

ICS 000
CCS 000
备案号: 1

T/XXX

团 体 标 准

T/XXX

土壤中氯死蜱残留量的测定

Determination of Chlorpyrifos Residues in Soil

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

宁夏回族自治区化学分析协会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由宁夏回族自治区农业勘查设计院（宁夏回族自治区农产品质量安全检测中心）提出。

本文件由宁夏回族自治区化学分析协会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

土壤中毒死蜱残留量的测定

1 范围

本标准规定了土壤中毒死蜱残留量的气相色谱-质谱联用、液相色谱-质谱联用以及气相色谱测定方法。

本标准适用于土壤中毒死蜱残留量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义（GB/T 6379.1-2004，ISO 5725-1；1994，IDT）

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法（GB/T 6379.2-2004，ISO 5725-2；1994，IDT）

NY/T 1121.1 土壤检测 第1部分：土壤样品的采集、处理和贮存

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

方法一 气相色谱及气相色谱-质谱联用法

4 原理

试样用乙腈超声提取，提取液经分散固相萃取净化，用气相色谱仪或气相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

5 试剂和材料

除特殊注明外，本法所用试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈（ CH_3CN ，CAS 号：75-05-8）：色谱纯。

5.1.2 乙酸乙酯（ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ，CAS 号：141-78-6）：色谱纯。

5.1.3 正己烷（ C_6H_{14} ，CAS 号：110-54-3）：色谱纯。

5.1.4 丙酮（ CH_3COCH_3 ，CAS 号：67-64-1）：色谱纯。

5.1.5 氯化钠 (NaCl, CAS 号: 7647-14-5)。

5.1.6 硫酸镁 (MgSO₄, CAS 号: 7487-88-9)。

5.2 标准品

毒死蜱标准品 (Chlorpyrifos, C₉H₁₁Cl₃NO₃PS, CAS 号: 2921-88-2): 纯度≥98%或可以使用满足溯源要求的商品化标准溶液。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准储备溶液 (1000 mg/L): 准确称取 10 mg (精确至 0.1 mg) 毒死蜱标准品, 用正己烷溶解并定容至 10 mL, 避光-20 °C 保存, 有效期 1 年。

5.3.2 毒死蜱标准工作溶液: 移取适量标准储备溶液, 用正己烷逐级稀释成 1 μg/mL, 于-20 °C 保存, 有效期 1 个月。

5.3.3 基质混合标准工作溶液: 空白基质溶液氮气吹干, 加入 1 mL 相应质量浓度的混合标准溶液复溶, 过微孔滤膜 (5.4.3), 现用现配。

5.4 材料

5.4.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶 (PSA): 40 μm-60 μm。

5.4.2 陶瓷均质子: 2 cm (长) × 1 cm (外径)。

5.4.3 微孔滤膜 (有机相): 13 mm × 0.22 μm。

6 仪器

6.1 气相色谱仪: 配电子捕获检测器 (ECD)。

6.2 气相色谱-三重四级杆质谱联用仪: 配有电子轰击源 (EI)。

6.3 分析天平: 感量 0.1 mg 和 0.01 g。

6.4 离心机: 转速不低于 5000 r/min。

6.5 氮吹仪: 可控温。

6.6 涡旋振荡器。

7 试样制备与保存

按 NY/T 1121.1 的规定抽取具有代表性的样品, 将大块样品粉碎小于 2 mm, 用四分法缩减取样, 充分混合均匀, 装入聚乙烯瓶或袋中, 于-18 °C 条件下保存。

8 分析步骤

8.1 提取与净化

称取 5 g 试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中, 加水 10 mL 浸泡 30 min, 加入 10 mL 乙腈, 加入陶瓷均质子, 盖上离心管盖, 剧烈震荡 5 min, 再加入 3 g NaCl, 盖上离心管盖, 剧烈震荡 2 min。5000 rpm 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到内含 150 mg PSA 和 900 mg MgSO₄ 净化试剂, 涡旋震荡 5 min, 5000 rpm 离心 5 min。

8.2 浓缩

T/XXX

取上清液 2 mL，40 °C 水浴中氮气吹至近干，用 1 mL 乙酸乙酯复溶，涡旋混匀。过微孔滤膜（5.4.3），用于测定。

8.3 测定

8.3.1 气相色谱条件

- a) 色谱柱：(5%-苯基)-甲基聚硅氧烷非极性柱；30 m×320 μm×0.25 μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：100°C保持 0.5 min，然后以 20 °C/min 程序升温至 260°C，保持 6 min；
- c) 进样口温度：220 °C；
- d) 检测器温度：300 °C；
- e) 载气：氦气，纯度 ≥ 99.999%，流速 1.0 mL/min；
- f) 进样量：1 μL；
- g) 进样方式：不分流进样；

8.3.2 仪器参考条件

- a) 色谱柱：1,4-二(二甲基)苯基甲基聚硅氧烷石英毛细管柱；30 m×0.25 mm×0.25 μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：50 °C保持 1 min，然后以 25 °C/min 程序升温至 125 °C，再以 10 °C/min 升温至 300°C，保持 5 min；
- c) 载气：氦气，纯度 ≥ 99.999 %，流速 1.0 mL/min；
- d) 进样口温度：250 °C；
- e) 进样量：1 μL；
- f) 进样方式：不分流进样；
- g) 电子轰击源：70 eV；
- h) 离子源温度：250 °C；
- i) 接口温度：280 °C；
- j) 溶剂延迟：1.5 min；
- k) 多反应监测 (m/z)：定量离子对 313.9-257.9, 定性离子对 313.9-285.9。

8.3.3 标准工作曲线

精确吸取一定量的混合标准溶液,逐级用乙酸乙酯稀释成质量浓度为 0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.05mg/L、0.1mg/L 和 0.5mg/L 的标准工作溶液。空白基质溶液氮气吹干,分别加入 1 mL 上述标准工作溶液复溶,过微孔滤膜(5.4.3)配制成系列基质混合标准工作溶液,供气相色谱质谱联用仪测定。以毒死蜱定量离子峰面积为纵坐标、农药标准溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。

8.3.4 气相色谱检测

根据试样中毒死蜱含量情况,选定与试样浓度相近的标准工作液。试样峰面积与工作液峰面积比较进行定量。在上述色谱条件下,毒死蜱的保留时间约为 12.7min 毒死蜱标准物质的气相色谱图见附录 A 中图 A.1。

8.3.5 气相色谱-质谱联用仪检测

8.3.5.1 保留时间

试样中毒死蜱色谱峰的保留时间与标准色谱峰的保留时间相比较,相对误差应在±2.5%之间。在上述仪器条件进行测定,毒死蜱的保留时间约为 13.6min。

8.3.5.2 离子丰度比

在相同实验条件下进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,并且在扣除

背景后的样品质谱图中，目标化合物的质谱定量和定性离子均出现，而且同一检测批次，样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比，其允许偏差不超过表 1 规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。离子色谱图和质谱图见附录 A 中图 A.2。

表1 定性时离子丰度比的最大允许偏差

单位为百分号

相对离子比	> 50	20~50 (含)	10~20 (含)	≤ 10
允许相对偏差	± 20	± 25	± 30	± 50

8.4 试样溶液的测定

将基质标准工作溶液和试样溶液依次注入气相色谱仪或气相色谱-质谱联用仪中，待测样液中农药的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内，超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

8.5 平行试验

按 8.1~8.4 的规定对同一试样进行平行试验测定。

8.6 空白试验

除不加试料外，按照 8.1~8.4 的规定进行平行操作。

9 结果计算

试样中毒死蜃残留量以质量分数 ω 计，单位为毫克每千克 (mg/kg) 表示，用公式 (1) 计算。

$$\omega = \frac{\rho \times A \times V}{A_s \times m} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- ω ——试样中被测物残留量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；
- ρ ——基质标准工作溶液中被测物的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；
- A ——试样溶液中被测物的色谱峰面积；
- A_s ——基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；
- V ——试样溶液最终定容体积，单位为毫升 (mL)；
- m ——试样溶液所代表试样的质量，单位为克 (g)。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示，保留 2 位有效数字。含量超 1 mg/kg 时，保留 3 位有效数字。

10 精密度

在重复性条件下，相对相差应小于 10%。
在再现性条件下，相对相差应小于 15%。

11 其他

T/XXX

本标准方法的定量限为 0.01 mg/kg。

方法二 液相色谱-质谱联用法 (LC-MS/MS)

12 原理

试样用乙腈提取，提取液经固相蒸取或分散固相萃取净化，液相色谱-串联质谱仪测定，外标法定量。

13 试剂和材料

除非有说明，在分析中仅使用分析纯的试剂，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

13.1 试剂

13.1.1 乙腈 (CH₃CN, CAS 号: 75-05-8): 色谱纯。

13.1.2 正己烷 (C₆H₁₄, CAS 号: 110-54-3): 色谱纯。

13.1.3 氯化钠 (NaCl, CAS 号: 7647-14-5)。

13.1.4 甲酸 (CH₃COONa, CAS 号: 64-18-6)。

13.1.5 乙酸铵 (NH₄C₂H₃O₂, CAS 号: 631-61-8)。

13.1.6 硫酸镁 (MgSO₄, CAS 号: 7487-88-9)。

13.2 溶液配制

13.2.1 乙酸铵-甲酸水溶液(5 mmol/L): 称取 0.375g 乙酸铵,用 0.2%甲酸水溶液溶解并稀释至 1000mL, 摇匀。

13.2.2 乙腈-甲酸溶液 (998+2, 体积比): 量取 2 mL 甲酸加入 998 mL 乙腈中, 混匀。

13.3 标准品

同方法一。

13.4 标准溶液配制

13.4.1 标准储备溶液 (1000 mg/L): 准确称取 10 mg (精确至 0.1 mg) 毒死蜱标准品, 用正己烷溶解并定容至 10 mL, 避光-20 °C 保存, 有效期 1 年。

13.4.2 毒死蜱标准工作溶液: 移取适量标准储备溶液, 用乙腈逐级稀释成 1 μg/mL, 于-20 °C 保存, 有效期 1 个月。

13.4.3 基质混合标准工作溶液: 空白基质溶液氮气吹干, 加入 1 mL 相应质量浓度的混合标准溶液复溶, 过微孔滤膜 (5.4.3), 现用现配。

13.5 材料

同方法一。

14 仪器

14.1 液相色谱-串联质谱仪: 配有电喷雾离子源 (ESI)。

14.2 分析天平：感量 0.1 mg 和 0.01 g。

14.3 离心机：转速不低于 5000 r/min。

14.4 氮吹仪：可控温。

14.5 涡旋振荡器。

15 试样制备与保存

按 NY/T 1121.1 的规定抽取具有代表性的样品，将大块样品粉碎小于 2 mm，用四分法缩减取样，充分混合均匀，装入聚乙烯瓶或袋中，于 -18 °C 条件下保存。

16 分析步骤

16.1 提取与净化

称取 5 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加水 10 mL 浸泡 30 min，加入 10 mL 乙腈，加入陶瓷均质子，盖上离心管盖，剧烈震荡 5 min，再加入 3 g NaCl，盖上离心管盖，剧烈震荡 2 min。5000 rpm 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到内含 150 mg PSA 和 900 mg MgSO₄ 净化试剂，涡旋震荡 5 min，5000 rpm 离心 5 min。取上清液上机。

16.2 测定

16.2.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱：C18 键合硅胶色谱柱，150 mm×2.0 mm，或相当者；
- 流动相：A 相为乙酸铵-甲酸水溶液（13.2.1），B 相为乙腈-甲酸溶液（13.2.2），A:B(V:V)=15:85
- 流速：0.4 mL/min
- 柱温：40°C；
- 进样量：2 μL；

16.2.2 质谱参考条件

- 离子源类型：电喷雾离子源；
- 扫描方式：正离子扫描；
- 电喷雾电压：5500V
- 离子源温度：350°C；
- 雾化气：1 μL；
- 辅助加热器：
- 多反应监测（m/z）：定量离子对 352.0-96.95，定性离子对 352.2-199.9。

16.2.3 标准工作曲线

精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用乙腈稀释成质量浓度为 0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L 和 0.5 mg/L 的标准工作溶液。空白基质溶液氮气吹干，分别加入 1 mL 上述标准工作溶液复溶，过微孔滤膜（5.4.3）配制成系列基质混合标准工作溶液，供液相色谱质谱联用仪测定。以毒死蜱定量离子峰面积为纵坐标、农药标准溶液质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

16.2.4 定性与定量

16.2.4.1 保留时间

试样中毒死蜱色谱峰的保留时间与标准色谱峰的保留时间相比较，相对误差应在 ±2.5% 之间。在

上述仪器条件进行测定，毒死蜱的保留时间约为 2min

16.2.4.2 离子丰度比

在相同实验条件下进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，目标化合物的质谱定量和定性离子均出现，而且同一检测批次，样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比，其允许偏差不超过表 1 规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。离子色谱图和质谱图见附录 A 中图 A.3。

表2 定性时离子丰度比的最大允许偏差

单位为百分号

相对离子比	> 50	20~50 (含)	10~20 (含)	≤ 10
允许相对偏差	± 20	± 25	± 30	± 50

16.2.4.3 定量

外标法定量。

16.3 试样溶液的测定

将基质标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱-质谱联用仪中，保留时间和离子丰度比定性，测得定量离子峰面积，待测样液中农药的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内，超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

16.4 平行试验

按 16.1~16.3 的规定对同一试样进行平行试验测定。

16.5 空白试验

除不加试料外，按照 16.1~16.3 的规定进行平行操作。

17 结果计算

试样中毒死蜱残留量以质量分数 ω 计，单位为毫克每千克 (mg/kg) 表示，用公式 (1) 计算。

$$\omega = \frac{\rho \times A \times V}{A_s \times m} \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- ω ——试样中被测物残留量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；
- ρ ——基质标准工作溶液中被测物的质量浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；
- A ——试样溶液中被测物的色谱峰面积；
- A_s ——基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；
- V ——试样溶液最终定容体积，单位为毫升 (mL)；
- m ——试样溶液所代表试样的质量，单位为克 (g)。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示，保留 2 位有效数字。含量超 1 mg/kg 时，保留 3 位有效数字。

18 精密度

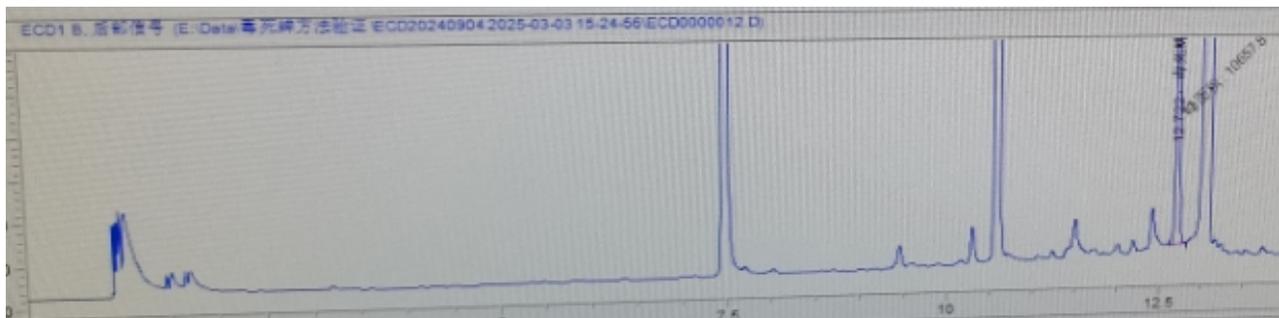
在重复性条件下，相对相差应小于 10%。
在再现性条件下，相对相差应小于 15%。

19 其他

本标准方法的定量限为 0.01 mg/kg。

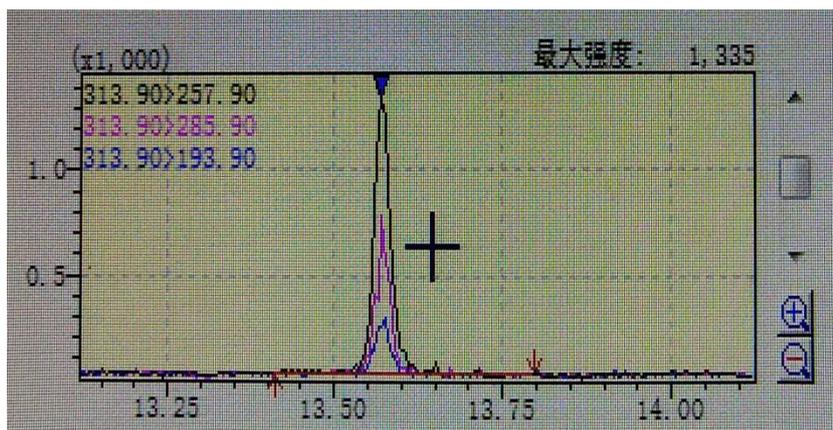
附录 A
(资料性)
毒死蜱色谱图

毒死蜱气相色谱图见图 A.1



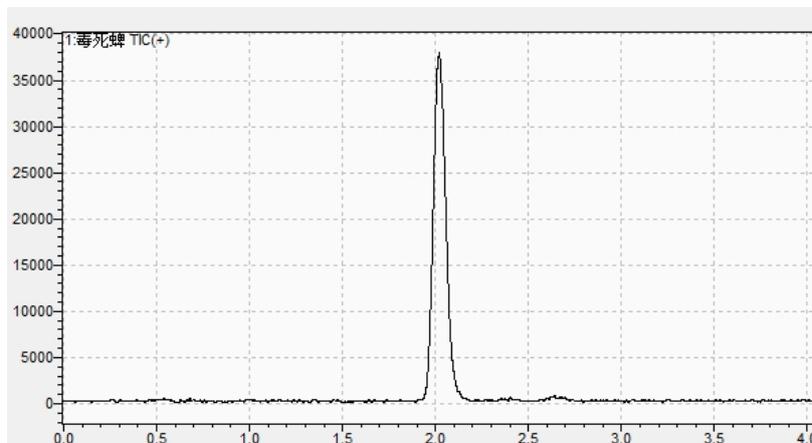
图A.1 毒死蜱气相色谱图

毒死蜱气相色谱-质谱联用仪多反应检测 (MRM) 图见图 A.2



图A.2 毒死蜱气相色谱-质谱联用仪多反应检测 (MRM) 图

毒死蜱液相色谱-质谱联用仪多反应监测 (MRM) 质量色谱图见图 A.3



图A.3 毒死蜱液相色谱-质谱联用仪多反应监测 (MRM) 质量色谱图

