

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1720—2009

水果、蔬菜中杀铃脲等七种苯甲酰脲类 农药残留量的测定 高效液相色谱法

Determination of seven benzoylurea pesticides residues in fruits and
vegetables by HPLC

2009-04-23 发布

2009-05-20 实施

中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部种植业管理司提出。

本标准由全国蔬菜标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：农业部农产品质量监督检验测试中心(杭州)。

本标准主要起草人：吴俐勤、何红梅、章虎、刘善凤、朱加红。

水果、蔬菜中杀铃脲等七种苯甲酰脲类 农药残留量的测定 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了用高效液相色谱测定蔬菜、水果中除虫脲、灭幼脲、杀铃脲、氟虫脲、氟铃脲、氟啶脲和氟苯脲等七种苯甲酰脲类农药残留的方法。

本标准适用于番茄、甘蓝、黄瓜、大白菜、梨、桃、柑橘、苹果等蔬菜、水果中上述七种农药残留量的测定。

本标准方法的检出限均为 0.05 mg/kg。

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 6379.2 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8855 新鲜水果和蔬菜的取样方法

3 原理

试样中苯甲酰脲类农药经乙腈提取，弗罗里硅土柱净化，使用带紫外检测器(UV)的高效液相色谱仪在波长 260 nm 处进行检测，根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

所用试剂，除特别注明外，均为分析纯试剂，水为符合 GB/T 6682 标准中规定的二级水。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 乙腈:色谱纯。

4.3 乙腈。

4.4 丙酮。

4.5 正己烷。

4.6 氯化钠。

4.7 无水硫酸钠:650℃灼烧 4 h,冷却后置干燥器内备用。

4.8 弗罗里硅土:60 目~100 目,650℃灼烧 4 h,在干燥器内置冷,加 5%水脱活,备用。

4.9 淋洗液:正己烷+丙酮[$\varphi(\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{CH}_3\text{COCH}_3) = 90 + 10$]。

4.10 洗脱液:正己烷+丙酮[$\varphi(\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{CH}_3\text{COCH}_3) = 85 + 15$]。

4.11 标准贮备液:称取适量(精确到 0.1 mg)标准品(纯度>95%),用甲醇(4.1)稀释成约 1 000 mg/L 的标准贮备液, -18℃保存,可使用一年。

4.12 混合标准溶液:吸取适量标准贮备液,用甲醇(4.1)稀释成 25 mg/L 的混合标准溶液, -18℃保

存,可使用一年。

4.13 标准工作液:用乙腈+水(1+1)将7种苯甲酰胺类农药混合标准溶液(4.12)稀释成所需浓度的标准工作液。

4.14 滤膜:0.45 μm,有机溶剂膜。

5 仪器及设备

5.1 高效液相色谱仪:配紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.2 分析天平:感量0.1 mg和0.01 g。

5.3 高速匀浆机:>6 000 r/min。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 超声波清洗器。

5.6 层析柱:内径1.5 cm、长25 cm玻璃层析柱。

6 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,充分混匀放入组织捣碎机捣碎制成匀浆,置于分装容器中,于-20℃~-16℃条件下保存,备用。

7 分析步骤

7.1 提取

称取25 g试样(精确到0.01 g)放入100 mL匀浆杯中,加入50 mL乙腈(4.3),高速匀浆2 min,布氏漏斗抽滤,滤液收集到装有5 g~7 g氯化钠(4.6)的100 mL具塞量筒中,盖上塞子,剧烈振荡1 min,在室温下静置30 min,使乙腈相和水相充分分层。

7.2 净化

从具塞量筒中吸取20 mL乙腈溶液,放入150 mL平底烧瓶中,在40℃下减压浓缩至近干,氮气吹干后加入5 mL淋洗液(4.9),待净化。置少许脱脂棉于层析柱下端,加入1 cm左右的无水硫酸钠(4.7)、5.0g弗罗里硅土(4.8),轻轻敲实,再加入1 cm无水硫酸钠(4.7),制成净化柱。用20 mL正己烷(4.5)预淋,当溶剂液面降至上层无水硫酸钠层时,移入待净化样品液,用15 mL淋洗液(4.9)多次超声清洗平底烧瓶,转移入柱,弃去淋洗液,最后用洗脱液(4.10)50 mL洗脱,收集洗脱液至平底烧瓶中,在40℃水浴下浓缩至1 mL~2 mL,氮气吹干,用乙腈+水(1+1)混合溶液少量多次溶解转移入5 mL刻度试管,定容至刻度,混匀,过0.45 μm滤膜(4.14),待测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

7.3.1.1 色谱柱:C₁₈柱,250 mm×4.6 mm,5 μm。

7.3.1.2 流动相:流速0.8 mL/min。梯度条件见表1。

表1 洗脱梯度表

时间 min	乙腈 %	水 %
0	45	55
20	100	0
24	100	0
25	45	55
34	45	55

7.3.1.3 检测波长:260 nm。

7.3.1.4 柱温:室温。

7.3.1.5 进样量:20 μ L。

7.3.2 色谱分析

标样溶液和试样溶液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下,除虫脲的保留时间约为 19.419 min、灭幼脲的保留时间约为 20.399 min、杀铃脲的保留时间约为 21.726 min、氟铃脲的保留时间约为 23.361 min、氟苯脲的保留时间约为 24.060 min、氟虫脲的保留时间约为 26.822 min、氟啶脲的保留时间约为 27.821 min。

7.3.3 空白实验

除不加试样外,均按上述步骤进行。

8 结果计算与表述

试样中苯甲酰脲农药残留量以质量分数 ω 计,单位以毫克每千克(mg/kg)表示,按下列公式计算。

$$\omega = \frac{A \times c_s \times V_1 \times V_3}{A_s \times m \times V_2}$$

式中:

A ——样品中被测农药的峰面积;

c_s ——标准溶液中被测农药的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——提取溶剂总体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——试样最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_s ——标准溶液中被测农药的峰面积;

m ——试样质量,单位为克(g);

V_2 ——净化液体积,单位为毫升(mL)。

计算结果保留两位有效数字,含量超过 10 mg/kg 时保留三位有效数字。

9 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。

10 色谱图

标准溶液色谱图见图 1。

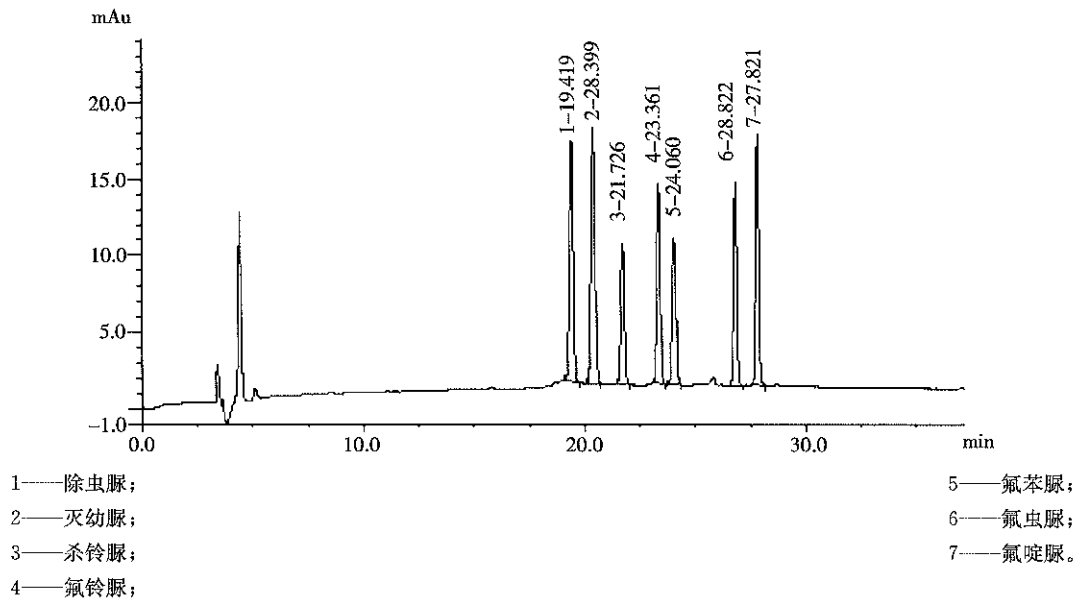


图 1 0.5 mg/L 标准混合溶液的液相色谱图

附 录 A
(资料性附录)
苯甲酰胺类农药精密度数据

表 A.1 七种苯甲酰胺类农药精密度数据

添加浓度 mg/kg		除虫脲	灭幼脲	杀铃脲	氟铃脲	氟苯脲	氟虫脲	氟啶脲	
番茄	0.05	重复性限	0.002	0.003	0.005	0.004	0.005	0.005	0.003
		再现性限	0.002	0.004	0.009	0.005	0.006	0.008	0.003
	0.2	重复性限	0.012	0.008	0.007	0.006	0.005	0.008	0.009
		再现性限	0.017	0.017	0.022	0.026	0.025	0.015	0.019
	1.0	重复性限	0.059	0.065	0.056	0.083	0.055	0.054	0.073
		再现性限	0.060	0.119	0.056	0.080	0.070	0.057	0.067
甘蓝	0.05	重复性限	0.005	0.006	0.004	0.005	0.005	0.004	0.006
		再现性限	0.015	0.010	0.011	0.018	0.015	0.010	0.009
	0.2	重复性限	0.017	0.011	0.016	0.015	0.015	0.017	0.009
		再现性限	0.037	0.026	0.026	0.055	0.042	0.027	0.024
	1.0	重复性限	0.049	0.042	0.063	0.055	0.057	0.061	0.027
		再现性限	0.114	0.127	0.186	0.110	0.156	0.171	0.150
黄瓜	0.05	重复性限	0.005	0.004	0.007	0.005	0.003	0.007	0.062
		再现性限	0.021	0.020	0.011	0.017	0.026	0.014	0.052
	0.2	重复性限	0.028	0.028	0.026	0.024	0.026	0.017	0.014
		再现性限	0.091	0.085	0.045	0.084	0.057	0.079	0.065
	1.0	重复性限	0.045	0.049	0.042	0.061	0.075	0.035	0.024
		再现性限	0.105	0.092	0.128	0.103	0.108	0.083	0.109
梨	0.05	重复性限	0.026	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.026
		再现性限	0.022	0.006	0.006	0.007	0.004	0.005	0.022
	0.2	重复性限	0.018	0.013	0.008	0.011	0.016	0.008	0.007
		再现性限	0.018	0.013	0.007	0.016	0.019	0.014	0.007
	1.0	重复性限	0.036	0.019	0.026	0.046	0.062	0.035	0.029
		再现性限	0.085	0.071	0.075	0.158	0.059	0.062	0.052
桃	0.05	重复性限	0.004	0.004	0.006	0.008	0.004	0.002	0.026
		再现性限	0.005	0.006	0.006	0.009	0.008	0.003	0.022
	0.2	重复性限	0.008	0.005	0.015	0.010	0.024	0.022	0.009
		再现性限	0.024	0.010	0.021	0.020	0.022	0.018	0.033
	1.0	重复性限	0.024	0.031	0.040	0.077	0.050	0.111	0.129
		再现性限	0.100	0.164	0.070	0.173	0.098	0.200	0.175