

前 言

本标准是对 GB/T 14553—1993《粮食和果品质量 有机磷农药的测定 气相色谱法》进行下述内容的修订：

- 原标准中 2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料和 3.6 色谱柱及 5.2.3 校准数据表示的内容全部删去；
- 在第 5 章色谱测定操作步骤中增加了测定条件 B，采用氮磷检测器和毛细管柱测定条件及图谱；
- 把 6.2.2 精密度、6.2.3 准确度和 6.2.4 检测限的数据表格全部放到附录 A 中，原精密度用标准偏差表示改为采用相对标准偏差表示。

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提出并归口。

本标准的起草单位：农业部环境保护科研监测所。

本标准的主要起草人：黄土忠、刘潇威、黄永春、王继军、买光照、徐应明、李治祥、张克强。

粮食、水果和蔬菜中有机磷农药测定的 气相色谱法

1 范围

本标准规定了粮食(大米、小麦、玉米)、水果(苹果、梨、桃等)、蔬菜(黄瓜、大白菜、西红柿等)中速灭磷(mevinphos)、甲拌磷(phorate)、二嗪磷(diazinon)、异稻瘟净(iprobenfos)、甲基对硫磷(parathion-methyl)、杀螟硫磷(fenitrothion)、溴硫磷(bromophos)、水胺硫磷(isocarbophos)、稻丰散(phenthoate)杀扑磷(methidathion)等多组分残留量的测定。

本标准适用于粮食、水果、蔬菜等作物中有机磷农药的残留量的测定。

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 5009.20—1996 食品中有机磷农药残留量的测定方法

GB/T 17331—1998 食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留量的测定

NY/T 398 农、畜、水产品污染监测技术规范

3 原理

样品中有机磷农药残留量用有机溶剂提取,再经液液分配和凝结净化等步骤除去干扰物,用气相色谱氮磷检测器(NPD)或火焰光度检测器(FPD)检测,根据色谱峰的保留时间定性,外标法定量。

4 试剂与材料

4.1 载气和辅助气体

4.1.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.1.2 燃气:氢气。

4.1.3 助燃气:空气。

4.2 配制标准样品和试样分析的试剂和材料

所使用的试剂除另有规定外均系分析纯。

4.2.1 农药标准品:速灭磷等有机磷农药,纯度为 $95.0\% \sim 99.0\%$ 。

4.2.2.1 农药标准溶液的制备:准确称取一定量的农药标准样品(准确到 $\pm 0.0001\text{g}$),用丙酮为溶剂,分别配制浓度为 0.5mg/mL 的速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、水胺硫磷、甲基对硫磷、稻丰散;浓度为 0.7mg/mL 杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷储备液,在冰箱中存放。

4.2.2.2 农药标准中间溶液的配制:用移液管准确量取一定量的上述10种储备液于 50mL 容量瓶中用丙酮定容至刻度,则配制浓度为 $50\mu\text{g/mL}$ 的速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、水胺硫磷、甲基对硫磷、稻丰散和 $100\mu\text{g/mL}$ 的杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷标准中间溶液。

4.2.1.3 农药标准工作溶液的配制:分别用移液管吸取上述标准中间溶液每种 10mL 于 100mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,得混合标准工作溶液。标准工作溶液在冰箱中存放。

4.2.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2):重蒸。

- 4.2.3 丙酮(CH_3COCH_3):重蒸。
- 4.2.4 石油醚:60℃~90℃沸程,重蒸。
- 4.2.5 乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)。
- 4.2.6 磷酸(H_3PO_4):85%。
- 4.2.7 氯化铵(NH_4Cl)。
- 4.2.8 氯化钠(NaCl)。
- 4.2.9 无水硫酸钠(Na_2SO_4):在300℃下烘4 h后放入干燥器备用。
- 4.2.10 助滤剂: Celite545。
- 4.2.11 凝结液:20 g 氯化铵和85%磷酸40 mL,溶于400 mL蒸馏水中,用蒸馏水定容至2 000 mL,备用。

5 仪器

- 5.1 旋转蒸发仪。
- 5.2 振荡器。
- 5.3 万能粉碎机。
- 5.4 组织捣碎机。
- 5.5 真空泵。
- 5.6 水浴锅。
- 5.7 气相色谱仪(带NPD检测器或FPD检测器)。

6 样品

6.1 样品性状

- 6.1.1 样品种类:粮食、水果和蔬菜。
- 6.1.2 样品状态:固体。
- 6.1.3 样品的稳定性:在各种样品中的有机磷农药不稳定,易分解。

6.2 样品的采集与贮存方法

6.2.1 样品的采集

按NY/T 398采集。

6.2.1.1 粮食:采取500 g具代表性的(小麦、稻米、玉米等)样品粉碎过40目筛,混匀备用(装入样品瓶中,另取20.0 g测定含水量)。

6.2.1.2 水果、蔬菜:取具代表性的新鲜水果和蔬菜的可食部位1 000 g,切碎,装入塑料袋,供试验用。

6.2.2 样品的保存

粮食、水果和蔬菜样:在-18℃冷冻箱中保存。

7 分析步骤

7.1 提取及净化

7.1.1 水果、蔬菜样品的提取及A法净化

准确称取水果、蔬菜样品50 g(准确到±0.1 g)于组织捣碎缸中,加水,使加入的水量与50 g样品中的水分含量之和为50 mL,再加100 mL丙酮,捣碎2 min,浆液经铺有两层滤纸及一薄层助滤剂的布式漏斗减压抽滤,取100 mL滤液(相当于三分之二样品),倒入500 mL分液漏斗中,加入用 $c(\text{KOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 的氢氧化钾(KOH)溶液调pH值为4.5~5.0的凝结液10 mL~15 mL和1 g助滤剂,振荡20次,静置3 min,过滤入另一500 mL分液漏斗,按上述步骤再处理2次~3次。在滤液中加3 g氯化钠,用50 mL、50 mL、30 mL二氯甲烷萃取三次,合并有机相,过一装有1 g无水硫酸钠和1 g助滤剂的

筒行漏斗干燥,收集于250 mL平底烧瓶中,加入0.5 mL乙酸乙酯,先用旋转蒸发器浓缩至5 mL,在室温下用氮气或空气吹至近干,用丙酮定容5 mL,供气相色谱测定。

7.1.2 B 法净化

遵照 GB/T 5009.20—1996 中 6.2 的净化步骤进行。

7.1.3 C 法净化

遵照 GB/T 17331—1998 中 6.2 的净化步骤进行。

7.1.4 粮食样的提取及净化

准确称取已测含水量粮食样 20 g(准确到 ± 0.1 g),置于 300 mL 具塞锥形瓶中,加水,使加入的水量与 20 g 样品中水分含量之和为 20 mL,摇匀后静置 10 min,加 100 mL 含 20% 水分的丙酮,浸泡 6 h~8 h 后振荡 1 h,下述步骤除取滤液 80 mL 外,其余同 7.1.1。

7.2 气相色谱测定

7.2.1 测定条件 A

7.2.1.1 柱:

- a) 玻璃柱 1.0 m \times 2 mm(i. d),填充涂有 5%OV-17 的 Chrom Q,80 目~100 目的担体。
- b) 玻璃柱 1.0 m \times 2 mm(i. d),填充涂有 5%OV-101 的 Chromsorb W-HP,100 目~120 目的担体。

7.2.1.2 温度:柱箱 200 $^{\circ}$ C,汽化室 230 $^{\circ}$ C,检测器 250 $^{\circ}$ C。

7.2.1.3 气体流速:氮气(N₂)36 mL/min~40 mL/min;氢气(H₂)4.5 mL/min~6 mL/min;空气 60 mL/min~80 mL/min。

7.2.1.4 检测器:氮磷检测器(NPD)。

7.2.2 测定条件 B

7.2.2.1 柱:石英弹性毛细管柱 HP-5,30 m \times 0.32(i. d)。

7.2.2.2 温度:柱温采用程序升温方式。

130 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{\text{恒温 3 min; } 5^{\circ}\text{C/min}}$ 140 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{\text{恒温 65 min}}$ 140 $^{\circ}$ C,进样口 220 $^{\circ}$ C,检测器(NPD)300 $^{\circ}$ C。

7.2.2.3 气体流速:氮气 3.5 mL/min;氢气 3 mL/min;空气 60 mL/min;尾吹(氮气)10 mL/min。

7.2.3 测定条件 C

7.2.3.1 柱:石英弹性毛细管柱 DB-17,30 m \times 0.53(i. d)。

7.2.3.2 温度:

150 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{\text{恒温 3 min } 8^{\circ}\text{C/min}}$ 250 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{\text{恒温 10 min}}$ 250 $^{\circ}$ C,进样口 220 $^{\circ}$ C,检测器(FPD)300 $^{\circ}$ C。

7.2.3.3 气体流速:氮气 9.8 mL/min;氢气 75 mL/min;空气 100 mL/min;尾吹(氮气)10 mL/min。

7.2.4 色谱中使用标准样品的条件

标准样品的进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值接近试样的响应值。当一个标样连续注射两次,其峰高(或峰面积)相对偏差不大于 7%,即认为仪器处于稳定状态。在实际测定时标准样品与试样应交叉进样分析。

7.2.5 进样试验

7.2.5.1 进样方式:注射器进样。

7.2.5.2 进样量:1 μ L~4 μ L。

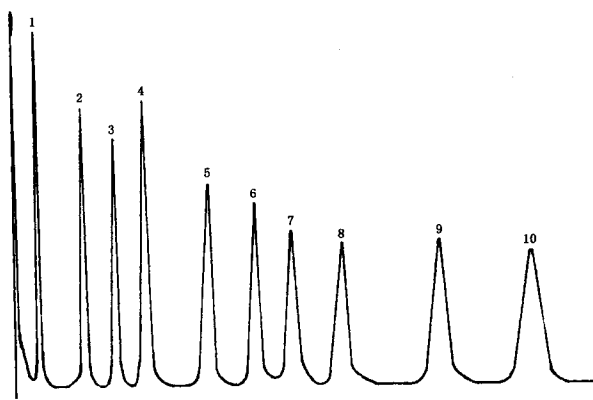
7.2.3 色谱图考察

7.2.3.1 色谱图

图 1 采用填充柱 a 和 NPD 检测器;

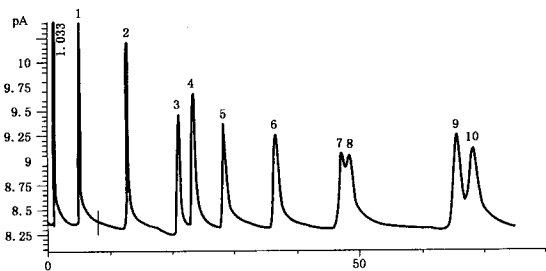
图 2 采用毛细管柱和 NPD 检测器;

图 3 采用毛细管柱和 FPD 检测器。



- 1—速灭磷；
- 2—甲拌磷；
- 3—二嗪磷；
- 4—异稻瘟净；
- 5—甲基对硫磷；
- 6—杀螟硫磷；
- 7—水胺硫磷；
- 8—溴硫磷；
- 9—稻丰散；
- 10—杀扑磷。

图 1 采用填充柱 a 和 NPD 检测器



- 1—速灭磷；
- 2—甲拌磷；
- 3—二嗪磷；
- 4—异稻瘟净；
- 5—甲基对硫磷；
- 6—杀螟硫磷；
- 7—水胺硫磷；
- 8—溴硫磷；
- 9—稻丰散；
- 10—杀扑磷。

图 2 采用毛细管柱和 NPD 检测器

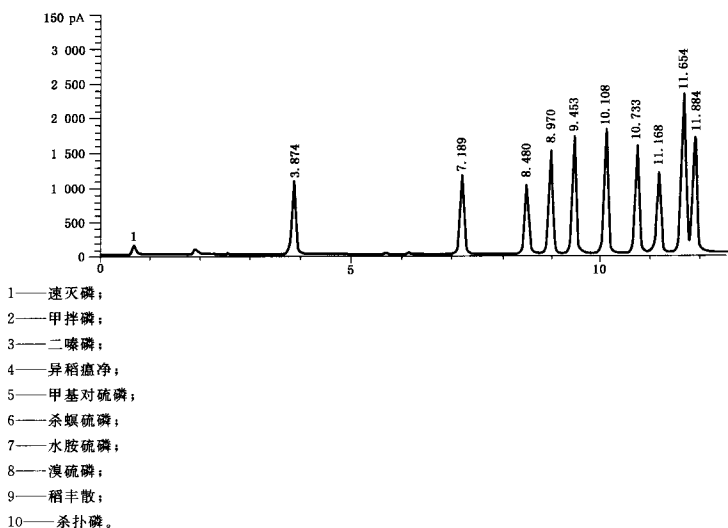


图3 采用毛细管柱和FPD检测器

7.2.3.2 定性分析

7.2.3.2.1 组分出峰次序：速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、水胺硫磷、溴硫磷、稻丰散、杀扑磷。

7.2.3.2.2 检验可能存在的干扰：用5%OV-17的ChromQ, 80目~100目色谱柱测定后，再用5%OV-101的Chromsorb W-HP, 100目~120目色谱柱在相同条件下进行确证检验色谱分析，可确定各有机磷农药的组分及杂质干扰状况。

7.2.3.3 定量分析

7.2.3.3.1 色谱峰的测量

吸收1 μL混合标准溶液注入气相色谱仪，记录色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)。再吸取1 μL试样，注入气相色谱仪，记录色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)，根据色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)采用外标法定性和定量。

7.2.3.3.2 计算

$$X = \frac{c_s \times V_s \times H_i(S_s) \times V}{V_i \times H_s(S_s) \times m}$$

式中：

X ——样本中农药残留量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

c_s ——标准溶液中*i*组分农药浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_s ——标准溶液进样体积，单位为微升(μL)；

V ——样本溶液最终定容体积，单位为毫升(mL)；

V_i ——样本溶液进样体积，单位为微升(μL)；

$H_s(S_s)$ ——标准溶液中*i*组分农药的峰高(mm或峰面积mm²)；

$H_i(S_s)$ ——样本溶液中*i*组分农药的峰高(mm或峰面积mm²)；

m ——称样质量，单位为克(g)，(这里只用提取液的2/3，应乘2/3)。

8 结果的表示

8.1 定性结果

根据标准样品色谱图中各组分的保留时间来确定被测试样中各有机磷农药的组分名称。

8.2 定量结果

8.2.1 含量表示方法

根据计算出的各组分的含量,结果以 mg/kg 表示。

8.2.2 精密度

变异系数(%):2.50%~12.24%。参见表 A.1、表 A.2、表 A.3。

8.2.3 准确度

加标回收率(%):86.4%~96.9%。参见表 A.4。

8.2.4 检测限

最小检出浓度: 0.17×10^{-4} mg/kg~ 0.85×10^{-2} mg/kg。参见表 A.5。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度、准确度和检测限

A.1 方法精密度见表 A.1、表 A.2 和表 A.3。

表 A.1 方法精密度

(稻米样)

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
速灭磷	0.280 0	5.42	5.72	20.92	11.7
	0.028 0	5.08	7.03	19.6	20.7
	0.005 6	4.00	4.00	15.4	6.9
甲拌磷	0.460 0	4.90	6.69	18.9	19.5
	0.046 0	4.95	9.58	19.1	13.6
	0.009 2	3.57	5.95	13.8	19.3
二嗪磷	0.460 0	4.74	6.10	18.3	16.9
	0.046 0	4.28	4.28	16.5	7.4
	0.009 2	4.76	7.14	18.4	22.1
异稻瘟净	0.625 0	4.88	5.20	10.0	10.9
	0.062 5	3.92	4.95	15.1	13.5
	0.012 5	2.50	7.50	9.6	27.6
甲基对硫磷	0.710 0	4.91	5.57	19.0	13.2
	0.071 0	4.82	6.32	18.6	17.8
	0.014 2	4.51	7.52	17.4	24.5
杀螟硫磷	0.830 0	4.75	6.07	18.3	16.7
	0.083 0	6.66	7.83	25.7	19.6
	0.016 6	4.54	7.79	17.5	25.7
溴硫磷	1.000 0	4.11	6.34	15.8	19.9
	0.100 0	5.72	12.24	22.1	82.9
	0.020 0	4.40	6.59	17.0	20.4
水胺硫磷	1.430 0	5.36	7.04	20.7	19.9
	0.143 0	3.56	6.08	13.7	20.0
	0.028 6	4.83	7.06	18.6	21.6
稻丰散	1.430 0	5.09	5.81	19.6	13.9
	0.143 0	2.82	5.11	18.9	17.2
	0.028 6	5.64	7.89	21.8	23.4
杀扑磷	2.860 0	3.76	4.58	14.5	12.0
	0.286 0	4.99	5.66	21.8	13.4
	0.057 2	4.75	7.03	18.3	21.6

注：协作实验室为 5 个；每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。

表 A.2 方法精密度

(苹果样)

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
速灭磷	0.112 0	3.89	3.89	15.00	6.71
	0.011 2	2.80	3.74	10.82	10.70
	0.002 2	5.00	10.00	19.30	34.50
甲拌磷	0.184 0	2.75	6.47	10.60	23.13
	0.018 4	4.29	6.75	16.58	21.44
	0.003 7	5.88	8.82	22.71	27.34
二嗪磷	0.184 0	4.38	6.30	16.91	19.06
	0.018 4	4.88	6.09	18.83	16.48
	0.003 7	2.94	5.88	11.35	20.31
异稻瘟净	0.252 0	4.59	4.85	17.74	9.88
	0.025 2	4.60	5.02	17.76	11.07
	0.005 2	4.00	6.00	15.44	18.59
甲基对硫磷	0.284 0	5.41	6.12	20.07	14.55
	0.028 4	11.85	11.11	17.16	12.87
	0.005 6	3.85	7.69	14.85	26.56
杀螟硫磷	0.332 0	4.12	5.22	15.89	14.28
	0.033 2	4.22	6.82	16.29	21.92
	0.006 6	5.00	5.00	19.30	8.63
溴硫磷	0.400 0	5.98	5.90	23.10	9.59
	0.040 0	3.40	13.03	13.12	48.48
	0.008 0	4.05	6.76	15.65	22.01
水胺硫磷	0.572 0	4.82	6.93	18.59	20.97
	0.057 2	3.96	6.42	15.29	20.64
	0.011 4	5.83	6.80	22.48	16.84
稻丰散	0.572 0	3.93	4.14	15.18	8.46
	0.057 2	2.49	4.60	9.61	11.11
	0.011 4	5.66	7.55	21.58	21.60
杀扑磷	1.144 0	4.07	4.62	15.71	11.072
	0.114 4	2.84	5.39	10.96	18.36
	0.022 8	6.34	7.32	24.48	17.86

注：协作实验室为 5 个；每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。

表 A.3 方法精密度

(黄瓜样)

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
速灭磷	0.112 0	5.00	5.66	19.30	13.99
	0.011 2	4.85	6.80	18.74	20.18
	0.002 2	5.00	5.00	19.30	13.39
甲拌磷	0.184 0	3.58	5.15	13.80	15.59
	0.018 4	3.77	5.03	14.57	14.40
	0.003 7	3.03	6.06	11.70	20.92
二嗪磷	0.184 0	5.78	6.53	22.29	15.44
	0.018 4	4.22	5.42	16.28	15.03
	0.003 7	3.03	6.06	11.70	20.92
异稻瘟净	0.252 0	3.89	4.63	15.03	11.81
	0.025 2	3.76	4.60	14.54	12.11
	0.005 2	4.08	6.12	15.76	18.97
甲基对硫磷	0.284 0	4.08	4.50	15.73	10.83
	0.028 4	4.67	6.61	18.02	19.80
	0.005 6	4.08	8.16	15.76	28.10
杀螟硫磷	0.332 0	4.45	6.43	22.40	15.03
	0.033 2	4.04	7.74	15.60	26.44
	0.006 6	3.33	6.67	12.27	23.02
溴硫磷	0.400 0	4.92	5.98	18.99	21.00
	0.040 0	3.00	6.83	11.60	24.24
	0.008 0	5.41	8.1	20.66	25.12
水胺硫磷	0.572 0	4.37	5.77	16.86	16.37
	0.057 2	4.41	5.37	17.04	14.08
	0.011 4	3.77	6.60	14.57	21.91
稻丰散	0.572 0	4.44	6.26	17.13	18.70
	0.057 2	4.46	7.17	17.21	13.01
	0.011 4	4.00	6.00	15.00	18.59
杀扑磷	1.144 0	3.79	5.79	14.61	18.15
	0.114 4	3.55	6.26	13.70	20.81
	0.022 8	4.13	7.34	15.93	24.48

注：协作实验室为 5 个；每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。

A.2 方法准确度见表 A.4。

表 A.4 方法准确度

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	准确度(加标回收率)/(%)		
		稻米样	苹果样	黄瓜样
速灭磷	0.280 0	95.5	94.2	94.6
	0.028 0	91.4	95.5	92.0
	0.005 6	88.9	90.9	90.9
甲拌磷	0.460 0	91.3	89.0	89.4
	0.046 0	92.3	88.6	86.4
	0.009 2	91.3	91.9	89.2
二嗪磷	0.460 0	93.0	90.5	93.2
	0.046 0	91.4	89.1	90.2
	0.009 2	91.1	91.9	89.2
异稻瘟净	0.625 0	94.8	95.0	96.8
	0.062 5	93.8	94.8	94.8
	0.012 5	95.1	96.2	94.2
甲基对硫磷	0.710 0	96.3	93.1	94.2
	0.071 0	93.6	95.1	90.5
	0.014 2	93.5	92.6	87.5
杀螟硫磷	0.830 0	93.9	92.9	93.4
	0.083 0	92.4	92.8	89.5
	0.016 6	93.9	90.9	90.9
溴硫磷	1.000 0	90.7	91.5	92.0
	0.100 0	87.4	88.3	91.5
	0.020 0	91.0	92.5	92.5
水胺硫磷	1.430 0	93.7	92.6	92.5
	0.143 0	94.3	92.7	91.1
	0.028 6	94.3	90.4	90.4
稻丰散	1.430 0	91.8	90.3	91.0
	0.143 0	91.6	91.3	90.2
	0.028 6	93.0	93.0	87.7
杀扑磷	2.860 0	96.9	93.5	95.4
	0.286 0	93.8	92.4	93.6
	0.057 2	91.9	89.9	95.6

注：协作实验室为 5 个；每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。

A.3 方法的最小检测量和最小检测浓度见表 A.5,方法最小检测浓度见式(A.1)。

表 A.5 方法检测限

农药名称	最小检测量/g	最小检测浓度/(mg/kg)	
		水果、蔬菜	粮食
速灭磷	3.4461×10^{-12}	0.1723×10^{-4}	0.4308×10^{-3}
甲拌磷	3.8736×10^{-12}	0.1937×10^{-3}	0.4843×10^{-3}
二嗪磷	5.6615×10^{-12}	0.2831×10^{-3}	0.7078×10^{-3}
异稻瘟净	1.0080×10^{-11}	0.5042×10^{-3}	0.1260×10^{-2}
甲基对硫磷	7.5733×10^{-12}	0.3787×10^{-3}	0.9468×10^{-3}
杀螟硫磷	9.4857×10^{-12}	0.4743×10^{-3}	1.1858×10^{-3}
溴硫磷	1.1428×10^{-11}	0.5711×10^{-3}	0.1428×10^{-2}
水胺硫磷	2.2880×10^{-11}	0.1144×10^{-3}	0.2860×10^{-2}
稻丰散	1.7600×10^{-11}	0.3802×10^{-2}	0.2200×10^{-3}
杀扑磷	1.6948×10^{-11}	0.8470×10^{-3}	0.2118×10^{-2}

$$\text{方法最小检测浓度} = \frac{\text{最小检测量(g)} \times \text{样本溶液定容体积(mL)}}{\text{样品溶液进样体积}(\mu\text{L}) \times \text{样品质量(g)}} \dots\dots\dots (\text{A.1})$$