

团 体 标 准

T/ DSAT XXXX—2023

蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药残留
的快速检测

(征求意见稿)

2023 - XX - XX 发布

2023 - XX - XX 实施

大连市分析测试学会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由大连市检验检测认证技术服务中心提出。

本文件由大连市分析测试学会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件系首次发布。

蔬菜中含氰基拟除虫菊酯类农药残留的快速检测

1 范围

本方法规定了蔬菜中氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯残留的快速检测方法。

本方法适用于韭菜、菠菜、芹菜、小油菜、小白菜等蔬菜中氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯残留的快速测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

分光光度法

4 原理

试样中的含氰基拟除虫菊酯类农药经提取后，在碱性条件下释放氰根离子，氰根离子与对硝基苯甲醛反应生成氰醇中间体，再与氯化三苯基四氮唑反应生成红色产物。溶液颜色的深浅与样品中含氰基拟除虫菊酯类农药的含量成正相关，用分光光度计在480nm处测定吸光度值，对试样中含氰基拟除虫菊酯类农药进行快速测定。

5 试剂和材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682规定的三级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙醇（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ），色谱纯。

5.1.2 甲醇（ CH_3OH ），色谱纯。

5.1.3 乙腈（ CH_3CN ）。

5.1.4 氢氧化钠（ NaOH ）。

- 5.1.5 对硝基苯甲醛 ($C_7H_5NO_3$)。
- 5.1.6 氯化三苯基四氮唑 ($C_{10}H_{15}ClN_4$)。
- 5.1.7 无水硫酸镁 ($MgSO_4$)。
- 5.1.8 氯化钠 ($NaCl$)

5.2 试剂配制

- 5.2.1 氢氧化钠溶液 (42.5 g/L): 称取 4.25 g 氢氧化钠 (5.1.4), 用水溶解并定容至 100 mL, 混匀。
- 5.2.2 对硝基苯甲醛溶液 (4 g/L): 称取 0.40 g 对硝基苯甲醛 (5.1.5), 用乙醇 (5.1.1) 溶解并定容至 100 mL, 混匀, 4 °C 避光保存, 有效期 1 周。
- 5.2.3 氯化三苯基四氮唑溶液 (40 g/L): 称取 4.0 g 氯化三苯基四氮唑 (5.1.6), 用水溶解并定容至 100 mL, 混匀, 4 °C 避光保存, 有效期 1 周。
- 5.2.4 60% 甲醇溶液: 量取 60 mL 甲醇 (5.1.2), 加 40 mL 水, 混匀。

5.3 标准溶液配制

- 5.3.1 含氰基拟除虫菊酯类农药标准储备液 (1000 $\mu\text{g/mL}$): 准确称取 10 mg (精确至 0.1 mg) 各农药标准物质, 用乙醇 (5.1.1) 溶解并定容至 10 mL, 混匀, 4 °C 避光保存, 有效期 12 个月。
- 5.3.2 6 种含氰基拟除虫菊酯农药单标工作液 (100 $\mu\text{g/mL}$): 分别吸取农药标准储备液各 1 mL 于 6 个 10mL 容量瓶中, 用乙醇 (5.1.1) 定容至刻度, 混匀, 配制成 6 种单标工作液, 4 °C 避光保存, 有效期 6 个月。

注: 标准物质名称、CAS号、分子式和相对分子量, 参见附录B。

5.4 材料

- 5.4.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶 (PSA): 粒径 40~60 μm 。
- 5.4.2 石墨化碳黑 (GCB): 120~400 目。
- 5.4.3 C18 固相萃取柱: 200mg, 6mL。

6 仪器和设备

- 6.1 分光光度计。
- 6.2 恒温水浴锅。
- 6.3 涡旋混合器。
- 6.4 离心机: 转速 ≥ 4000 r/min。
- 6.5 氮气浓缩装置。
- 6.6 超声波发生器。
- 6.7 微波炉: 功率约 700W。
- 6.8 组织捣碎机。
- 6.9 天平: 感量分别为 0.01g 和 0.1mg。
- 6.10 移液器: 200 μL , 1 mL, 5 mL。

7 分析步骤

7.1 试样制备

芹菜、菠菜、小白菜、小油菜采集约200g具有代表性的样品，去除根后用组织捣碎机粉碎备用。韭菜采集不少于约200 g具有代表性的样品，于微波炉中处理2 min（700w，80%功率），用组织捣碎机粉碎备用。

7.2 试样的提取

称取试样10 g（精确至0.01 g）于50 mL塑料离心管中，加入10 mL乙腈、4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠，剧烈振荡1 min，5000 r/min离心5 min。吸取4 mL上清液至15mL塑料离心管中（装有600 mg无水硫酸镁、100 mg PSA、30 mg GCB），涡旋混匀2 min，5000 r/min离心5 min，取上清液备用。

注：对于颜色较深的溶液，可适当增加GCB的量至100mg，使溶液为浅黄色或无色。

7.3 试样的净化

分别用2mL甲醇、2mL水活化固相萃取柱（5.4.3），弃去馏出液。吸取2 mL上清液于10mL比色管中，加入2mL水混匀后移入柱中，待溶液滴完，加入2mL 60%甲醇溶液（5.2.4），弃去全部馏出液。加入2mL甲醇（5.1.2），收集该洗脱液，在45℃水浴下氮气吹干。

7.4 测定

于上述10mL比色管中加入2 mL纯水，超声混匀。依次加入30 μ L氢氧化钠溶液（5.2.1）、2 mL对硝基苯甲醛溶液（5.2.2）、400 μ L氯化三苯基四氮唑溶液（5.2.3），涡旋混匀后于45℃恒温水浴锅中放置10 min。取出立即用1cm比色皿，以纯水调节零点，于波长480 nm 处测定吸光度。

7.5 质控试验

每次测定应同时进行空白试验和加标质控试验。

7.5.1 空白试验

称取空白试样，按照7.2和7.3步骤与样品同法操作。

7.5.2 加标质控试验

称取空白试样10g（精确至0.01 g）于50 mL塑料离心管中，加入50 μ L农药标准工作液（100 μ g/mL）（5.3.2），按照7.2和7.3步骤与试样同法操作。

8 结果判定要求

根据测得待测液吸光度判读样品中拟除虫菊酯类农药的含量。待测液吸光度 <0.220 则为阴性样品；待测液吸光度 ≥ 0.220 则为阳性样品。

质控试验要求：空白试验测定结果应为阴性，质控试验测定结果应为阳性。

9 结论

当检测结果为阳性时，应采用其他分析方法进行确证，进一步确定农药品种和含量。

10 性能指标

10.1 检测限

氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯均为0.5 mg/kg，甲氰菊酯为0.4 mg/kg。

10.2 灵敏度:

灵敏度应 \geq 95%。

10.3 特异性:

特异性应 \geq 85%。

10.4 假阴性率:

假阴性率应 \leq 5%。

10.5 假阳性率:

假阳性率应 \leq 15%。

10.6 交叉反应率

氟胺氰菊酯和氟氰戊菊酯为35%，其他均 $<$ 0.1%。

注：性能指标计算方法见附录B。

检测卡法

11 原理

试样中的含氰基拟除虫菊酯类农药经提取后，在碱性条件下释放氰根离子，氰根离子与对硝基苯甲醛反应生成氰醇中间体，再与氯化三苯基四氮唑反应生成红色产物。检测卡颜色的深浅与样品中含氰基拟除虫菊酯类农药的含量成正相关，测定试样与空白颜色的差值，对试样中含氰基拟除虫菊酯类农药进行快速测定。

12 试剂与材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682规定的三级水。

12.1 试剂

12.1.1 氢氧化钠溶液（85 g/L）：称取 8.5 g 氢氧化钠（3.1.4），用水溶解并定容至 100 mL，混匀。

12.1.2 氯化三苯基四氮唑溶液（135 g/L）：称取 13.5 g 氯化三苯基四氮唑（5.1.6），用水溶解并定容至 100 mL，混匀，避光保存，有效期 1 周。

12.1.3 10%乙醇溶液：量取 10mL 乙醇（5.1.1），加 90mL 水，混匀。

其他同 5.1。

12.2 标准溶液的配制

同5.3。

12.3 材料

12.3.1 含氰基拟除虫菊酯类农药检测卡：4 °C 避光保存。

- 12.3.2 吸水滤纸：规格 20×20mm，厚度 2mm。
其他同5.4。

13 仪器与设备

- 13.1 便携式农残检测仪：可测定样品点与空白的颜色差值。
13.2 涡旋混合器。
13.3 离心机：转速 $\geq 4000\text{r/min}$ 。
13.4 氮气浓缩装置。
13.5 超声波发生器。
13.6 微波炉：功率约 700W。
13.7 组织捣碎机。
13.8 天平：感量分别为 0.01g 和 0.1mg。
13.9 移液器：200 μL ，1mL，5mL。

14 分析步骤

14.1 试样制备

同7.1。

14.2 试样的提取

同7.2。

14.3 试样的净化

同7.3。

14.4 测定步骤

与上述10ml比色管中加入100 μL 乙醇（5.1.1）超声溶解，加入900 μL 水混匀。依次加入10 μL 氢氧化钠溶液（12.1.1）、300 μL 氯化三苯基四氮唑溶液（12.1.2），混匀作为待测液。另取一2 mL塑料离心管依次加入1 mL 10%乙醇溶液（12.1.3）、10 μL 氢氧化钠溶液（12.1.1）、300 μL 氯化三苯基四氮唑溶液（12.1.2），混匀作为参比液。分别吸取50 μL 参比液和待测液同时滴加到检测卡的参比点和检测点上，待溶液被吸收后放置5 min，立即用便携式农残测定仪测定样品检测点与参比的颜色差值。

14.5 质控试验

每次测定应同时进行空白试验和加标质控试验。

14.5.1 空白试验

称取空白试样，按照14.2和14.3步骤与样品同法操作。

14.5.2 加标质控试验

称取空白试样10 g（精确至0.01 g）于50 mL塑料离心管中，加入50 μL 农药标准工作液（100 $\mu\text{g/mL}$ ）（5.3.2），按照14.2和14.3步骤与试样同法操作。

15 结果判定要求

根据测得样品检测点与参比点的颜色差值判读样品中拟除虫菊酯类农药的含量。颜色差值 <80 则为阴性样品；颜色差值 ≥ 80 则为阳性样品。

质控试验要求：空白试验测定结果应为阴性，质控试验测定结果应为阳性。

16 结论

当检测结果为阳性时，应采用其他分析方法进行确证，进一步确定农药品种和含量。

17 性能指标

17.1 检测限

氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯均为 0.5 mg/kg ，甲氰菊酯为 0.4 mg/kg 。

17.2 灵敏度：

灵敏度应 $\geq 95\%$ 。

17.3 特异性：

特异性应 $\geq 85\%$ 。

17.4 假阴性率：

假阴性率应 $\leq 5\%$ 。

17.5 假阳性率：

假阳性率应 $\leq 15\%$ 。

17.6 交叉反应率

氟胺氰菊酯和氟氰戊菊酯为 35% ，其他均 $< 0.1\%$ 。

性能指标计算方法见附录A。

18 其他

本方法所述试剂、检测卡信息及操作步骤是为给方法使用者提供方便，在使用本方法时不做限定。方法使用者在使用替代试剂、检测卡或操作步骤前，须对其进行考察，应满足本方法规定的各项性能指标。

本方法参比标准为 NY/T 761—2008 《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》。

附录 A

(资料性)

表 A.1 性能指标计算方法

样品情况 ^a	检测结果 ^b		总数
	阳性	阴性	
阳性	N11	N12	N1.=N11+N12
阴性	N21	N22	N2.=N21+N22
总数	N.1=N11+N12	N.2=N21+N22	N=N1.+N2.或 N.1+N.2
显著性差异(χ^2)	$\chi^2=(N12-N21 -1)^2/(N12+N21)$, 自由度 (df) =1		
灵敏度(p+, %)	p+=N11/N1.		
特异性(p-, %)	p-=目标物质检出限×100/干扰物质检出阳性时的最小浓度		
假阴性率(pf-, %)	pf-=N12/N1.=100-灵敏度		
假阳性率(pf+, %)	pf+=N21/N2.		
相对准确度, % ^c	(N11+N22)/(N1.+N2.)		
注:			
^a 由参比方法检验得到的结果或者样品中实际的公议值结果;			
^b 由待确认方法检验得到的结果。灵敏度的计算使用确认后的结果。			
N: 任何特定单元的结果数, 第一个下标指行, 第二个下标指列。例如: N11 表示第一行, 第一列, N1.表示所有的第一行, N.2 表示所有的第二列; N12 表示第一行, 第二列。			
^c 为方法的检测结果相对准确性的结果, 与一致性分析和浓度检测趋势情况综合评价。			

附录 B

(资料性)

6种含氰基拟除虫菊酯类农药标准物质中文名称、英文名称、
CAS登录号、分子式、相对分子质量

表B.1 6种含氰基拟除虫菊酯类农药标准物质的中英文名称、CAS号、分子式、相对分子质量

序号	中文名称	英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量
1	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	68359-37-5	$C_{22}H_{18}C_{12}FNO_3$	434.29
2	高效氯氟氰菊酯	Lambda-cyhalothrin	91465-08-6	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449.85
3	氯氰菊酯	Cypermethrin	52315-07-8	$C_{22}H_{19}C_{12}NO_3$	416.30
4	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	505.20
5	甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	$C_{22}H_{23}NO_3$	349.42
6	氰戊菊酯	Fenvalerate	51630-58-1	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	419.90