

常用农药兽药 残留量检测方法 标准选编



Compilation of Official Methods of
Analysis for Pesticide Residues
and Veterinary Drug Residues

中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局 编
中国标准出版社第一编辑室



中国标准出版社

常用农药兽药残留量 检测方法标准选编

Compilation of Official Methods of Analysis for
Pesticide Residues and Veterinary Drug Residues

中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局 编
中国标准出版社第一编辑室

中国标准出版社

内 容 简 介

全书共分四部分,分别介绍了8项植物动物源性食品中651种农药检测方法,25项动物源性食品中118种兽药检测方法,21项蜂产品中65种兽药检测方法,以及11项动物源性食品、蜂产品中其他农业化学物质检测方法。总计,这些标准可检测植物和动物源性食品中农药兽药品种达774种。

这些标准的研究站在了国际残留分析的前沿,解决了国内急需,在学术上具有创新性;这些标准采用的技术都是当今世界残留分析领域普遍关注的新技术,具有国际先进性;同时这些标准的研究也是在消化吸收了国际先进标准基础上进行的,与国际先进标准接轨,具有国际通用性。

本书可供农业、食品、环保、商业和质检机构从事农药兽药残留分析人员使用,也可供大专院校科研单位的专业技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

常用农药兽药残留量检测方法标准选编/中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局,中国标准出版社第一编辑室编. —北京:中国标准出版社,2007

ISBN 978-7-5066-4457-0

I. 常… II. ①中…②中… III. ①农药残留量分析—标准—汇编—中国②兽医学—药物分析:残留物分析—标准—汇编—中国 IV. X592.02-65 S859.7-65

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第030827号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 67 字数 2 116 千字

2007年3月第一版 2007年3月第一次印刷

*

定价 278.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533

ISBN 978-7-5066-4457-0



9 787506 644570 >

序 言

人们每天都要接触食品,对于食品安全无论是我国还是其他国家、无论是政府还是民众、无论是国际机构还是普通超市都非常重视,因为食品安全影响着人类的健康、子孙后代的繁衍,影响着社会的和谐与国家的兴旺发达。

现在,食品安全的重要问题是食品中农药兽药和其他农业化学品的残留问题。为了保障人们的健康,残留分析化学工作者们承担着制定残留限量标准和检测技术标准的重要职责。庞国芳研究员及其科研团队,在这一学科领域辛勤耕耘了20多年,他们结合我国对外贸易发展的实践,开创了一条研究新技术、形成新标准、用于检验实践的成功之路,并取得了一系列丰硕成果。

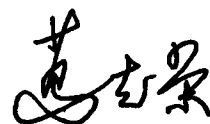
20世纪90年代初,他们研究开发的两项农药兽药残留检测新技术,引起了美国国际公职分析化学家联合会(AOAC)的重视,并被列入AOAC标准研究项目。该机构两次委任他作为AOAC副仲裁和研究导师,主持设计国际协同研究方案,并领导组织12个国家33个实验室的同行专家进行这项研究。历时8年的研究,使这两项自主研究的食品检测技术被国际AOAC批准为国际AOAC标准,被世界各国广泛采用,开创了我国学者领导研究国际AOAC标准的先河。同时,这两项技术在国内的应用也产生了显著的经济效益,例如,当地一食品企业自1991年至今一直运用其中一项技术实施兽药残留监控,使该企业的产品质量不断提高,国际信誉不断扩大,销售收入已由1992年的2000万元增加到2002年的11亿元,并跨入我国外资企业500强的行列。

21世纪初,面临我国蜂产品在世界三大主销市场——欧洲、北美和日本农药兽药残留门槛的高筑,我国蜂产品出口严重受阻。庞国芳研究员及其科研团队,经过7年的不懈努力,研究开发了蜂产品中300多项涉及食品安全的卫生检测项目,形成了一套完整的检测技术,建立了32项检验方法国家标准。在不是养蜂大省,出口仅占全国百分之几的河北;在口岸不出口蜂产品,且没有大的蜂产品加工企业的秦皇岛,创建了国家级蜂产品检测重点实验室。从2002年至今连续五年出口蜂产品检验量占全国出口总量的一半以上,使全国近400家企业受益,每年促创外汇5000万美元。

近年来,他们又对世界常用1000多种农药兽药检测技术进行系统研究,现已取得相当成效,有36项关键技术已形成国家标准,可检测的农药兽药品种达到了786种。研究的品种之多,方法的应用范围之广,受到国内外同行专家的高度赞许。特别是8项农药多残留检测国家标准可检测农药共计651种,由此解破了日本“肯定列表制度”规定农药品种(593种)和植物产品重点检测农药品种(448种)的66%和78%。这充分说明,这些国家标准的制定和实施有力的解破了世界先进国家的技术壁垒。

20 多年在农兽药残留检测技术领域的勤奋耕耘,使他们获得了科研和人才培养两方面的丰硕成果。在科研成果方面,1998 年和 2004 年两次获得国家级科技进步二等奖,1994 年和 2005 年两次荣获省部级科技进步一等奖,1998 年荣获国际 AOAC 组织颁发的国际 AOAC 合作研究奖和国际 AOAC 副仲裁员奖,2003 年荣获国际 AOAC 研究导师奖,2006 年荣获首届中国标准创新贡献奖一等奖。在专业技术人才培养方面,培养教授级研究员 4 名,破格晋升高级工程师 2 名,享受政府特殊津贴专家 4 名,新世纪千百万人才工程国家级人选 1 名,河北省省管优秀专家 2 名,国家级有突出贡献中青年专家 1 名,初步形成了一个分析化学学术水平比较高的人才队伍。

面对科研和人才培养两方面的丰硕成果,实在令人高兴,可喜可贺,这充分印证了杰出人才创造科研成果,科研成果铸就杰出人才的事实。由此使我想起 2000 年 8 月 30 日《国门时报》撰文《跨越一个世纪的空白》中所写的:“庞国芳研究员及其科研团队,取得如此引人注目的科研成果,什么是他们的精神动力呢?在追根溯源的采访中记者发现,这就是‘一种赶超世界一流检测技术水平的民族自尊精神;一种倾注满腔热忱热爱本职工作的敬业精神;一种锲而不舍,不断创新的科学精神和一种人心齐泰山移的众志成城的团队精神’。这篇报道虽然已经过去 6 年了,但我认为仍然是这些精神在继续发扬光大!是学术带头人的作用在发扬光大!因此,我欣然为此书作序。我希望庞国芳研究员及其科研团队再接再厉,继续攀登,再创辉煌!也希望我国从事残留检测技术研究应用的同行专家们,为我国的食品安全在残留分析领域创造更辉煌的业绩!



2006 年 12 月 6 日

前 言

食品安全是保障人类社会健康发展的重大安全性问题。工业化的快速发展,以及农药、兽药和其他农业化学品在农牧业发展中的广泛使用,都加剧了人类生存环境和农产品食品的污染。长期食用农药兽药残留过高的食品可引起人体多种急性慢性中毒,并诱导耐菌株产生,引发变态反应,以及致癌、致畸和致突变。因此,为了保证人类的健康,必须对农药兽药残留实施严格监控。目前,世界发达国家利用国际贸易中的游戏规则,凭借技术先进的优势,相继出台了一些技术指标非常严格的食品安全卫生标准,构筑了十分苛刻的技术壁垒措施,其中提高农药兽药残留限量门槛,就是典型的实例。这些都严重制约了我国农产品食品的出口,使我国经济蒙受了巨大损失。目前,我国每年因遭遇先进国家技术壁垒所造成的经济损失高达500亿美元,这已构成了我国外贸发展的重要障碍,并引起我国政府的高度重视。

我国是世界最大的农产品生产国,因此,建立完善的农药兽药残留限量检测标准体系,实现与国际先进标准接轨,是解破国外技术壁垒,促进我国对外贸易持续健康发展的必要前提。本书介绍的65项国家标准,就是在解破世界先进国家的技术壁垒,促进我国外贸持续发展的背景下研制完成的。全书共分四部分,分别介绍了8项植物和动物源性食品中651种农药检测方法,25项动物源性食品中118种兽药残留检测方法,21项蜂产品中65种兽药检测方法,以及11项动物源性食品、蜂产品中其他农业化学物质检测方法。上述标准具有以下特点:

第一,这些标准的研究,站在了国际农药兽药残留分析的前沿,解决了国家的急需,同时在学术上具有创新性。46项兽药残留检测方法,解决了国际上最关注的18类123种兽药在牛羊猪鸡和多种水产品等不同动物组织中残留检测的一系列关键技术难题,建立的分析方法符合目前国际上残留分析的发展趋势,灵敏度符合国际食品法典委员会及日本、欧美等主要发达国家的限量要求,达到了国际先进水平。8项农药多残留检测方法分别应用于水果、蔬菜、粮谷、蜂蜜、果汁、果酒和动物肌肉,形成了一个比较完整的农药多残留分析方法标准体系。一次样品前处理,用气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱同时检测,扩大了检测项目的范围,从而实现了8项多残留方法可检测农药品种达651种之多,与单残留分析方法相比,提高工作效率数百倍。为国家实施农药残留普查,制定农药残留监控计划,提出预警方案,提供了科学依据。同时,对世界先进国家技术壁垒有较强的综合解破能力,具有战略意义。

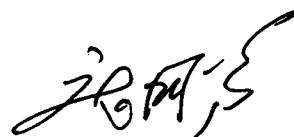
第二,这些标准研究采用的技术,都是当前世界残留分析领域普遍关注的新技

术,具有国际先进性。为了建立 800 多种农药兽药残留分析的新技术、新方法,必须解决样品预处理时高效的提取、分离、富集技术,也必须解决高灵敏度、高选择性、高分辨率的检测技术。为此,我们集成了气相色谱、液相色谱、有机质谱、无机质谱、吸收光谱、发射光谱、酶联免疫和微生物鉴定等多种检测新技术;同时荟萃了固相萃取、离子交换、加速溶剂萃取、凝胶渗透色谱、免疫亲和色谱、衍生化技术、酶化学等多种样品制备新技术。总计集成荟萃了化学、物理学、微生物学、农药兽药学、仪器分析学等十几个学科几十种先进技术的综合集合技术。对在不同种植和养殖业产品中多种农药兽药残留的提取、分离、富集和检测四大分析过程所遇到的一系列复杂技术难题进行了全面系统的研究,最后优选出 65 项关键新技术形成国家标准,从而使可检测的农药兽药品种分别达到了 651 种和 123 种,实现了这一领域国家标准检测技术的跨越式发展。

第三,这些标准的研究是在消化吸收当前国际先进标准的基础上进行的,具有国际通用性。在选择标准研究蓝本时,我们对美国、德国、加拿大和日本等国同类技术标准采用的技术、达到的水平以及应用的范围,进行了详细的对比研究,通过大量试验,优化了试验条件,实现了新的创新,从而使这些标准的灵敏度、重复性和再现性均达到了 ISO(国际标准化组织)、IUPAC(国际理论与应用化学联合会)、AOAC(国际公职分析化学家联合会)所规定的技术指标,其中大部分标准在国际贸易中已广泛应用,收到了良好的效果,为促进外贸发展做出了贡献。

本书所介绍的 65 项国家标准,也是我们在尝试解破国外技术壁垒的较量中产生的。因为是首次发布的新标准,不妥之处在所难免,敬请广大使用者批评指正,以便在以后的修订中使之更加完善。

E-mail 地址: gfpang@heinfo.net



2006 年 11 月 30 日

目 录

一、植物和动物源性食品中 651 种农药检测方法

GB/T 19426—2006	蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法	3
GB/T 19648—2006	水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法 ...	73
GB/T 19649—2006	粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法	143
GB/T 19650—2006	动物肌肉中 478 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法	213
GB/T 20769—2006	水果和蔬菜中 405 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	283
GB/T 20770—2006	粮谷中 372 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	355
GB/T 20771—2006	蜂蜜、果汁和果酒中 420 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	421
GB/T 20772—2006	动物肌肉中 380 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	495

二、动物源性食品中 118 种兽药检测方法

GB/T 20741—2006	畜禽肉中地塞米松残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	565
GB/T 20742—2006	牛甲状腺和牛肉中硫脲嘧啶、甲基硫脲嘧啶、正丙基硫脲嘧啶、它巴唑、巯基苯并咪唑残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	573
GB/T 20743—2006	猪肉、猪肝和猪肾中杆菌肽残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	583
GB/T 20745—2006	畜禽肉中癸氧喹酯残留量的测定 液相色谱-荧光检测法	591
GB/T 20746—2006	牛、猪肝脏和肌肉中卡巴氧、喹乙醇及代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	597
GB/T 20747—2006	牛和猪肌肉中安乃近代谢物残留量的测定 液相色谱-紫外检测法和液相色谱-串联质谱法	607
GB/T 20748—2006	牛肝和牛肉中阿维菌素类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	623
GB/T 20749—2006	牛尿中 β -雌二醇残留量的测定 气相色谱-负化学电离质谱法	631
GB/T 20750—2006	牛肌肉中氟胺烟酸残留量的测定 液相色谱-紫外检测法	639
GB/T 20751—2006	鳗鱼及制品中十五种喹诺酮类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法 ...	647
GB/T 20752—2006	猪肉、牛肉、鸡肉、猪肝和水产品中硝基咪唑类代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	659
GB/T 20753—2006	牛和猪脂肪中醋酸美仑孕酮、醋酸氯地孕酮和醋酸甲地孕酮残留量的测定 液相色谱-紫外检测法	669
GB/T 20754—2006	畜禽肉中保泰松残留量的测定 液相色谱-紫外检测法	677
GB/T 20755—2006	畜禽肉中九种青霉素类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	683
GB/T 20756—2006	可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	693
GB/T 20758—2006	牛肝和牛肉中睾酮、表睾酮、孕酮残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	703

GB/T 20759—2006	畜禽肉中十六种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	713
GB/T 20760—2006	牛肌肉、肝、肾中的 α -群勃龙、 β -群勃龙残留量的测定 液相色谱-紫外检测法和液相色谱-串联质谱法	723
GB/T 20761—2006	牛尿中 α -群勃龙、 β -群勃龙、19-乙烯去甲睾酮和 epi-19-乙烯去甲睾酮残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	733
GB/T 20762—2006	畜禽肉中林可霉素、竹桃霉素、红霉素、替米考星、泰乐菌素、克林霉素、螺旋霉素、吉它霉素、交沙霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	741
GB/T 20763—2006	猪肾和肌肉组织中乙酰丙嗪、氯丙嗪、氟哌啶醇、丙酰二甲氨基丙吩噻嗪、甲苯噻嗪、阿扎哌隆、阿扎哌醇、唑啉心安残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	753
GB/T 20764—2006	可食动物肌肉中土霉素、四环素、金霉素、强力霉素残留量的测定 液相色谱-紫外检测法	765
GB/T 20765—2006	猪肝脏、肾脏、肌肉组织中维吉尼霉素 M ₁ 残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	773
GB/T 20766—2006	牛猪肝肾和肌肉组织中玉米赤霉醇、玉米赤霉酮、己烯雌酚、己烷雌酚、双烯雌酚残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	783
GB/T 20767—2006	牛尿中玉米赤霉醇、己烯雌酚、己烷雌酚、双烯雌酚残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	793

三、蜂产品中 65 种兽药检测方法

GB/T 18932.3—2002	蜂蜜中链霉素残留量的测定方法 液相色谱法	805
GB/T 18932.4—2002	蜂蜜中土霉素、四环素、金霉素、强力霉素残留量的测定方法 液相色谱法	813
GB/T 18932.5—2002	蜂蜜中磺胺酯、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺氯嘧啶、磺胺甲基异噻唑、磺胺二甲氧嘧啶残留量的测定方法 液相色谱法	821
GB/T 18932.7—2002	蜂蜜中苯酚残留量的测定方法 液相色谱法	829
GB/T 18932.8—2002	蜂蜜中红霉素残留量的测定方法 杯碟法	837
GB/T 18932.9—2002	蜂蜜中青霉素残留量的测定方法 杯碟法	847
GB/T 18932.10—2002	蜂蜜中溴螨酯、4,4'-二溴二苯甲酮残留量的测定方法 气相色谱-质谱法	855
GB/T 18932.13—2003	蜂蜜中苯酚残留量的测定方法 高效液相色谱-荧光检测法	865
GB/T 18932.14—2003	蜂蜜中苯甲醛残留量的测定方法 液相色谱-荧光检测法	871
GB/T 18932.17—2003	蜂蜜中 16 种磺胺残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法	879
GB/T 18932.19—2003	蜂蜜中氯霉素残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法	889
GB/T 18932.20—2003	蜂蜜中氯霉素残留量的测定方法 气相色谱-质谱法	897
GB/T 18932.21—2003	蜂蜜中氯霉素残留量的测定方法 酶联免疫法	905
GB/T 18932.23—2003	蜂蜜中土霉素、四环素、金霉素、强力霉素残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法	913
GB/T 18932.24—2005	蜂蜜中呋喃它酮、呋喃西林、呋喃妥因和呋喃唑酮代谢物残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法	921
GB/T 18932.25—2005	蜂蜜中青霉素 G、青霉素 V、乙氧萘青霉素、苯唑青霉素、邻氯青霉素、双氯青霉素残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法	931
GB/T 18932.26—2005	蜂蜜中甲硝哒唑、洛硝哒唑、二甲硝咪唑残留量的测定方法 液相色谱法	

谱法	941
GB/T 18932.27—2005 蜂蜜中泰乐菌素残留量测定方法 酶联免疫法	949
GB/T 18932.28—2005 蜂蜜中四环素族抗生素残留量测定方法 酶联免疫法	955
GB/T 20744—2006 蜂蜜中甲硝唑、洛硝哒唑、二甲硝咪唑残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	963
GB/T 20757—2006 蜂蜜中十四种喹诺酮类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	971

四、动物源性食品、蜂产品中其他农业化学物质检测方法

GB/T 18932.1—2002 蜂蜜中碳-4 植物糖含量测定方法 稳定碳同位素比率法	983
GB/T 18932.2—2002 蜂蜜中高果糖淀粉糖浆测定方法 薄层色谱法	989
GB/T 18932.6—2002 蜂蜜中甘油含量的测定方法 紫外分光光度法	997
GB/T 18932.11—2002 蜂蜜中钾、磷、铁、钙、锌、铝、钠、镁、硼、锰、铜、钡、钛、钒、镍、钴、铬含量的测定方法 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法	1003
GB/T 18932.12—2002 蜂蜜中钾、钠、钙、镁、锌、铁、铜、锰、铬、铅、镉含量的测定方法 原子吸收光谱法	1011
GB/T 18932.15—2003 蜂蜜电导率测定方法	1019
GB/T 18932.16—2003 蜂蜜中淀粉酶值的测定方法 分光光度法	1023
GB/T 18932.18—2003 蜂蜜中羟甲基糠醛含量的测定方法 液相色谱-紫外检测法	1029
GB/T 18932.22—2003 蜂蜜中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖含量的测定方法 液相色谱示差折光检测法	1037
GB/T 19427—2003 蜂胶中芦丁、杨梅酮、槲皮素、茨非醇、芹菜素、松属素、苛因、高良姜素含量的测定方法 液相色谱-串联质谱检测法和液相色谱-紫外检测法	1043
GB/T 20768—2006 鱼和虾中有毒生物胺的测定 液相色谱-紫外检测法	1053

一、植物和动物源性食品中 651 种农药检测方法



中华人民共和国国家标准

GB/T 19426—2006
部分代替 GB/T 19426—2003

蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及 相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法

Method for the determination of 497 pesticides and related chemicals
residues in honey, fruit juice and wine—
GC-MS method

2006-12-31 发布

2007-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准是对 GB/T 19426—2003《蜂蜜、果汁和果酒中 304 种农药多残留测定方法 气相色谱-质谱 (GC-MS) 和液相色谱-串联质谱 (LC-MS-MS) 法》的修订。修订的主要内容是：

- 气相色谱-质谱 (GC-MS) 法可测定的农药由 282 种扩大为 497 种；
- 把液相色谱-串联质谱 (LC-MS-MS) 法从本标准中分离出去，修订为 GB/T 20771—2006；
- 修改了标准名称。

本标准代替 GB/T 19426—2003 中关于气相色谱-质谱 (GC-MS) 法的内容。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 和附录 F 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局提出。

本标准由中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局归口。

本标准起草单位：中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：庞国芳、范春林、刘永明、曹彦忠、张进杰、付宝莲、贾光群、李学民、吴艳萍。

原标准于 2003 年首次发布，本标准 and GB/T 20771—2006 共同代替 GB/T 19426—2003。

蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及 相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品(参见附录 A)残留量气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于蜂蜜、果汁和果酒中 497 种农药及相关化学品残留量的测定。

本标准的方法检出限:0.001 mg/kg~0.300 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)或修订版均不适用于本标准,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,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义(GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

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)

3 原理

试样用二氯甲烷提取,经串联 Envi-Carb¹⁾和 Sep-Pak-NH₂²⁾柱净化,用乙腈+甲苯(3+1)洗脱农药及相关化学品,用气相色谱-质谱仪检测。

4 试剂和材料

除另有说明外,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 乙腈:色谱纯。
- 4.2 丙酮:色谱纯。
- 4.3 二氯甲烷:色谱纯。
- 4.4 无水硫酸钠:分析纯。用前在 650℃灼烧 4 h,贮于干燥器中,冷却后备用。
- 4.5 甲苯:优级纯。
- 4.6 正己烷:色谱纯。
- 4.7 Envi-Carb 柱:6 mL,0.5 g 或相当者。
- 4.8 Sep-Pak-NH₂ 柱:3 mL,0.5 g 或相当者。

1) Envi-Carb 柱是 SUPELCO 公司产品的商品名称,给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不是表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效产品。

2) Sep-Pak-NH₂ 柱是 Waters 公司产品的商品名称,给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不是表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效产品。

4.9 农药及相关化学品标准物质:纯度 $\geq 95\%$ 。

4.10 标准溶液

4.10.1 标准储备溶液

分别称取 5 mg~10 mg(精确至 0.1 mg)农药及相关化学品各标准物分别放入 10 mL 容量瓶中,根据标准物的溶解性选甲苯、甲苯+丙酮混合液、二氯甲烷等溶剂溶解并定容至刻度(溶剂选择参见附录 A)。

4.10.2 混合标准溶液(混合标准溶液 A、B、C、D 和 E)

按照农药及相关化学品的保留时间,将 497 种农药及相关化学品分成 A、B、C、D、E 五个组,并根据每种农药及相关化学品在仪器上的响应灵敏度,确定其在混合标准溶液中的浓度。本标准对 497 种农药及相关化学品的分组及其混合标准溶液浓度参见附录 A。

依据每种农药及相关化学品的分组号、混合标准溶液浓度及其标准储备液的浓度,移取一定量的单个农药及相关化学品标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用甲苯定容至刻度。混合标准溶液避光 4℃ 保存,可使用一个月。

4.10.3 内标溶液

准确称取 3.5 mg 环氧七氯于 100 mL 容量瓶中,用甲苯定容至刻度。

4.10.4 基质混合标准工作溶液

农药及相关化学品基质混合标准工作溶液是将 40 μ L 内标溶液(4.10.3)和一定体积的混合标准溶液分别加到 1.0 mL 的样品空白基质提取液中,混匀,配成基质混合标准工作溶液 A、B、C、D 和 E。

基质混合标准工作溶液应现用现配。

5 仪器

5.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击源(EI)。

5.2 分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g。

5.3 鸡心瓶:200 mL。

5.4 移液器:1 mL。

5.5 具塞三角瓶:250 mL。

5.6 分液漏斗:250 mL。

5.7 筒形漏斗。

6 试样制备与保存

6.1 试样的制备

对无结晶的蜂蜜样品,将其搅拌均匀。对有结晶的样品,在密闭情况下,置于不超过 60℃ 的水浴中温热,振荡,待样品全部融化后搅匀,迅速冷却至室温。分出 0.5 kg 作为试样,置于样品瓶中,密封,并标明标记。

果汁、果酒样品,将取得的全部原始样品倒入洁净的搪瓷混样桶内,充分搅拌混匀,再将混匀样品分装出两份(每份 500 mL),密封,作为试样,标明标记。

6.2 试样的保存

将试样于常温下保存。

7 测定步骤

7.1 提取

称取 15 g 试样(精确至 0.01 g)于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 30 mL 水,于 40℃ 振荡水浴上,振荡溶解 15 min。加入 10 mL 丙酮,然后将瓶中内容物移入 250 mL 分液漏斗中。用 40 mL 二氯甲烷分数

次洗涤三角瓶,并将洗液倒入分液漏斗中,小心排气,用力振摇八次,静置分层,将下层有机相通过装有无水硫酸钠的筒形漏斗,收集于200 mL鸡心瓶中。再先后加入5 mL丙酮和40 mL二氯甲烷于分液漏斗中,振摇1 min,静置、分层后收集。如此重复提取两次,合并提取液,将提取液于40℃水浴旋转蒸发至约1 mL,待净化。

7.2 净化

在Envi-Carb柱中加入约2 cm高无水硫酸钠,将该柱连接在Sep-Pak-NH₂柱顶部,并将串联柱放入下接鸡心瓶的固定架上。加样前先用4 mL乙腈+甲苯(3+1)预洗柱,当液面到达硫酸钠的顶部时,迅速将样品提取液转移至净化柱上,再用3×2 mL乙腈+甲苯(3+1)洗涤样液瓶,并将洗液移入柱中。在串联柱上加上50 mL贮液器,用25 mL乙腈+甲苯(3+1)洗脱农药及相关化学品,收集所有流出物于鸡心瓶中,并在40℃水浴中旋转浓缩至约0.5 mL。用2×5 mL正己烷进行溶剂交换两次,最后使样液体积约为1 mL,加入40 μL内标溶液,混匀,用于气相色谱-质谱测定。

7.3 气相色谱-质谱法测定

7.3.1 仪器条件

- 色谱柱:DB-1701(30 m×0.25 mm×0.25 μm)石英毛细管柱或相当者;
- 色谱柱温度:40℃保持1 min,然后以30℃/min程序升温至130℃,再以5℃/min升温至250℃,再以10℃/min升温至300℃,保持5 min;
- 载气:氦气,纯度≥99.999%,流速:1.2 mL/min;
- 进样口温度:290℃;
- 进样量:1 μL;
- 进样方式:无分流进样,1.5 min后开阀;
- 电子轰击源:70 eV;
- 离子源温度:230℃;
- GC-MS接口温度:280℃;
- 选择离子监测:497种农药及相关化学品根据保留时间分为A、B、C、D、E五组,每种化合物分别选择一个定量离子,2个~3个定性离子。每组所有需要检测的离子按照出峰顺序,分时段分别检测。每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值,参见附录B。每组检测离子的开始时间和驻留时间参见附录C。

7.3.2 定性测定

样品提取液按照气相色谱-质谱测定条件分别测定A、B、C、D、E五组。进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选择的离子均出现,而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比相一致(相对丰度>50%,允许±10%偏差;相对丰度>20%~50%,允许±15%偏差;相对丰度>10%~20%,允许±20%偏差;相对丰度≤10%,允许±50%偏差),则可判断样品中存在这种农药或相关化学品。如果不能确证,应重新进样,以扫描方式(有足够灵敏度)或采用增加其他确证离子的方式或用其他灵敏度更高的分析仪器来确证。

7.3.3 定量测定

本方法采用内标法单离子定量测定。内标物为环氧七氯。为减少基质的影响,定量用标准应采用基质混合标准工作溶液。标准溶液的浓度应与待测化合物的浓度相近。本方法的A、B、C、D、E五组标准物质在蜂蜜基质中选择离子监测GC-MS图参见附录D。

7.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.5 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。