

贵州省团体标准
《乳油类农药中隐性禁用有机磷的检测
气相色谱分析法》

编 制 说 明

T/GZTPA

贵州省农产品质量安全监督检验测试中心

二〇二〇年五月

目 录

1 工作简况.....	3
1.1 目的意义.....	3
1.2 任务来源.....	4
2 主要工作过程.....	4
第一阶段：查阅资料.....	4
第二阶段：确定检测参数.....	4
第三阶段：标准起草.....	4
第四阶段：方法验证.....	5
第五阶段：征求意见.....	5
第六阶段：送审稿.....	5
3 标准的编写原则.....	5
4、标准技术内容及确定依据.....	6
4.1 标准品配制.....	6
4.2 气相色谱条件的确定.....	7
4.3 样品前处理条件的确定.....	9
4.4 方法的特异性.....	10
4.5 方法的线性范围.....	12
4.6 准确度.....	12
4.7 精密度.....	13
4.8 检出限.....	15
4.9 内标物的选择和使用.....	16
4.10 方法的实用性.....	16
6 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系.....	17
7 作为强制性标准或推荐性标准的建议.....	17
8 专利及涉及知识产权情况.....	17
9 重大分歧意见的处理经过.....	17
10 贯彻标准的要求和措施建议.....	18
11 废止现行有关标准的建议.....	18
12 推广应用的预期效果.....	18
13 参考文献.....	19

《乳油类农药中隐性禁用有机磷的检测 气相色谱分析法》

编制说明

（征求意见稿）

1 工作简况

1.1 目的意义

农药是农业生产中不可或缺的投入品，是病虫害防治的主要手段。农药的纯度质量及其规范性施用直接影响着病虫害的防治效果和农产品质量安全。随着社会的进步，人民食品安全意识不断加深，一些高毒高残及留难降解的农药已被国家明令禁止使用，取而代之的是高效低毒、低残留、对环境友好型的农药^[1-4]。

一些农药生产企业为提高农药的作用效果，会在其农药产品中添加除登记有效成分以外的农药，主要包括未经登记批准的农药、未过专利保护期的农药、已经禁限用的农药等，许多早已禁用的农药会以另一种方式走向田间地头，造成诸多危害^[5-10]。张寒等^[11]报道了浙江省农药检定管理所 2015~2016 年对 650 余批次农药中有隐性农药检出的为 63 批次。

为提高我国农药应用水平，保护人民生命安全和健康，保护环境，增强农产品的市场竞争力，促进农药工业结构调整和产业升级，我国已对多种高毒有机磷农药及含有这些成分的农药停止生产、销售、使用。本标准便于监督部门对乳油类农药中违禁有机磷农药成分的气相

色谱分析，加强对农贸市场的监督管理，农资打假。

2 主要工作过程

接到贵州省团体标准制定项目后，成立了蔡滔为首席专家的标准起草小组，贵州省农产品质量监督检验测试中心相关人员为工作组成员，制定了工作方案，具体步骤如下：

第一阶段：查阅资料

2017年3月至6月，查阅资料，了解农业部相关的标准、公告、法律法规。收集国内相关违禁高毒有机磷农药提取和测定方法。比较研究国内现有的不同测定方法的优缺点，为标准的起草作了充分的准备。为确定方法分析步骤、仪器测试条件及方法技术参数的评价，本单位实验室进行了大量的方法研究、验证实验和数据统计、为标准的起草提供了可靠的第一手资料。

第二阶段：确定检测参数

2017年5月至7月，根据现有资料，确定了乳油类农药中隐性添加农药成分的主要种类，购买回标准品，进行测试；同时查阅资料，确定的了需要进行测试的样品和种类和加标回收空白样品的种类。

第三阶段：标准起草

2017年8月至12月，根据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写规则》，结合现有参考文献及我单位制定的地方标准，研究起草了标准草稿。

第四阶段：方法验证

2018年3月至5月，单位起草好标准草稿后，对本行业检测水平高的单位进行了方法的验证。

第五阶段：征求意见

方法验证后，根据验证的结果和反馈的意见，起草了征求意见稿，最后形成了送审稿。

第六阶段：送审稿

3 标准的编写原则

本标准的编写制定过程中以提高测试方法选择性、精密度、灵敏度、准确度和分析效率，并且适合大范围推广为总原则。力求反映科学技术的先进成果和先进经验，同时不把标准的水平定的很高。使用性能的普遍性包括方法精密度、准确度、灵敏度等方面能满足要求，同时气相色谱仪的拥有量和使用量亦与日俱增，在确保标准保持技术上的先进性的同时，又具有经济上的合理性。遵循了标准制定过程中的先进性、经济性和适用性原则。

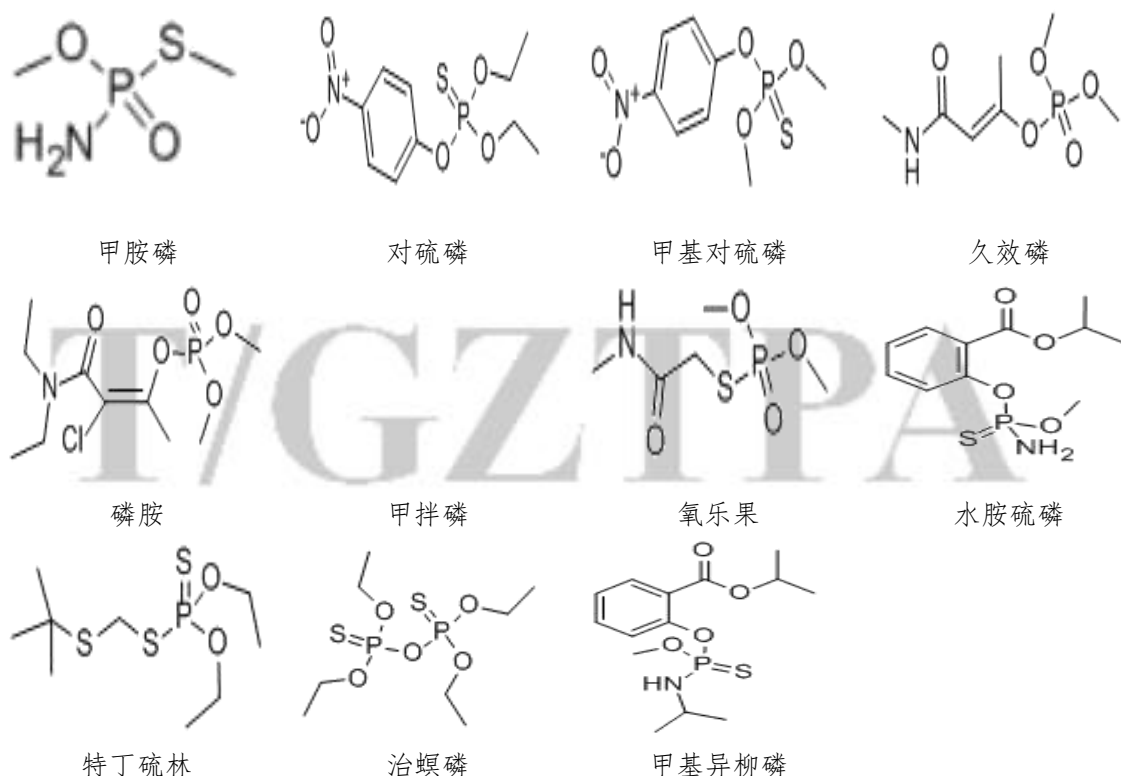
在标准的制定过程中严格遵循国家有关方针、政策、法规和规章，严格执行强制性国家标准和行业标准。与同体系标准及相关的各种基础标准以及配套使用的取样、试剂规格等标准相衔接，遵循了政策和协调统一性原则。

在标准制定过程中力求做到：技术内容的叙述正确无误；文字表达准确、简明、易懂；标准的构成严谨合理；内容编排、层次划分等符合逻辑与规定。

4、标准技术内容及确定依据

4.1 标准品配制

甲胺磷、氧乐果等十一个有机磷类农药标准品为白色晶体，易溶解于酮类物质中，因此称取适量的标准品，用丙酮进行溶解后定容。其结构如下图。



具体配制过程如下：

准确称取标准物质（精确至 0.0002g）称样量见附录 B，于同一 10mL 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，，于-18℃下，贮存于密闭的棕色玻璃瓶中。

准确吸取 1.0mL 农药标准储备液于 25mL 具塞试管中，用移液管准确加入 10mL 内标溶液，丙酮稀释摇匀，配置成混合标准使用液。

4.2 气相色谱条件的确定

4.2.1 色谱柱的选择:

11 种有机磷农药在玻璃毛细管柱上具有很好的保留, 而且各成分的保留性质差别较大, 物质比较好分离, 因此采用了实验室常规使用的(14%氰丙基-苯基)-甲基聚硅氧烷 (DB-1701) 柱, $30\text{m} \times 0.53 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ 石英毛细和色谱柱 B: (5% 苯基)甲基聚硅氧烷 (DB-5) 柱, $30\text{m} \times 0.53 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ 石英毛细管柱。

4.2.2 检测器的选择

火焰离子化检测器(FID),是一种高灵敏度通用型检测器, 它几乎对所有的有机物都有响应; 热导池检测器 (TCD) 具有结构简单,性能稳定,灵敏度适宜等特点,对各种能作色谱分析的物质都有响应,最适合作常量分析。FID 和 TCD 都是通用型检测器, 相比之下 FID 较 TCD 有较高的灵敏度, 同时 FID 也是最常用于农药有效成分分析的检测器, 方法选择使用 FID 检测器测定农药成分。

4.2.3 仪器条件选择

由于需要测定复杂基质中的目标化合物, 为了将目标化合物与基质干扰进行分离, 调整柱温箱程序升温条件, 使出峰时间在 5-30 分钟内流出, 以保证分析灵敏度的同时, 使干扰尽量分离。采用程序升温是因为在检测样品中, 尽量使样品中的杂质洗脱出色谱柱, 而不影响下一针的分离检测。确定条件:

1、色谱柱(定量柱 DB-1701 $30\text{m} \times 530 \mu\text{m}, 1.0 \mu\text{m}$;定性柱 DB-5 $30\text{m} \times 530 \mu\text{m}, 1.0 \mu\text{m}$);

2、进样口温度 230°C , 进样 $1 \mu\text{L}$, 不分留, 柱流量 (10 mL/min);

3、程序升温 (100°C (2 min) 以 8°C/min 升到 250°C 保持 13 min);

4、检测器温度 280°C , 氢气 (40 mL/min), 空气气 (400 ml/min), 尾吹 (60 mL/min)。

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物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。

4.2.4 内标物的选择

内标物的选择主要是按照，内标物与待测物不发生反应、内标物保留时间上没有杂质的检出。由于本方法是多农药成分分析，农药在 4 min ~16 min 都有检出，本文选用了邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二戊酯两种物质作为内标。在实际样品的检测中，应该先称取一定质量试样，在没有加入内标的情况下对农药进行一个初检测，分析在内标物出峰保留时间上是否有杂质出现，再选择使用合适的内标物。

4.2.5 色谱峰

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 1~2。

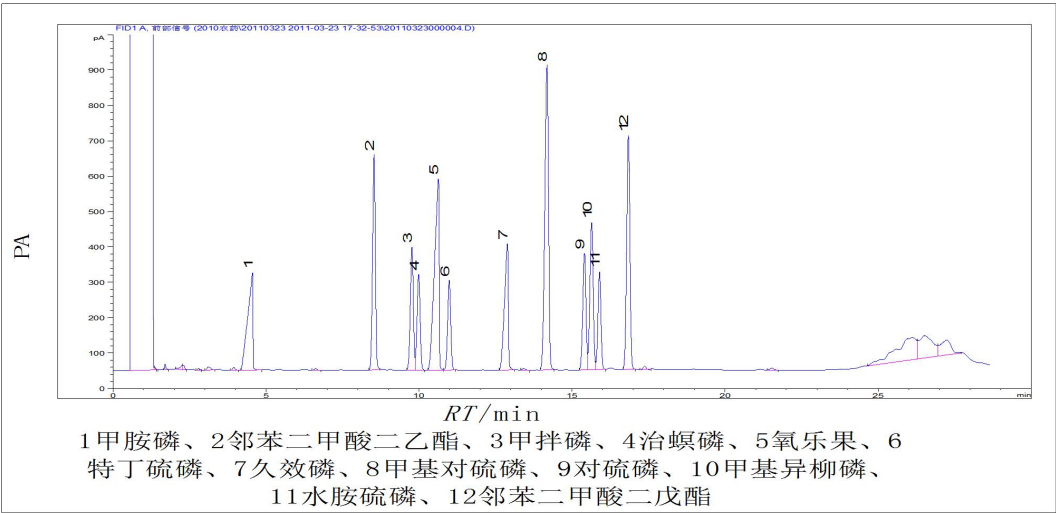


图 1 气相色谱图 (DB-1701 色谱柱)

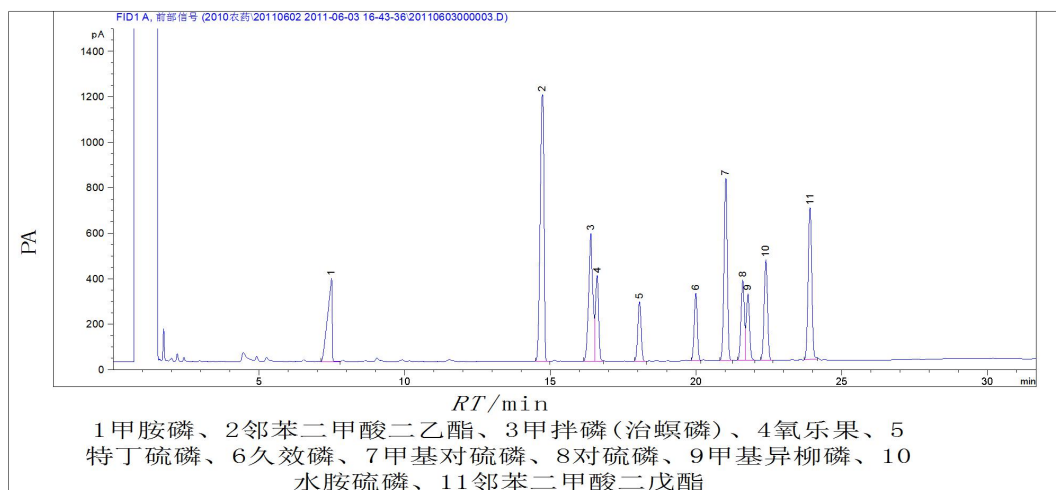


图 2 气相色谱图 (DB-5 色谱柱)

4.3 样品前处理条件的确定

4.3.1 提取溶剂的选择

根据所需检测的 11 种有机磷农药成分的理化性质分，易溶于丙酮，在丙酮中有较大的溶解度，因此选择丙酮作为提取溶剂。

4.3.2 样品提取方法的确定

采用样品添加回收率实验验证比较了涡旋振荡提取和超声提取两种方式。准确称取 0.1 g 农药样品，准确加入 5 mg 质量的农药，制成样品添加体积分数为 5% 的样品后，分别采用涡旋振荡提取和超声提取两种方式，提取液按上述进行样品处理，上仪器检测，计算其样品添加回收率。实验结果表明，涡旋振荡提取和超声提取的农药回收率范围均在 70%~110% 之间。涡旋振荡提取法已操作掌握，具有操作时间短，试剂消耗少等优点，故采用涡旋振荡法提取样品更加方便快捷。

因此样品前处理条件确定为：

准确称取标准物质（精确至 0.0002g）称样量见附录 B，于同一 10mL 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 25mL 具塞试管中，用移液管准确加入 10mL 内标溶液，丙酮稀释摇匀，待测。

4.3.3 检测样品种类的确定

本标准的研究范围为乳油型农药中隐形禁用有机磷农药的测定，因此，主要针对乳油型农药，不包括悬乳剂、水基型、可湿性粉剂型等其他剂型农药。

4.4 方法的特异性

方法的特异性是指在确定的分析条件下，分析方法检测和区分共存组分中目标化合物的能力。需要说明的是该方法检测信号仅与被检测组分有关，与其他化合物无关。说明采用的分析技术需要克服作何可预见的干扰，特别是来自基质组份的干扰。

确定特异性的方法：一般应以具有代表性的样本基质和样本基质添加被测组分的样品，按照确定的样品前处理方法处理后进行分析，考察基质中存在的得的质是否对被测组分存在干扰。

本试验做了相关样本基质和加标试验，由于检测的禁用有机磷成分在大多数乳油型农药中并不含有，因此，我们选择了几种类别的乳油型农药基质来进行添加回收，结果见表 1。

表 2 加标回收率实验数据

	添加农药	添加量/m/m,%	平均回收率/%	RSD (n=6) /%
敌敌畏乳油	甲胺磷	1.563	98.1	2.13
	甲拌磷	0.684	96.7	2.53
	治螟磷	0.922	100.3	1.70
	氧乐果	0.636	93.2	2.10
	特丁硫磷	0.426	95.3	2.92
	久效磷	1.026	95.3	2.71
	甲基对硫磷	0.615	96.4	1.25
	对硫磷	0.701	96.9	3.44
	甲基异柳磷	0.172	97.5	2.58
	水胺硫磷	0.566	95.7	2.81
	甲胺磷	1.442	98.7	1.27
	甲拌磷	0.631	97.9	3.13
乐果乳油	治螟磷	0.851	97.9	2.64
	氧乐果	0.587	97.1	3.67
	特丁硫磷	0.394	94.1	2.87
	久效磷	0.947	99.5	2.08
	甲基对硫磷	0.568	97.2	3.75
	对硫磷	0.647	98.6	3.21

辛硫磷乳油	甲基异柳磷	0.158	96.3	3.36
	水胺硫磷	0.522	95.6	3.68
	甲胺磷	1.202	96.2	3.72
	甲拌磷	0.526	100.9	2.88
	治螟磷	0.709	93.8	2.22
	氧乐果	0.489	91.4	3.58
	特丁硫磷	0.328	91.4	3.43
	久效磷	0.789	96.2	1.33
	甲基对硫磷	0.473	97.3	3.59
	对硫磷	0.539	96.4	1.58
甲氰菊酯乳油	甲基异柳磷	0.132	94.3	3.55
	水胺硫磷	0.435	105.6	2.23
	甲胺磷	1.202	100.6	1.59
	甲拌磷	0.526	97.5	1.41
	治螟磷	0.709	101.8	0.85
	氧乐果	0.489	96.6	1.34
	特丁硫磷	0.328	96.9	2.28
	久效磷	0.789	98.6	1.04
	甲基对硫磷	0.473	97.7	1.36
	对硫磷	0.539	97.8	1.71
氯氟氰菊酯乳油	甲基异柳磷	0.132	104.2	1.36
	水胺硫磷	0.435	97.7	1.28
	甲胺磷	1.563	98.6	0.53
	甲拌磷	0.684	97.1	1.57
	治螟磷	0.922	96.2	1.35
	氧乐果	0.636	100.9	1.32
	特丁硫磷	0.426	99.2	2.20
	久效磷	1.026	96.9	1.81
	甲基对硫磷	0.615	97.1	2.61
	对硫磷	0.701	97.2	1.48
溴氰菊酯乳油	甲基异柳磷	0.172	95.6	2.50
	水胺硫磷	0.566	97.0	1.55
	甲胺磷	1.202	99.0	3.53
	甲拌磷	0.526	98.3	1.81
	治螟磷	0.709	96.1	1.31
	氧乐果	0.489	96.0	1.85
	特丁硫磷	0.328	96.4	2.45
	久效磷	0.789	96.6	1.22
	甲基对硫磷	0.473	101.6	2.51
	对硫磷	0.539	96.8	2.06
	甲基异柳磷	0.132	94.8	2.92
	水胺硫磷	0.435	96.8	1.27

4.5 方法的线性范围

本方法标准曲线的线性范围为 8 mg/L~160 mg/L，十个农药的相关系数为 R² 大于 0.9961。在此范围内仪器响应与农药的浓度具有良好的线性范围

4.6 准确度

根据《化学分析中不确定度的评估指南》，准确度为测定平均值与真值的相符程度。准确度的测定为某一稳定样品中加入已知量的标准物质（将标准物质的量作为真值）称加标样品；同时测定样品和加标样品；加标样品扣除样品值后与

标准物质的误差即为该方法的准确度。

标准中规定的适用范围为乳油型农药。试验中选择了市售 80%敌敌畏乳油、40%乐果乳油、20%辛硫磷乳油、20%甲氰菊酯乳油、高效氯氰菊酯（25g/L）、敌杀死（25g/L 溴氰菊酯）做为本底，准确加入 10 种禁用农药标样进行添加回收实验，回收率为 91.8-104.2，RSD 范围在 0.53%-3.53%之间，结果非常理想。

表 1 准确度试验测定结果

样本	甲胺磷	甲拌磷	治螟磷	氧乐果	特丁硫磷	久效磷	甲基对硫磷	对硫磷	甲基异柳磷	水胺硫磷
80%敌敌畏乳油	98.1	96.7	100.3	93.2	95.3	95.3	96.4	96.9	97.5	95.7
RSD%	2.13	2.53	1.70	2.10	2.92	2.71	1.25	3.44	2.58	2.81
40%乐果乳油	98.7	97.9	97.9	97.1	94.1	99.5	97.2	98.6	96.3	95.6
RSD%	1.27	3.13	2.64	3.67	2.87	2.08	3.75	3.21	3.36	3.68
20%辛硫磷乳油	96.2	100.9	93.8	91.4	91.4	96.2	97.3	96.4	94.3	105.6
RSD%	3.72	2.88	2.22	3.58	3.43	1.33	3.59	1.58	3.55	2.23
20%甲氰菊酯乳油	100.6	97.5	101.8	96.6	96.9	98.6	97.7	97.8	104.2	97.7
RSD%	1.59	1.41	0.85	1.34	2.28	1.04	1.36	1.71	1.36	1.28
高效氯氰菊酯 (25g/L)	98.6	97.1	96.2	100.9	99.2	96.9	97.1	97.2	95.6	97.0
RSD%	0.53	1.57	1.35	1.32	2.20	1.81	2.61	1.48	2.50	1.55
敌杀死（25g/L 溴氰菊酯）	99.0	98.3	96.1	96.0	96.4	96.6	101.6	96.8	94.8	96.8
RSD%	3.53	1.81	1.31	1.85	2.45	1.22	2.51	2.06	2.92	1.27

4.7 精密度

4.7.1 试验室内精密度（方法重现性）

（1）在本单位由同一操作者使用相同的前处理方法和设备，在短时间内对相同乳油样本中的农药成份含量进行了重复测定 10 次。选择敌杀死乳油样本，做添加回收实验，结果见表 2

表 2 精密度实验结果

	10 次连续测定结果（%）										平均值%	RSD%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
甲胺磷	0.808	0.821	0.826	0.829	0.832	0.832	0.848	0.834	0.835	0.835	0.83	1.26
甲拌磷	0.618	0.639	0.635	0.622	0.631	0.643	0.617	0.625	0.636	0.615	0.618	1.62
治螟磷	0.490	0.492	0.485	0.479	0.499	0.491	0.491	0.491	0.492	0.491	0.491	1.05
氧乐果	1.415	1.445	1.457	1.463	1.469	1.470	1.474	1.466	1.485	1.478	1.463	1.36

特丁硫磷	0.462	0.463	0.458	0.462	0.475	0.450	0.461	0.453	0.471	0.478	0.46	1.96
久效磷	0.772	0.782	0.763	0.789	0.795	0.788	0.799	0.805	0.812	0.823	0.792	2.29
甲基对硫磷	1.492	1.523	1.519	1.472	1.469	1.495	1.493	1.472	1.510	1.464	1.462	1.46
对硫磷	0.482	0.475	0.468	0.495	0.474	0.485	0.475	0.485	0.498	0.490	0.512	1.91
甲基异柳磷	0.668	0.642	0.656	0.643	0.653	0.648	0.639	0.670	0.625	0.651	0.663	2.03
水胺硫磷	0.365	0.365	0.371	0.355	0.356	0.367	0.356	0.378	0.359	0.367	0.359	2.07

由表 2 可知，在同一实验室，同一操作人员条件下，短时间内对样本连续测定 10 次，其变异系数均在 2.07%以下。

(2) 在本单位由不同操作者使用相同的前处理方法和设备，5 人对相同乳油样本中的农药成份含量进行了 6 次重复测定，取平均值。用敌杀死乳油样本为添加基体，做添加回收实验，结果见表 3。

表 3 精密度实验结果

	5 人测定结果 (%)					平均值	RSD%
	李俊	王震	郭晓关	庞宏宇	杜楠		
甲胺磷	0.789	0.756	0.799	0.746	0.745	0.767	3.29
甲拌磷	0.567	0.553	0.545	0.532	0.558	0.551	2.41
治螟磷	0.521	0.511	0.502	0.495	0.519	0.510	2.18
氧乐果	1.622	1.545	1.652	1.615	1.556	1.598	2.86
特丁硫磷	0.531	0.536	0.523	0.525	0.546	0.532	1.74
久效磷	0.178	0.175	0.177	0.172	0.167	0.174	2.54
甲基对硫磷	1.325	1.253	1.298	1.280	1.265	1.284	2.21
对硫磷	0.498	0.470	0.495	0.475	0.469	0.481	2.91
甲基异柳磷	0.626	0.623	0.635	0.648	0.670	0.640	3.00
水胺硫磷	0.378	0.357	0.361	0.367	0.365	0.366	2.17

由表 3 可知，在同一实验室，5 名操作人员条件下，在短时间内对相同乳油样本中的农药成份含量进行了重复测定。其变异系数均在 3.294%以下。

4.7.2 试验室内精密度（方法再现性）

不同单位间重复性实验，重复性实验对高效氯氰菊酯乳油中添加回收农药成

分检测，重复 6 次，检测结果见表 4-5。

由表 4 两个单位重复性实验结果可以看出。贵州省农产品质检中心变异系数在 2.61%以下，农科院植保所变异系数在 3.44%以下，单位间的测量误差在 0.18%-3.97%之间。

表 4 单位间重复性实验结果（高效氯氰菊酯乳油）

样 本	单 位	农药 名称	实际 添加	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD
高 效 氯 氰 菊 酯 乳 油	贵 州 省 农 产 品 高 效 氯 氰 菊 酯 乳 油	甲胺磷	1.563	1.541	1.555	1.537	1.534	1.534	1.546	1.541	0.53
		甲拌磷	0.684	0.667	0.672	0.652	0.649	0.672	0.670	0.664	1.57
		治螟磷	0.922	0.902	0.882	0.872	0.897	0.876	0.892	0.887	1.35
		氧乐果	0.636	0.629	0.635	0.645	0.651	0.649	0.640	0.642	1.32
		特丁硫磷	0.426	0.411	0.436	0.429	0.418	0.428	0.417	0.423	2.20
		久效磷	1.026	1.011	1.018	0.981	0.998	0.987	0.971	0.994	1.81
	农 科 院 植 保 所	甲基对硫磷	0.615	0.623	0.601	0.598	0.583	0.579	0.598	0.597	2.61
		对硫磷	0.701	0.687	0.698	0.676	0.677	0.681	0.669	0.681	1.48
		甲基异柳磷	0.172	0.170	0.165	0.167	0.161	0.159	0.162	0.164	2.50
		水胺硫磷	0.566	0.556	0.548	0.561	0.541	0.539	0.547	0.549	1.55
		甲胺磷	1.563	1.501	1.512	1.522	1.518	1.550	1.590	1.532	2.13
		甲拌磷	0.684	0.670	0.668	0.649	0.634	0.667	0.680	0.661	2.53
		治螟磷	0.922	0.901	0.911	0.932	0.942	0.936	0.926	0.925	1.70
		氧乐果	0.636	0.602	0.589	0.578	0.584	0.590	0.612	0.593	2.10
		特丁硫磷	0.426	0.400	0.398	0.391	0.416	0.422	0.411	0.406	2.92
		久效磷	1.026	1.005	0.932	0.988	0.965	0.998	0.978	0.978	2.71
		甲基对硫磷	0.615	0.582	0.592	0.602	0.589	0.590	0.600	0.593	1.25
		对硫磷	0.701	0.665	0.645	0.687	0.712	0.692	0.672	0.679	3.44
		甲基异柳磷	0.172	0.168	0.173	0.162	0.163	0.167	0.171	0.167	2.58
		水胺硫磷	0.566	0.522	0.536	0.529	0.562	0.545	0.554	0.541	2.81

表 5 单位间重复性实验结果（80%敌敌畏乳油）

样 本	单 位	农药 名称	实际 添加	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD
80 % 敌 敌 畏 乳 油	贵 州 省 农 产 品 质 检 中 心	甲胺磷	2.536	2.473	2.383	2.392	2.293	2.378	2.467	2.398	2.76
		甲拌磷	1.252	2.239	2.083	2.220	2.111	2.176	2.138	2.161	2.85
		治螟磷	2.156	2.298	2.209	2.446	2.443	2.429	2.370	2.366	4.03
		氧乐果	1.852	2.589	2.699	2.389	2.570	2.338	2.370	2.493	5.88
		特丁硫磷	0.102	2.272	2.204	2.112	2.037	2.110	2.268	2.167	4.41
		久效磷	2.256	2.346	2.112	2.263	2.164	2.186	2.139	2.202	3.97
		甲基对硫磷	1.356	2.239	2.266	2.263	2.122	2.417	2.173	2.247	4.48
		对硫磷	1.568	2.417	2.267	2.341	2.192	2.257	2.219	2.282	3.64
		甲基异柳磷	0.54	2.531	2.288	2.593	2.342	2.379	2.338	2.412	5.03
		水胺硫磷	1.265	2.262	2.215	2.209	2.034	2.173	2.003	2.149	4.92
	农 科 院	甲胺磷	3.262	2.422	2.396	2.366	2.324	2.341	2.342	2.365	1.58

院植	甲拌磷	1.589	2.086	2.116	2.032	2.057	2.047	2.085	2.070	1.49
保所	治螟磷	2.11	2.516	2.268	2.415	2.200	2.308	2.193	2.317	5.48
	氧乐果	1.635	2.500	2.570	2.392	2.345	2.429	2.234	2.412	4.89
	特丁硫磷	0.952	2.214	2.240	2.310	2.223	2.414	2.116	2.253	4.46
	久效磷	2.501	2.215	2.204	2.111	2.091	2.267	2.254	2.190	3.35
	甲基对硫磷	1.325	2.391	2.209	2.342	2.144	2.337	2.088	2.252	5.44
	对硫磷	1.458	2.764	2.316	2.471	2.243	2.218	2.373	2.398	8.41
	甲基异柳磷	0.256	2.493	2.260	2.392	2.240	2.556	2.288	2.372	5.52
	水胺硫磷	1.321	2.353	2.288	2.240	2.266	2.300	2.037	2.247	4.88

4.8 检出限

4.8.1 仪器检出限

根据 GB/T 5009.1—2003 色谱法(附录 A 检验方法中技术参数和数据处理)
根据公式计算检出限：

$$\text{检出限} = \frac{\text{最低相应值}}{b} = \frac{S}{b}$$

式中：

b——标准曲线回归方程中的斜率，响应值/ mg·L⁻¹；

S——为仪器噪音的 3 倍，即仪器能辨认的最小的物质信号，结果见表 5。

4.8.2 方法检出限

利用方法对一个添加样品进行的测定，得到相应色谱图。按照检出限计算方法（即 3 倍噪音高度）计算得到方法检出限为见表 5。

表 5 检出限

		甲胺磷	甲拌磷	治螟磷	氧乐果	特丁 硫磷	久效磷	甲基对 硫磷	对硫磷	甲基异 柳磷	水胺硫 磷
仪器检出限	DB-1701	24.67	6.72	8.46	20.43	6.49	10.25	4.95	7.53	8.50	6.82
(mg/L)	DB-5	6.61	2.72	3.87	9.92	2.41	4.32	1.50	2.08	3.64	1.31
方法检出限	DB-1701	0.054	0.015	0.018	0.045	0.014	0.022	0.0085	0.011	0.013	0.010
(%)	DB-5	0.013	0.0054	0.0077	0.020	0.0048	0.0086	0.0030	0.0042	0.0073	0.0026

4.9 内标物的选择和使用

内标物的选择主要是按照内标物与待测物不发生反应、内标物保留时间上没有杂质的检出。由于本方法是多农药成分分析，农药在 4~16 min 都有检出，选用了邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二戊酯 2 种物质作为内标。在实际样品的检测中，应该先称取一定质量试样，在没有加入内标的情况下对农药进行初检测，分析在内标物出峰保留时间上是否有杂质出现，再选择使用合适的内标物。

4.10 方法的实用性

利用上述方法对市场常用的乳油型农药进行检测分析，方法在大部分农药中有很好的效果，但对含有马拉硫磷或毒死蜱有效成分的农药不适用，主要是因为马拉硫磷和禁用农药对硫磷具有相同的保留时间，毒死蜱和禁用农药甲基对硫磷具有相同的保留时间，从保留时间上就无法准确的定性定量，方法存在一定的局限性。

5 对《乳油类农药中隐性禁用有机磷的检测 气相色谱分析法》标准的基本评价

本方法是利用有机物在火焰离子化检测器上的响应进行测定。利用农药在大口径玻璃石英毛细柱，在程序升温条件下可以很好分离。另外气相色谱仪目前在我省已经非常普及，有利于标准的推广和普及。

6 与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系

在标准的制订过程中严格贯彻国家有关方针、政策、法律和规章，严格执行强制性国家标准和行业标准。与相关的各种基础标准相衔接，遵循了政策性和协调同一性的原则。

7 作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议将《乳油类农药中隐性禁用有机磷的检测 气相色谱分析法》作为推荐性贵州省地方标准颁布实施。

8 专利及涉及知识产权情况

本标准的制定内容未涉及专利的知识产权；

该方法已申请专利《一种同时检测农药中 32 种隐性添加农药成分的方法》，申请公布号 CN107515267A、申请公布日：2017.12.26、申请号：2017109664868；

公开发表论文：乳油型农药中多种禁止使用农药成分的同时检测》[农药, 2012, 51(01): 44-46]；三气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定农药中 32 种隐性添加成分》[食品安全质量检测学报 2018,10(13:3219-3225)]

9 重大分歧意见的处理经过

本标准在标准的起草过程充分征求政府监管部门及相关单位和专家意见和建议，通过共同讨论、协商，达成一致。没有重大分歧意见。

10 贯彻标准的要求和措施建议

8.1 在目前各级政府非常重视食品安全的前提下，在各级政府部门的农资产品的抽查、检查中应积极利用和创造各种渠道宣贯本标准。

8.2 举办质量监督检验、科研、生产等相关人员参加的标准宣贯培训班。

11 废止现行有关标准的建议

本标准为首次制定，无废止现行有关标准的建议。

12 推广应用的预期效果

通过贵州省地方标准《乳油类农药中隐性禁用有机磷的检测 气相色谱分析法》的制定、发布实施、推广应用，可以满足我省各级政府部门的农资产品的抽查、

检查的检测需要，为农资打假提供技术支持，降低农药隐性添加成分风险，保障广大人民群众食品安全。

T/GZTPA

13 参考文献

- [1] 李俊, 赵为武, 郭晓关, 等. 乳油型农药中多种禁止使用农药成分的同时检测[J]. 农药, 2012, 51(01): 44-46.
- [2] 束放, 熊延坤. 我国农药生产现状和农药减量使用的重要意义[J]. 山东农药信息, 2016, (2): 18-20.
- [3] 段又生. 数据分析我国农药行业发展态势[J]. 中国农药, 2016, (1): 46-55.
- [4] 郭映花, 杨惠芳. 我国禁(限)用农药的管理与控制现状[J]. 现代预防医学, 2013, 40(12): 2198-2202.
- [5] 乔成奎, 黄玉南, 罗静, 等. HPLC-MS/MS 法检测农药产品中 30 种隐性成分[J]. 农药, 2015, 54(05): 340-342+345.
- [6] 陆小磊, 蒋美蓉, 叶美君, 等. 固相萃取净化-气相色谱质谱法测定茶叶中 22 种禁用农药残留量[J]. 中国茶叶加工, 2015(1): 11-17.
- [7] 陈晓明, 王程龙, 薄瑞. 中国农药使用现状及对策建议[J]. 农药科学与管理, 2016, 37(2): 4-8.
- [8] Zhou P, Lu YT, Liu BF, et al. Dynamics of fipronil residue in vegetable-field ecosystem[J]. Chemosphere, 2004, 57 (11): 1691-1696.
- [9] Yi XH, Lu YT. Residues and dynamics of probenazole in rice field ecosystem [J]. Chemosphere, 2006, 65 (4): 639-643.
- [10] 袁善奎, 刘亮, 王以燕, 等. 农药非法添加隐性成分及其风险分析[J]. 农药, 2016, 55(07): 480-482+490.
- [11] 张寒, 黄晓华, 徐永. 农药隐性成分现状分析及对策[J]. 农药科学与管理, 2017, 38(05): 6-10+20.
- [12] GB/T 1250-1989 极限数值的标示方法和判定方法
- [13] GB/T 1604-1995 商品农药验收规则
- [14] GB/T 1605-2001 商品农药采样方法
- [15] GB/T 4946-2008 气相色谱法术语
- [16] GB/T 8170-2008 数值修约规则
- [17] HG/T 2467.2-2003 农药乳油产品标准编写规范
- [18] 中华人民共和国农业部第 194 号公告
- [19] 中华人民共和国农业部第 274 号公告
- [20] 中华人民共和国农业部第 322 号公告
- [21] 中华人民共和国国家标准 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第一部份：标准的结构和编写规则》
- [22] 中华人民共和国国家标准 GB/T 1.4《标准编写第四部份：化学分析方法》
- [23] 《统计学在化学分析测量中的应用》韩永志《全国分析测试体系的建立与完善》项目办公室 2004 年 10 月
- [24] 中华人民共和国国家标准 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性[S] GB/T6379-2004, 北京: 中国标准出版社 1986.
- [25] 《化学分析中不确定度的评估指南》北京: 中国计量出版社 2002.
-