

中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.145—2003
代替 GB/T 17331—1998

植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类 农药多种残留的测定

Determination of organophosphorus and carbamate
pesticide multiresidues in vegetable foods

2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 17331—1998《食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定》。

本标准与 GB/T 17331—1998 相比主要修改如下：

- 修改了标准的中文名称，标准中文名称改为《植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定》。
- 按照 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》对原标准的结构进行了修改。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准负责起草单位：卫生部食品卫生监督检验所。

本标准主要起草人：张莹、杨大进、方从容。

原标准于 1998 年首次发布，本次为第一次修订。

引 言

有机磷和氨基甲酸酯类农药是当前我国使用量最大的两类杀虫剂。食品中农药多种残留分析方法可以囊括多种农药的残留分析,可以解决多种组分及未知组分农药在食品中残留分析。本方法提供了粮食、蔬菜中敌敌畏等 16 种有机磷及速灭威等 4 种氨基甲酸酯类农药的多种残留分析,同时也适用于其他有机磷及氨基甲酸酯农药残留量的分析。

植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类 农药多种残留的测定

1 范围

本标准规定了粮食、蔬菜中敌敌畏、乙酰甲胺磷、甲基内吸磷、甲拌磷、久效磷、乐果、甲基对硫磷、马拉氧磷、毒死蜱、甲基嘧啶磷、倍硫磷、马拉硫磷、对硫磷、杀扑磷、克线磷、乙硫磷、速灭威、异丙威、仲丁威、甲萘威等农药残留量的测定方法。

本标准适用于使用过敌敌畏等有机磷及氨基甲酸酯类农药的粮食、蔬菜等作物的残留量分析。

2 原理

试样中有机磷和氨基甲酸酯农药用有机溶剂提取,再经液液分配、微型柱净化等步骤除去干扰物质,用氮磷检测器(FTD)检测,根据色谱峰的保留时间定性,外标法定量。

3 试剂

- 3.1 丙酮:重蒸。
- 3.2 二氯甲烷:重蒸。
- 3.3 乙酸乙酯:重蒸。
- 3.4 甲醇:重蒸。
- 3.5 正己烷:重蒸。
- 3.6 磷酸。
- 3.7 氯化钠。
- 3.8 无水硫酸钠。
- 3.9 氯化铵。
- 3.10 硅胶:60目~80目130℃烘2h,以5%水失活。
- 3.11 助滤剂:celite 545。
- 3.12 凝结液:5g氯化铵+10mL磷酸+100mL水,用前稀释5倍。
- 3.13 农药标准品,见表1。

表 1

农药名称	英文名称	纯度
敌敌畏	dichlorvos	≥99%
乙酰甲胺磷	acephate	≥99%
速灭威	MTMC	≥99%
异丙威	isoprocarb	≥99%
仲丁威	BPMC	≥99%
甲基内吸磷	demeton-methyl	≥98%
甲拌磷	phorate	≥99%
久效磷	monocrotophos	≥99%
乐果	dimethoate	≥98%

表 1 (续)

农药名称	英文名称	纯度
甲萘威(西维因)	carbaryl	≥99%
甲基对硫磷	parathion-methyl	≥99%
马拉氧磷	malathior	≥96.1%
毒死蜱	chtorpyrifos	≥99%
甲基嘧啶磷	pirimiphos	≥99%
倍硫磷	fenthion	≥99%
马拉硫磷	malathion	≥99%
对硫磷	parathion	≥98%
杀扑磷	mathidathion	≥99%
克线磷	phenamiphos	≥99%
乙硫磷	ethion	≥99%

3.14 农药标准溶液的配制

分别准确称取表 1 中的标准品,用丙酮为溶剂,分别配制成 1 mg/mL 标准储备液,贮于冰箱中,使用时用丙酮稀释配成单品种的标准使用液。再根据各农药品种在仪器上的响应情况,吸收不同量的标准储备液,用丙酮稀释成混合标准使用液。

4 仪器

- 4.1 组织捣碎机。
- 4.2 离心机。
- 4.3 超声波清洗器。
- 4.4 旋转蒸发仪。
- 4.5 气相色谱仪:附氮磷检测器(FTD)。

5 试样的制备

取粮食试样以粉碎机粉碎,过 20 目筛制成粮食试样。蔬菜擦去表层泥水,取可食部分匀浆制成分析试样。

6 分析步骤

6.1 提取

6.1.1 蔬菜

6.1.1.1 方法一:称取 10 g 试样于三角瓶中,加入与试样含水量之和为 10 g 的水和 20 mL 丙酮。振荡 30 min,抽滤,取 20 mL 滤液于分液漏斗中。

6.1.1.2 方法二:称取 5 g 试样(视试样中农药残留量而定),置于 50 mL 离心管中,加入与试样含水量之和为 5 g 的水和 10 mL 丙酮。置于超声波清洗器中,超声提取 10 min。在 5000 r/min 离心转速下离心使蔬菜沉降,用移液管吸出上清液 10 mL 至分液漏斗中。

6.1.2 粮食

称取 20 g 试样于三角瓶中,加入 5 g 无水硫酸钠和 100 mL 丙酮。振荡提取 30 min,过滤后取 50 mL 滤液于分液漏斗中。

6.2 净化

向 6.1.1.1 分液漏斗中加入 40 mL 凝结液和 1 g 助滤剂 celite 545,或向 6.1.1.2 的分液漏斗中分别加入 20 mL 凝结液和 1g 助滤剂 celite 545,轻摇后放置 5 min,经两层滤纸的布氏漏斗抽滤,并用少量

凝结液洗涤分液漏斗和布氏漏斗。将滤液转移至分液漏斗中,加入 3 g 氯化钠,依次用 50,50,30 mL 二氯甲烷提取,合并三次二氯甲烷提取液,经无水硫酸钠漏斗过滤至浓缩瓶中,在 35℃ 水浴的旋转蒸发仪上浓缩至少量,用氮气吹干。取下浓缩瓶,加入少量正己烷。以少许棉花塞住 5 mL 医用注射器出口,1 g 硅胶以正己烷湿法装柱,敲实,将浓缩瓶中液体倒入,再以少量正己烷+二氯甲烷(9+1)洗涤浓缩瓶,倒入柱中。依次以 4 mL 正己烷+丙酮(7+3),4 mL 乙酸乙酯,8 mL 丙酮+乙酸乙酯(1+1),4 mL 丙酮+甲醇(1+1)洗柱,汇集全部滤液经旋转蒸发仪 45℃ 水浴浓缩近干,定容至 1 mL。

向 6.1.2 的分液漏斗中加入 50 mL 5% 氯化钠溶液,再以 50 mL,50 mL,30 mL 二氯甲烷提取三次,合并二氯甲烷层经无水硫酸钠过滤后,在旋转蒸发仪 40℃ 水浴上浓缩近干,定容至 1 mL。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱参考条件

6.3.1.1 色谱柱:BP5 或 OV-101 25 m×0.32 mm(内径)石英弹性毛细管柱。

6.3.1.2 气体流速:

氮气:50 mL/min;

尾吹气:(氮气):30 mL/min;

氢气:0.5 kg/cm²;

空气:0.3 kg/cm²。

6.3.1.3 温度

柱温采用程序升温方式

50℃/min 恒温 2 min 2℃/min 10℃/min 恒温 1 min
140℃———185℃———195℃———235℃———235℃进样口温度 240℃

6.3.1.4 检测器:氮磷检测器(FTD)。

6.3.2 色谱分析

量取 1 μL 混合标准溶液及试样净化液注入色谱仪中,以保留时间定性,以试样峰高或峰面积与标准比较定量。

6.3.3 色谱图

见图 1。

7 结果计算

7.1 计算

按式(1)计算。

$$X_i = \frac{h_i \times E_{si} \times 1\,000}{h_{si} \times m \times f}$$

式中:

X_i —— i 组分有机磷农药的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

h_i ——试样中 i 组分的峰高或峰面积;

h_{si} ——标样中 i 组分的峰高或峰面积;

E_{si} ——标样中 i 组分的量,单位为纳克(ng);

m ——试样量,单位为克(g);

f ——换算系数,粮食为 1/2,蔬菜为 2/3。

7.2 精密度和准确度

将 16 种有机磷和 4 种氨基甲酸酯农药混合标准分别加入到大米、西红柿、白菜中进行方法的精密度和准确度试验,添加回收率在 73.38%~108.22%之间,变异系数在 2.17%~7.69%之间。

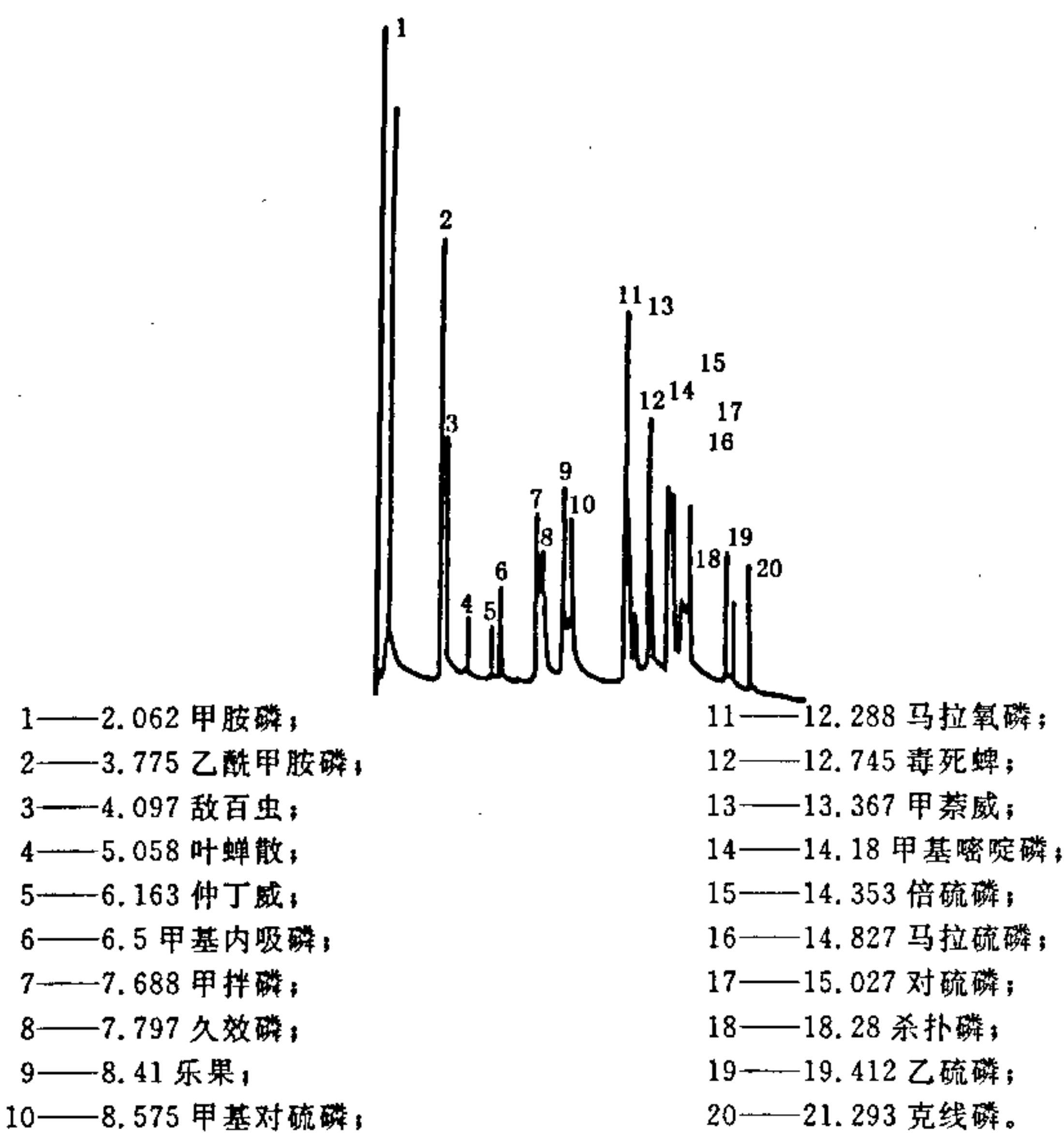


图 1 色谱图

7.3 检出限
检出限见表 2。

表 2

农药名称	最小检出浓度/(μg/kg)
敌敌畏	4
乙酰甲胺磷	2
速灭威	8
叶蝉散	4
仲丁威	15
甲基内吸磷	4
甲拌磷	2
久效磷	10
乐果	2
甲萘威	4
甲基对硫磷	2
马拉氧磷	8
毒死蜱	8
甲基嘧啶磷	8
倍硫磷	6
马拉硫磷	6
对硫磷	8
杀扑磷	10
克线磷	10
乙硫磷	14