



中华人民共和国国家标准

GB/T 14552—XXXX
代替 GB/T 14552-2003

水、土中有机磷农药测定的气相色谱法

Method of gas chromatography for determination of organophosphorus pesticides in
water and soil

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 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。

本文件代替GB/T 14552-2003《水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》，与GB/T 14552-2003相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了检测农药种类；
- 修订了检测条件；
- 删除6.1样品性状部分；
- 修订了样品前处理方法；
- 检测限更改为检出限和定量限；

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这些专利的责任。

本文件由中华人民共和国农业农村部提出。

本文件由全国土壤质量标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：农业农村部环境保护科研监测所

本文件主要起草人：贺泽英、王济世、耿岳、张艳伟、王璐、彭祎、张毅

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- GB/T 14552-2003；
- GB/T 14552-1993；
- 本次为第二次修订。

水、土中有机磷农药测定的气相色谱法

1 范围

本文件规定了水和土壤中速灭磷、灭线磷、硫线磷、甲拌磷、特丁硫磷、二嗪磷、乐果、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、毒死蜱、溴硫磷、甲拌磷砒、水胺硫磷、噻啉磷、丙溴磷、杀扑磷、硫环磷、三唑磷、莎稗磷、亚胺硫磷等19种有机磷类农药（见附录A）的气相色谱检测方法。

本文件适用于水和土壤中上述19种有机磷类农药残留量的测定。

本文件方法水中农药的检出限为：莎稗磷、亚胺硫磷为0.16 μg/L，其他为0.08 μg/L，定量限为莎稗磷、亚胺硫磷0.4 μg/L，其他0.2 μg/L。土壤中农药的检出限为：莎稗磷、亚胺硫磷0.004 mg/kg 其他0.002 mg/kg，定量限为莎稗磷、亚胺硫磷0.010 mg/kg，其他0.005 mg/kg（见附录A）。

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

NY/T 52 土壤水分测定法

NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范

NY/T 396 农用水源环境质量监督技术规范

3 原理

水样采用液液萃取法进行提取和富集，丙酮定容。土壤试样用乙腈提取，提取溶液经净化、浓缩后，用丙酮定容，农药组分经毛细管色谱柱分离，火焰光度检测器（磷滤光片）检测。保留时间定性，外标法定量。

4 试剂与材料

除另有说明外，均使用分析纯试剂，水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（CH₃CN，CAS号：75-05-8）。

4.1.2 二氯甲烷（CH₂Cl₂，CAS号：75-09-2）。

4.1.3 丙酮（C₃H₆O，CAS号：67-64-1）。

4.1.4 氯化钠（NaCl，CAS号：7647-14-5）。

4.1.5 无水硫酸镁（MgSO₄，CAS号：7487-88-9）。

4.1.6 柠檬酸钠二水合物（C₆H₅Na₃O₇·2H₂O，CAS号：6132-04-3）。

4.1.7 柠檬酸二钠盐倍半水合物（C₆H₆Na₂O₇·1.5H₂O，CAS号：6132-05-4）。

4.2 溶液配制

4.2.1 二氯甲烷-丙酮溶液（5+1，体积比）：量取 20 mL 丙酮加入 100 mL 二氯甲烷中，混匀。

4.3 标准品

19种农药及标准品，参见附录A，纯度≥95%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液（1 000 mg/L）：准确称取约 10 mg（精确至 0.1 mg）有机磷类农药及其代谢物标准品，用丙酮溶解并分别定容至 10 mL，避光-18℃及以下条件保存，有效期 1 年。

4.4.2 混合标准储备溶液（50 mg/L）：吸取一定量的农药标准储备溶液于容量瓶中，用丙酮定容至刻度，避光-20℃及以下条件保存，有效期 6 个月。

4.4.3 混合标准溶液（5 mg/L）：吸取一定量的混合标准储备溶液于容量瓶中，用丙酮定容至刻度，避光-20℃及以下条件保存，有效期 1 个月。

4.5 材料

4.5.1 陶瓷均质子：2 cm（长）×1 cm（外径），或相当者。

4.5.2 十八烷基硅烷键合硅胶（C18）：粒径 40 μm~60 μm。

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

4.5.4 微孔滤膜（有机相）：13 mm×0.22 μm，或相当者。

5 仪器设备

5.1 气相色谱仪，配有火焰光度检测器（磷滤光片），双分流/不分流进样口。

5.2 分析天平：感量 0.1 mg 和 0.01 g。

5.3 离心机：转速不低于 5 000 r/min。

5.4 旋涡混合器。

5.5 旋转蒸发器。

5.6 氮吹仪。

6 分析步骤

6.1 试样制备

土壤样品按照 NY/T 395的要求采集，去除石子、植物根茎等杂质后混合均匀，放入聚乙烯瓶或袋中。将样品按照测试和备用分别存放，于-18℃及以下条件保存。按照NY/T 52测定样品含水量。水样按照NY/T 396采集、处理和贮存。

6.2 提取及净化

6.2.1 水

量取100 mL水样于250 mL分液漏斗中，加入20 mL二氯甲烷-丙酮溶液（4.2.1），振摇2 min，振摇过程中注意放气。静置分层，将萃取液经无水硫酸钠收集至100 mL茄型瓶中。将分液漏斗中剩余水相再

按上述方式萃取一次，合并萃取液于茄型瓶中，40℃水浴中旋转蒸发至近干，加入2 mL丙酮复溶，过微孔滤膜（4.5.4），用于测定。

6.2.2 土壤

称取5 g试样（精确至0.01 g）于50 mL塑料离心管中，加入10 mL水涡旋混合均匀，静置30 min。加入10 mL乙腈及1颗陶瓷均质子，加入提取盐包（4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠、1 g柠檬酸钠二水合物、0.5 g柠檬酸二钠盐倍半水合物），涡旋震荡 3 min后4200 r/min离心5 min。吸取6 mL上清液加到内含 900 mg 无水硫酸镁、150 mg C18和150 mg PSA 的 15 mL 塑料离心管中，涡旋混匀 1 min。4 200 r/min 离心 5 min，准确吸取 4 mL 上清液于 10 mL 试管中，40℃水浴中氮气吹至近干。加入1 mL丙酮复溶，过微孔滤膜（4.5.4），用于测定。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱：50%聚苯基甲基硅氧烷石英毛细管柱，30 m×0.53 mm(内径)×1.0 μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：150℃保持2 min，然后以8℃/min程序升温至210℃，再以5℃/min升温至250℃，保持15 min；
- c) 载气：氮气，纯度≥99.999%，流速为8.4 mL/min；
- d) 进样口温度：250℃；
- e) 检测器温度：300℃；
- f) 进样量：1 μL；
- g) 进样方式：不分流进样；
- h) 吹扫时间：0.75 min；
- i) 燃气：氢气，纯度≥99.999%，流速为 80 mL/min。
- j) 助燃气：空气，流速为 110 mL/min。

6.3.2 基质匹配标准工作曲线

空白水和土壤样品按照6.2进行前处理，得到空白基质样品。准确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用丙酮释成质量浓度为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.2 mg/L、1.0 mg/L和2.5 mg/L的系列标准工作溶液。水和土壤空白基质溶液旋蒸或氮吹至近干，分别加入2 mL和1 mL上述标准工作溶液复溶，过微孔滤膜配制成系列基质匹配标准工作溶液，参考色谱条件测定。以农药色谱峰面积为纵坐标，相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

6.3.3 定性及定量

6.3.3.1 定性测定

以目标农药的保留时间定性。被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较，相对误差应在±2.5%之内。

本方法19种有机磷类农药的色谱见附录B。

6.3.3.2 定量测定

以外标法定量。

6.3.4 试样溶液的测定

将系列基质匹配混合标准工作溶液和试样溶液依次注入气相色谱仪中，保留时间定性，测得目标农药色谱峰面积，待测试样溶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，超过线性范围时应稀释到线性范围内后再进行分析。

6.4 平行测定

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

6.5 空白试验

除不加试料外，按照6.1~6.3的规定进行平行操作。

7 结果计算

水样中被测农药残留量以质量浓度 ρ 计，单位以微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）表示，按公式（1）或公式（2）试算。

$$\rho = \frac{A \times V_1 \times \rho_1}{A_S \times V_2} \dots\dots\dots (1)$$

$$\rho = \frac{V_1 \times \rho_2}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_1 ——基质匹配标准工作溶液中农药的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_2 ——从基质匹配标准工作曲线中得到的试样溶液中农药的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

A ——样品溶液中被测农药的峰面积；

A_S ——基质匹配标准工作溶液中被测农药的峰面积；

V_1 ——旋蒸后定容体积，单位为毫升（ mL ）；

V_2 ——水样的体积，单位为毫升（ mL ）；

计算结果保留2位有效数字，当结果大于1 $\mu\text{g/L}$ 时保留3位有效数字。

土壤试样中被测农药残留量以质量分数 ω 计，单位以毫克每千克（ mg/kg ）表示，按公式（3）或公式（4）试算。

$$\omega = \frac{A \times V_1 \times V_3 \times \rho_1}{A_S \times V_2 \times m \times (1 - \theta_m)} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (3)$$

$$\omega = \frac{V_1 \times V_3 \times \rho_2}{V_2 \times m \times (1 - \theta_m)} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ρ_1 ——基质匹配标准工作溶液中农药的质量浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

ρ_2 ——从基质匹配标准工作曲线中得到的试样溶液中农药的质量浓度，单位为毫克每升（ mg/L ）；

A ——样品溶液中被测农药的峰面积；

A_S ——基质匹配标准工作溶液中被测农药的峰面积；

V_1 ——提取溶剂总体积，单位为毫升（ mL ）；

V_2 ——分取的提取溶液的体积，单位为毫升（ mL ）；

V_3 ——样品溶液定容体积，单位为毫升（ mL ）；

m ——新鲜土壤试样的质量，单位为克（g）；

θ_m ——新鲜土壤试样的质量含水量。

计算结果保留2位有效数字，当结果大于1 mg/kg时保留3位有效数字。

8 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)

19 种机磷类农药中英文名称、分子式、CAS 号、检出限和定量限

19 种机磷类农药中英文名称、分子式、CAS 号、检出限和定量限见表 A.1

表 A.1 19 种有机磷类农药中英文名称、分子式、CAS 号、检出限和定量限

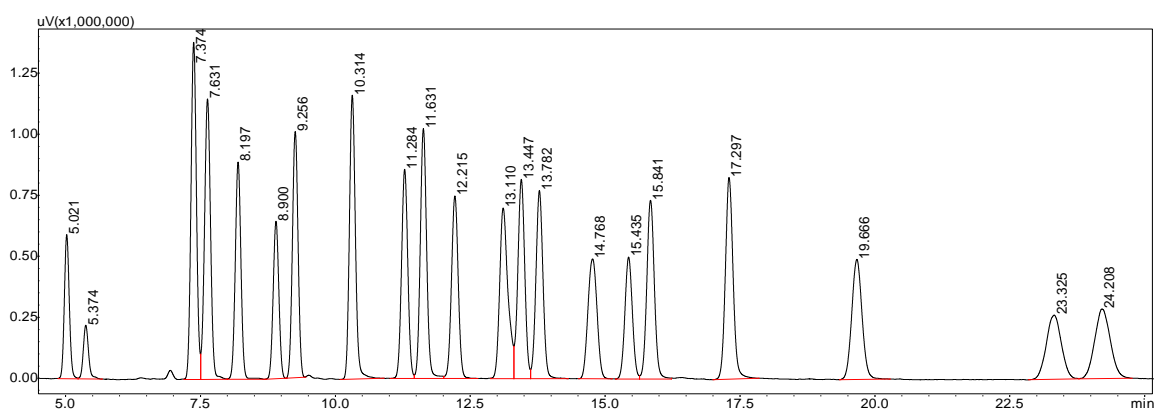
序号	中文名称	英文名称	分子式	CAS 号	水		土壤	
					检出限 μg/L	定量限 μg/L	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg
1	速灭磷	mevinphos	C ₇ H ₁₃ O ₆ P	7786-34-7	0.08	0.2	0.002	0.005
2	灭线磷	ethoprophos	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	13194-48-4	0.08	0.2	0.002	0.005
3	硫线磷	cadusafos	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ PS ₂	95465-99-9	0.08	0.2	0.002	0.005
4	甲拌磷	phorate	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃	298-02-2	0.08	0.2	0.002	0.005
5	特丁硫磷	terbufos	C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃	13071-79-9	0.08	0.2	0.002	0.005
6	二嗪磷	diazinon	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	333-41-5	0.08	0.2	0.002	0.005
7	乐果	dimethoate	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	60-51-5	0.08	0.2	0.002	0.005
8	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	5598-13-0	0.08	0.2	0.002	0.005
9	甲基对硫磷	parathion-methyl	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	298-00-0	0.08	0.2	0.002	0.005
10	毒死蜱	chlorpyrifos	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	2921-88-2	0.08	0.2	0.002	0.005
11	溴硫磷	bromophos	C ₈ H ₈ BrCl ₂ O ₃ PS	2104-96-3	0.08	0.2	0.002	0.005
4-1	甲拌磷砒	phorate sulfone	C ₇ H ₁₇ O ₄ PS ₃	2588-04-7	0.08	0.2	0.002	0.005
12	水胺硫磷	isocarbophos	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ PS	24353-61-5	0.08	0.2	0.002	0.005
13	噻唑磷	fosthiazate	C ₉ H ₁₈ NO ₃ PS ₂	98886-44-3	0.08	0.2	0.002	0.005
14	丙溴磷	profenofos	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	41198-08-7	0.08	0.2	0.002	0.005
15	杀扑磷	methidathion	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	950-37-8	0.08	0.2	0.002	0.005
16	硫环磷	phosfolan	C ₇ H ₁₄ NO ₃ PS ₂	947-02-4	0.08	0.2	0.002	0.005
17	三唑磷	triazophos	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	24017-47-8	0.08	0.2	0.002	0.005
18	莎稗磷	anilofos	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS ₂	64249-01-0	0.16	0.4	0.004	0.010
19	亚胺硫磷	phosmet	C ₁₁ H ₁₂ NO ₄ PS ₂	732-11-6	0.16	0.4	0.004	0.010

附录 B (资料性)

19种有机磷农药标准溶液的色谱图

19种有机磷类农药的色谱图见图B.1

图 B.1 19种有机磷类农药的色谱图



说明:

5.02/5.37——速灭磷

7.37——灭线磷

7.63——甲拌磷

8.20——特丁硫磷

8.90——甲拌磷砒

9.26——二嗪磷

10.31——乐果

11.28——甲基毒死蜱

11.63——甲基对硫磷

12.22——毒死蜱

13.11——溴硫磷

13.45——甲拌磷砒

13.78——水胺硫磷

14.77——噻啉磷

15.44——丙溴磷

15.84——杀扑磷

17.30——硫环磷

19.67——三唑磷

23.32——莎稗磷

24.21——亚胺硫磷