

T/ GZTPA

团 体 标 准

T/ GZTPA 0004- 2020

乳油类农药中隐性禁用有机磷的检测 气相色谱法

Determination of hidden and forbidden organophosphorus multi
pesticides residue in EC pesticide Gas chromatography

2020-08-13 发布

2020-09-01 实施

贵州省绿茶品牌发展促进会

发布

目 次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 试验方法.....	1
附录 A （资料性附录） 农药名称、结构式和基本物化参数.....	4
附录 B （资料性附录） 农药相对保留时间表.....	8
附录 C （资料性附录） 内标物相对保留时间.....	9

T/GZTPA

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由贵州省农产品质量安全监督检验测试中心提出。

本标准由贵州省绿茶品牌发展促进会提出并归口。

本标准起草单位：贵州省农产品质量安全监督检验测试中心。

本标准主要起草人：李俊、蔡滔、庞宏宇、王震、杜楠、张兴伦、熊胜利、祝愿、周雪丽、赖飞、王志、罗华兰、王艺蓉、刘佳、王晓鹭、丁静、刘凯。

乳油类农药中隐性禁用有机磷的检测 气相色谱法

1 范围

本标准规定了乳油型农药中十种禁用高毒有机磷农药(见附录A)成分的气相色谱分析法。

本标准适用于气相色谱火焰光度检测器对乳油型农药中禁用高毒有机磷农药成分的气相色谱分析。

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 1605 商品农药采样方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 试验方法

3.1 抽样

按 GB/T 1605 中“5.3.2 液体制剂采样”规定进行。用随机数表法确定抽样的包装件最终抽样量应不少于 200 mL。

抽取样品的包装、运输和贮存按 GB/T 1605 中的规定执行。

3.2 鉴别方法

气相色谱法: 该法用于日常试样中有效成分分析试验。本鉴别试验可与农药含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下, 试样溶液色谱峰的保留时间与标准溶液色谱峰的保留时间, 其相对差值应在 1.5%以内。

3.3 农药含量测定

3.3.1 方法提要

试样用丙酮溶解, 根据检测成分, 以邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二戊酯为内标物, 使用DB-1701色谱柱、DB-5色谱柱和FID检测器, 对试样中农药成分进行气相色谱分离和测定。

3.3.2 试剂和溶液

需要的试剂、溶液有:

- a) 丙酮: 分析纯, 经气相色谱分析无干扰物;
- b) 标准品: 已知含量, $\geq 99.0\%$;
- c) 内标物: 分析纯, 不含有干扰分析的杂质;

内标溶液: 准确称取内标物, 0.5 g邻苯二甲酸二乙酯、0.5 g邻苯二甲酸二戊酯于同一1000 mL容量瓶中, 用丙酮溶解并定容, 摇匀, 配制成混合内标物。

3.3.3 仪器和设备

需要的仪器、设备有:

- a) 气相色谱: 具有氢火焰离子化检测器(FID);
- b) 气相色谱工作站;
- c) 色谱柱 A: (14 %氰丙基-苯基)-甲基聚硅氧烷(DB-1701)柱, 30m $\times$ 530 μ m, 1.0 μ m 石英毛细管柱或相当于;

- d) 色谱柱 B: (5 %苯基)-甲基聚硅氧烷 (DB-5) 柱, 30m×530 μ m, 1.0 μ m 石英毛细管柱或相当;
- e) 漩涡混合器: 2500 r/min;

3.3.4 气相色谱条件

气相色谱条件有:

色谱柱程序升温: 100 $^{\circ}$ C 保持2 min, 然后以 8 $^{\circ}$ C/min 程序升温至250 $^{\circ}$ C, 保持13 min;

- a) 进样口温度: 230 $^{\circ}$ C;
- b) 检测器温度: 280 $^{\circ}$ C;
- c) 载气: 氮气, 纯度 $\geq$ 99.999 %, 流速: 10 mL/min;
- d) 燃气: 氢气, 纯度 $\geq$ 99.999 %, 流速: 40 mL/min;
- e) 助燃气: 空气, 纯度 $\geq$ 99.999 %, 流速: 400 mL/min;
- f) 进样量: 1.0 μ L
- g) 进样方式: 不分流进样, 1.0 min 后打开分流阀和隔垫吹扫阀;

各物质相对保留值见附录B (在上述操作条件下)

上述气相色谱操作条件是典型的, 可根据不同仪器特点, 对给定操作参数作适当调整, 以获得最佳效果。上述操作条件下的典型色谱图如下图1~图2。

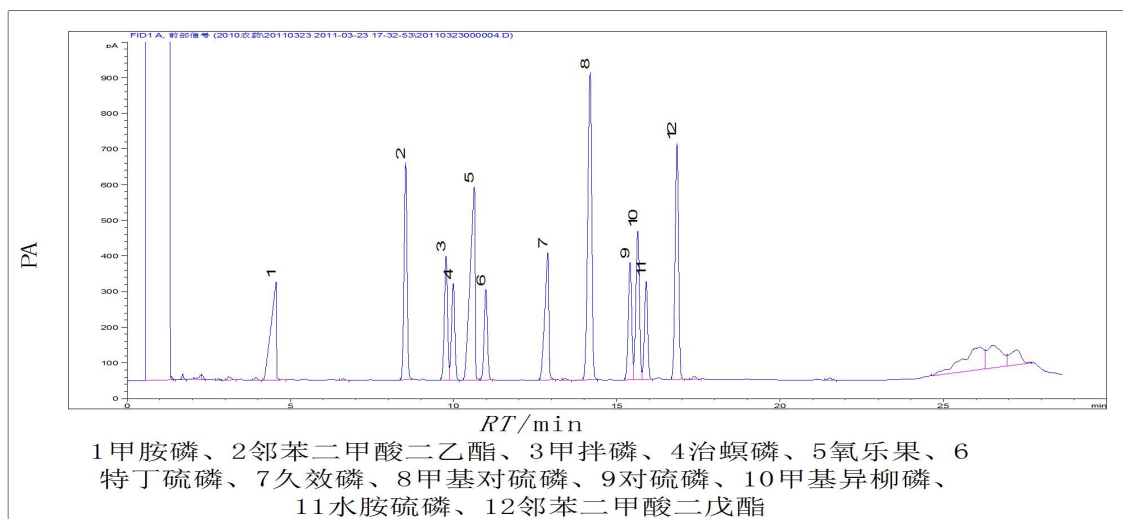


图1 气相色谱图 (DB-1701 色谱柱)

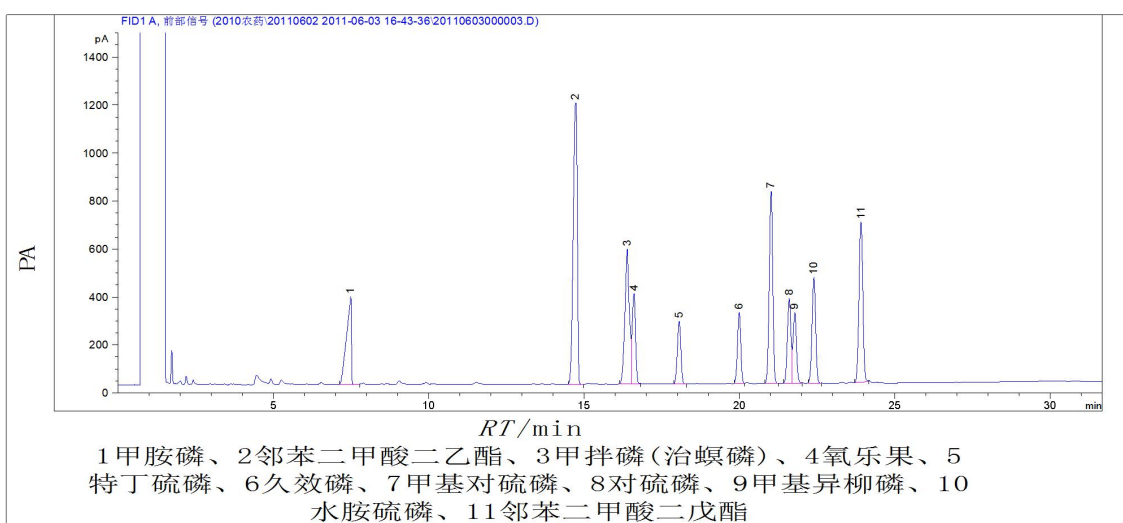


图2 气相色谱图 (DB-5 色谱柱)

3.3.5 测定步骤

3.3.5.1 标样溶液的制备

准确称取标准物质（精确至 0.0002 g）称样量见附录 B，于同一 10 mL 容量瓶中，用丙酮做溶剂稀释定容，配制成混合农药标准储备液。准确吸取 1.0mL 农药标准储备液于 25 mL 具塞试管中，用移液管准确加入 10 mL 内标溶液，丙酮稀释摇匀。

3.3.5.2 试样溶液的制备

定性测定 准确称取 0.5 g 试样（精确至 0.0002 g），于 25mL 具塞试管中，用与（3.3.5.1）中同一支移液管准确加入 10 mL 内标溶液，丙酮稀释摇匀。

定量测定 根据定性测定中的检测结果，称取含有对应有效成分质量的试样（精确至 0.0002 g），有效成分称样量见附录 B，于 25 mL 具塞试管中，用与（3.3.5.1）中同一支移液管准确加入 10mL 内标溶液，丙酮稀释摇匀。

3.3.5.3 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针各农药成分峰面积与内标的峰面积比的相对变化小于 1.0% 时，按照标准溶液，试样溶液，试样溶液，标准溶液的顺序进行测定。

3.3.6 结果表述

3.3.6.1 定性分析

双柱测得样品溶液中未知组分的保留时间（RT）分别与标准溶液在同一色谱柱上的保留时间（RT）相比较，如果样品溶液中某组分的两组保留时间与标准溶液中某一农药的两组保留时间相差都在 ± 0.05 min 内的可以认定为该农药。

3.3.6.2 定量结果计算

将测得的两次试样溶液以及试样前后两针标样溶液中农药与内标物峰面积之比，分别进行平均。以质量百分数表示的农药含量 X ，按式（1）计算：

$$X = \frac{r_2 \times m_1 \times p}{10 \times r_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中： r_1 ——标样溶液中，农药各组分与内标物峰面积比的平均值；

r_2 ——试样溶液中，农药各组分与内标物峰面积比的平均值；

m_1 ——标样的质量，g；

m_2 ——试样的质量，g；

p ——标样的质量百分数。

3.3.7 允许差

两次平行测定结果的相对偏差，质量分数 $\leq 1\%$ ，应不大于 20%； $1\% < \text{质量分数} < 10\%$ ，应不大于 15%；质量分数 $\geq 10\%$ 时，应不大于 5%。取其算数平均值作为测定结果。

附录 A

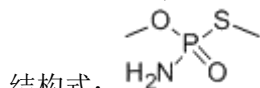
(资料性附录)

农药名称、结构式和基本物化参数

A.1 甲胺磷

ISO通用名称: Methamidophos

化学名称: O, S-二甲基硫代磷酰胺



结构式:

实验式: $C_2H_5NO_2PS$

相对分子量: 141.1 (按1991年国际相对原子质量计)

生物活性: 杀虫剂

蒸气压 (20℃): $2.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$

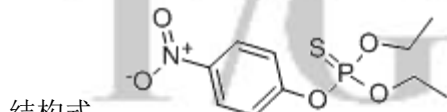
溶解度 (g/L, 20℃): 水 > 1000、二氯甲烷 > 1000、正己烷 0.1~1、辛醇 50~100、甲苯 2~5、丙酮 > 200

稳定性: 22℃时半衰期为pH9时70h, pH7时120h, pH4时1.8a。

A.2 对硫磷

ISO通用名称: Parathion

化学名称: O, O-二乙基-O-(4-硝基苯基)硫代磷酸酯



结构式:

实验式: $C_{10}H_{14}NO_5PS$

相对分子量: 291.26 (按1989年国际相对原子质量计)

生物活性: 对硫磷是一种高效、广谱的有机磷杀虫剂和杀螨剂。它具有强大的胃毒和触杀作用, 也有渗透和熏蒸作用。

蒸气压 (20℃): $5.04 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

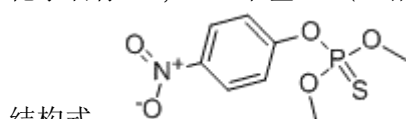
溶解度: 25℃时, 水中溶解度为24mg/L; 微溶于石油醚、石脑油和矿物油; 可与大多数有机溶剂混溶。

稳定性: 对硫磷在中性或微酸性介质中较为稳定, 在pH5~6和25℃时, 水解1%需要62天; 在碱性介质中易分解失效, 不能与碱性农药混用; 在100℃以上, 较长时间加热, 会发生异构化, 变成O, S-二乙基异构体。

A.3 甲基对硫磷

ISO通用名称: Parathion-methyl

化学名称: O, O-二甲基-O-(4-硝基苯基)硫代磷酸酯



结构式:

实验式: $C_8H_{10}NO_5PS$

相对分子量: 263.21 (按1997年国际相对原子质量计)

生物活性: 杀虫

蒸气压 (20℃): 41.3MPa

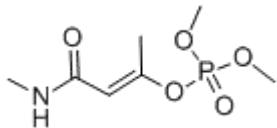
溶解度: 在水中55~60mg/L (20℃); 微溶于石油醚和矿物油

稳定性：在碱性介质中易分解，受热可导致异构化

A.4 久效磷

ISO通用名称：Monocrotophos

化学名称：0,0-二甲基(E)-0-[1-甲基-2-(甲基氨基甲酰)]乙烯基磷酸酯



结构式：

实验式：C₇H₁₄NO₅P

相对分子量：223.2（按1997年国际相对原子质量计）

生物活性：杀虫

蒸气压（20℃）：290 μPa

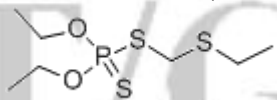
溶解度（g/kg，20℃）：水中为1000、丙酮中700、二氯甲烷中800、甲醇中1000、正辛醇中250、甲苯中60、微溶于柴油和煤油

稳定性：在38℃以上不稳定，在55℃以上热分解加剧。在20℃时，水解半衰期取决于pH值，pH=5时为96d、pH=7时为66d、pH=9时为17d。在低级醇中不稳定，对黑铁板、滚筒钢、不锈钢304和铜有腐蚀性

A.5 甲拌磷

ISO通用名称：Phorate

化学名称：O,O-二乙基-S-(乙硫基甲基)二硫代磷酸酯



结构式：

实验式：C₇H₁₇O₂PS₃

相对分子量：260.38（按1989年国际相对原子质量）

生物活性：杀虫剂

蒸气压（20℃）：0.112Pa

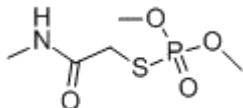
溶解度：在室温水中的溶解度为50-60mg/L，可溶于多数有机溶剂和脂肪油，在碱性溶液中分解失效

稳定性：在室温下稳定，pH5-7时稳定，强酸(pH<2)或碱(pH>9)介质中，能促进水解，其速度取决于温度和酸碱度

A.6 氧乐果

ISO通用名称：Omethoat

化学名称：0,0-二甲基-S-(N-甲基氨基甲酰甲基)硫代磷酸酯



结构式：

实验式：C₅H₁₂NO₄PS

相对分子量：213.2（按1995年国际相对原子质量计）

生物活性：杀虫剂

蒸气压（20℃）：3.3×10⁻³Pa

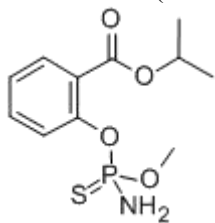
溶解度：易溶于水、丙酮、氯仿、甲醇、乙醇、正丁醇和烃类，微溶于乙醚，几乎不溶于石油醚

稳定性：在中性和偏酸性介质中较稳定，在高温或碱性中能较快水解。在22℃时半衰期：pH4时120d；pH7时17d；pH9时28h

A.7 水胺硫磷

ISO通用名称：Isocarbophos

化学名称：O-甲基-O-(邻-异丙氧基羰基苯基)硫代磷酰胺



结构式：

实验式：C₁₁H₁₆NO₄PS

相对分子量：288.0（按2003年国际相对原子质量计）

生物活性：杀虫、杀螨

蒸气压（20℃）：

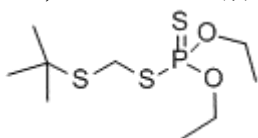
溶解度：能溶于乙醇、乙醚、苯、丙酮及乙酸乙酯，不溶于水和石油醚

稳定性：在中性及微酸性条件下比较稳定，遇碱易分解

A.8 特丁硫磷

ISO通用名称：Terbufos

化学名称：0, 0-二乙基-S-(特丁硫基甲基)二硫代磷酸酯



结构式：

实验式：C₉H₂₁O₂PS₃

相对分子量：288.4（按2001年国际相对原子质量计）

生物活性：杀虫

蒸气压（25℃）：34.6mPa

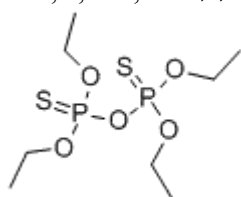
溶解度（常温下）：水中10mg/L~15mg/L；能溶于丙酮、醇类、芳烃和氯代烃中

稳定性：pH<2或pH>9的条件下分解

A.9 治螟磷

ISO通用名称：Sulfotep

化学名称：O,O,O',O'-四乙基二硫代焦磷酸酯



结构式：

实验式：C₈H₂₀O₅P₂S₂

相对分子量：322.32

生物活性：杀虫

蒸气压（20℃）：2.27×10⁻²Pa

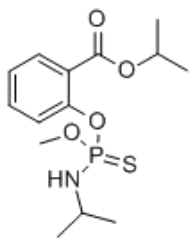
溶解度：能与多数有机溶剂混溶，在水中的溶解度为670ppm

稳定性：不易水解，对铁有腐蚀性

A.10 甲基异柳磷

ISO通用名称：Isofenphos-methyl

化学名称：N-异丙基-O-甲基-O-[(2-异丙氧基羰基)苯基]硫代磷酰胺酯



结构式：

实验式：C₁₄H₂₂NO₄PS

相对分子量：331.3（1987年国际相对原子质量）

生物活性：杀虫

蒸气压（20℃）：

溶解度：

稳定性：易溶于苯、甲苯、二甲苯、乙醚等有机溶剂，难溶于水。

T/GZTPA

附录 B

(资料性附录)

农药相对保留时间表

序号	农药名称	RT/min	农药标样质量/g	称取试样中有效成分含量/g	内标物
1	甲胺磷	4.303	0.20	0.020	邻苯二甲酸二乙酯
2	甲拌磷	9.755	0.05	0.005	邻苯二甲酸二乙酯
3	治螟磷	9.974	0.07	0.007	邻苯二甲酸二乙酯
4	氧乐果	10.394	0.20	0.020	邻苯二甲酸二乙酯
5	特丁硫磷	10.974	0.05	0.005	邻苯二甲酸二乙酯
6	久效磷	12.760	0.10	0.010	邻苯二甲酸二戊酯
7	甲基对硫磷	14.096	0.06	0.006	邻苯二甲酸二戊酯
8	对硫磷	15.386	0.06	0.006	邻苯二甲酸二戊酯
9	甲基异柳磷	15.622	0.05	0.005	邻苯二甲酸二戊酯
10	水胺硫磷	15.872	0.05	0.005	邻苯二甲酸二戊酯

T/GZTPA

附录 C

(资料性附录)

内标物相对保留时间

序号	内标物	<i>RT</i> /min	内标物质量/g
1	邻苯二甲酸二乙酯	8.522	0.20
2	邻苯二甲酸二戊酯	16.827	0.07

T/GZTPA