



中华人民共和国国家标准

GB/T 14552—2003
代替 GB/T 14552—1993

水、土中有机磷农药测定的 气相色谱法

Method of gas chromatographic for determination of
organophosphorus pesticides in water and soil

2003-11-10 发布

2004-04-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准是对 GB/T 14552—1993《水和土壤质量 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,测定条件 C,采用火焰光度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、买光熙、徐应明、李治祥、张克强。

水、土中有机磷农药测定的 气相色谱法

1 范围

本标准规定了地面水、地下水及土壤中速灭磷(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)杀扑磷等(methidathion)多组分残留量的测定方法。

本标准适用于地面水、地下水及土壤中有机磷农药的残留量分析。

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可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 5009.20—1996 食品中有机磷农药残留量的测定方法

NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范

NY/T 396 农田水源环境质量监测技术规范

3 原理

水、土样品中有机磷农药残留量采用有机溶剂提取,再经液-液分配和凝结净化步骤除去干扰物,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,水为蒸馏水。

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

4.2.1.1 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 0.5 mg/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 0.7 mg/mL 杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷储备液,在冰箱中存放。

4.2.1.2 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 50 mL 容量瓶中用丙酮定容至刻度,则配制成浓度为 $50\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、水胺硫磷、甲基对硫磷、稻丰散和 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷的标准中间溶液,在冰箱中存放。

4.2.1.3 农药标准工作液的配制:分别用移液管吸取上述中间溶液每种 10 mL 于 100 mL 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 丙酮(CH_3COCH_3),重蒸。

4.2.3 石油醚 $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 沸腾,重蒸。

4.2.4 二氯甲烷(CH_2Cl_2),重蒸。

GB/T 14552—2003

4.2.5 乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)。

4.2.6 氯化钠(NaCl)。

4.2.7 无水硫酸钠(Na_2SO_4), 300°C 烘 4 h 后放入干燥器备用。

4.2.8 助滤剂: Celite 545。

4.2.9 磷酸(H_3PO_4): 85%。

4.2.10 氯化铵(NH_4Cl)。

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 振荡器。

5.2 旋转蒸发器。

5.3 真空泵。

5.4 水浴锅。

5.5 微量进样器

5.6 气相色谱仪: 带氮磷检测器或火焰光度检测器, 备有填充柱或毛细管柱。

6 样品

6.1 样品性状

6.1.1 样品种类: 水、土壤。

6.1.2 样品状态: 液体、固体。

6.1.3 样品的稳定性: 在水、土壤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

按照 NY/T 395 和 NY/T 396 规定采集。

6.2.1 水样: 取具代表性的地表水或地下水, 用磨口玻璃瓶取 1 000 mL 装水之前, 先用水样冲洗样品瓶 2 次~3 次。

6.2.2 土壤样: 按有关规定在田间采集土样, 充分混匀取 500 g 备用, 装入样品瓶中, 另取 20 g 测定含水量。

6.2.3 样品的保存: 水样在 4°C 冰箱中保存; 土壤保存在 -18°C 冷冻箱中, 备用。

7 分析步骤

7.1 提取及净化

7.1.1 水样的提取及 A 法净化

取 100.0 mL 水样于分液漏斗中, 加入 50 mL 丙酮振摇 30 次, 取出 100 mL, 相当于样品量的三分之二, 移入另一 500 mL 分液漏斗中, 加入 10 mL~15 mL 凝结液(用 $c(\text{KOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 的氢氧化钾(KOH)溶液调至 pH 值为 4.5~5.0) 和 1 g 助滤剂, 振摇 20 次, 静置 3 min, 过滤入另一 500 mL 分液漏斗中, 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, 经一装有 1 g 无水硫酸钠和 1 g 助滤剂的筒行漏斗过滤, 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 3 mL, 在室温下用氮气或空气吹浓缩至近干, 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 土壤样的提取及 A 法净化

准确称取已测定含水量的土样 20.0 g, 置于 300 mL 具塞锥形瓶中, 加水, 使加入的水量与 20.0 g 样品中水分含量之和为 20 mL, 摇匀后静置 10 min, 加 100 mL 丙酮水的混合液(丙酮(V)/水(V)=

1/5),浸泡 6 h~8 h 后振荡 1 h,将提取液倒入铺有二层滤纸及一层助滤剂的布氏漏斗减压抽滤,取 80 mL 滤液(相当于三分之二样品),除以下步骤凝结 2 次~3 次外,其余同 7.1.1。

7.1.4 B 法净化

遵照 GB/T 5009.20 中 6.2 的净化步骤进行。

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×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×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℃,汽化室 230℃,检测器 250℃。

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×0.32(i. d)。

7.2.2.2 温度:柱温采用程序升温方式。

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

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×0.53(i. d)。

7.2.3.2 温度:150℃ $\xrightarrow{\text{恒温 3 min 8℃/min}}$ 250℃ $\xrightarrow{\text{恒温 10 min}}$ 250℃,进样口 220℃,检测器(FPD)300℃。

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 气相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。当一个标准样品连续注射两次,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

7.2.5.1 进样方式:注射器进样。

7.2.5.2 进样量:1 μL~4 μL。

7.2.6 色谱图

7.2.6.1 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。

7.2.6.2 定性分析

7.2.6.2.1 组分的色谱峰顺序

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。

7.2.6.2.2 检验可能存在的干扰:用 5%OV-17 的 Chrom Q,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验证色谱分析,可确定各有机磷农药的组分及杂质干扰状况。

7.2.6.3 定量分析

7.2.6.3.1 气相色谱测定

吸取 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

GB/T 14552—2003

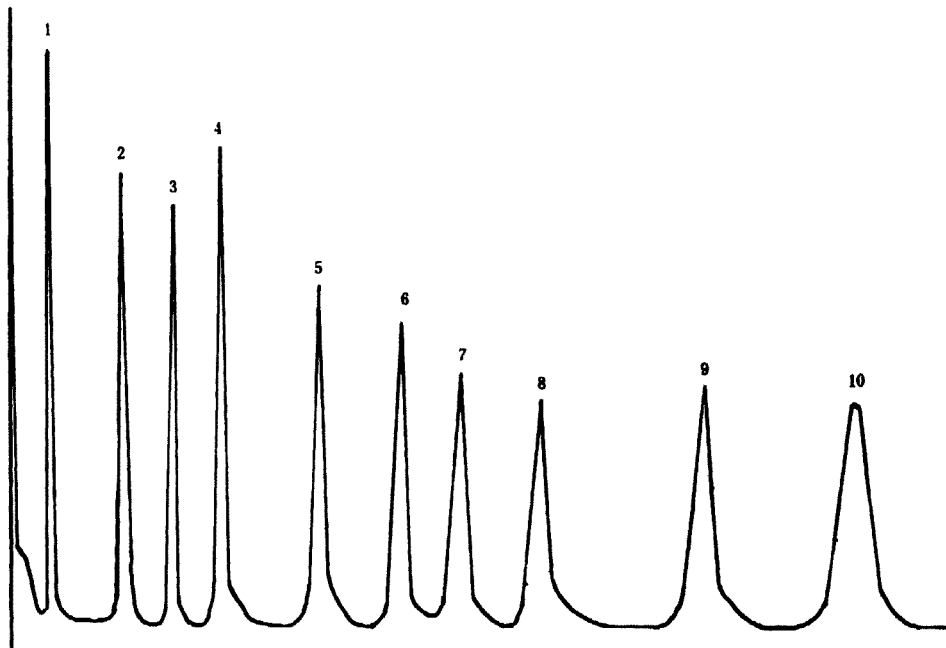
试样,注入气相色谱仪,记录色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积),根据色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)采用外标法定性和定量。

7.2.6.3.2 计算

$$X = \frac{c_s \times V_s \times H_i(S_i) \times V}{V_i \times H_s(S_s) \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X——样本中农药残留量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg, mg/L);
- c_s ——标准溶液中 i 组分农药浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- 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 mm^2);
- $H_i(S_i)$ ——样本溶液中 i 组分农药的峰高(mm 或峰面积 mm^2);
- m ——称样质量,单位为克(g)(这里只用提取液的 2/3,应乘 2/3)。



- 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 10 种有机磷气相色谱图

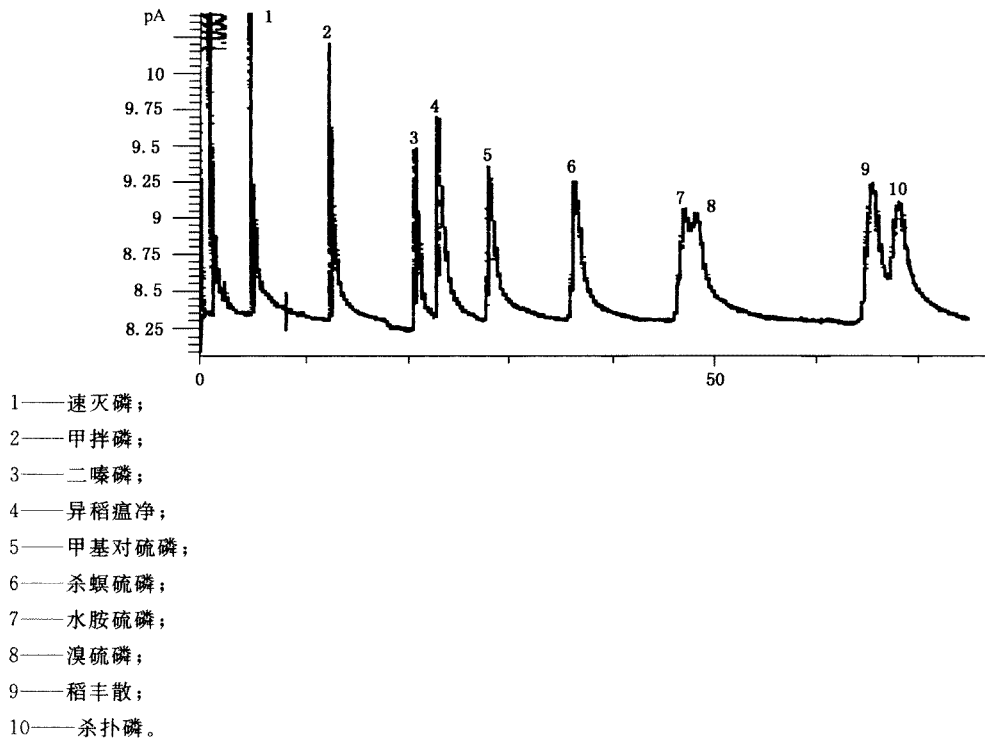


图 2 10 种有机磷气相色谱图

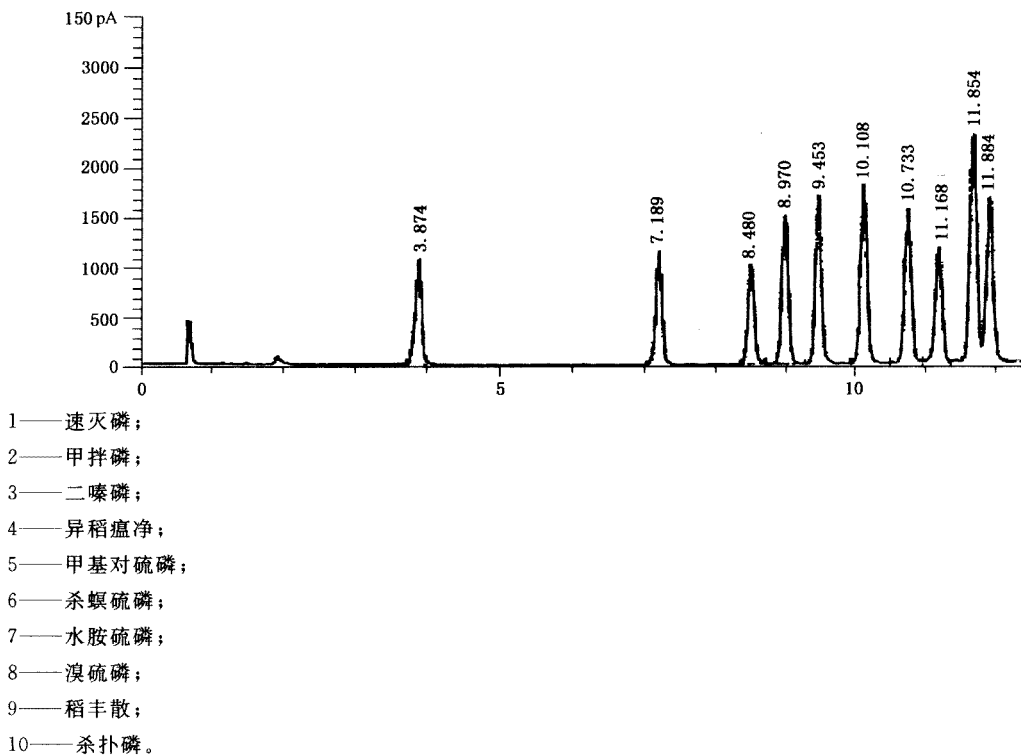


图 3 10 种有机磷气相色谱图

GB/T 14552—2003

8 结果的表示

8.1 定性结果

根据标准样品色谱图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 或 mg/L 表示。

8.2.2 精密度

变异系数(%):2.71%~11.29%。参见表 A.1、A.2。

8.2.3 准确度

加标回收率(%):86.5%~98.4%。参见表 A.3。

8.2.4 检测限

最小检出浓度: 0.86×10^{-4} mg/kg~ 0.29×10^{-2} mg/kg。参见表 A.4。

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 和表 A.2。

表 A.1 水样精密度

农药名称	添加浓度/(mg/L)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
速灭磷	0.056 0	5.03	7.74	19.41	24.30
	0.005 6	3.77	3.77	14.57	6.51
	0.001 1	10.00	10.00	38.60	17.26
甲拌磷	0.092 0	5.06	6.59	19.53	18.48
	0.009 2	4.82	6.02	18.60	16.24
	0.001 8	6.25	6.25	24.13	10.79
二嗪磷	0.092 0	4.46	4.69	17.22	9.48
	0.009 2	4.55	4.55	17.55	7.85
	0.001 0	5.88	5.88	22.71	10.15
异稻瘟净	0.126 0	5.20	5.03	20.06	7.44
	0.012 6	5.65	7.26	21.79	20.13
	0.002 6	4.17	4.17	16.08	7.19
甲基对硫磷	0.142 0	4.97	5.04	19.19	9.19
	0.014 2	5.11	6.57	19.72	18.22
	0.002 8	3.85	3.85	14.85	6.64
杀螟松	0.166 0	4.71	4.78	18.20	8.67
	0.016 6	4.43	6.33	17.10	19.05
	0.003 4	6.45	6.45	24.90	11.14
溴硫磷	0.200 0	5.29	5.55	20.40	11.22
	0.020 0	5.29	7.41	20.42	22.00
	0.004 0	5.40	5.40	20.06	9.33
水胺硫磷	0.286 0	4.89	4.74	18.86	17.07
	0.028 6	5.30	7.50	20.47	22.80
	0.005 8	3.77	3.77	14.57	6.51
稻丰散	0.286 0	4.91	4.84	18.76	7.80
	0.0286	5.28	7.17	20.39	20.81
	0.005 8	3.70	5.56	14.30	17.22
杀扑磷	0.572 0	4.67	4.98	18.03	10.46
	0.057 2	5.62	6.55	21.68	16.24
	0.011 4	4.67	5.61	18.04	14.43

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 土壤样精密度

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	5.70	8.44	22.0	26.0
	0.028 0	5.79	6.56	22.3	15.5
	0.005 6	4.00	8.00	15.4	27.6
甲拌磷	0.460 0	4.27	7.53	16.5	25.0
	0.046 0	4.12	7.99	15.9	27.4
	0.009 2	3.75	5.00	14.5	14.3
二嗪磷	0.460 0	2.71	7.28	10.5	26.5
	0.046 0	4.68	7.02	18.1	21.8
	0.009 2	4.82	6.02	18.6	16.3
异稻瘟净	0.625 0	2.87	4.52	11.1	14.4
	0.062 5	2.49	11.29	9.61	42.7
	0.012 5	3.42	6.84	13.2	23.6
甲基对硫磷	0.710 0	4.64	5.92	17.9	16.3
	0.071 0	4.27	5.64	16.5	16.0
	0.014 2	4.65	6.98	17.9	21.6
杀螟松	0.830 0	4.45	5.14	17.2	12.6
	0.083 0	6.10	7.23	23.5	18.3
	0.016 6	5.26	9.21	20.3	30.6
溴硫磷	1.000 0	4.14	7.69	16.0	26.1
	0.100 0	4.60	6.84	17.8	21.1
	0.020 0	5.52	7.18	21.3	20.1
水胺硫磷	1.430 0	4.03	6.96	15.6	23.0
	0.143 0	3.32	5.53	12.8	18.0
	0.028 6	4.67	7.78	18.0	25.8
稻丰散	1.430 0	4.44	4.93	17.1	11.3
	0.143 0	4.94	6.28	19.1	15.7
	0.028 6	4.54	8.33	17.5	20.1
杀扑磷	2.860 0	2.83	3.94	10.9	11.6
	0.286 0	3.95	4.83	15.2	12.7
	0.057 2	5.20	7.32	20.1	21.8

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.3。

表 A.3 方法准确度

农药名称	添加浓度/(mg/L)	准确度/(加标回收率%)	
		水样	土壤样
速灭磷	0.056 0	92.5	90.9
	0.005 6	94.6	92.5
	0.001 1	90.9	88.9
甲拌磷	0.092 0	92.4	90.6
	0.009 2	90.2	89.8
	0.001 8	88.9	86.5
二嗪磷	0.092 0	95.0	93.1
	0.009 2	95.7	92.8
	0.001 0	94.4	90.6
异稻瘟净	0.126 0	96.2	97.6
	0.012 6	98.4	96.3
	0.002 6	92.3	92.9
甲基对硫磷	0.142 0	96.3	95.7
	0.014 2	96.5	92.4
	0.002 8	92.9	90.8
杀螟松	0.166 0	95.8	96.4
	0.016 6	95.2	92.4
	0.003 4	91.2	91.6
溴硫磷	0.200 0	94.6	92.3
	0.020 0	94.5	93.5
	0.004 0	92.5	90.5
水胺硫磷	0.286 0	93.0	92.9
	0.028 6	92.3	88.5
	0.005 8	91.4	89.9
稻丰散	0.286 0	96.1	95.2
	0.028 6	92.7	89.1
	0.005 8	93.1	92.3
杀扑磷	0.572 0	96.7	96.8
	0.057 2	93.4	95.5
	0.011 4	93.9	94.2

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。

GB/T 14552—2003

A.3 方法的最小检测量和最小检测浓度见表 A.4, 最小检测浓度计算见式(A.1)。

表 A.4 方法检测限

农药名称	最小检测量(g)	最小检测浓度	
		水(mg/L)	土壤(mg/kg)
速灭磷	3.4461×10^{-12}	0.8600×10^{-4}	0.4308×10^{-3}
甲拌磷	3.8736×10^{-12}	0.9600×10^{-4}	0.4843×10^{-3}
二嗪磷	5.6615×10^{-12}	0.1415×10^{-3}	0.7078×10^{-3}
异稻瘟净	1.0080×10^{-11}	0.2520×10^{-3}	0.1260×10^{-2}
甲基对硫磷	7.5733×10^{-12}	0.1893×10^{-3}	0.9468×10^{-3}
杀螟硫磷	9.4857×10^{-12}	0.2372×10^{-3}	1.1858×10^{-3}
溴硫磷	1.1428×10^{-11}	0.2860×10^{-3}	0.1428×10^{-2}
水胺硫磷	2.2880×10^{-11}	0.5720×10^{-3}	0.2860×10^{-2}
稻丰散	1.7600×10^{-11}	0.4400×10^{-3}	0.2200×10^{-2}
杀扑磷	1.6948×10^{-11}	0.4240×10^{-3}	0.2118×10^{-2}

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