

氨基甲酸酯系统测定植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯农药及其代谢物残留量 (SOP)

标准号：GB 23200.112-2018

■ 参考标准

GB 23200.112-2018 《食品安全国家标准 植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 柱后衍生法》

■ 方法概述

2.1 方法编制说明

氨基甲酸酯类农药是在有机磷酸酯之后发展起来的合成农药，其在酸性环境下稳定，遇碱分解，暴露在空气和阳光下易分解，在土壤中的半衰期为数天至数周。氨基甲酸酯类农药并不是剧毒化合物，但具有致癌性。具有选择性强、高效、广谱、对人畜低毒、易分解和残留少的特点，在农业、林业和牧业等方面应用广泛。

2.2 方法使用范围

本标准规定了植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的液相色谱 - 柱后衍生测定方法。所涉及化合物包括：涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、三羟基克百威、涕灭威、速灭威、残杀威、克百威、甲萘威、异丙威、混杀威、仲丁威。

本标准适用于植物源性食品中 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物残留量的测定。

2.3 方法技术指标

本方法的定量限：0.01 mg/kg。

本方法标准溶液线性范围：0.01 ~1.0 µg/mL

■ 方法原理

试样用乙腈提取，提取液经固相萃取或分散固相萃取净化，使用带荧光检测器和柱后衍生系统的高效液相色谱仪检测，外标法定量。

■ 仪器设备及辅助设备

4.1 仪器设备

岛津 Essentia 氨基甲酸酯分析系统。

4.2 辅助设备

分析天平：Shimadzu AP224W

离心机：BECKMAN COMLTER Allegra X-30 Centrifuge

涡旋仪：Talboys

固相萃取装置

样品组织捣碎机

氮吹仪：Anpel DC-12

真空泵：真空度应达到 80 kPa

恒温振荡水浴箱

pH 计：测量精度 ± 0.02 pH 单位

移液枪：5 mL，1 mL，200 µL，100 µL，10 µL

■ 标准品、试剂、耗材

9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物标准品，纯度要求 $\geq 95\%$ ；

以下除另有说明外，所用试剂均为优级纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水

甲醇：色谱纯

乙腈：色谱纯

二氯甲烷：色谱纯

甲苯：色谱纯

氯化钠：分析纯或以上

无水硫酸镁：分析纯或以上

醋酸钠：分析纯或以上

氢氧化钠：分析纯或以上

邻苯二甲醛：分析纯或以上

2-二甲氨基乙硫醇盐酸盐：分析纯或以上

十水四硼酸钠：分析纯或以上

甲醇 - 二氯甲烷溶液（1+99，体积比）：量取 10 mL 甲醇加入 990 mL 二氯甲烷中，混匀；

乙腈 - 甲苯溶液（3+1，体积比）：量取 100 mL 甲苯加入 300 mL 乙腈中，混匀；

氢氧化钠溶液（0.05 mol/L）：称取 2.0 g 氢氧化钠，用水溶解并定容至 1000 mL 中，混匀；

十水四硼酸钠溶液（4 g/L）：称取 4.0 g 十水四硼酸钠，用水溶解并定容至 1000 mL，混匀；

OPA 试剂：称取 50.0 mg 邻苯二甲醛，溶于 5 mL 甲醇中，混匀；再称取 1.0 g 2-二甲氨基乙硫醇盐酸盐，溶于 5 mL 十水四硼酸钠溶液（4 g/L），混匀；将上述 2 种溶液倒入 490 mL 十水四硼酸钠溶液，混匀。

微孔过滤膜：疏水性聚四氟乙烯针头过滤器（0.22 μm ）

■ 操作步骤

6.1 标准工作曲线制作

6.1.1 标准溶液配制

标准储备溶液（1000.0 mg/L）：准确称取 10 mg（精确至 0.1 mg）各农药标准品，用甲醇溶解并分别定容到 10 mL，避光保存于 -18°C 冰柜中，有效期 1 年。

混合标准溶液：准确吸取一定量的单个农药储备溶液于 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，避光保存于 -4°C 冰箱中，有效期一个月。

6.1.2 空白基质溶液的制备

取空白基质样品，同样品的制备方法处理，制成空白基质溶液。

6.1.3 混合校准溶液配制

精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用甲醇稀释成 0.01、0.05、0.1、0.5 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液，供液相色谱测定。以农药质量浓度为横坐标，色谱峰的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

6.2 仪器条件

色谱柱：ShimNex HE C8（250 mm \times 4.6 mm I.D., 5 μm ）

岛津（上海）实验器材有限公司，P/N: 380-01241-09

流动相 A：纯水

衍生液 1：OPA 溶液

流动相 B：100% 甲醇

衍生液 2：0.05 mol/L NaOH

衍生液 1 流速：0.3 mL/min

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$

衍生液 2 流速：0.3 mL/min

水解温度：100 $^{\circ}\text{C}$

进样体积：10 μL

分析流速：1.0 mL/min

激发波长：Ex=330 nm

发射波长：Em=465 nm

洗脱方式：梯度洗脱，B相初始浓度为15%，时间程序如表1所示。

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
4.00	Pumps	Pump B Conc.	25
6.00	Pumps	Pump B Conc.	40
24.00	Pumps	Pump B Conc.	40
24.10	Pumps	Pump B Conc.	60
29.00	Pumps	Pump B Conc.	60
33.00	Pumps	Pump B Conc.	80
35.00	Pumps	Pump B Conc.	80
35.10	Pumps	Pump B Conc.	100
37.00	Pumps	Pump B Conc.	100
37.10	Pumps	Pump B Conc.	15
60.00	Controller	Stop	

6.3 样品前处理

6.3.1 待测样品溶液的制备

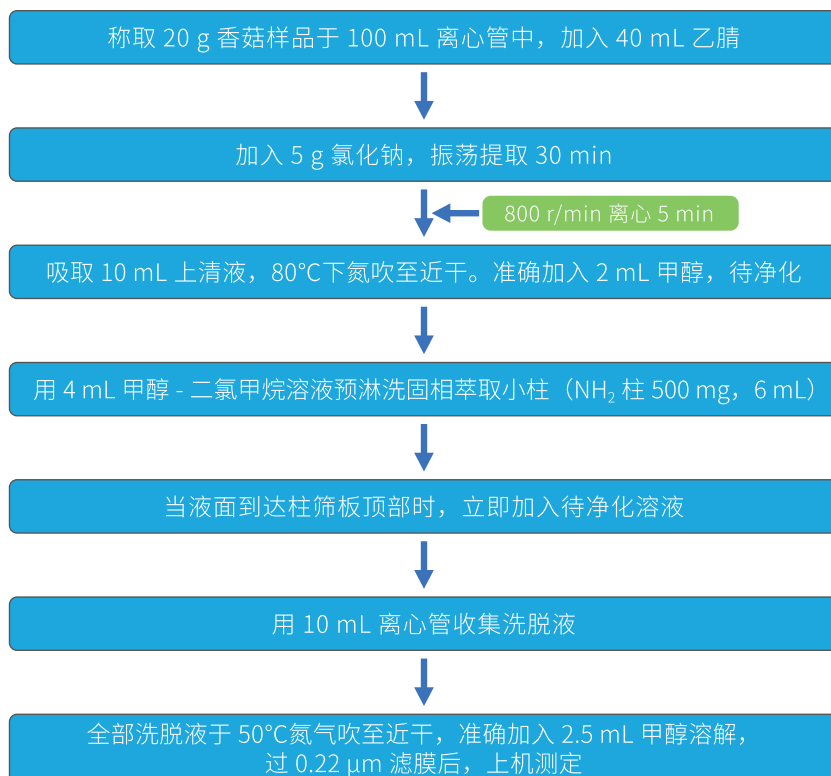


图1 样品前处理流程

6.3.2 平行试验

按以上步骤，对同一试样进行平行处理。

6.3.3 回收率试验

阴性样品中添加标准溶液，按 6.3.1 操作，测定后计算样品的添加回收率。

6.4 测定

6.4.1 定性测定

以目标农药的保留时间定性。被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较，相差在 ± 0.05 min 之内。

6.4.2 定量测定

外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

6.4.3 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数 X 计，单位以毫克每千克 (mg/kg) 表示，按照下式计算：

$$X = C \times \frac{V_1 \times A \times V_3}{V_2 \times A_s \times m}$$

式中：

X - 试样中被测组分含量，单位为毫克每千克 (mg/kg) ；

C - 标准溶液中被测组分质量浓度，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_2 - 提取溶剂分取体积，单位为毫升 (mL) ；

V_3 - 待测溶液定容体积，单位为毫升 (mL) ；

A - 待测溶液中被测组分峰面积 ；

A_s - 标准溶液中被测组分峰面积 ；

m - 试样质量，单位为克 (g) ；

计算结果应扣除空白值，计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示，保留 2 位有效数字。含量超过 1 mg/kg 时，保留 3 位有效数字。

附录 A

表 2 9 种氨基甲酸酯类农药及其代谢物的中英文名称、分子式、CAS 号和保留时间

序号	中文名称	英文名称	分子式	CAS 号	保留时间 (min)
1	涕灭威亚砷	aldicarb-sulfoxide	$C_7H_{14}N_2O_3S$	1646-87-3	8.310
2	涕灭威砷	aldicarb-sulfone	$C_7H_{14}N_2O_4S$	1646-88-4	9.142
3	灭多威	methomyl	$C_5H_{10}N_2O_2S$	16752-77-5	10.947
4	三羟基克百威	3-hydroxycarbofuran	$C_{12}H_{15}NO_4$	16655-82-6	15.258
5	涕灭威	aldicarb	$C_7H_{14}N_2O_2S$	116-06-3	20.852
6	速灭威	metolcarb	$C_9H_{11}NO_2$	1129-41-5	23.578
7	残杀威	propoxur	$C_{11}H_{15}NO_3$	114-26-1	29.367
8	克百威	carbofuran	$C_{12}H_{15}NO_3$	1563-66-2	30.613
9	甲萘威	carbaryl	$C_{12}H_{11}NO_2$	63-25-2	31.803
10	异丙威	isoprocarb	$C_{11}H_{15}NO_2$	2631-40-5	34.612
11	混杀威	3,4,5-trimethacarb	$C_{11}H_{15}NO_2$	2686-99-9	35.411
12	仲丁威	fenobucarb	$C_{12}H_{17}NO_2$	3766-81-2	37.857

岛津应用云

