

前 言

本标准修改采用加拿大标准 PMR-002-V1.1《蜂蜜、果汁和果酒中农药残留测定(固相萃取净化和 GC-MSD HPLC 荧光检测)》，修改的主要内容是：

——农药品种有所调整；

——依据不同化合物碎片离子的情况，对定量和定性离子进行了重新选定；

——氨基甲酸酯类农药的检测，用液相色谱-串联质谱法代替了液相色谱荧光检测法。

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

本标准由中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局提出。

本标准由中华全国供销合作总社归口。

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。

本标准系首次发布的国家标准。

蜂蜜、果汁和果酒中 304 种农药 多残留测定方法 气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了蜂蜜、果汁和果酒中 304 种农药(参见附录 A)残留量气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于蜂蜜、果汁和果酒中 304 种农药残留量的测定。

本标准的方法检出限:氨基甲酸酯类农药为 0.001 mg/kg~0.020 mg/kg;其他农药为 0.004 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 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性(GB/T 6379—1986, neq ISO 5725:1981)

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⁾和氨基 Sep-Pak²⁾柱净化,用乙腈+甲苯(3+1)洗脱农药,氨基甲酸酯类农药用液相色谱-串联质谱仪检测,其他农药用气相色谱-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 甲醇:色谱纯。
- 4.8 Envi-Carb 活性炭柱 0.5 g, 6 mL 或相当者。
- 4.9 氨基 Sep-Pak 固相萃取柱或相当者。

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) 氨基 Sep-Pak 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。

4.10 农药标准物质:纯度 $\geq 95\%$ 。

4.11 农药标准溶液

4.11.1 标准储备溶液

分别称取 20 mg~40 mg(精确至 0.1 mg)氨基甲酸酯类农药各标准物分别于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度。

分别称取 5 mg~10 mg(精确至 0.1 mg)其他农药各标准物分别于 10 mL 容量瓶中,根据标准物的溶解度选甲苯、甲苯+丙酮混合液、二氯甲烷或甲醇,溶解并定容至刻度(溶剂选择参见附录 A)。

4.11.2 混合标准溶液(混合标准溶液 A、B、C、D、E)

按照农药的保留时间,将 304 种农药分成 A、B、C、D、E 五个组,并根据每种农药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 304 种农药的分组及其混合标准溶液浓度参见附录 A。

依据每种农药的分组号、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标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,氨基甲酸酯类农药用甲醇,其他农药用甲苯定容至刻度。混合标准溶液避光 4℃ 保存,可使用一个月。

4.11.3 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。

4.11.4 基质混合标准工作溶液

氨基甲酸酯类农药基质混合标准工作溶液是用样品空白溶液配成不同浓度的基质混合标准工作溶液 D 和 E,用于做标准工作曲线。

其他农药基质混合标准工作溶液是将 20 μ L 内标溶液(4.11.3)和 50 μ L 的混合标准溶液分别加到 0.5 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 和 C。

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 液相色谱-串联质谱仪:配有电喷雾离子源。

5.3 分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g 各一台。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 振荡水浴。

5.6 鸡心瓶:200 mL。

5.7 移液器:1 mL。

5.8 样品瓶:2 mL,带聚四氟乙烯旋盖。

5.9 具塞三角瓶:250 mL。

5.10 分液漏斗:250 mL。

5.11 筒形漏斗。

6 试样制备与保存

6.1 试样的制备

蜂蜜样品,对无结晶的实验室样品,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。