

ICS 65.020.01

B04

备案号:

8  
**DB12**

**天 津 市 地 方 标 准**

DB12/T 294—2006

---

**无公害农产品 蔬菜水果中农药残留多组  
份测定方法-GC/MS 法**

Pollution-free Agricultural Products Method for Determination of Multi-residues  
in Vegetables and Fruits -GC/MS method

2006-10-18 发布

2006-11-01 实施

---

天津市质量技术监督局 发布

## 前 言

本标准参考了日本杂贺技术研究所开发的农药多残留同时分析技术，并根据我市的实际情况，进一步研究、试验、验证后制定的。

本标准的附录A是规范性附录，附录B是资料性附录。

本标准由天津市农业科学院提出。

本标准起草单位：天津市农业科学院中心实验室。

本标准主要起草人：郭永泽、张玉婷、宋淑荣、刘磊、程奕、刘焕禄。

# 无公害农产品 蔬菜水果中农药残留多组份测定方法-GC/MS 法

## 1 范围

本标准规定了蔬菜、水果中 62 种农药的残留量测定方法、结果表述和计算、方法的最低检出浓度、准确度和精确度。

本标准适用于生产、销售的蔬菜、水果中农药残留测定。

本标准可测定的农药品种见附录A。

## 2 测定方法

### 2.1 方法原理

样品用乙腈和水提取，经液液分配，过C18柱<sup>1)</sup>，液液分配，过PSA柱<sup>2)</sup>净化后，用GC/MS选择离子方法测定，外标法定量。

### 2.2 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

#### 2.2.1 乙腈

#### 2.2.2 丙酮（色谱纯）

#### 2.2.3 正己烷（色谱纯）

#### 2.2.4 洗脱液：丙酮+正己烷（20+80）

#### 2.2.5 定容液：丙酮+正己烷（50+50）

#### 2.2.6 氯化钠

#### 2.2.7 正十烷

#### 2.2.8 预处理小柱：C18 柱（500mg，3mL）

#### 2.2.9 预处理小柱：PSA 柱（500mg，3mL）

#### 2.2.10 食盐饱和的 2mol / L 磷酸缓冲溶液（pH=7.5）

### 2.3 农药标准品

纯度≥95%。

### 2.4 标准溶液（所用丙酮是色谱纯）

2.4.1 标准储备液：准确称量各农药标准样品 0.01g（准确至 0.00001g），定容至 50ml。配制成 200mg/L 的标准溶液。

2.4.2 标准溶液 A：加标准储备液 10 μl 于试管中，吹氮至干，加 2ml 丙酮，配制成 1000 μg/L 的标准溶液。

2.4.3 标准溶液 B：取标准溶液 A 1.0ml 于试管中，加 1.0ml 丙酮摇匀，配制成 500 μg/L 的标准溶液。

2.4.4 标准溶液 C：取标准溶液 B 0.1 ml 于试管中，加入 0.9 ml 丙酮摇匀，配制成 50 μg/L 的标准溶液。

### 2.5 仪器和设备

2.5.1 气相色谱—质谱联用仪：配有电子轰击源（EI），灵敏度： $10^{-12}$ g

1) C18柱指填料为十八碳硅烷化物的固相萃取净化柱

2) PSA柱指填料为N-丙基乙二胺的固相萃取净化柱

2.5.2 电子天平, 精度: 0.00001g、0.01g

2.5.3 固相萃取仪

2.5.4 均一搅拌器

2.5.5 氮气吹干仪

2.5.6 旋转蒸发器

2.5.7 移液器: 5ml、1ml、100  $\mu$ l

2.5.8 容量瓶: 50ml

## 2.6 测定步骤

### 2.6.1 提取

精确称取样品 10g(精确到 0.1g)于 250ml 烧杯中,加入 40ml 乙腈和 10ml 水,均一搅拌器匀浆(20000 转/min) 2min; 5ml 乙腈洗刃部, 抽滤, 15ml 乙腈分三次清洗残渣, 添加水 1ml 后, 待净化。

### 2.6.2 净化

用 10ml 乙腈和 10ml 纯水分别预淋 C18 柱, 将上述滤液过柱净化, 用 9ml 乙腈, 3ml 水洗残液。将洗脱液倒入 500ml 分液漏斗中, 加 5ml 食盐饱和的 2mol/L 磷酸缓冲溶液和 6.5g 食盐, 振荡 3min, 静止 10min。取上层乙腈层, 在 38℃ 下减压浓缩。

将浓缩液进行精制, 用洗脱液 5ml 预淋 PSA 柱, 然后用 30ml 洗脱液过柱净化, 收集洗脱液。洗脱液中加入正十烷 50 $\mu$ L, 在 38℃ 下减压浓缩近干, 用氮吹仪吹干, 2ml 定容液定容。收集于样品小瓶内, 供 GC/MS 测定。

### 2.6.3 测定

气相色谱—质谱联用仪: 配有电子轰击源 (EI)

#### 2.6.3.1 色谱条件

色谱柱: HP-5MS, 30m  $\times$  0.25mm  $\times$  0.25  $\mu$ m;

进样口: 不分流进样, 初始温度 60℃, 保持 0.1min, 以 150℃/min 升至 260℃, 保持 3min, 又以 40℃/min 升至 300℃, 保留 5min;

载气: 氦气 (>99.999%), 流速为 1.0mL/min;

柱温: 初始温度 50℃, 保持 4.3min, 以 15℃/min 升至 180℃, 又以 3℃/min 升至 240℃, 又以 15℃/min 升至 280℃, 保留 8min。

#### 2.6.3.2 质谱条件

电子轰击源: 70eV, 接口温度 280℃, 离子源温度 230℃

### 2.6.4 空白试验

按上述相同条件和步骤进行。

### 2.6.5 色谱图

见附录 B。

## 3 结果表述和计算

### 3.1 定性测定

进行样品测定时, 如果检出的质量色谱峰保留时间与标准样品一致, 并且在扣除背景后的样品谱图中, 所选择的离子均出现, 而且所选择离子对的丰度比与标准样品离子对的丰度比一致, 则可判断样品中存在相应的农药。

### 3.2 定量测定

用外标法定量。每种组分选择的定量离子, 其质量色谱图用下式分别计算 (结果保留 2 位小数):

$$R = \frac{C_{\text{标}} \times V_{\text{标}} \times S_{\text{样}} \times V_{\text{终}}}{V_{\text{样}} \times S_{\text{标}} \times W} \dots\dots\dots (1)$$

式中：R——样本中农药残留量（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）  
 $C_{\text{标}}$ ——标准溶液浓度（ $\mu\text{g}/\text{L}$ ）  
 $V_{\text{标}}$ ——标准溶液进样体积（ $\mu\text{l}$ ）  
 $V_{\text{终}}$ ——样本溶液最终定容体积（ $\text{ml}$ ）  
 $V_{\text{样}}$ ——样本溶液进样体积（ $\mu\text{l}$ ）  
 $S_{\text{标}}$ ——标准溶液中定量离子的峰面积（ $\mu\text{vs}$ ）  
 $S_{\text{样}}$ ——样本溶液中定量离子的峰面积（ $\mu\text{vs}$ ）  
 $W$ ——称样重量（ $\text{g}$ ）

#### 4 最低检出浓度、准确度和精确度

##### 4.1 最低检出浓度

见附录 A。

##### 4.2 准确度和精确度

本标准用 $100\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $10\mu\text{g}/\text{kg}$ 作为添加浓度，分别选取蔬菜、水果中有代表性的品种作方法回收率和相对标准偏差实验。回收率结果在70%—130%之间，相对标准偏差在10%以下，均符合残留分析的要求。

### 附录 A （规范性附录）

表 A.1 62 种农药的保留时间和定量离子与定性离子

编号	中文名称	英文名称	保留时间(min)	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	丰度比 (%)	最低检出浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	甲胺磷	Methamidophos	11.52	94	141		39.6	10
2	敌敌畏	Dichlorvos	11.37	109	185		54.9	10
3	乙酰甲胺磷	Acephate	13.24	136	125		40.0	20
4	异丙威	isoprocarb	14.18	121	136		46.3	25
5	氧化乐果	omethoate	14.86	156	110		83.3	10
6	丁苯威	Fenobucarb	14.95	121	150		36.1	20
7	灭克磷	ethoprophos	15.26	158	242		21.3	25
8	$\alpha$ -六六六	a-BHC	16.21	219	217		186.0	12.5
	$\beta$ -六六六	b- BHC	17.01	181	183		121.8	12.5
	$\gamma$ -六六六	r- BHC	17.13	183	181		214.0	12.5
	$\delta$ -六六六	d- BHC	17.93	219	217		93.8	12.5
9	久效磷	Monocrotophos	15.92	192	127		37.9	10
10	甲拌磷	phorate	16.14	260	231		54.9	20
11	乐果	Dimethoate	16.58	87	125	229	69.5;11.5	8
12	克百威	Carbofuran	16.72	164	149	221	55.2;7.0	20
13	杀螟腈	Cyanophos	17.27	243	125		10.1	10
14	二甲噻菌胺	pyrimethanil	17.52	198	99		5.0	10
15	二嗪农	Diazinon	17.58	179	304		13.1	8
16	氯唑啉	isazofos	18.01	161	119		49.2	7.5
17	抗蚜威	Pyrimicarb	18.45	166	238		24.4	20

编号	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	定量 离子	定性 离子1	定性 离子2	丰度比	最低检出浓度 ( $\mu\text{g/kg}$ )
18	除线磷	Dichlofenthion	18.85	279	281		19.7	10
19	甲基对硫磷	Parathion-methyl	19.20	263	246		33.6	7.5
20	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	19.19	286	288		25.1	8
21	西草净	Simetryne	19.33	213	214		16.5	25
22	杀螟硫磷	Fenitrothion	20.22	260	214		36.9	10
23	倍硫磷	Fenthion	20.98	278	279		29.4	10
24	甲基嘧啶磷	Pirimiphos-methyl	20.30	290	305		68.7	8
25	氧嘧啶磷	Etrimfos	20.42	292	277		28.4	20
26	马拉硫磷	Malathion	20.65	173	158		56.1	5
27	艾氏剂	aldrin	20.73	66	263		317.4	15
28	毒死蜱	Chlorpyrifos	21.08	314	316		129.6	12.5
29	三氯杀螨醇	Dicofol	21.14	139	250		54.9	20
30	水胺硫磷	isocarbophos	21.38	136	121		59.3	7.5
31	毒虫威	Chlorofenvinphos (E)	22.34	323	325		23.1	28
	毒虫威	Chlorofenvinphos (Z)	22.87	267	269		41.6	
32	嗉硫磷	Quinalphos	23.20	146	156		74.5	18
33	杀菌利	Procymidone	23.22	283	285		27.3	20
34	杀扑磷	Methidathion	23.54	145	85		53.2	15.5
35	丙虫磷	Propaphos	23.68	220	304		61.7	10
36	丁草胺	Butachlor	24.24	176	160		106.6	25
37	草胺磷	Butamifos	24.64	286	200		151.4	25
38	丙溴磷	Profenofos	25.04	267	309		41.4	15.5
39	狄氏剂	Dieldrin	25.15	79	263		82.5	20
40	腈菌唑	Myclobutanil	25.62	179	288		16.1	6.4
41	亚胺菌	Kresoxim-methyl	26.04	131	206		74.7	7.5
42	异狄氏剂	Endrin	26.16	263	265		43.2	20
43	氟啶虫清	chlorfenapyr	26.57	59	247		48.0	10
44	硫丹 1	Endosulfan1	23.95	195	197		63.7	25
	硫丹 2	Endosulfan2	26.65	195	197		39.7	
45	P, P' -滴滴伊	P, P' -DDE	25.18	318	316		244.9	12.5
	P, P' -滴滴滴	P, P' -DDD	27.22	235	237	320	33.4	12.5
	O, P' -滴滴涕	O, P' -DDT	27.33	235	237	354	33.6	12.5
	P, P' -滴滴涕	P, P' -DDT	29.08	235	237		52.6	12.5
46	乙硫磷	ethion	27.57	231	153		55.3	14.2
47	丙氧灭锈胺	Mepronil	27.99	119	269		28.8	10
48	三唑磷	Triazophos	28.25	161	257		16.1	15.4
49	氟唑草酯	Pyraflufen-ethyl	29.69	412	414		20.4	22.1
50	噻醚草胺	Thenylchlor	29.84	288	287		210.6	22
51	打杀磷	Pyridaphenthion	31.61	340	199		199.2	12.5

编号	中文名称	英文名称	保留时间(min)	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	丰度比 (%)	最低检出浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
52	苯硫磷	EPN	31.83	169	323		34.0	10
53	氟氯菊酯	Bifenthrin	32.18	181	166		28.2	7.6
54	甲氰菊酯	Fenpropathrin	32.47	181	265		38.5	7.5
55	吡蚜胺	Tebufenpyrad	32.63	318	333		82.0	20
56	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	34.67	181	197		294.9	8.4
57	氟酯菊酯	acrinathrin	35.09	181	289		28.6	8.1
58	氯菊酯	cis-Permethrin	35.73	183	163		41.1	8
	氯菊酯	trans-Permethrin	35.93	183	163		51.3	
59	氟氯氰菊酯 1	Cyfluthrin1	36.69	163	226		40.2	6
	氟氯氰菊酯 2	Cyfluthrin2	36.85	163	226		31.2	
	氟氯氰菊酯 3	Cyfluthrin3	36.97	163	226		40.3	
	氟氯氰菊酯 4	Cyfluthrin4	37.04	163	226		38.5	
60	氯氰菊酯 1	Cypermethrin1	37.19	163	165		39.6	7.5
	氯氰菊酯 2	Cypermethrin2	37.37	163	165		42.5	
	氯氰菊酯 3	Cypermethrin3	37.50	163	165		42.1	
	氯氰菊酯 4	Cypermethrin4	37.56	163	165		42.5	
61	氰戊菊酯 1	Fenvaleratel	38.92	167	419		25.3	8.4
	氰戊菊酯 2	Fenvalerate2	39.36	167	419		25.2	
62	溴氰菊酯 1	deltamethrin	40.62	181	253		266.9	8.7
	溴氰菊酯 2	deltamethrin2	40.55	181	253		266.7	

附录 B  
 (资料性附录)  
 图B.1 色谱图

