



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.207—2008

糙米中 50 种有机磷农药残留量的测定

Determination of 50 organophosphorus pesticides residues in unpolished rice

2008-11-21 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准由中华人民共和国卫生部负责解释。

本标准起草单位：中华人民共和国江苏出入境检验检疫局、中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人：沈崇钰、储晓刚、徐锦忠、沈伟健、吴斌、赵增运、陈惠兰、蒋原。

糙米中 50 种有机磷农药残留量的测定

1 范围

本标准规定了糙米中 50 种有机磷农药残留量的测定方法。

本标准适用于糙米中 50 种有机磷农药残留量的测定。

50 种有机磷农药在糙米中除氧化乐果、甲基乙拌磷、砒吸磷、溴硫磷、甲基吡啶磷的检出限为 0.01 mg/kg 外,其余有机磷农药的检出限均为 0.005 mg/kg。回收率参见附录 A。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

3 原理

样品经乙酸乙酯提取,凝胶渗透色谱净化后,用气相色谱-氮磷检测器检测。

4 试剂和材料

除非另有规定,本标准中所用试剂均为分析纯。实验用水应符合 GB/T 6682 中二级水的规定。

4.1 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

4.2 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$):重蒸馏。

4.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2):重蒸馏。

4.4 环己烷($C_{12}H_{24}$):重蒸馏。

4.5 无水硫酸钠(Na_2SO_4):650℃灼烧 4 h,冷却后储于密封容器中备用。

4.6 标准品:敌敌畏、速灭磷、氧乐果、甲基内吸磷、灭线磷、二溴磷、久效磷、甲拌磷、甲基乙拌磷、乐果、特丁硫磷、乙拌磷、乙嘧硫磷、除线磷、甲基对硫磷、皮蝇磷、砒吸磷、杀螟硫磷、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、毒壤磷、溴硫磷、啉啶磷、硫环磷、地安磷、毒虫畏、灭蚜磷、杀扑磷、乙基溴硫磷、完灭硫磷、杀虫畏、灭菌磷、碘硫磷、丙环磷、丙溴磷、乙硫磷、硫丙磷、甲基吡啶磷、敌瘟磷、亚胺硫磷、苯硫磷、保棉磷、溴苯磷、吡菌磷、吡啶硫磷、蝇毒磷、敌杀磷、双硫磷。

4.6.1 标准储备液 I (500 μ g/mL):准确称取敌敌畏、速灭磷、氧乐果、甲基内吸磷、灭线磷、二溴磷、久效磷、甲拌磷、甲基乙拌磷、乐果、特丁硫磷、乙拌磷、乙嘧硫磷、除线磷、甲基对硫磷、皮蝇磷、砒吸磷、杀螟硫磷、甲基嘧啶磷、马拉硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、毒壤磷、溴硫磷、啉啶磷、硫环磷、地安磷、毒虫畏、灭蚜磷、杀扑磷、乙基溴硫磷、完灭硫磷、杀虫畏、灭菌磷、碘硫磷、丙环磷、丙溴磷、乙硫磷、硫丙磷、甲基吡啶磷、敌瘟磷、亚胺硫磷、苯硫磷、保棉磷、溴苯磷、吡菌磷、吡啶硫磷、蝇毒磷、敌杀磷、双硫磷各 50.0 mg,分别用正己烷溶解并定容至 100 mL。

4.6.2 农药混标储备液:取 0.2 mL 储备液 I (4.6.1),用正己烷定容至 100 mL。

4.6.3 农药混标工作液 I:取 5.0 mL 农药混标储备液(4.6.2),用正己烷稀释至 10 mL。

4.6.4 农药混标工作液 II:取 2.5 mL 农药混标储备液(4.6.2),用正己烷稀释至 10 mL。

4.6.5 农药混标工作液 III:取 1.5 mL 农药混标储备液(4.6.2),用正己烷稀释至 10 mL。

4.6.6 农药混标工作液 IV:取 1.0 mL 农药混标储备液(4.6.2),用正己烷稀释至 10 mL。

- 4.6.7 农药混标工作液Ⅵ:取 0.75 mL 农药混标储备液(4.6.2),用正己烷稀释至 10 mL。
- 4.6.8 农药混标工作液Ⅶ:取 0.5 mL 农药混标储备液(4.6.2),用正己烷稀释至 10 mL。
- 4.6.9 农药混标工作液Ⅷ:取 0.2 mL 农药混标储备液(4.6.2),用正己烷稀释至 10 mL。
- 4.6.10 农药混标工作液Ⅸ:取 0.1 mL 农药混标储备液(4.6.2),用正己烷稀释至 10 mL。
- 4.6.11 农药混标工作液Ⅹ:取 0.08 mL 农药混标储备液(4.6.2),用正己烷稀释至 10 mL。

5 仪器

- 5.1 气相色谱仪:具有氮磷检测器。
- 5.2 凝胶渗透色谱仪:具有紫外检测器。
- 5.3 均质机。
- 5.4 旋转蒸发仪。
- 5.5 植物粉碎机。

6 试样的制备

取糙米样品,用植物粉碎机粉碎,全部过 40 目筛。

7 测定步骤

7.1 提取

- 7.1.1 称取 10 g(精确至 0.01 g)40 目的糙米样品放入 200 mL 离心管中。加入 40 mL 乙酸乙酯和 2 g 无水硫酸钠,均质 3 次,每次各 1 min,用 10 mL 乙酸乙酯冲洗均质头。在 4 °C 下离心(2 500 r/min),取上清液于梨形瓶中。残渣再加入 40 mL 乙酸乙酯,重复上述均质和离心过程。
- 7.1.2 将梨形瓶置于 35 °C 水浴中,旋转蒸发至约 0.5 mL,用环己烷-二氯甲烷流动相定容至 6 mL,过 0.45 μm 有机系滤膜。

7.2 净化

- 7.2.1 取 5 mL 提取液过 GPC,收集 12 min~25 min 的馏分 85 mL,在 35 °C 下用旋转蒸发仪浓缩淋洗液至约 0.5 mL。用正己烷定容至 1 mL,制成备用样液,待下一步气相色谱分离检测。
- 7.2.2 凝胶渗透色谱条件:
- a) 流动相:环己烷-二氯甲烷(50+50);
 - b) 流速:5 mL/min;
 - c) 紫外检测波长:254 nm;
 - d) 凝胶柱填料:Envirogel GPC 凝胶¹⁾(50 g),柱子规格:19 mm×300 mm,填料粒径:40 目。

7.3 气相色谱条件

- 7.3.1 HP-5 熔融石英毛细管柱:30 m×0.32 mm 内径,涂层厚度:0.25 μm。
- 7.3.2 柱温:程序升温:70 °C(保持 2 min)15 °C/min 升至 150 °C,3 °C/min 升至 185 °C,2 °C/min 升至 210 °C,10 °C/min 升至 280 °C(保持 10 min)。
- 7.3.3 进样口温度:250 °C。
- 7.3.4 检测器:氮磷检测器(NPD),温度 300 °C。
- 7.3.5 氢气流速:3.0 mL/min,空气流速:60 mL/min;
载气(≥99.999%)流速:9.0 mL/min。
- 7.3.6 进样模式:不分流进样。

- 1) 给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效的产品。

7.4 测定

7.4.1 标准曲线的绘制:分别取农药混标工作液 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X,得到浓度范围在 0.08 μg/mL~31.6 μg/mL 标准工作系列,分别取 2 μL 标准溶液进 GC-NPD 进行分离测定。每个浓度平行测定 3 次,以色谱峰面积的平均值对浓度作线性回归,得到外标曲线。

7.4.2 样品测定:取 2 μL 样液(7.2.1)进气相色谱分离测定(色谱图参见附录 B),以保留时间定性,标准曲线定量。

7.5 平行试验

按以上步骤,对同一试样进行平行试验测定。

7.6 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

8 结果计算

试样中 50 种有机磷农药的含量按式(1)进行计算:

$$X = \frac{6 \times A_i \times c_i \times V}{5 \times A_{si} \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——试样中有机磷农药含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——样液中各有机磷农药的峰面积($i=1$ 号~50号有机磷农药);

c_i ——标准工作溶液中各有机磷农药的浓度,单位为毫克每升(mg/L)($i=1$ 号~50号有机磷农药);

V ——最终样液的定容体积,单位为毫升(mL);

A_{si} ——标准工作溶液中各有机磷农药峰面积($i=1$ 号~50号有机磷农药);

m ——样品质量,单位为克(g)。

9 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 20%。

附 录 A
(资料性附录)

糙米中 50 种有机磷添加回收试验数据统计表

糙米中 50 种有机磷添加回收试验数据统计表见表 A.1。

表 A.1 糙米中 50 种有机磷添加回收试验数据统计表

农 药	浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差 CV/%
敌敌畏 (dichlorvos)	0.191 1	118.1	17.3
	0.065 5	117.2	11.6
	0.021 8	107.2	5.2
速灭磷 (meviphos)	0.413 0	100.0	19.0
	0.141 6	99.2	17.5
	0.047 2	90.5	8.0
氧乐果 (omethoate)	0.478 8	83.3	19.3
	0.164 2	98.5	13.1
	0.054 7	135.0	8.9
甲基内吸磷 (demeton-s-methyl)	0.184 8	91.3	13.5
	0.063 4	90.8	7.4
	0.021 1	90.4	3.7
灭线磷 (ethoprophos)	0.187 6	89.4	15.5
	0.064 3	89.9	8.6
	0.021 4	86.2	4.5
二溴磷 (bromchlophos or naled)	0.359 8	64.0	11.5
	0.123 4	55.4	5.7
	0.041 1	75.3	6.2
久效磷 (monocrotophos)	0.231 7	82.7	18.0
	0.079 4	92.5	11.1
	0.026 5	107.3	7.6
甲拌磷 (phorate)	0.190 4	98.3	19.2
	0.065 3	111.0	10.9
	0.021 8	122.2	5.5
甲基乙拌磷 (thiometon)	1.106 0	97.6	14.4
	0.379 2	106.4	23.7
	0.126 4	89.1	13.7
乐果 (dimethoate)	0.182 0	83.4	18.9
	0.062 4	95.1	13.1
	0.020 8	109.5	6.3

表 A.1 (续)

农 药	浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差 CV/%
特丁硫磷 (terbufos)	0.252 0	89.2	18.6
	0.086 4	94.3	11.8
	0.028 8	96.8	4.9
乙拌磷 (disulfoton)	0.171 5	91.3	15.4
	0.058 8	94.5	7.9
	0.019 6	92.3	3.1
乙嘧硫磷 (etrimfos)	0.087 5	84.8	10.5
	0.030 0	91.1	5.4
	0.010 0	111.6	2.1
除线磷 (dichlofenthion)	0.189 0	85.1	13.4
	0.064 8	86.2	7.5
	0.021 6	88.9	2.8
甲基对硫磷 (parathion-methyl)	0.191 1	88.3	18.8
	0.065 5	91.7	8.6
	0.021 8	96.5	4.8
皮蝇磷 (fenchlorphos)	0.217 7	93.1	14.7
	0.074 6	91.9	8.0
	0.024 9	96.3	4.5
砒吸磷 (demeto-s-methyl-sulfon)	0.441 0	87.6	19.0
	0.151 2	97.5	17.7
	0.050 4	116.6	10.3
杀螟硫磷 (fenitrothion)	0.198 8	86.9	14.1
	0.068 2	90.8	7.7
	0.022 7	98.4	4.0
甲基嘧啶磷 (pirimiphos-methyl)	0.179 2	90.5	16.4
	0.061 4	93.9	8.9
	0.020 5	96.7	4.6
马拉硫磷 (malathion)	0.186 2	88.5	13.4
	0.063 8	91.4	6.7
	0.021 3	98.0	4.1
毒死蜱 (chlorpyrifos)	0.188 3	89.2	13.9
	0.064 6	89.1	6.7
	0.021 5	95.5	4.2

表 A.1 (续)

农 药	浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差 CV/%
水胺硫磷 (isocarbophos)	0.212 1	79.3	19.3
	0.072 7	82.8	10.9
	0.024 2	94.1	6.2
毒壤磷 (trichloronate)	0.221 2	101.4	17.7
	0.075 8	106.4	15.1
	0.025 3	100.2	4.8
溴硫磷 (broumaphos)	0.386 4	91.9	18.2
	0.132 5	98.4	12.8
	0.044 2	101.8	7.4
嘧啶磷 (pirimiphos-ethyl)	0.192 5	86.3	16.7
	0.066 0	91.1	10.5
	0.022 0	101.6	4.9
硫环磷 (phosfolan)	0.179 2	68.4	8.6
	0.061 4	78.1	5.8
	0.020 5	97.6	3.4
地安磷 (mephosfolan)	0.187 6	76.2	14.6
	0.064 3	85.4	7.8
	0.021 4	97.5	3.4
毒虫畏 (chlorfenvinphos)	0.319 2	98.1	14.7
	0.109 4	100.6	8.8
	0.036 5	100.7	4.0
灭蚜磷 (mecarbam)	0.157 5	91.2	15.1
	0.054 0	96.9	8.6
	0.018 0	96.8	4.2
杀扑磷 (methidathion)	0.190 4	78.2	16.6
	0.065 3	86.2	14.9
	0.021 8	101.2	4.5
乙基溴硫磷 (bromophos-ethyl)	0.198 8	85.6	12.2
	0.068 2	91.6	15.2
	0.022 7	105.8	3.5
完灭硫磷 (vamidothion)	0.365 4	70.5	19.1
	0.125 3	79.3	15.4
	0.041 8	95.9	8.5

表 A.1 (续)

农 药	浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差 CV/%
杀虫畏 (tetrachlorvinphos)	0.194 6	95.9	20.1
	0.066 7	95.2	12.3
	0.022 2	97.0	6.3
灭菌磷 (ditalimfos)	0.169 4	87.5	15.5
	0.058 1	92.1	8.9
	0.019 4	94.1	4.7
碘硫磷 (iodofenphos)	0.291 2	81.3	15.2
	0.099 8	83.9	8.8
	0.033 3	94.1	4.0
丙环磷 (prothiofos)	0.238 7	86.4	18.5
	0.081 8	93.7	18.6
	0.027 3	92.5	4.8
丙溴磷 (profenofos)	0.393 4	89.6	16.9
	0.134 9	98.1	14.4
	0.045 0	82.9	7.0
乙硫磷 (ethion)	0.187 6	89.4	19.8
	0.064 3	92.0	11.0
	0.021 4	82.3	6.6
硫丙磷 (sulprophos)	0.240 8	79.6	15.0
	0.082 6	80.5	6.7
	0.027 5	82.1	4.1
甲基吡啶磷 (azamethiphos)	0.373 8	68.1	18.7
	0.128 2	65.3	13.7
	0.042 7	64.9	5.7
敌瘟磷 (edifenphos)	0.193 9	85.2	16.7
	0.066 5	87.8	11.3
	0.022 2	71.7	4.0
亚胺硫磷 (phosmet)	0.190 4	66.8	6.3
	0.065 3	66.7	2.7
	0.021 8	63.9	4.4
苯硫磷 (EPN)	0.178 5	66.9	12.8
	0.061 2	66.4	4.5
	0.020 4	58.7	4.0

表 A.1 (续)

农 药	浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差 CV/%
保棉磷 (azinphos-methyl)	0.182 0	55.9	5.9
	0.062 4	56.7	2.4
	0.020 8	62.8	1.7
溴苯磷 (leptophos)	0.173 6	73.6	10.4
	0.059 5	72.9	3.8
	0.019 8	61.8	3.0
吡菌磷 (pyrazophos)	0.221 2	62.4	13.3
	0.075 8	60.8	5.1
	0.025 3	52.2	4.3
吡唑硫磷 (pyradofos)	0.178 2	61	9.8
	0.061 1	61.7	4.2
	0.020 4	53.3	2.9
蝇毒磷 (coumaphos)	0.189 7	55.2	8.0
	0.065 0	54.3	6.4
	0.021 7	53.3	3.2
敌杀磷 (dioxanthion)	0.288 4	62.1	11.2
	0.098 8	60.2	6.1
	0.033 0	44.2	3.9
双硫磷 (temephos)	0.280 7	55.3	16.4
	0.096 2	54.0	6.2
	0.032 1	47.1	4.9

附录 B
(资料性附录)
标准溶液、添加回收色谱图

标准溶液、添加回收气相色谱图见图 B.1~图 B.8。

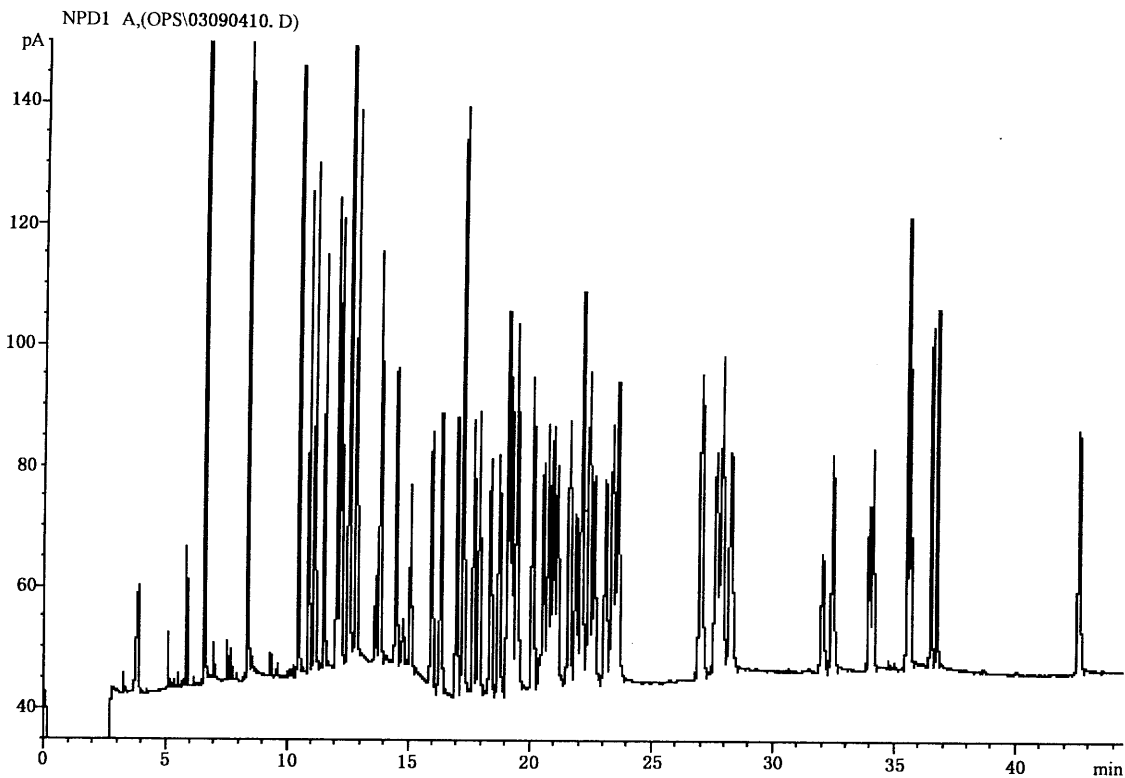


图 B.1 50 种有机磷农药标准色谱图(全图)

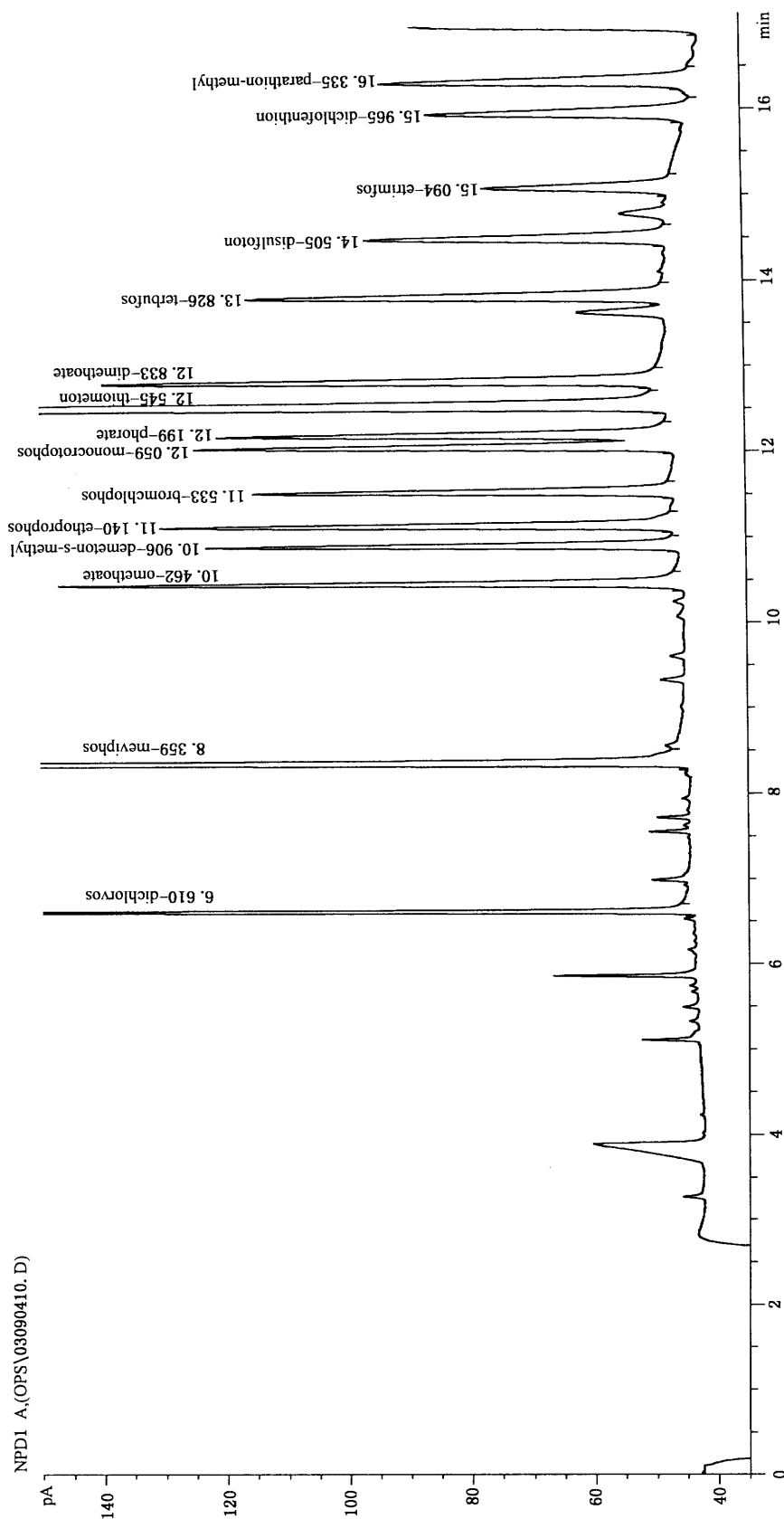


图 B.2 50 种有机磷农药标准色谱图(局部图 1)

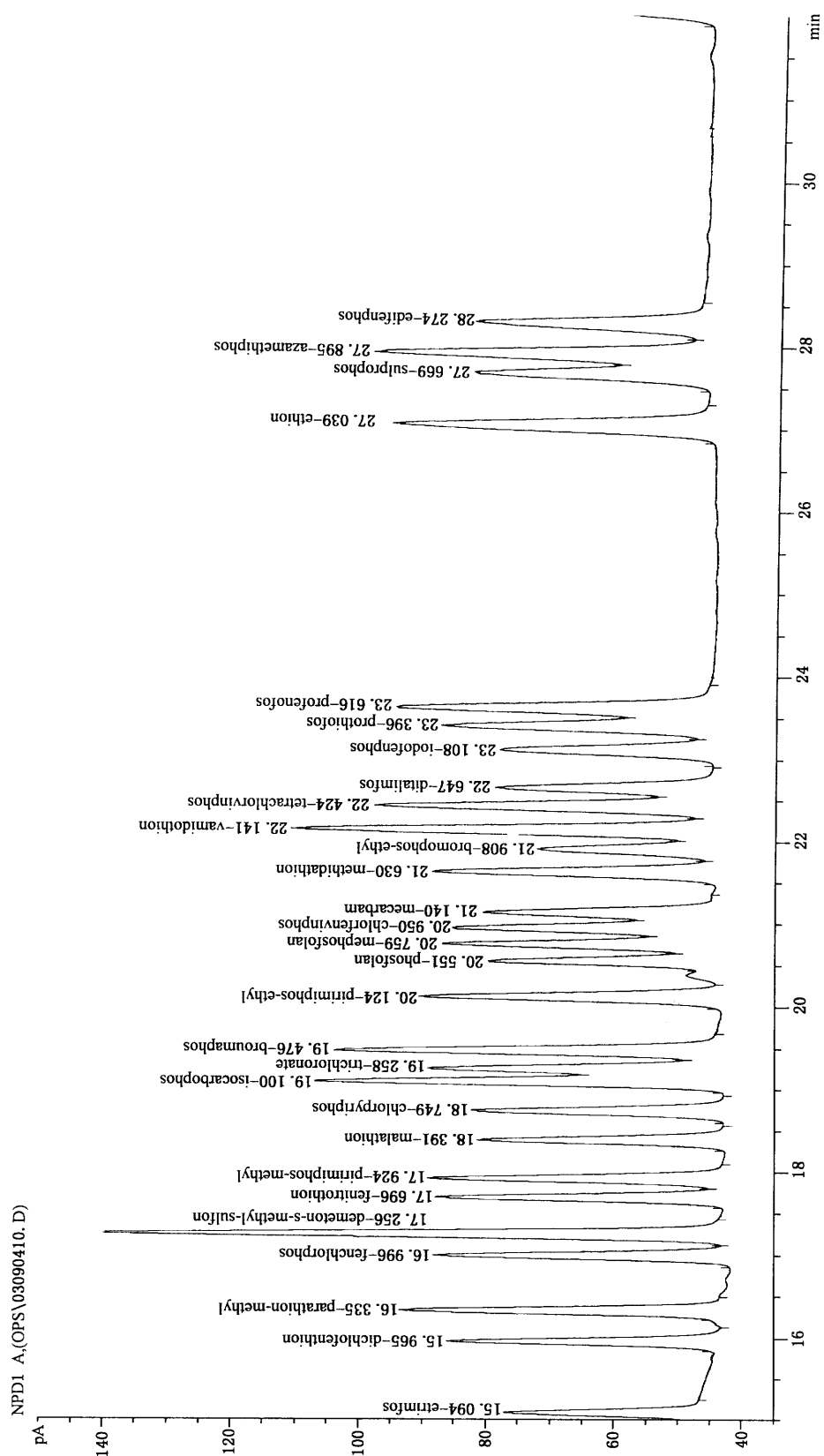


图 B.3 50 种有机磷农药标准色谱图 (局部图 2)

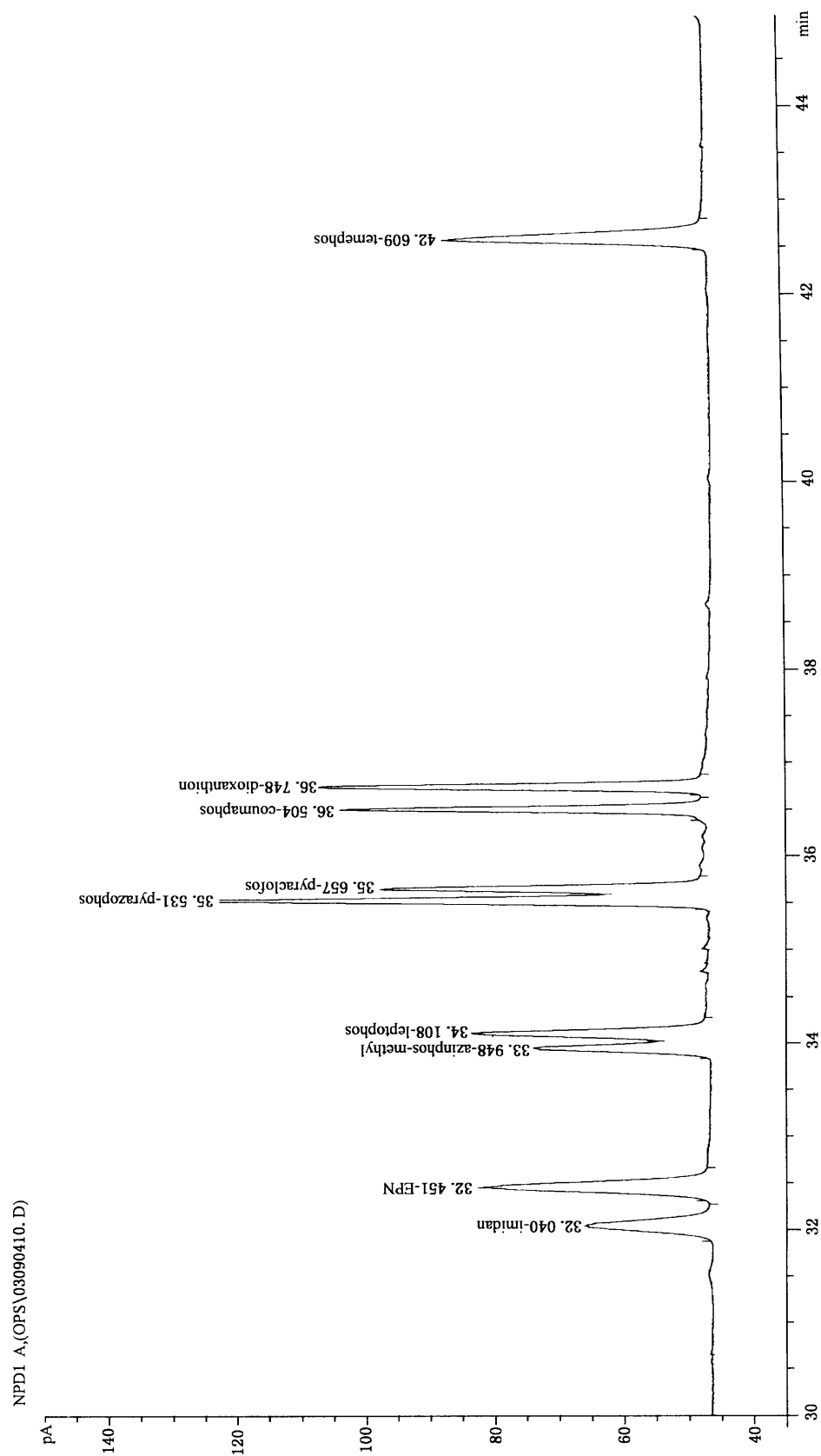


图 B.4 50 种有机磷农药标准色谱图(局部图 3)

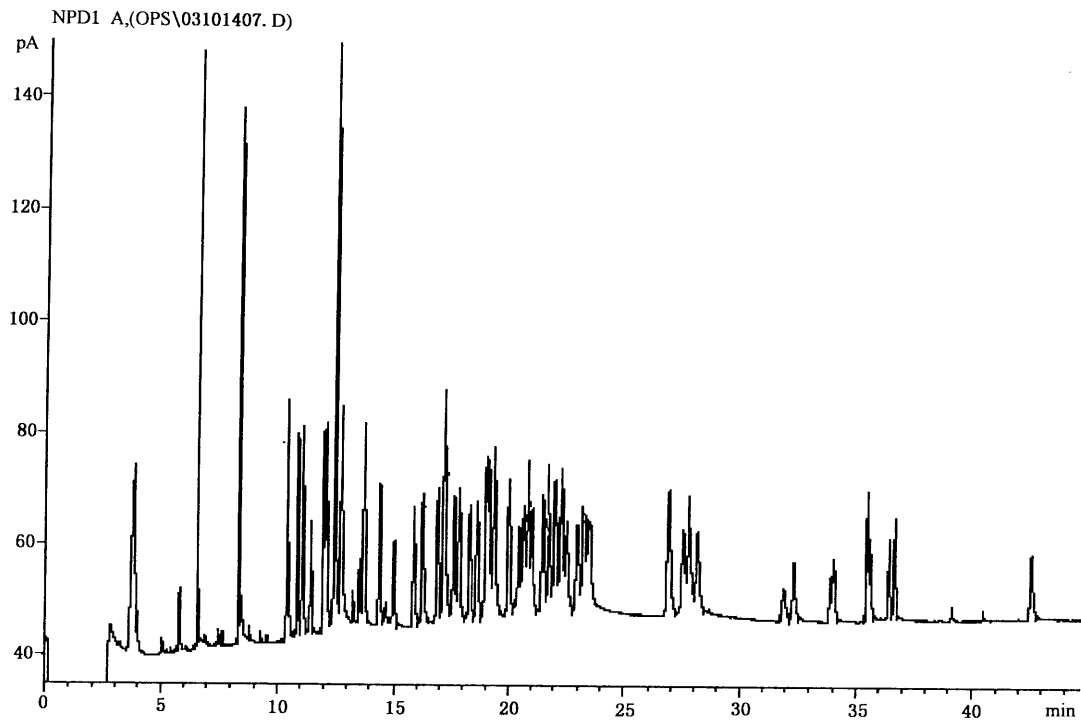


图 B.5 50 种有机磷农药添加色谱图

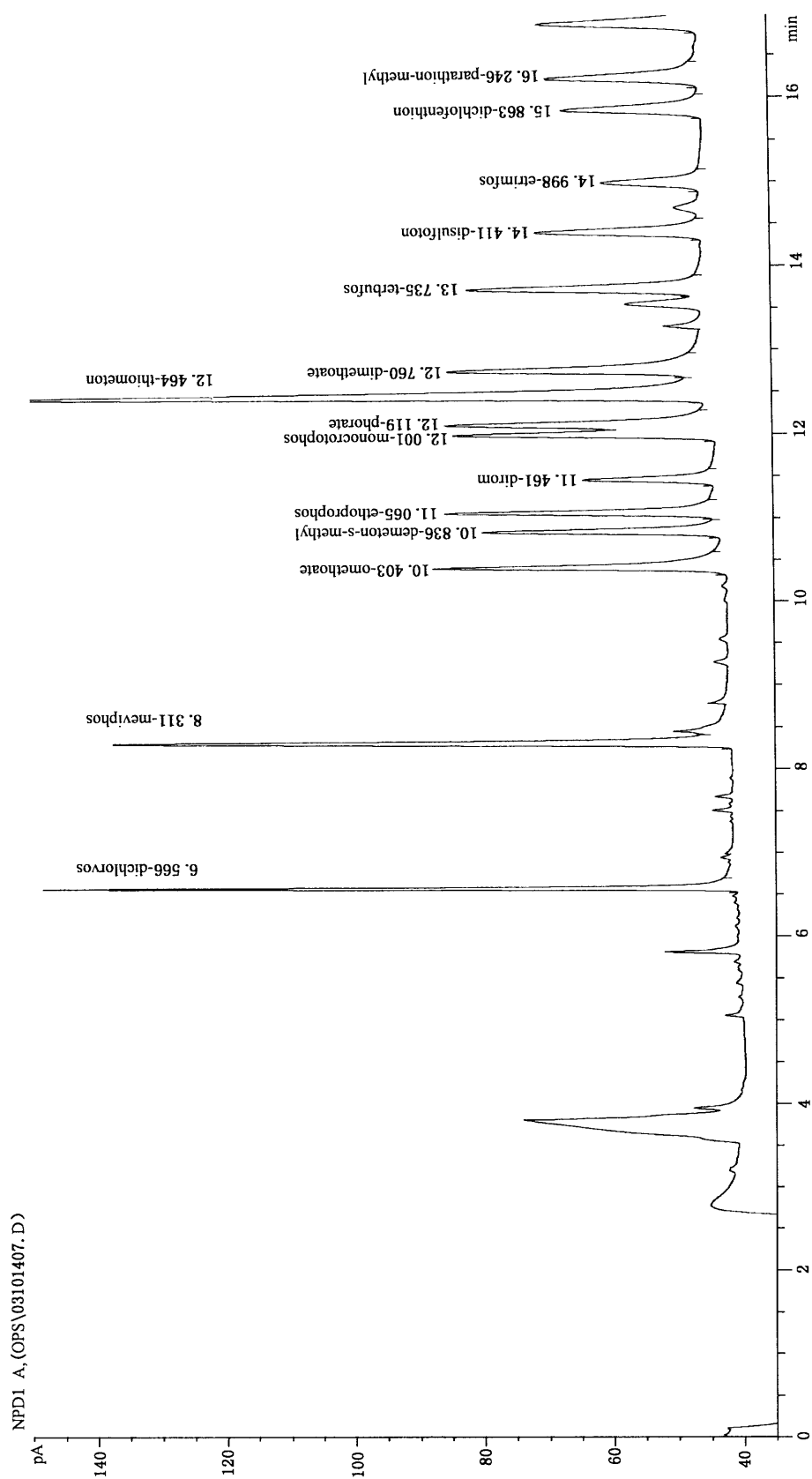


图 B.6 糙米中 50 种有机磷农药添加色谱图(局部图 1)

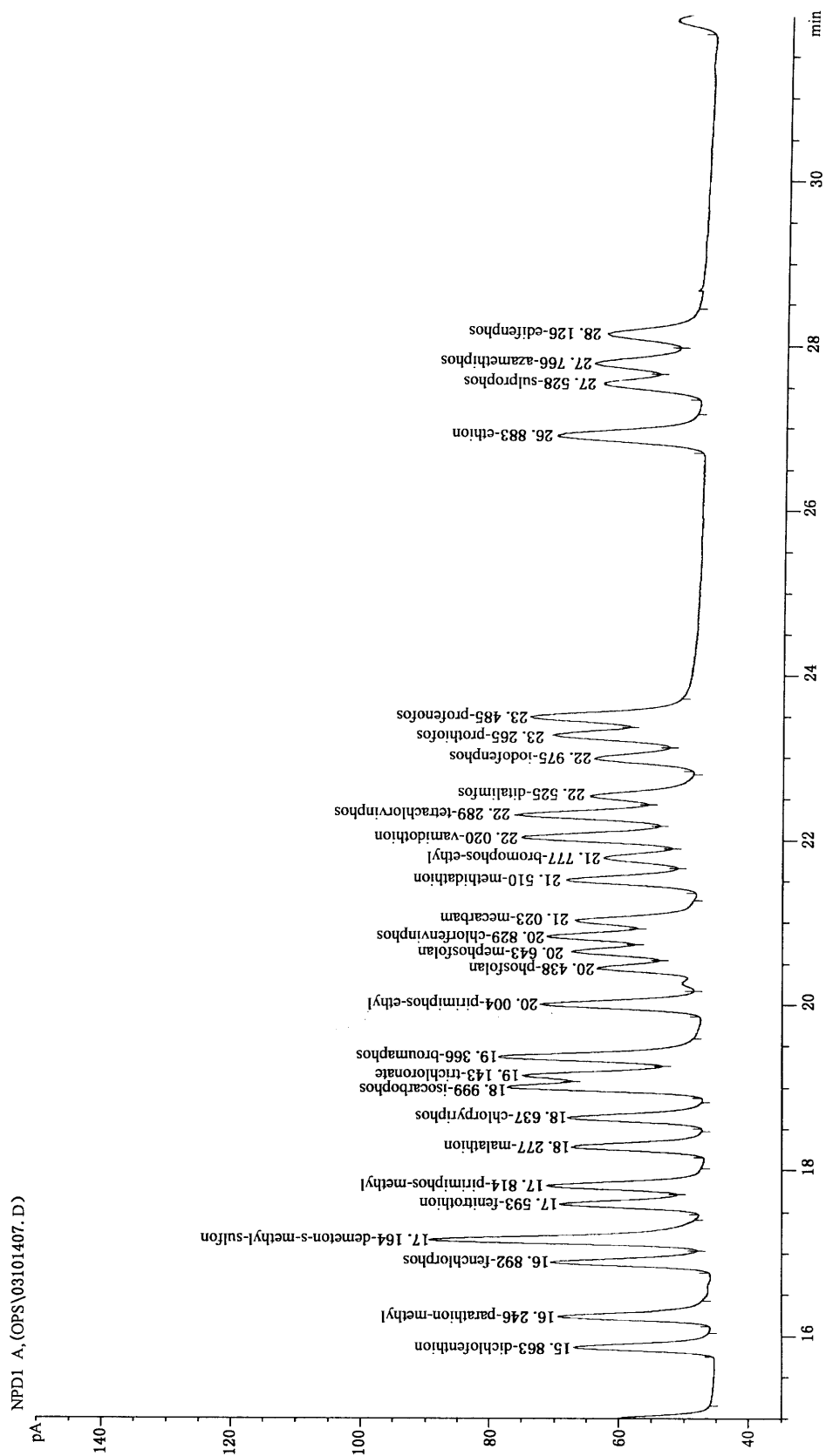


图 B.7 糙米中 50 种有机磷农药添加色谱图(局部图 2)

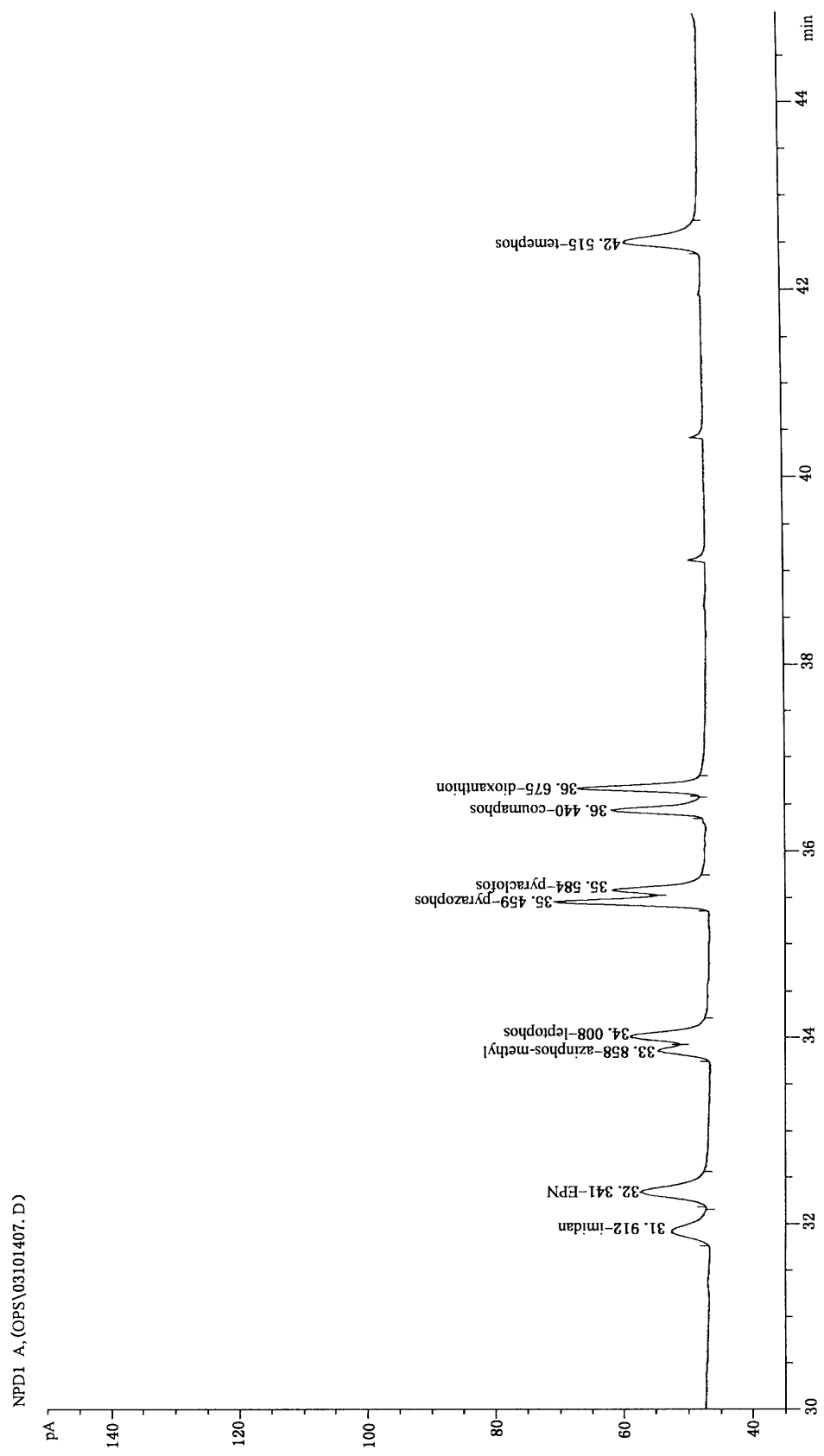


图 B.8 糙米中 50 种有机磷农药添加色谱图(局部图 3)