表 1 10 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物标准品

序号	中文名	英文名	纯度	溶剂
1	涕灭威亚砷	aldicarb sulfoxide	$\geq 96\%$	甲醇
2	涕灭威砷	aldicarb sulfone	$\geq 96\%$	甲醇
3	灭多威	methomyl	$\geq 96\%$	甲醇
4	3-羟基克百威	3-hydroxycarbofuran	$\geq 96\%$	甲醇
5	涕灭威	aldicarb	$\geq 96\%$	甲醇
6	速灭威	metolcarb	$\geq 96\%$	甲醇
7	克百威	carbofuran	$\geq 96\%$	甲醇
8	甲萘威	carbaryl	$\geq 96\%$	甲醇
9	异丙威	isoprocarb	$\geq 96\%$	甲醇
10	仲丁威	fenobucarb	$\geq 96\%$	甲醇

4.9 农药标准溶液配制

4.9.1 单个农药标准溶液

准确称取一定量(精确至 0.1 mg)农药标准品, 用甲醇做溶剂, 逐一配制成 1 000 mg/L 的单一农药标准储备液, 贮存在 -18°C 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, 用甲醇稀释配制成所需的标准工作液。

4.9.2 农药混合标准溶液

根据各农药在仪器上的响应值, 逐一准确吸取一定体积的单个农药储备液分别注入同一容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度配制成农药混合标准储备溶液, 使用前用甲醇稀释成所需质量浓度的标准工作液。

5 仪器设备

- 5.1 液相色谱仪, 可进行梯度淋洗, 配有柱后衍生反应装置和荧光检测器(FLD)。
- 5.2 食品加工器。
- 5.3 匀浆机。
- 5.4 氮吹仪。

6 测定步骤

6.1 试样制备

同第一部分方法一。

6.2 提取

同第一部分方法一。

6.3 净化

从 100 mL 具塞量筒中准确吸取 10.00 mL 乙腈相溶液, 放入 150 mL 烧杯中, 将烧杯放在 80°C 水浴锅上加热, 杯内缓缓通入氮气或空气流, 将乙腈蒸发近干; 加入 2.0 mL 甲醇+二氯甲烷(1+99)溶解残

1) 柱后衍生试剂是由 Pickering 公司提供的产品。给出这一信息是为了方便标准的使用者, 并不代表对该产品的认可。如果其他产品能有相同的效果, 则可使用这些等效的产品。

渣,盖上铝箔,待净化。

将氨基柱用 4.0 mL 甲醇+二氯甲烷(1+99)预洗条件化,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即加入上述待净化溶液,用 15 mL 离心管收集洗脱液,用 2 mL 甲醇+二氯甲烷(1+99)洗烧杯后过柱,并重复一次。将离心管置于氮吹仪上,水浴温度 50℃,氮吹蒸发至近干,用甲醇准确定容至 2.5 mL。在混合器上混匀后,用 0.2 μm 滤膜过滤,待测。

6.4 色谱参考条件

6.4.1 色谱柱

预柱: C₁₈ 预柱, 4.6 mm×4.5 cm; 分析柱: C₈, 4.6 mm×25 cm, 5 μm 或 C₁₈, 4.6 mm×25 cm, 5 μm。

6.4.2 柱温, 42℃。

6.4.3 荧光检测器, λ_{ex}330 nm, λ_{em}465 nm。

6.4.4 溶剂梯度与流速

溶剂梯度与流速见表 2。

表 2 溶剂梯度与流速

时间 min	水 %	甲醇 %	流速 mL/min
0.00	85	15	0.5
2.00	75	25	0.5
8.00	75	25	0.5
9.00	60	40	0.8
10.00	55	45	0.8
19.00	20	80	0.8
25.00	20	80	0.8
26.00	85	15	0.5

6.4.5 柱后衍生

6.4.5.1 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液, 流速 0.3 mL/min。

6.4.5.2 OPA 试剂, 流速 0.3 mL/min。

6.4.5.3 反应器温度

水解温度, 100℃; 衍生温度, 室温。

6.5 色谱分析

分别吸取 20.0 μL 标准混合溶液和净化后的样品溶液注入色谱仪中, 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。

7 结果

7.1 结果计算

试样中被测农药残留量以质量分数 w 计, 单位以毫克每千克(mg/kg)表示, 按公式(1)计算。

$$w = \frac{V_1 \times A \times V_3}{V_2 \times A_s \times m} \times \rho \quad (1)$$

式中:

ρ ——标准溶液中农药的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

A ——样品溶液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, 单位为毫升(mL);

V_2 ——吸取出用于检测的提取溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——样品溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字,当结果大于 1 mg/kg 时保留三位有效数字。

8 精密度

本标准精密度数据是按照 GB/T 6379.2 的规定确定的,获得重复性和再现性的值以 95% 的可信度来计算。本方法的精密度数据参见附录 A。

9 色谱图

色谱图见图 1。

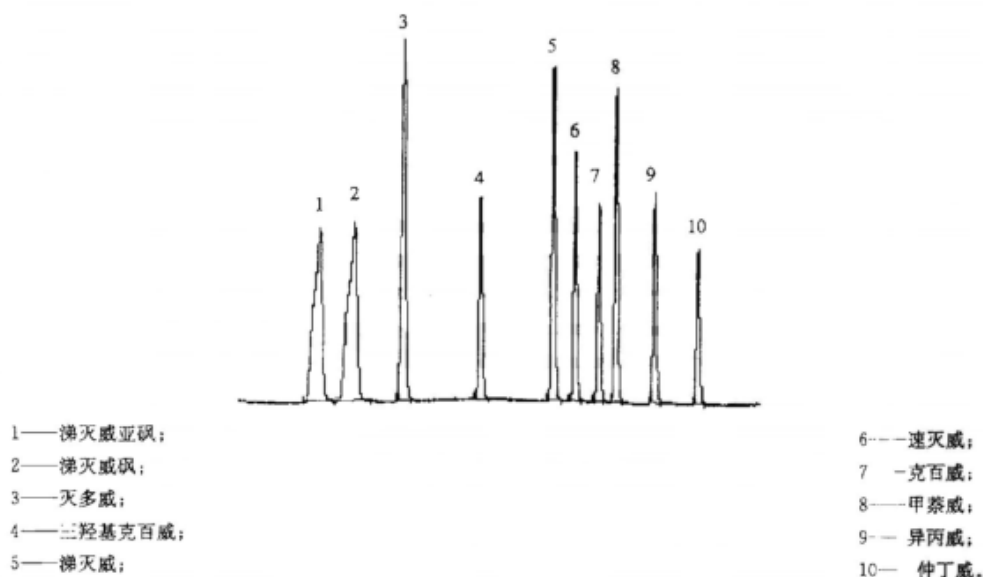


图 1 氨基甲酸酯类农药标准溶液

附录 A

(资料性附录)

氨基甲酸酯类农药检测参考数据与精密度数据

表 A.1 氨基甲酸酯类农药检测参考数据表

序号	中文名	英文名	保留时间 min	检出限 mg/kg
			RRT(C ₁₈ , FLD)	
1	涕灭威亚砷	aldicarb sulfoxide	0.53	0.02
2	涕灭威砷	aldicarb sulfone	0.59	0.02
3	灭多威	methomyl	0.66	0.01
4	3-羟基克百威	3-hydroxycarbofuran	0.79	0.01
5	涕灭威	aldicarb	0.90	0.009
6	速灭威	metolcarb	0.94	0.01
7	克百威	carbofuran	0.97	0.01
8	甲基威	carbaryl	1.00	0.008
9	异丙威	isoproc carb	1.06	0.01
10	仲丁威	fenobucarb	1.13	0.01

表 A.2 10 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物精密度数据表

单位:mg/kg

序号	农药名称	质量 浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R	质量浓度	重复性限 r	再现性限 R
1	涕灭威亚砷	0.05	0.002 9	0.006 5	0.1	0.007 2	0.010 6	0.5	0.038 3	0.076 3
2	涕灭威砷	0.05	0.003 4	0.005 7	0.1	0.008 2	0.008 0	0.5	0.027 6	0.058 9
3	灭多威	0.05	0.003 6	0.005 9	0.1	0.005 9	0.010 5	0.5	0.037 5	0.053 9
4	3-羟基克百威	0.05	0.002 7	0.005 4	0.1	0.006 1	0.011 5	0.5	0.037 3	0.062 6
5	涕灭威	0.05	0.007 2	0.008 8	0.1	0.004 6	0.009 9	0.5	0.028 3	0.067 9
6	速灭威	0.05	0.004 1	0.005 9	0.1	0.007 3	0.014 0	0.5	0.022 4	0.121 9
7	克百威	0.05	0.003 8	0.006 0	0.1	0.003 9	0.005 9	0.5	0.024 4	0.051 0
8	甲基威	0.05	0.002 4	0.004 5	0.1	0.003 8	0.009 3	0.5	0.019 3	0.069 9
9	异丙威	0.05	0.003 3	0.007 7	0.1	0.005 2	0.017 8	0.5	0.029 7	0.112 2
10	仲丁威	0.05	0.003 2	0.006 2	0.1	0.004 4	0.015 8	0.5	0.022 4	0.108 2