

DB12

天 津 市 地 方 标 准

DB12/T 989—2020

人参中有机磷和拟除虫菊酯类农药残留量 的测定 气相色谱法

Determination of organophosphorus and pyrethroids pesticides Multi-residues in
ginseng-GC method

地方标准信息服务平台

2020 - 10 - 14 发布

2020 - 11 - 15 实施

天津市市场监督管理委员会

发布

前 言

本标准依据GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由天津市农业农村委员会提出并归口。

本标准起草单位：天津市农业质量标准与检测技术研究所，摩天众创（天津）检测服务有限公司。

本标准主要起草人：刘磊、邵辉、林宏芳、张圆圆、李娜、李辉、张玉婷、宋淑荣、郭永泽、王彧、冯兆欣、郝玉杰、潘喆。

地方标准信息服务平台

人参中有机磷和拟除虫菊酯类农药残留量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了人参中有机磷类和拟除虫菊酯类农药残留量测定的气相色谱法原理、试剂、仪器和设备、分析步骤、结果计算等。

本标准适用于人参中对硫磷、甲基对硫磷、乐果、氧化乐果、甲胺磷、久效磷、二嗪农、乙硫磷、马拉硫磷、杀扑磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯残留量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 原理

样品用乙腈和水提取，经液液分配净化后，有机磷农药类用气相色谱仪（火焰光度检测器）测定，拟除虫菊酯类农药经固相萃取净化，用气相色谱仪（电子捕获检测器）测定，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 总体要求

除另有说明外，所用试剂均为分析纯。所用水为GB/T 6682规定的一级水。

4.2 试剂

4.2.1 乙腈。

4.2.2 丙酮：色谱纯。

4.2.3 正己烷：色谱纯。

4.2.4 乙酸乙酯。

4.2.5 氯化钠。

4.2.6 无水硫酸钠。

4.3 溶液配制

4.2.1 洗脱液：乙酸乙酯/正己烷（5/95:V/V）

4.4 标准品

对硫磷、甲基对硫磷、乐果、氧化乐果、甲胺磷、久效磷、二嗪农、乙硫磷、马拉硫磷、杀扑磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯，纯度均 $\geq 95\%$ 。

4.5 标准溶液配制

4.5.1 有机磷类农药标准储备液（200 mg/L）：准确称取各农药标准样品适量，分别用丙酮溶解并定容至 50 mL，有效期 6 个月（建议储存条件）。

4.5.2 拟除虫菊酯类农药标准储备液（200 mg/L）：准确称取各农药标准样品适量，分别用丙酮溶解并定容至 50 mL，可使用 6 个月。

4.5.3 有机磷类农药混合标准储备液：分别取 4.6 的单一标准储备液 0.5 mL 于容量瓶中，丙酮定容至 50 mL，配制成 2 mg/L 的农药混合标准储备液，现用现配。

4.5.4 拟除虫菊酯类农药混合标准储备液：分别取 4.7 的单一标准储备液各 0.5 mL 于同一容量瓶中，丙酮定容至 50 mL，配制成 2 mg/L 的农药混合标准储备液，现用现配。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：火焰光度检测器（FPD）、电子捕获检测器（ECD）。

5.2 分析天平：感量 0.0001 g 和 0.01 g。

5.3 氮吹仪。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 涡旋振荡器。

5.6 高速组织匀浆机。

5.7 固相萃取装置。

6 分析步骤

6.1 样品制备

样品粉碎，过三号筛，混匀密封。

6.2 样品处理

6.2.1 提取

称取样品 (5.0 ± 0.01) g 于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 水，静置 10 分钟，待样品充分润湿后，加入 30 mL 乙腈和 10 mL 水，高速组织匀浆（20000 转/min）2 min，用 10 mL 乙腈清洗残渣，过滤，收集滤液。

6.2.2 净化

将 6.2.1 滤液转至分液漏斗中，加入 8g 氯化钠，振荡 3 min 后静置 10 min。上层乙腈经无水硫酸钠处理后，经旋转蒸发器减压浓缩近干，吹氮至干，丙酮定容至 4 mL，取 2 mL 转入进样小瓶，用于测定有机磷类农药残留量。取剩余 2 mL 转入预淋好的弗罗里硅土柱中，20 mL 洗脱液洗脱，收集洗脱液，减压浓缩至干后正己烷定容至 2 mL，用于拟除虫菊酯类农药残留量的测定。

6.3 测定

6.3.1 色谱条件

6.3.1.1 有机磷类农药仪色谱条件如下：

——色谱柱：（14%-氰丙基-苯基）-甲基聚硅氧烷 毛细管柱（30m×0.25mm×0.25μm），或等效色谱柱；

- 进样口：不分流进样，250℃；
- 载气：氮气(>99.999%)，流速为1.0 mL/min；
- 补充气：氢气75 mL/min，空气100 mL/min；
- 柱温：60℃保持1 min，以15℃/min升至200℃，保持2 min，再以20℃/min升至250℃，保持13 min；
- 检测器温度：250℃。

6.3.1.2 拟除虫菊酯类农药仪色谱条件如下：

- 色谱柱：(5%-苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm)，或等效色谱柱；
- 进样口：不分流进样，260℃；
- 载气：氮气(>99.999%)，流速为1.0 mL/min；
- 柱温：150℃，以10℃/min升至260℃，保持3 min，再以5℃/min升至280℃，保持10 min；
- 检测器温度：300℃。

6.3.2 空白试验

除不加试样外，均按上述测定条件和步骤进行。

6.3.3 色谱分析

分别吸取1.0 μL标准混合溶液和净化后的样品溶液注入色谱仪中，以保留时间定性，以样品溶液峰面积与标准溶液峰面积比较定量。

6.3.4 定性与定量

6.3.4.1 保留时间

人参中对硫磷、甲基对硫磷、乐果、氧化乐果、甲胺磷、久效磷、二嗪农、乙硫磷、马拉硫磷、杀扑磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯等农药的保留时间见附录A。

6.3.4.2 方法灵敏度

人参中对硫磷、甲基对硫磷、乐果、氧化乐果、甲胺磷、久效磷、二嗪农、乙硫磷、马拉硫磷、杀扑磷、敌敌畏、乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯等农药定量限均为0.01 mg/kg，参见附录A。

6.3.4.3 方法回收率

本方法回收率在70%~110%之间。

6.3.4.4 方法精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15%。

7 结果计算

采用外标单点法定量，试样中被测农药以质量分数R计，单位以毫克/千克(mg/kg)表示，用公式(1)计算：

$$R = \frac{C_{\text{标}} \times S_{\text{样}} \times V_{\text{终}} \times 2}{S_{\text{标}} \times W} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$C_{\text{标}}$ ——标准溶液浓度 (mg/L)

$V_{\text{终}}$ ——样品溶液最终定容体积 (mL)

$S_{\text{标}}$ ——标准溶液中被测农药的峰面积

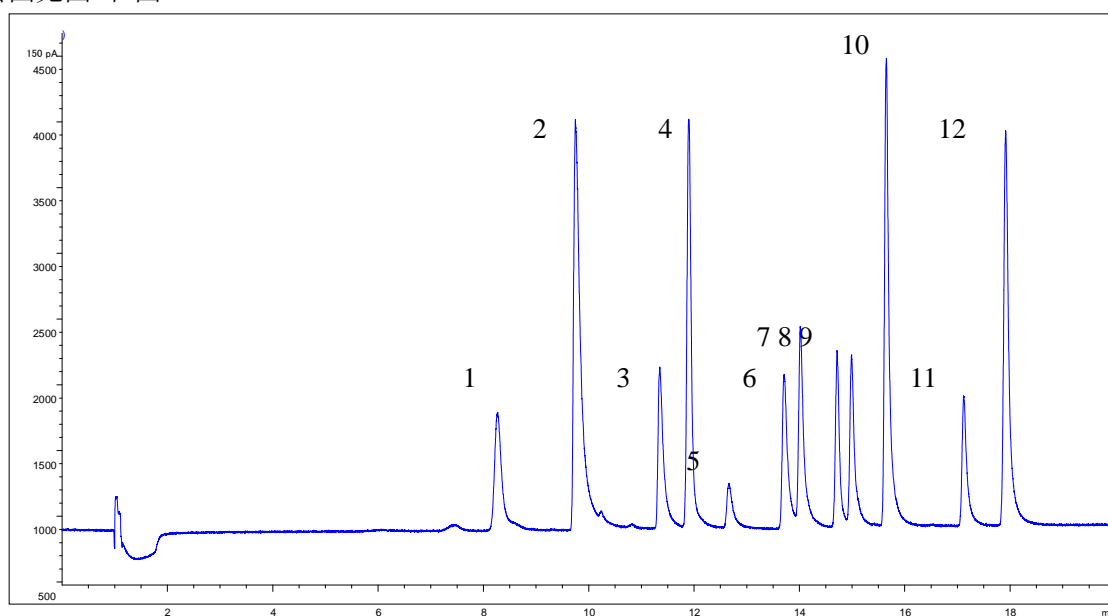
$S_{\text{样}}$ ——样品溶液中被测农药的峰面积

W ——称样质量 (g)

计算结果保留2位有效数字，当结果大于1 mg/kg时保留3位有效数字。

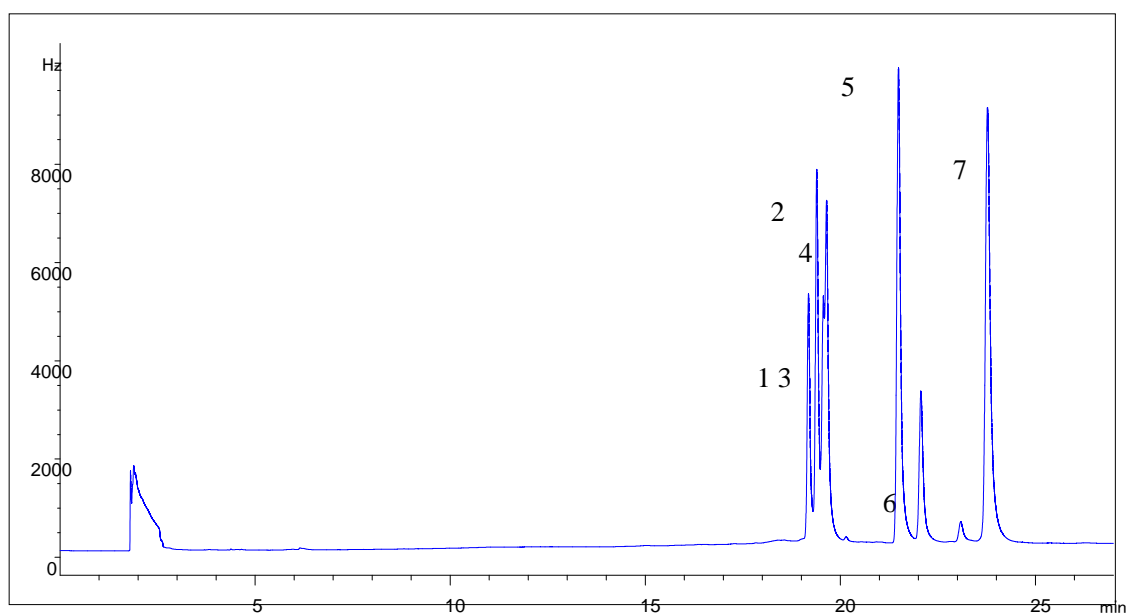
8 色谱图

色谱图见图1和图2.



注：1—敌敌畏；2—甲胺磷；3—乙酰甲胺磷；4—二嗪农；5—氧化乐果；6—久效磷；7—乐果；8—马拉硫磷；9—甲基对硫磷；10—对硫磷；11—杀扑磷；12—乙硫磷

图1 12种有机磷类农药标准图谱



注：1、2、3、4—氯氰菊酯；5、6—氰戊菊酯；7—溴氰菊酯

图2 3种拟除虫菊酯类农药色谱图

地方标准信息服务平台

附 录 A
(资料性附录)
农药检测参考数据

表A.1 各类农药检测参考数据

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量限 / (mg/kg)
1	敌敌畏	dichlorvos	8.388	0.01
2	甲胺磷	methamidophos	9.830	0.01
3	乙酰甲胺磷	acephate	11.433	0.01
4	二嗪农	diazinon	11.977	0.01
5	氧化乐果	omethoate	12.756	0.01
6	久效磷	monocrotophos	13.772	0.01
7	乐果	dimethoate	14.098	0.01
8	马拉硫磷	malathion	14.784	0.01
9	甲基对硫磷	methyl-parathion	15.056	0.01
10	对硫磷	parathion	15.700	0.01
11	杀扑磷	methidathion	17.178	0.01
12	乙硫磷	ethion	17.980	0.01
13	氯氰菊酯	cypermethrin	19.191, 19.409, 19.581, 19.601	0.01
14	氰戊菊酯	fenvalerate	21.508, 22.081	0.01
15	溴氰菊酯	deltamethrin	23.096, 23.768	0.01

地方标准信息服务平台