

NONGYAO WURANWU CANLIU FENXI FANGFA HUIBIAN

农药污染物残留分析

农药污染物 残留分析方法汇编

(第一集)

张 乔 编译



化学工业出版社

NONGYAO WURANWU CANLIU FENXI FANGFA HUIBIAN

农药污染物 残留分析方法汇编

(第一集)

张 乔 编译
李伟格 校

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

《农药污染物残留分析方法汇编》共分四集出版。本书为第一集，收集了138个农药的残留分析方法，包括161种杀虫剂、杀螨剂、杀软体动物剂、杀鼠剂、增效剂等和某些农药的代谢产物。检测手段有气相色谱、高压液相色谱、薄层色谱、分光光度法和比色等方法。检测对象涉及到粮食、油料、水果、蔬菜、茶叶、烟草、饲料、牧草、鱼、肉、禽、蛋、奶制品、食品、饮料、糖、酒、土壤、水和其它环境样品约260余种。

本书可供农业、环境保护、食品卫生、外贸商检、化学工业等部门从事农药残留和农药代谢的研究工作者，各部门监督检验机构的化验人员以及大专院校有关专业师生参考供借鉴。

农药污染物 残留分析方法汇编

(第一集)

张 乔 编译

李伟格 校

责任编辑：杨立新

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092¹/₁₆印张33¹/₄字数 839千字

1990年10月第1版 1990年10月北京第1次印刷

印 数 1—2,100

ISBN 7-5025-0669-1/TQ·398

定 价22.20元

序

根据联合国粮农组织 (FAO) 1981年发布的公报, 世界农产品收获量由于病、虫、杂草的危害, 每年要减少20~40%。长期以来, 为了减少这些灾害给农业带来的损失, 世界各国都在不断扩大农药的施用面积和开发新的农药品种, 以满足日益增长的人口对于食品的需求。因此, 在当今的工农业生产和科学研究工作中, 农药便处于一种非常重要的地位。不言而喻, 由于大量施用农药给人类赖以生存的环境和自然生态平衡所带来的影响, 农药及其代谢产物在农产品和食品中的残留对人类健康的影响, 一直是世界各国人民所十分关切的问题。

为了科学安全施用农药, 保护自然生态环境, 确保人民身体健康, 我国从50年代后期就开始探索农药残留分析测试技术。到了70年代, 由于有了先进的检测仪器和分析手段, 农药残留分析已成为我国农业、环保、卫生、商检和化工等部门一项必不可少的新兴测试技术, 并已取得了可喜的成绩和进步。

不过, 迄今为止, 我国尚未建立起一套完整的分析方法体系, 专门系统地介绍发达国家农药残留分析方法的书籍也很少, 这给从事农药残留及代谢研究的科学工作者和各部门的检测人员带来了诸多不便。基于这种状况, 编译了这套分析方法参考书。

全书共分4集。书中收集了联邦德国、瑞士、英国、法国、意大利等发达国家所生产、使用的几百种杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、除草剂以及其它制剂和某些农药代谢产物的残留分析方法, 还有农药多残留分析方法。

书中所列的分析方法都是由有关的政府研究所, 大学的研究所或室、各大化学公司所属研究所或室研究制定的, 每个分析方法都在实践中被证明是准确和适用的。“汇编”中, 除了专用于残留检测的先进技术, 如气相色谱和高压液相色谱外, 还有比色、分光光度、薄层色谱, 滴定等分析方法。对于那些不具备残留分析特别装备的实验室, 完全可用这些常规手段来检验某些农药的残留量。“汇编”还对某些农药同时提供了两个或多个残留分析方法供使用者选择。

这套分析方法书涉及面广, 内容极为丰富, 其中不少方法是世界卫生组织 (WHO) 和联合国粮农组织 (FAO) 联合推荐的, 是在世界上有着一定影响和地位的分析方法资料。本书可供我国农牧渔业、环境保护、食品卫生、外贸商检, 化学工业等部门从事农药残留和代谢的研究工作者和各级监督检验工作者, 以及大专院校有关专业师生参考和借鉴。

郑子序

1988.3.

前 言

本书系统地介绍了欧美等发达国家所生产的大部分农药的残留分析方法。这些方法的素材主要来自联邦德国研究联合会 (DFG) 所属植物保护、植物处理和仓库虫害防治委员会分析专家小组编写的“Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln”, G. Zweig 等主编的“Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators”, 还有 Pflanzenschutz Nachrichten Bayer, *J. Agric. Food Chem.*, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, *J. Chromatogr. Sci.* 等书籍和杂志, 以及某些生产农药的大化学公司所研究制定的分析方法。

全书分为四集, 收集了近20年来研究制定的几百种常用的和新开发的杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂和某些农药代谢产物的残留分析方法和多种农药多残留分析测试方法。农药检测对象涉及到粮食、油料、水果、蔬菜、鱼肉、禽蛋、茶叶、烟草、食品、饮料、饲料、牧草、土壤、水和其它环境样品共几百种。所有的分析方法都按一定的规格书写, 分析术语和符号力求统一规范。此外, 还附有样品采集和制备, 常用仪器和器皿的图示以及5种不同的索引, 供我国从事农药残留和农药代谢研究的科技工作者和各部门监测检验机构化验人员以及大专院校有关专业师生参考和借鉴。

本书由中国农业科学院张乔主编、李伟格审校。

参加此书编译工作的还有

肖蔚 华东工学院

王淑昆 上海华东化工学院

参加此书审定工作的还有 (按姓氏笔划为序)

卞绍庄 农业部农药检定所

刘振庄 国家环境监测总站

郑子厚 国家商检总局

梁渡湘 北京农业大学

张临夏 卫生部食品卫生监督检验所

张淑群 化工部北京化工研究院

翟旭久 国家饲料质量监督检验测试中心

书中凡没有中文名称的农药均为中国农业科学院吴泽宜、张泽溥命名, 农药代谢产物的中英文名称均由张泽溥命名。

在此书的编写过程中还得到了北京农业大学陈馥衡; 中国农业科学院吴奎华、嵇宜媛; 北京师范大学安文铸; 农业部农药检定所李本昌的大力支持和帮助。国家饲料质量监督检验测试中心顾君华在书稿的校对上给予了大力帮助, 在此一并致谢。

本书虽经众多专家审校, 但限于编者水平和时间, 缺点和错误在所难免, 恳请广大读者指正。

张 乔

1988.3.

使 用 说 明

1. 农药的中文名称、英文名称和化学名称。均采用“农药通用名称”〔中华人民共和国国家标准 (GB4839-84)〕, 无国标英文名称的农药均引用ISO(国际标准化组织)推荐 的名称。无国标化学名称的农药按IUPAC(国际理论化学和应用化学联盟)推荐 的名称。少数农药无ISO和IUPAC名称的, 则按农药的注册名称。无国标的农药中文名称按《农药词汇》(吴泽宜编)的通用名。尚未收入《农药词汇》的农药均由编者与吴泽宜和张泽溥按有关命名原则, 冠以暂用名, 并在该农药名称的右上角标有**。

2. 带 $P=O$ 键的硫代磷酸酯类农药代谢产物, 其中英文名称均由张泽溥命名。英文名称是在农药名称后加上“oxon”如Chlormephos-oxon; 中文名称为“……氧磷”或“氧……”。如氯甲氧磷、氧克线磷。

3. 目录编排顺序按农药英文名称的字母顺序编排。

4. 文中所列入的分析方法, 如可同时测定该农药及其代谢产物的残留量, 均在该农药中文名称的右上角标有*, 并将代谢产物名称同时列入目录中。

5. 农药的物理化学性状, 如熔点、沸点、蒸气压、溶解性和其它性质均摘自“The Pesticide Manual, a World Compendium, 6th Edition”、《国外农药品种手册》及有关参考文献。这类数据仅供分析工作者参考。

6. 实验室用的前处理和检测仪器一般不注明型号, 这类仪器因条件各异, 无需照搬照抄。

7. 试剂排列顺序一般如下: 溶剂、混合溶剂、农药标准溶液、酸、碱、盐溶液; 非溶剂性液体有机物和无机物; 盐类、其它固体物质如吸附剂、助滤剂、玻璃棉等; 气体。

所有的溶剂、试剂都注明纯度级别。农药标准溶液均由农药标准品配制。酸类的浓度为浓硫酸95~98%; 盐酸36~38%; 硝酸65~68%; 磷酸为89%, 分析方法所用的水亦指蒸馏水或去离子水。

8. 分析步骤一般为提取、净化、检测三步。需特殊处理的农药, 还包括分解、氧化、异构化、甲基化、显色等。

9. “说明”中包括介绍分析方法原理, 反应过程; 代谢途径和代谢产物的结构式; 分析过程中可能出现的问题和解决办法; 分析过程中的注意事项; 以及其它一些在分析过程中难以说明的问题。

10. 书中的单位一律采用1984年2月27日国务院颁布的法定计量单位, 为方便读者, 对那些惯用的非法定单位也在括号中加以注明。

11. 参考文献的编排顺序与分析方法的顺序相呼应, 若一个方法同时有几篇参考文献时, 按著者名字的英文字母顺序列入同一条中, 以便读者查阅。但(117)条以后的参考文献为编写此书过程中所参阅的文献, 与分析方法不呼应。

目 录

(1) 乙酰甲胺磷(acephate)	气相色谱法	1
(2) 丙烯腈(acrylonitrile)	比色法	4
(3) 涕灭威*(aldicarb)		6
涕灭威砜(aldicarb-sulfone)		
涕灭威亚砜(aldicarb-sufoxide)	气相色谱法	
(4) 灭害威(aminocarb)	高压液相色谱法	9
(5) 砷酸盐(arsenate)	比色法	11
(6) 丙硫特普(aspon)	气相色谱法	14
(7-1) 益棉磷(azinphos-ethyl)	比色法	16
(7-2) 益棉磷(azinphos-ethyl)	气相色谱法	19
(8-1) 保棉磷(azinphos-methyl)	比色法	22
(8-2) 保棉磷(azinphos-methyl)	气相色谱法	26
(9) 三唑环锡**(azocyclotin)		29
三唑环锡代谢产物Ⅰ(azocyclotin-metabolite Ⅰ)		
三唑环锡代谢产物Ⅱ(azocyclotin-metabolite Ⅱ)		
三唑环锡代谢产物Ⅳ(azocyclotin-metabolite Ⅳ)	气相色谱法	
(10-1) 噁虫威(bendiocarb)	气相色谱法	37
(10-2) 噁虫威(bendiocarb)	气相色谱法	41
(11-1) 乐杀螨(binapacryl)	分光光度法	43
(11-2) 乐杀螨(binapacryl)	气相色谱法	47
(11-3) 乐杀螨(binapacryl)	气相色谱法	49
(12) 右旋反苯呋菊酯(bioresmethrin)	高压液相色谱法	51
(13) 仲丁威(BPMC)	气相色谱法	54
(14-1) 溴硫磷(bromophos)	比色法	56
(14-2) 溴硫磷(bromophos)	气相色谱法	59
(15) 乙基溴硫磷(bromophos-ethyl)	气相色谱法	63
(16) 溴螨酯(bromopropylate)	气相色谱法	67
(17-1) 甲萘威(carbaryl)	比色法	70
(17-2) 甲萘威(carbaryl)	高压液相色谱法	72
(18) 克百威*(carbofuran)		76
3-羟基克百威(3-hydroxycarbofuran)	气相色谱法	
(19) 杀螟丹(cartap)	气相色谱法	82
(20) 开蓬(chlordecone)	气相色谱法	84
(21) 杀虫脒(chlordimeform)	气相色谱法	87
(22) 毒虫畏(chlorfenvinphos)	气相色谱法	91

(23) 氯甲磷*(chlormephos)	94
氯甲氧磷(chlormephos-oxon)	气相色谱法
(24) 乙酯杀螨醇(chlorobenzilate)	气相色谱法 97
(25) 氯硫磷(chlorthion)	气相色谱法 99
(26) 氯甲氯硫磷**(chlorthiophos)	102
氯甲氯硫磷砒(chlorthionphos-sulfone)	
氯甲氯硫磷亚砒(chlorthionphos-sulfoxide)	
氯甲氯氧磷(chlorthionphos-oxon)	气相色谱法
(27) 蝇毒磷*(coumaphos)	106
氧蝇毒磷(coumaphos-oxon)	气相色谱法
(28) 杀鼠迷(coumatetralyl)	高压液相色谱法 110
(29) 鼠立死(crimidine)	高压液相色谱法 114
(30) 巴毒磷(crotoxyphos)	气相色谱法 118
(31) 氟氯氰菊酯(cyfloxylate)	气相色谱法 121
(32) 氟氯丙氰菊酯**(cyhalothrin)	气相色谱法 125
(33) 氟氰菊酯(cypermethrin)	气相色谱法 128
(34) 滴滴涕(DDT)	比色法 132
(35) 溴氰菊酯(decamethrin)	气相色谱法 135
(36) 内吸磷(demeton)	气相色谱法 141
(37) 氯亚胺硫磷(dialifos)	气相色谱法 144
(38-1) 二嗪磷(diazinon)	分光光度法 147
(38-2) 二嗪磷(diazinon)	气相色谱法 151
(39) 敌敌畏(dichlorovos)	气相色谱法 153
(40-1) 三氯杀螨醇(dicofol)	气相色谱法 156
(40-2) 三氯杀螨醇(dicofol)	高压液相色谱法 159
(41) 百治磷(dicrotophos)	气相色谱法 162
(42) 狄氏剂(dieldrin)	气相色谱法 164
(43-1) 伏虫脲(diflubenzuron)	气相色谱法 167
(43-2) 伏虫脲(diflubenzuron)	高压液相色谱法 171
(44-1) 乐果(dimethoate)	比色法 173
(44-2) 乐果(dimethoate)	气相色谱法 175
(45) 消螨通(dinobuton)	分光光度法 178
(46) 消螨普(dinocap)	比色法 181
(47) 乙拌磷*(disulfoton)	183
乙拌磷砒(disulfoton-sulfone)	
氧乙拌磷(disulfoton-oxon)	
氧乙拌磷砒(disulfoton-oxon-sulfone)	气相色谱法
(48) 硫丹(endosulfan)	气相色谱法 187
(49) 乙硫甲威*(ethiofencarb)	192
乙硫甲威砒(ethiofencarb-sulfone)	

乙硫甲威亚砷(ethiofencarb-sulfoxide)	气相色谱法	
(50) 环氧乙烷(ethylene oxide)	滴定法	196
(51) 乙啶硫磷*(etrimfos)		198
乙啶硫磷代谢产物(EHP)[etrimfos-metabolites(EHP)]		
乙啶氧磷(etrimfos-oxon)	气相色谱法	
(52) 硫代咪唑烷**(ETU)	气相色谱法	202
(53-1) 克线磷*(fenamiphos)		206
克线磷砷(fenamiphos-sulfone)		
克线磷亚砷(fenamiphos-sulfoxide)	气相色谱法 I	
(53-2) 克线磷*(fenamiphos)		209
克线磷砷(fenamiphos-sulfone)		
克线磷亚砷(fenmiphos-sulfoxide)	气相色谱法 II	
(54) 烯完锡(fenbutatin oxide)	气相色谱法	214
(55) 杀螟硫磷(fenitrothion)	气相色谱法	217
(56) 砷线磷*(fensulfothion)		220
砷线磷砷(fensulfothion-sulfone)		
氧砷线磷(fensulfothion-oxon)		
氧砷线磷砷(fensulfothion-oxon-sulfone)	气相色谱法	
(57-1) 倍硫磷*(fenthion)	气相色谱法 I	224
(57-2) 倍硫磷*(fenthion)		228
倍硫磷砷(fenthion-sulfone)		
倍硫磷亚砷(fenthion-sulfoxide)		
倍氧磷(fenthion-oxon)		
倍氧磷砷(fenthion-oxon-sulfone)		
倍氧磷亚砷(fenthion-oxon-sulfoxide)	气相色谱法 II	
(58) 氟戊菊酯(fenvalerate)	气相色谱法	231
(59) 地虫硫磷(fonofos)	气相色谱法	235
(60-1) 威螨脒(formetanate)	分光光度法	237
(60-2) 威螨脒(formetanate)	气相色谱法	241
(61) 安果(formothion)	气相色谱法	244
(62) 庚烯磷(heptenophos)	气相色谱法	247
(63) 异丙胺磷*(isofenphos)		250
氧异丙胺磷(isofenphos-oxon)	气相色谱法	
(64) 异丙威(isoprocarb)	气相色谱法	257
(65) 氯戊环**(kelevan)	气相色谱法	260
(66-1) 马拉硫磷(malathion)	比色法	263
(66-2) 马拉硫磷(malathion)	气相色谱法	266
(67) 灭蚜磷(mecarbam)	气相色谱法	268
(68) 蜗牛敌(metaldehyde)	比色法	271
(69-1) 甲胺磷(methamidophos)	气相色谱法 I	273

(69-2) 甲胺磷(methamidophos)	气相色谱法Ⅰ	276
(70) 甲噻硫磷(methidathion)	气相色谱法	280
(71-1) 甲硫威*(methiocarb)	分光光度法	283
(71-2) 甲硫威*(methiocarb)		286
甲硫威砒(methiocarb-sulfone)		
甲硫威亚砒(methiocarb-sulfoxide)	气相色谱法	
(72) 灭多威(methomyl)	气相色谱法	291
(73) 甲氧滴滴涕(methoxychlor)	比色法	294
(74) 溴甲烷(methyl bromide)	比色法	297
(75) 速灭磷(mevinphos)	气相色谱法	300
(76) 久效磷(monocrotophos)	气相色谱法	302
(77) 二溴磷(naled)	气相色谱法	305
(78) 烟碱(nicotine)	分光光度法	307
(79) 氧乐果(omethoate)	气相色谱法	309
(80) 杀线威(oxamyl)	气相色谱法	313
(81) 亚砒吸磷*(oxydemeton-methyl)	气相色谱法	316
砒吸硫磷砒(oxydemeton-methy-sulfone)		
(82-1) 对硫磷*(parathion)	比色法	320
(82-2) 对硫磷(parathion)	气相色谱法	323
(83-1) 甲基对硫磷*(parathion-methyl)	比色法	326
(83-2) 甲基对硫磷(parathion-methyl)		330
(84) 氯菊酯(permethrin)	气相色谱法	333
(85-1) 芬硫磷(phenkapton)	薄层色谱法	337
(85-2) 芬硫磷(phenkapton)	气相色谱法	339
(86) 稻丰散*(phenthoate)		341
氧稻丰散(phenthoate-oxon)	气相色谱法	
(87) 甲拌磷*(phorate)	气相色谱法	344
(88) 伏杀磷(phosalone)	气相色谱法	348
(89) 亚胺硫磷(phosmet)	气相色谱法	352
(90) 磷胺*(phosphamidon)		355
脱乙基磷胺(desethylphosphamidon)	气相色谱法	
(91) 磷化氢(phosphine)	比色法	360
(92-1) 辛硫磷*(phoxim)		362
辛氧磷(phoxim-oxon)	气相色谱法Ⅰ	
(92-2) 辛硫磷(phoxim)	气相色谱法Ⅰ	365
(93) 增效醚(piperonyl butoxide)	比色法	369
(94) 抗蚜威*(pirimicarb)		371
抗蚜威代谢物I(pirimicarb-metabolite I)		
脱甲基抗蚜威(desmethylpirimicarb)	气相色谱法	
(95) 噻啉磷*(pirimiphos-ethyl)		375

氧嘧啶磷(pirimiphos-ethyl-oxon)	
嘧啶磷代谢物I(pirimiphos-ethyl-metabolite I)	气相色谱法
(96) 甲基嘧啶磷*(pirmiphos-methyl)	379
脱乙基甲基嘧啶磷(desethylpirimiphos-methyl)	气相色谱法
(97) 丙氧溴硫磷**(profenfos)	气相色谱法 383
(98) 克螨特(propargite)	气相色谱法 386
(99) 残杀威(propoxur)	比色法 391
(100) 发果*(prothoate)	393
氧发果(prothoate-oxon)	气相色谱法
(101) 喹噁硫磷*(quinalphos)	396
喹噁氧磷(quinalphos-oxon)	气相色谱法
(102) 灭螨猛(quinomethionate)	气相色谱法 400
(103) 鱼藤酮(rotenone)	比色法 402
(104) 治螟磷(sulfotep)	气相色谱法 405
(105) 特普(TEPP)	气相色谱法 407
(106) 四氯硝基苯(tetrachloronitrobenzene)	气相色谱法 410
(107) 杀虫畏(tetrachlorvinphos)	气相色谱法 412
(108) 三氯杀螨砒(tetradifon)	气相色谱法 414
(109) 四氯杀螨砒(tetrasul)	气相色谱法 417
(110) 杀虫环**(thiocyclam)	420
沙蚕毒素(nereistoxio-hydrogenoxalante)	气相色谱法
(111) 甲基乙拌磷*(thiometon)	423
氧甲基乙拌磷(thiometon-oxon)	气相色谱法
(112) 三唑硫磷(triazophos)	气相色谱法 427
(113) 壤虫磷(trichloronate)	气相色谱法 430
(114) 敌百虫(trichlorphon)	气相色谱法 433
(115) 三氯三硝基苯(trichlorotrinitrobenzol)	比色法 437
(116-1) 三氟苯脲**(trifluron)	气相色谱法 439
(116-2) 三氟苯脲**(trifluron)	高压液相色谱法 443
(117) 蚜灭多(vamidothion)	气相色谱法 447
附录	450
一、样品的采集和制备	450
二、仪器和器皿参考图	456
三、缩略语	467
四、农药通用名称与中文名称对照	468
五、农药常用中文名称与英文名称对照	470
六、农药(英文名称)分析方法索引	480
七、农药中文名称与分析方法对照	495
八、检测对象与农药名称对照	501
参考文献	515

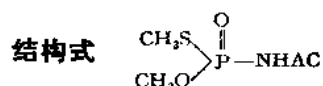
(1) 乙酰甲胺磷(acephate)

检测对象 苹果、土壤、生菜、玉米(玉米籽粒)、甜菜、李、番茄、葡萄、甘蓝、水

检测方法 气相色谱法

1. 物理化学性状

化学名称 O, S-二甲基乙酰胺基硫代磷胺酯



分子式 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{PS}$

分子量 183.16

熔点 93℃

蒸气压 $3.1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ($2.3 \times 10^{-6} \text{Torr}$)/24℃

溶解性 室温下, 在下列溶剂中的溶解度(g/1000ml)为: 水 65; 丙酮 15.1; 乙酸乙酯 2.5; 苯 1.6; 正己烷 0.01。溶于乙醇和二氯甲烷

其它 同其它有机磷酸酯类杀虫剂相比, 乙酰甲胺磷在室温下稳定, 在下列情况下的半衰期为: 60h/pH9(40℃), 71h/pH3(40℃)

2. 试 剂

丙酮 化学纯, 重蒸馏

氯化钠 分析纯

乙醚 化学纯, 重蒸馏

硫酸钠 分析纯

甲醇 化学纯, 重蒸馏

助滤剂 Celite 545

二氯甲烷 化学纯, 重蒸馏

硅胶60 0.063~0.200mm

丙酮/水混合溶剂 2+1, V/V

脱脂棉

淋洗液 I 乙醚/甲醇, 95+5, V/V

氮气 高纯

淋洗液 II 乙醚/甲醇, 9+1, V/V

氢气

乙酰甲胺磷标准工作溶液 1.5μg/
100ml丙酮

空气 经净化

3. 仪器及器皿

容量瓶 2~200ml

Perforator提取器 见附图37(必要时用)

圆底烧瓶 50、500、1000ml, 带磨口

布氏漏斗 i.φ9cm

量筒 100、250ml

圆滤纸 φ9cm

分液漏斗 500ml

组织捣碎机 带玻璃捣碎杯

玻璃漏斗 φ8cm

真空旋转蒸发器

抽滤瓶 500ml

气相色谱仪 带碱焰离子化检测器(AFID)

层析柱 i.φ20mm, L30cm

微量注射器 10μl

4. 分析步骤

4.1. 提取

4.1.1. 含水高的植物样品 (如蔬菜、水果等)

称取50 g 植物样品 (m) 置于捣碎机中, 加10 g 助滤剂和150ml 丙酮, 用组织捣碎机匀浆提取3min。匀浆液经布氏漏斗抽滤, 用约100ml丙酮分数次洗涤捣碎杯和滤渣, 再抽滤。如果滤液混浊, 可加10 g 助滤剂, 振摇, 重新抽滤。

滤液转入1000ml圆底烧瓶中, 用真空旋转蒸发器蒸出丙酮, 剩下的水溶性残留液, 按4.2.1.净化。

4.1.2. 玉米籽粒

称取50 g 玉米籽粒样品 (m) 置出捣碎杯中, 用组织捣碎机打碎。然后加10 g 助滤剂和150ml丙酮/水混合溶剂, 匀浆提取3min。匀浆液经布氏漏斗抽滤, 滤渣用150ml丙酮/水混合溶剂重复匀浆3min。再抽滤, 合并滤液供继续处理。

4.1.3. 水

吸取50ml水样 (m) 于500ml分液漏斗中, 加14g 氯化钠, 振摇溶解, 使其达到饱和状态。再用150、150、150ml二氯甲烷分3次提取, 每次振摇2min, 静置分层。

分出的二氯甲烷于500ml圆底烧瓶中, 用真空旋转蒸发器浓缩至近干。

若水样中干扰物质不多, 可不必净化, 直接用丙酮溶解残留物并定容至大于2ml的确定体积 (V_{end}), 待气相色谱测定。

4.2. 净化

4.2.1. 液-液分配

将4.1.1.节的水溶性残留液转至500ml分液漏斗中, 加14 g 氯化钠, 振摇溶解, 使其达到饱和状态。再用150、150、150ml二氯甲烷分3次提取, 每次振摇2min。这时可能出现严重的乳化现象, 用离心分离的办法也不能破乳。可用二氯甲烷在Perforator提取器中提取水溶性残留液1h, 再静置分层。

分出的二氯甲烷经盛有50 g 硫酸钠的玻璃漏斗过滤入1000ml圆底烧瓶中。以50ml二氯甲烷液洗涤硫酸钠层, 洗涤液也并入圆底烧瓶中, 用真空旋转蒸发器浓缩至近干。然后按4.2.2.节继续净化。

苹果样品不必经柱层析净化。

4.2.2. 柱层析

在层析柱的底部铺一点脱脂棉, 按湿法装柱, 用约50ml乙醚依次把15g硅胶和5g硫酸钠装入柱中。

装柱毕, 打开旋塞, 待柱中液面降至硫酸钠层时, 用约10ml乙醚把4.2.1.或4.1.3.节的残留物定量地转入层析柱中层析。然后用100ml乙醚淋洗杂质, 弃去洗出液。再依次用100ml淋洗液I和100ml淋洗液II淋洗乙醚甲胺磷。收集洗出液于500ml圆底烧瓶中, 于真空旋转蒸发器中浓缩至干。加丙酮溶解残留物并定容至大于2ml (V_{end})。

4.3. 气相色谱法测定

从4.2.2.或4.1.3.的样品溶液 (V_{end}) 中分取1~3 μ l (V_1) 进样。

气相色谱仪工作条件:

色谱柱 玻璃柱, $i.\phi 2\text{mm} \times 1\text{m}$,

固定液 1%Reoplex 400,

载体 Gaschrom Q, 100 ~120目	燃气 氢气, 流速20ml/min 空气, 流速200ml/min
温度 170℃	衰减 10×512或10×16
注射口 温度 225℃	记录仪 1mV, 纸速0.5cm/min
检测器 碱焰离子化检测器 (AFID)	进样量 1~3μl
载气 氮气, 流速30ml/min	保留时间 3.42min

5. 结果与计算

5.1. 定量方法

外标法 用外标法中的直接对比法定量。

比较样品溶液和相应浓度标准溶液的峰高 (mm) 计算含量。

5.2. 回收率和最低检出浓度

在对照样品中, 当乙酰甲胺磷的添加浓度为 0.005~1.0mg/kg(ppm) 时, 实验测得其回收率为70~100%, 平均回收率87%。

乙酰甲胺磷的最低检出浓度为0.01mg/kg(ppm)。

5.3. 残留量的计算

残留量R, 以mg/kg(ppm)表示时计算如下:

$$R = \frac{H_s \times V_{\text{end}} \times W_{\text{st}}}{H_{\text{st}} \times V_i \times m} \times F$$

式中 m ——样品的质量, g;

V_{end} ——样品溶液的最终定容体积, ml;

V_i ——从 V_{end} 中分取的进样体积, μl;

W_{st} ——从标准溶液中分取的乙酰甲胺磷进样量, ng;

H_s ——与 V_i 相应的峰高, mm;

H_{st} ——与 W_{st} 相应的峰高, mm;

F ——实验测得的回收率系数, $\frac{100}{\text{回收率}\%}$ 。

6. 说 明

(1) 待分析的植物样品应直接从地里采集, 不要深冻保存。分析和测定应在同一天进行, 以防止乙酰甲胺磷分解。

(2) 应准确的按比例混合淋洗液, 否则会得出错误的结果。用标准溶液作柱层析回收率, 以检查所用硅胶和淋洗液是否符合要求。

(3) 每次分析样品前, 都必须多次向气相色谱中注入大剂量的乙酰甲胺磷标准溶液 (约300ng/次) 饱和色谱柱, 使仪器尽快稳定并达到较高的灵敏度。

(4) 实验中所用氯化钠和硫酸钠不能含有杂质, 否则会干扰乙酰甲胺磷的确认。最好在分析前于500℃烘烤2h, 进一步纯化。

(5) 乙酰甲胺磷在植物组织中代谢, 其主要代谢产物是甲胺磷。因此在检测乙酰甲胺磷在植物样品中的残留量时, 可根据样品中所存在的甲胺磷定量。

(2) 丙烯腈(acrylonitrile)

检测对象 鸡蛋白、豌豆、花生仁、燕麦片、榛子仁、可可豆、脱脂奶粉、稻米、苹果干、脱水蔬菜、脱水马铃薯、脱水洋葱、小麦粉(粗粉)、糖
检测方法 比色法

1. 物理化学性状

化学名称 2-丙烯腈
结构式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$
分子式 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ **分子量** 53.06
熔点 -82°C
沸点 77.6°C
蒸气压 $2.32 \times 10^4 \text{ Pa (174 Torr) / } 20^\circ\text{C}$
溶解性 25°C 时, 在水中的溶解度为7.5g/100ml, 能与多数有机溶剂混合
其它 无色液体, 易发生乙基氰化反应, 易聚合, 易燃烧

2. 试 剂

甲醇 分析纯
 四氯化碳 分析纯
 混合二甲苯 分析纯
 丙烯腈标准贮备溶液 1mg/ml四氯化碳

丙烯腈标准工作溶液 分别吸取0.25、0.5、0.75、1.0、1.5ml 标准贮备溶液用四氯化碳定容至100ml, 配制成含量为2.5、5.0、7.5、10.0、15 $\mu\text{g/ml}$ 的标准工作溶液

抗坏血酸溶液 5%(m/V)水溶液, 用时现配制; 抗坏血酸, 分析纯

联苯胺化盐酸溶液 12.8g联苯胺化盐酸在加热下溶于150ml 水和 12.5ml 6mol/l的盐酸溶液中, 用水稀释至约200ml, 冷却后再稀释至250ml (使用前过滤)

溴溶液 2%(m/V)溴四氯化碳溶液

硫酸铜溶液 5%(m/V)水溶液, 7.8g硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于100ml水中; 硫酸铜分析纯

吡啶溶液 在350ml吡啶(分析纯)中加入50ml盐酸, 用时现配制

脱脂棉 氮气。

3. 仪器及器皿

容量瓶 20ml
 量筒 100ml
 分度吸管 5.1ml
 二口烧瓶 500ml
 气体洗瓶 NS14.5
 气体导管 L26cm
 吸收管 见附图18
 空气冷凝管 L26cm
 汞蒸气灯
 电磁搅拌器 带电热板

恒温器 20℃

比色计 波长525nm

4. 分析步骤

4.1. 丙烯腈的释放

称取25~100g分析样品 (m) 于二口瓶中, 加入约 100~200ml 混合二甲苯及一根磁搅拌棒使样品全部被淹没。装上冷凝管和吸收管 (磨口部分可用棉签蘸硫酸铜溶液涂抹)。吸收管内装入8ml作为吸收剂的甲醇和1ml四氯化碳, 把气体导管插入烧瓶底部。通入氮气, 调节氮气流速约为80个气泡/min。把整个装置放在电磁加热器上, 慢慢加热至烧瓶内的溶液沸腾, 维持沸腾状态约2h, 再慢慢冷却到不再有混合二甲苯蒸出为止。然后用2ml甲醇将吸收管中的溶液定量地转入20ml容量瓶中。

4.2. 显色和测定

往4.1.节的容量瓶中加入3ml溴溶液, 振摇混匀, 立即用汞蒸气灯至少照射 10~15min。照射后在容量瓶中加入1ml抗坏血酸溶液, 置于避光处放置5min。再加入新配制的4ml吡啶溶液和1ml联苯胺化盐酸溶液, 振摇混匀, 于黑暗处放置 20min, 最后用甲醇定容至刻度。

将显色的样品溶液倒入光径为5cm的样品池中, 以试剂空白作为参比溶液, 在525nm处测定溶液的吸光值。

5. 结果与计算

5.1. 定量方法

标准曲线法 用标准曲线进行定量。

标准曲线的绘制 用分度吸管从标准工作溶液中 (20℃) 分别吸取1ml 标准溶液 (相当于2.5、5、7.5、10.0、15μg丙烯腈) 置于盛有100ml混合二甲苯的二口瓶中, 然后按4.1.和4.2.进行处理和测定。用测得的吸光度对相应的丙烯腈含量 (μg) 绘制标准曲线。所得曲线在上述浓度范围内呈线性关系。

分析样品时, 在相同条件下测定, 根据测得的溶液吸光度, 便可从标准曲线上查出其相应的丙烯腈含量 (W_s)。实验测得5μg丙烯腈的吸光度为0.235。

5.2. 回收率和最低检出浓度

在对照样品中, 当丙烯腈的添加浓度为 0.1~10mg/kg(ppm)时, 实验测得回收率为 85~90%。

丙烯腈的最低检出浓度为0.01mg/kg(ppm)。

5.3. 残留量的计算

残留量R, 以mg/kg(ppm)表示时计算如下:

$$R = \frac{W_s}{m} \times F$$

式中 m ——样品的质量, g;

W_s ——从标准曲线上查得的分析样品中丙烯腈的含量, μg;

F ——实验测得的回收率系数, $\frac{100}{\text{回收率}\%}$ 。

6. 说 明

(1) 样品中的丙烯腈借助于沸腾的二甲苯释放出来, 被氮气流带到盛有甲醇和四氯化碳吸收剂的吸收瓶中, 与瓶中的溴反应生成溴化氰。在紫外光照射下溴化氰分解, 分解产物与联苯胺吡啶反应生成有色的偶氮甲碱, 然后用比色法测定。

(2) 脱水洋葱样品的芥子油对测定有干扰, 因此当添加浓度为0.1~5mg/kg时, 回收率约只有70%。

(3) 本方法适用于测定游离的丙烯腈残留量, 和被植物吸收的丙烯腈结合残留量。不适于丙烯腈与烟熏剂形成的转化产物。

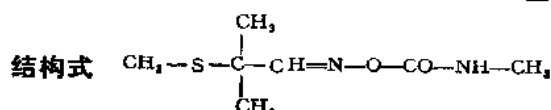
(3) 涕灭威^{*}(aldicarb)

检测对象 草莓(果实和叶片)、甜菜(块根)、土壤

检测方法 气相色谱法

1. 物理化学性状

化学名称 O-(甲基氨基甲酰基)-2-甲基-2-甲硫基丙醛肟



分子式 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$

分子量 190.27

熔点 99~100℃

沸点 $6.7 \times 10^2 \text{ Pa}$ (6.7mbar)/225℃

蒸气压 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ($1.3 \times 10^{-4} \text{ mbar}$)/25℃

溶解性 20℃时, 在下列溶剂中的溶解度(g/100ml)分别为: 水 0.6; 丙酮 43; 苯 24; 三氯甲烷 44; 甲基异丁基甲酮 24; 甲苯 12; 四氯化碳 5 (30℃)

其它 无色结晶, 对碱性介质和热敏感, 可氧化成亚砷(溶解度大于33g/100ml水)和砷

2. 试 剂

丙酮 分析纯, 重蒸馏

丙酮/水混合溶剂 1+1, V/V

乙腈 分析纯, 重蒸馏

甲醇/水混合溶剂 1+1, V/V

二氯甲烷 分析纯, 重蒸馏

石油醚/二氯甲烷混合溶剂 6+4,
V/V

甲醇 分析纯, 重蒸馏

石油醚 分析纯, 沸程60~80℃

涕灭威砒标准溶液 1μg/ml丙酮;

丙酮/二氯甲烷混合溶剂 1+1, V/V

硫氰酸苯酯内标标准溶液 1μg/ml丙酮

* 本法除分析涕灭威外, 还可同时分析它的代谢产物涕灭威亚砷和涕灭威砒的残留量。