 FULI	浙江福立分析仪器有限公司			
	蔬菜农药残留中有机磷的测定（气相色谱法）			
	文件编号	FLYY-T07.12.2013	版本/修改	B/0

1 适用范围

本标准适用于测定 ppb 级有机磷，包括：敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、久效磷、乐果、磷胺、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、甲基异柳磷、啶硫磷、杀扑磷、丙溴磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷 这 19 种有机磷成分。测定范围： ≥ 10 ppb。

2 方法概要

有机磷标样经 DB-35 色谱柱分离后，流出物由 FPD 检测器检测，用峰面积归一法/外标法测定其中敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、久效磷、乐果、磷胺、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、甲基异柳磷、啶硫磷、杀扑磷、丙溴磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷各组分的含量。

3 试剂和材料

- 3.1 载气：高纯，99.999% 氢气：高纯，99.99% 空气：高纯，99.99%。
- 3.2 色谱柱：DB-35/ 30m*0.32mm*0.5um。
- 3.3 1000mg/L 单标：敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、久效磷、乐果、磷胺、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、甲基异柳磷、啶硫磷、杀扑磷、丙溴磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷（农业部环境质量监督检验测试中心标准样品）。
- 3.4 丙酮：AR 级 纯度大于 99.9%。
- 3.5 乙腈：HPLC 级。
- 3.6 氯化钠：AR 级 120℃ 烘干 4h。

4 仪器

- 4.1 GC9720-P 气相色谱仪（带 FPD 检测器）。
- 4.2 FL9720 色谱工作站。
- 4.3 毛细柱：30m*0.32mm*0.5um。
- 4.4 微量注射器：10 μ L。
- 4.5 16 位液体自动进样器。
- 4.6 组织捣碎机：JX-2008。
- 4.7 旋转蒸发器：RE 52-99。
- 4.8 漩涡混合器：SK-1。

5 仪器准备

5.1 DB-35 色谱柱的老化：色谱柱安装好以后，通入氮气，将柱箱做程序升温老化 70℃—5℃/min—270℃，三到五次。

5.2 色谱分离典型操作条件：

	毛细柱
载气	5.0ml/min 不分流 0.3min 后开启溶剂放空
柱温	120℃，2min—20℃/min—250℃，12min
气化温度	220℃
检测温度	250℃
氢空流量	H2: 50ml/min Air: 80ml/min
进样量	1.0 μ L
尾吹流量	30ml/min

6 试验步骤

6.1 标样分组（标准品为 1000ppm 敌敌畏、甲胺磷、氧乐果等有机磷标样）

6.1.1 有机磷标液的配制：将 19 种有机磷单标分成两组，并精确配制各浓度标准使用液，冷藏待用。

第一组：甲胺磷、久效磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、水胺硫磷、啶硫磷、丙溴磷、三唑磷、亚胺硫磷。

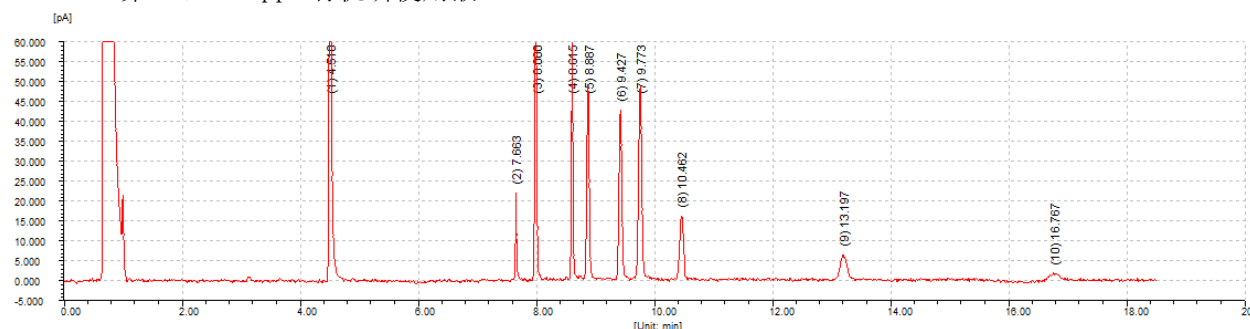
第二组：敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧乐果、磷胺、杀螟硫磷、毒死蜱、甲基异柳磷、杀扑磷、伏杀硫磷。

6.2 重复性测试

6.2.1 使用 16 位液体自动进样器准确吸取 1.0 μ L 的上述两组 100ppb 标样，注入毛细进样口，得到色谱图。

色谱图如下：

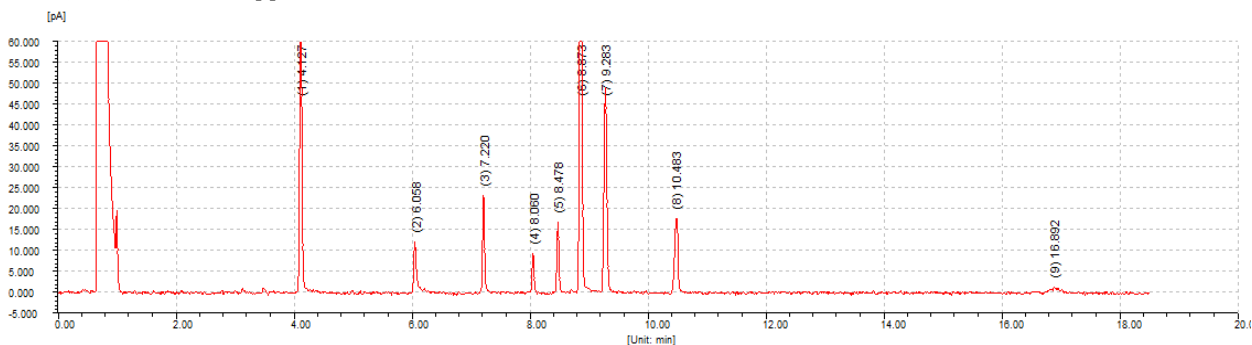
6.2.1.1 第一组-100ppb 有机磷使用液



第一组-100ppb 有机磷 FPD 检测谱图

1-甲胺磷、 2-久效磷、 3-乐果、 4-甲基对硫磷、 5-马拉硫磷、 6-水胺硫磷、 7-啶硫磷、 8-丙溴磷、 9-三唑磷、
10-亚胺硫磷

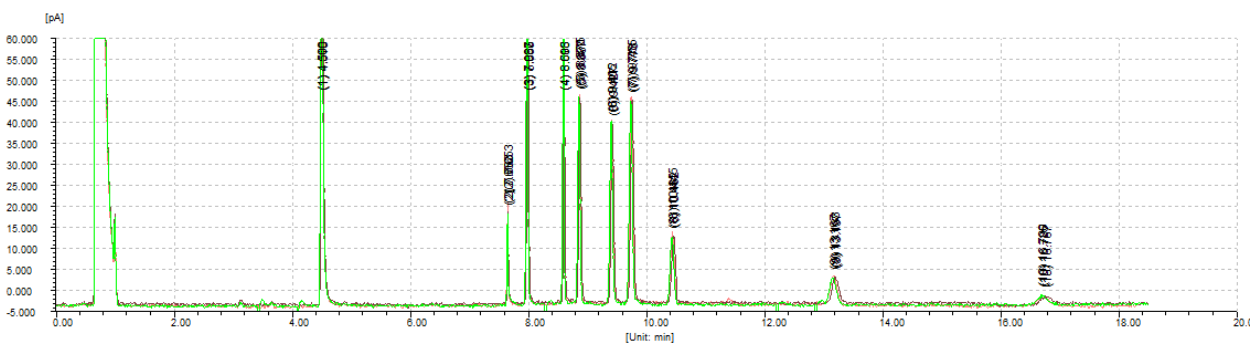
6.2.1.2 第二组-100ppb 有机磷使用液



第二组-100ppb 有机磷 FPD 检测谱图

1-敌敌畏、 2-乙酰甲胺磷、 3-氧乐果、 4/5-磷胺、 6-杀螟硫磷/毒死蜱、 7-甲基异柳磷、 8-杀扑磷、 9-伏杀硫磷

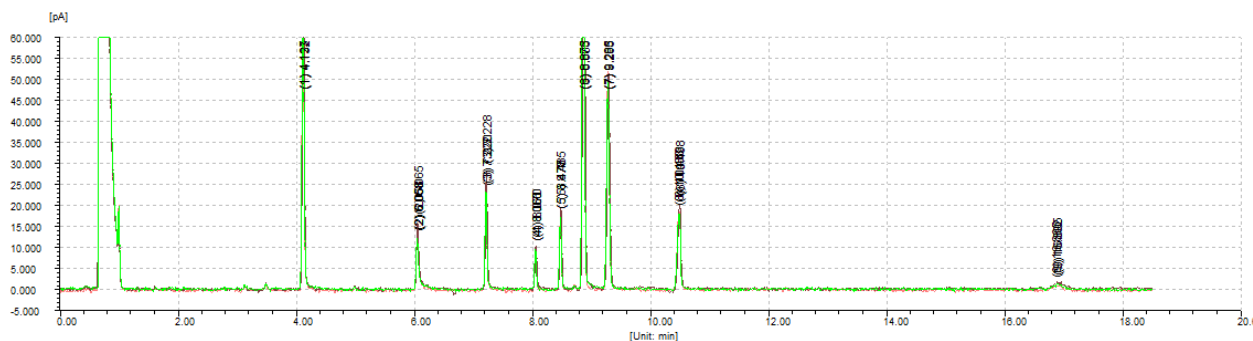
6.2.2.1 第一组-100ppb 有机磷重复性



1-甲胺磷、 2-久效磷、 3-乐果、 4-甲基对硫磷、 5-马拉硫磷、 6-水胺硫磷、 7-啶硫磷、 8-丙溴磷、 9-三唑磷、
10-亚胺硫磷

序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1		4.504	0.113	343512.8	0.8285	130233.6	0.5676	24.9741	0.7122	3
2		7.656	0.082	55750.9	4.3561	22898.7	6.6654	4.0522	3.3544	3
3		7.993	0.084	164349.5	1.5008	70874.3	2.0156	11.9478	0.5540	3
4		8.606	0.099	186598.0	0.3595	77115.1	1.1583	13.5667	1.1799	3
5		8.877	0.096	136725.0	1.0629	49193.7	1.0077	9.9399	0.2080	3
6		9.414	0.118	143510.6	1.1093	43250.0	1.7548	10.4333	0.7083	3
7		9.759	0.133	176934.3	1.0403	48282.5	0.9761	12.8637	1.1593	3
8		10.447	0.129	77664.2	3.1977	16574.5	3.6809	5.6453	2.1038	3
9		13.182	0.114	57976.4	3.5433	6752.2	5.5052	4.2141	2.4810	3
10		16.731	0.201	32503.3	2.1632	2494.0	5.9423	2.3630	1.8413	3

6.2.2.2 第二组-100ppb 有机磷重复性



1-敌敌畏、 2-乙酰甲胺磷、 3-氧乐果、 4/5-磷胺、 6-杀螟硫磷/毒死蜱、 7-甲基异柳磷、 8-杀扑磷、 9-伏杀硫磷

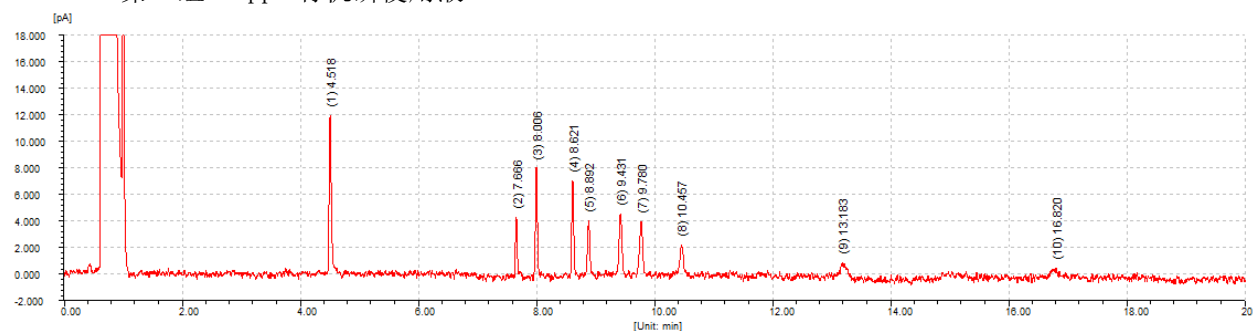
序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1		4.128	0.084	193461.0	0.2490	75211.1	0.6941	19.8036	2.4119	3
2		6.061	0.064	41069.9	3.9935	13286.4	12.9451	4.2015	1.8366	3
3		7.223	0.061	60339.4	3.7222	24815.1	9.7506	6.1746	3.0609	3
4		8.065	0.062	24337.5	5.6542	10051.7	4.4661	2.4892	3.5997	3
5		8.480	0.052	46571.4	4.2330	18182.8	5.9617	4.7664	4.2900	3
6		8.878	0.071	336531.7	2.8779	121959.1	2.5621	34.4347	1.2870	3
7		9.288	0.068	170129.8	3.9549	50870.0	2.9084	17.4047	1.8062	3
8		10.488	0.083	84983.0	2.1048	19141.6	4.7574	8.6967	1.0920	3
9		16.884	0.097	19818.0	0.2259	1691.2	14.4470	2.0286	2.1297	3

6.3 灵敏度测试

6.3.1 使用 16 位液体自动进样器准确吸取 1.0 μL 的两组 10ppb 标样，注入毛细进样口，得到色谱图。

色谱图如下：

6.3.1.1 第一组-10ppb 有机磷使用液

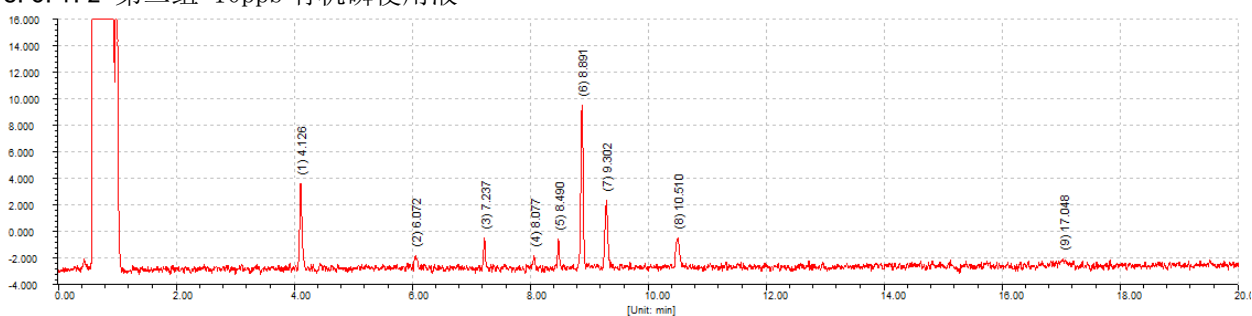


第一组-10ppb 有机磷 FPD 检测谱图

1-甲胺磷、 2-久效磷、 3-乐果、 4-甲基对硫磷、 5-马拉硫磷、 6-水胺硫磷、 7-啶硫磷、 8-丙溴磷、 9-三唑磷、 10-亚胺硫磷

峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[%]	峰类型
1	甲胺磷	4.518	0.038	12011.5	32051.5	20.6239	20.6239	BB
2	久效磷	7.666	0.033	4469.0	9046.7	5.8212	5.8212	VV
3	乐果	8.006	0.036	8417.9	20095.8	12.9309	12.9309	BB
4	甲基对硫磷	8.621	0.038	7442.2	19381.3	12.4711	12.4711	BV
5	马拉硫磷	8.892	0.045	4187.4	13844.9	8.9086	8.9086	BB
6	水胺硫磷	9.431	0.053	4722.3	16608.9	10.6871	10.6871	BB
7	啶硫磷	9.780	0.058	4210.7	16459.1	10.5908	10.5908	BB
8	丙溴磷	10.457	0.065	2281.0	9794.5	6.3024	6.3024	BB
9	三唑磷	13.183	0.127	1218.0	10192.4	6.5584	6.5584	BB
10	亚胺硫磷	16.820	0.126	869.6	7934.6	5.1056	5.1056	BB
总计:				49829.7	155409.7	100.0000	100.0...	

6.3.1.2 第二组-10ppb 有机磷使用液



第二组-10ppb 有机磷 FPD 检测谱图

1-敌敌畏、 2-乙酰甲胺磷、 3-氧乐果、 4/5-磷胺、 6-杀螟硫磷/毒死蜱、 7-甲基异柳磷、 8-杀扑磷、 9-伏杀硫磷

峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[pA]	峰面积[pA...]	峰面积[%]	含量[%]	峰类型
1	敌敌畏	4.126	0.041	6614.8	19173.7	17.4109	17.4109	BB
2	乙酰甲胺磷	6.072	0.066	1271.8	5153.6	4.6798	4.6798	BV
3	氧乐果	7.237	0.033	2430.9	5525.1	5.0171	5.0171	VV
4	磷胺	8.077	0.042	1137.3	2733.9	2.4825	2.4825	BV
5	磷胺	8.490	0.033	2373.8	6177.7	5.6097	5.6097	BB
6	杀螟硫磷毒死蜱	8.891	0.043	12423.7	35656.1	32.3778	32.3778	BB
7	甲基异柳磷	9.302	0.052	5204.6	17377.1	15.7794	15.7794	BV
8	杀扑磷	10.510	0.072	2282.9	9921.8	9.0096	9.0096	BV
9	伏杀硫磷	17.048	0.203	683.5	8406.0	7.6331	7.6331	BB
总计:				34423.3	110125.1	100.0000	100.0000	

6.3.2 灵敏度计算

计算公式: $D = (2N * W * np) / A$

组分	甲胺磷	久效磷	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	水胺硫磷	啶硫磷	丙溴磷	三唑磷	亚胺硫磷
灵敏度 g/s	$1.27 * 10^{-13}$	$2.46 * 10^{-13}$	$1.08 * 10^{-13}$	$9.72 * 10^{-14}$	$1.09 * 10^{-13}$	$1.03 * 10^{-13}$	$9.16 * 10^{-14}$	$1.35 * 10^{-13}$	$1.55 * 10^{-13}$	$1.97 * 10^{-13}$

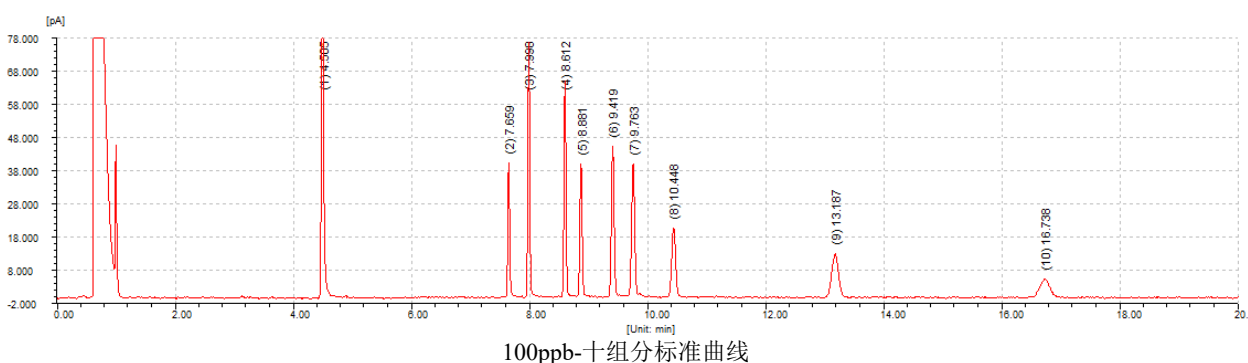
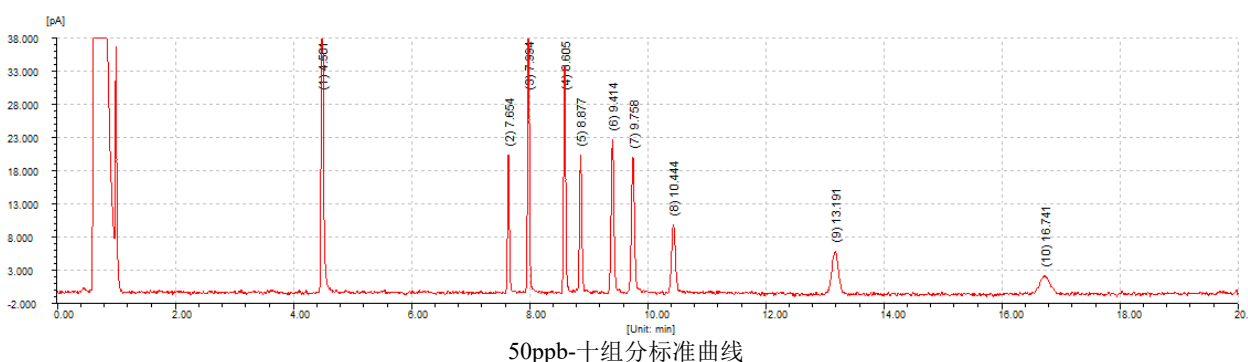
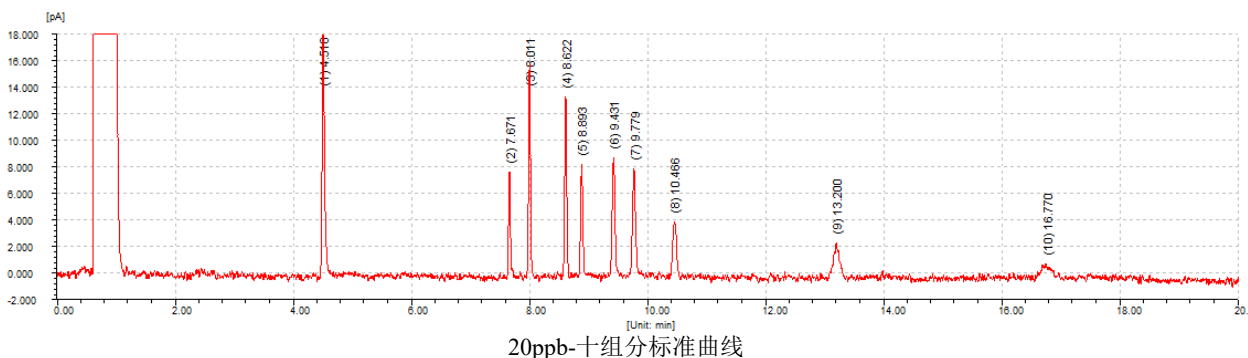
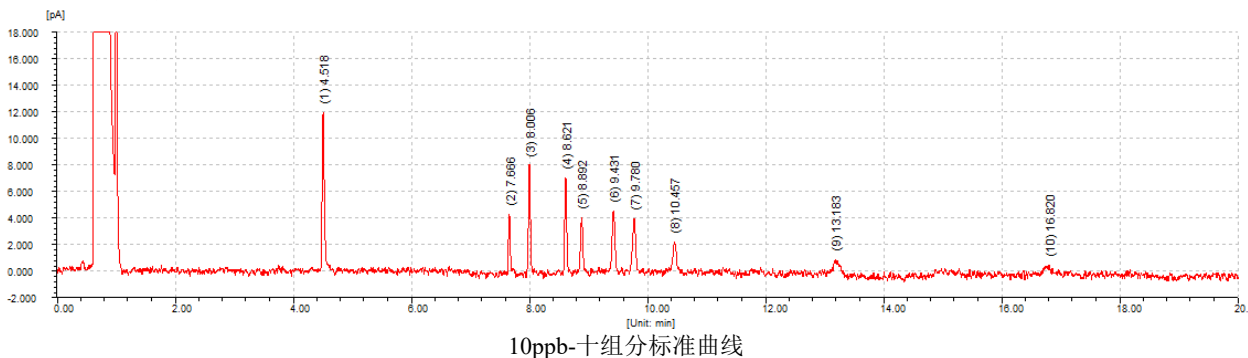
组分	敌敌畏	乙酰甲胺磷	氧乐果	磷胺	杀螟硫磷	毒死蜱	甲基异柳磷	杀扑磷	伏杀硫磷
灵敏度 g/s	$1.17 * 10^{-13}$	$5.26 * 10^{-13}$	$4.21 * 10^{-13}$	$1.86 * 10^{-13}$	$1.00 * 10^{-13}$	$7.95 * 10^{-14}$	$8.62 * 10^{-14}$	$1.66 * 10^{-13}$	$1.60 * 10^{-13}$

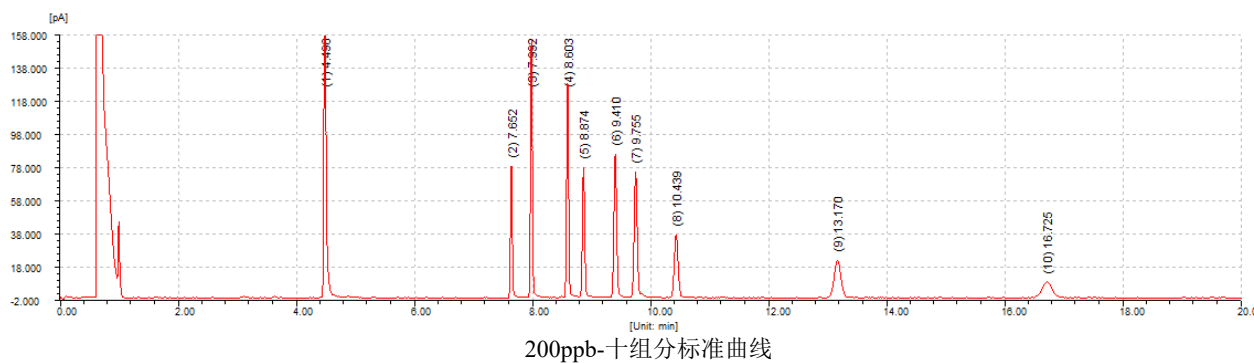
6.4 线性测试

6.4.1 线性浓度：使用 16 位液体自动进样器准确吸取 1.0 μL 以下浓度的有机磷标样，注入毛细进样口，得到色谱图。

浓度/ppb	10	20	50	100	200
--------	----	----	----	-----	-----

6.4.1.1 第一组有机磷使用液





6.4.1.2 第一组有机磷使用液标准曲线

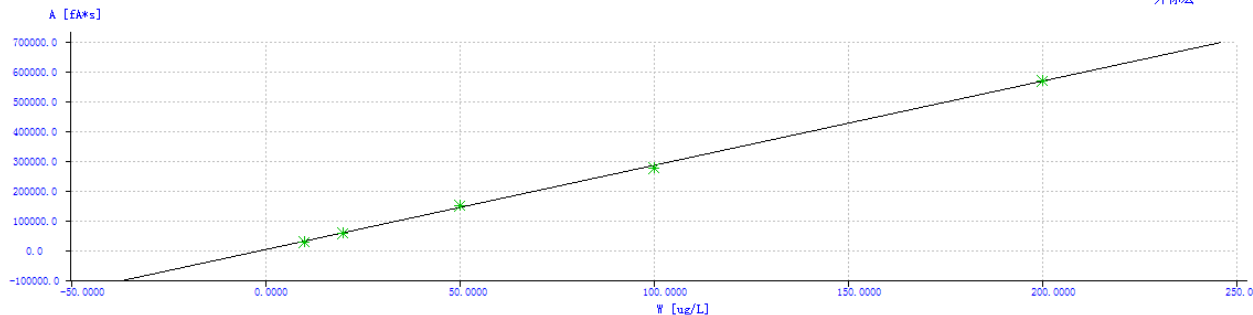
校正名: 新建 删除 相同浓度平均计算 过原点 增加标样 删除标样 修改浓度 重新计算 保存组分

序号	谱图文件	面积A	浓度C	纯量W	偏差%
1	标准曲线+10ppb-11-2	32051.482	10.0000	10.0000	-3.7871
2	标准曲线+20ppb-11-2	59704.258	20.0000	20.0000	-2.9147
3	标准曲线+50ppb-11-2	153324.188	50.0000	50.0000	5.1524
4	标准曲线+100ppb-11-	281247.688	100.0000	100.0000	-2.1029
5	标准曲线+200ppb-11-	570841.625	200.0000	200.0000	0.2417

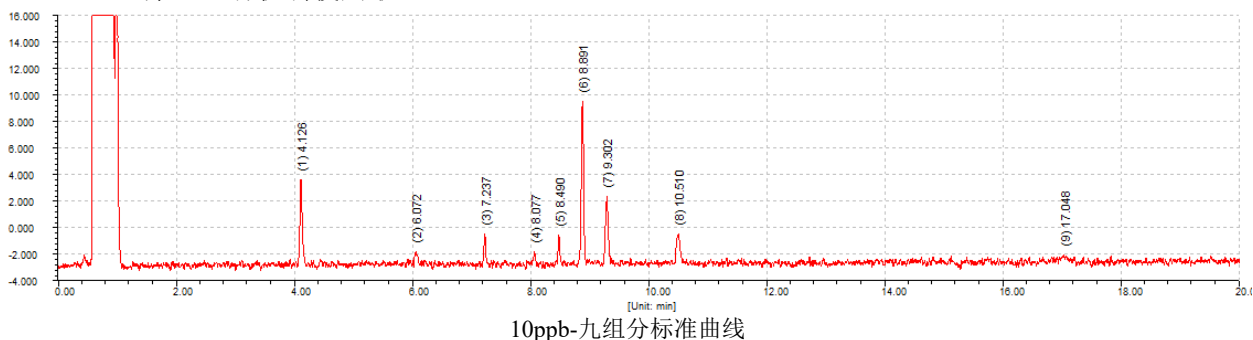
组分名: 甲胺磷, 久效磷, 乐果, 甲基对硫磷, 马拉硫磷, 水胺硫磷, 噻嗪酮, 二嗪磷, 亚胺硫磷

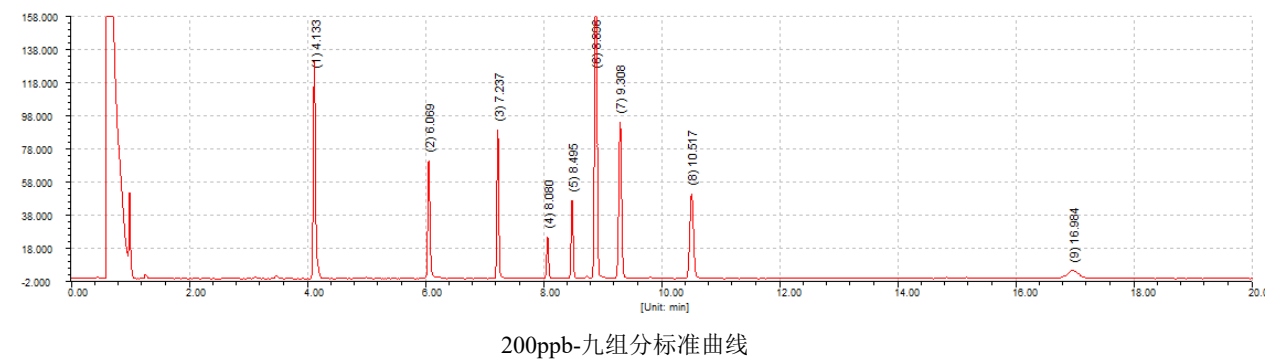
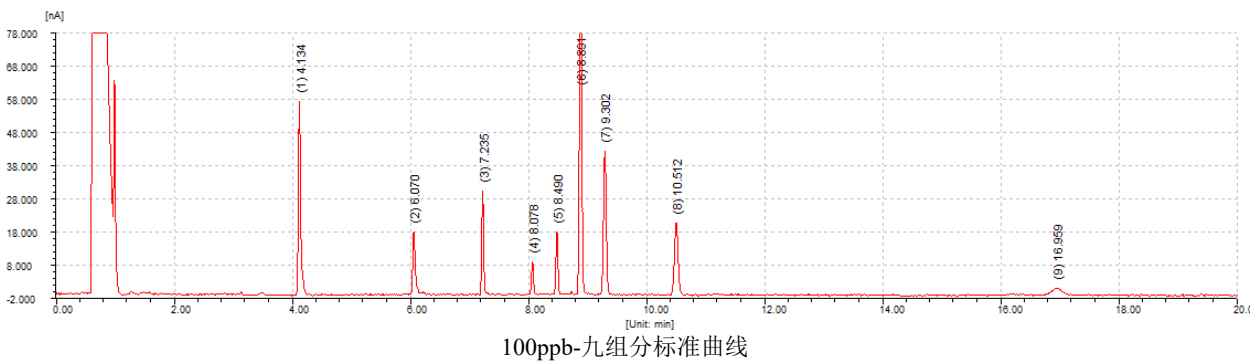
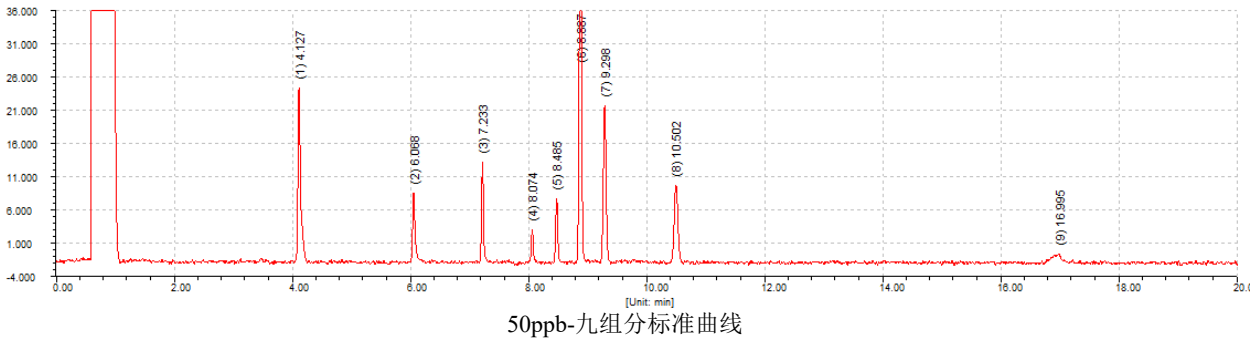
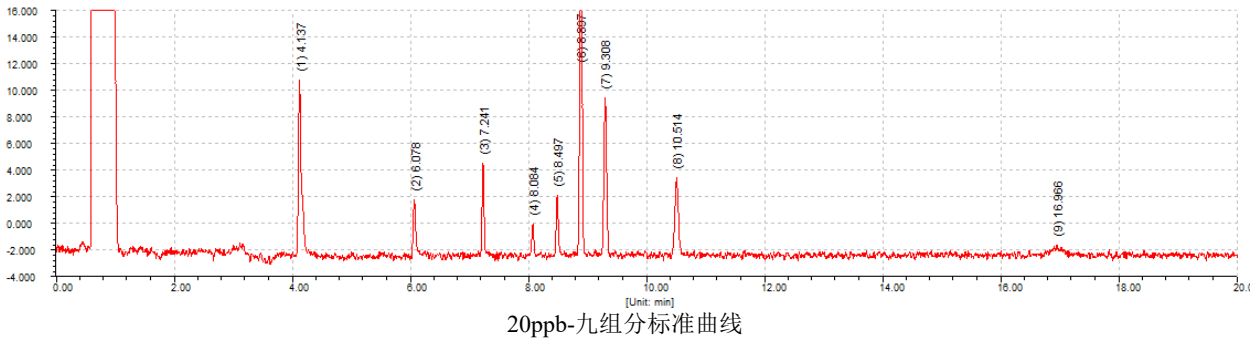
甲胺磷: 曲线方程: $A = 4891.265137 + 2822.928711 * (W)$, 相关系数: 0.99951

外标法



6.4.1.3 第二组有机磷使用液

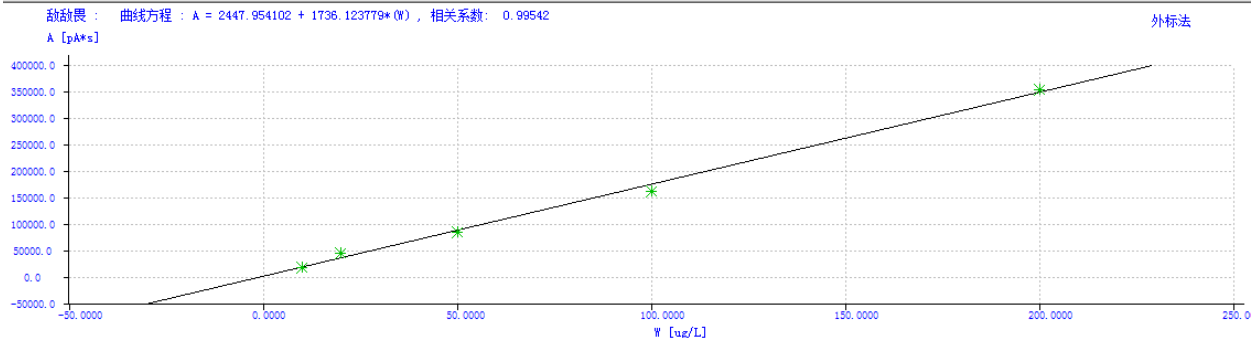




6.4.1.4 第二组有机磷使用液标准曲线

序号	谱图文件	面积A	浓度C	纯度w	偏差%
1	10ppb九标样磷2.src	19271.561	10.0000	10.0000	-3.0967
2	20ppb九标样磷.src	47370.078	20.0000	20.0000	29.3748
3	50ppb九标样磷.src	86701.219	50.0000	50.0000	-2.9409
4	100ppb九标样磷.src	162551.844	100.0000	100.0000	-7.7808
5	200ppb九标样磷.src	356072.094	200.0000	200.0000	1.8430

敌敌畏: 曲线方程: $A = 2447.954102 + 1736.123779*(W)$, 相关系数: 0.99542



6.5 样品测试（茄子、青菜、豆角）

6.5.1 样品前处理

标准: NYT 761-2008

抽取茄子、青菜、豆角样品, 取可食用部分, 切碎后混匀放入食品加工器中粉碎, 分装容器中于 -16°C 条件下保存备用。

准确称取 25.0g 试样放入组织捣碎机中, 加入 50.0ml 乙腈, 分 3 次高速匀浆 2min 后使用中速滤纸过滤, 将滤液收集到装有 6.0g 氯化钠的 50ml 具塞比色皿中, 收集 40-50ml 滤液后盖上塞子, 剧烈震荡 1min, 室温下静置 30min, 使乙腈相和水相分层。

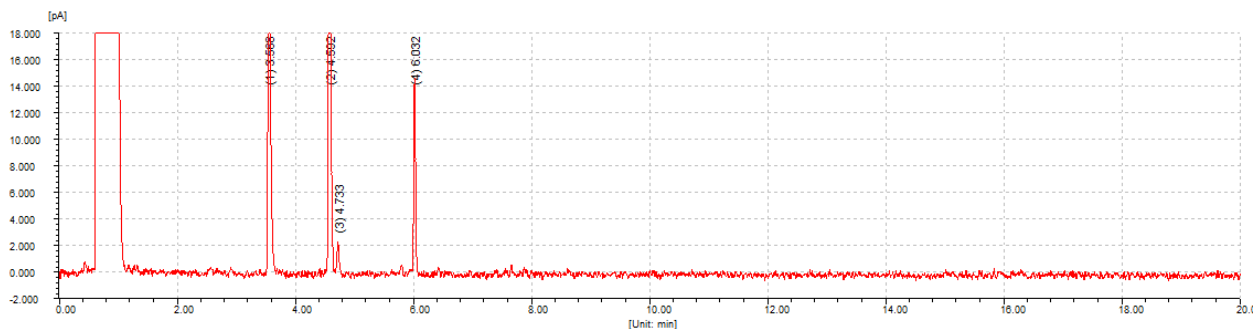
有机磷净化: 从具塞比色皿中吸取 10.00ml 乙腈溶液, 放入 100ml 圆底烧瓶中, 40°C 减压旋蒸至近干, 加入 2.0ml 丙酮, 备用。将备用液转移至 10ml 具塞离心管中, 用 3ml 丙酮分三次冲洗圆底烧瓶, 并转移至具塞离心管, 定容至 5.0ml, 在漩涡混合器上混匀, 转移至样品瓶中待测。

6.5.2 茄子样品



茄子样品有机磷检测谱图

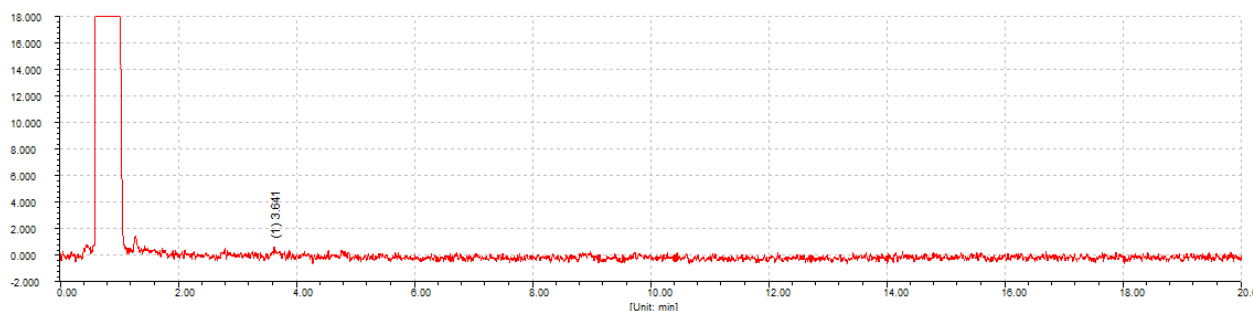
6.5.3 青菜样品



青菜样品有机磷检测谱图

峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[ug/L]	峰类型
1		3.568	0.038	36171.2	98115.9	0.0000	0.0000	BB
2	甲胺磷	4.592	0.040	39192.2	104823.1	100.0000	35.4001	BV
3		4.733	0.038	2505.1	6911.1	0.0000	0.0000	VB
4		6.032	0.034	15028.7	35815.0	0.0000	0.0000	VB
总计:				92897.1	245665.2	100.0000	35.4001	

6.5.4 豆角样品



豆角样品有机磷检测谱图

6.6 回收率测试（茄子、青菜、豆角）

6.6.1 样品前处理

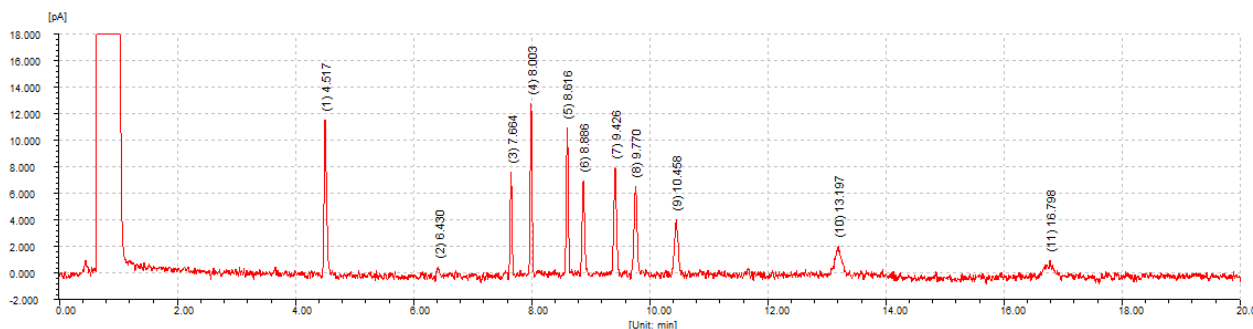
标准：NYT 761-2008

抽取茄子、青菜、豆角样品，取可食用部分，切碎后混匀放入食品加工器中粉碎，分装容器中于-16℃条件下保存备用。

准确称取 25.0g 试样放入组织捣碎机中（并加入适量一定浓度的有机磷标样，使得加标浓度为 16ppb），加入 50.0ml 乙腈，分 3 次高速匀浆 2min 后使用中速滤纸过滤，将滤液收集到装有 6.0g 氯化钠的 50ml 具塞比色皿中，收集 40-50ml 滤液后盖上塞子，剧烈震荡 1min，室温下静置 30min，使乙腈相和水相分层。

有机磷净化：从具塞比色皿中吸取 10.00ml 乙腈溶液，放入 100ml 圆底烧瓶中，40℃减压旋蒸至近干，加入 2.0ml 丙酮，备用。将备用液转移至 10ml 具塞离心管中，用 3ml 丙酮分三次冲洗圆底烧瓶，并转移至具塞离心管，定容至 5.0ml，在漩涡混合器上混匀，转移至样品瓶中待测。

6.6.2 茄子加标回收率

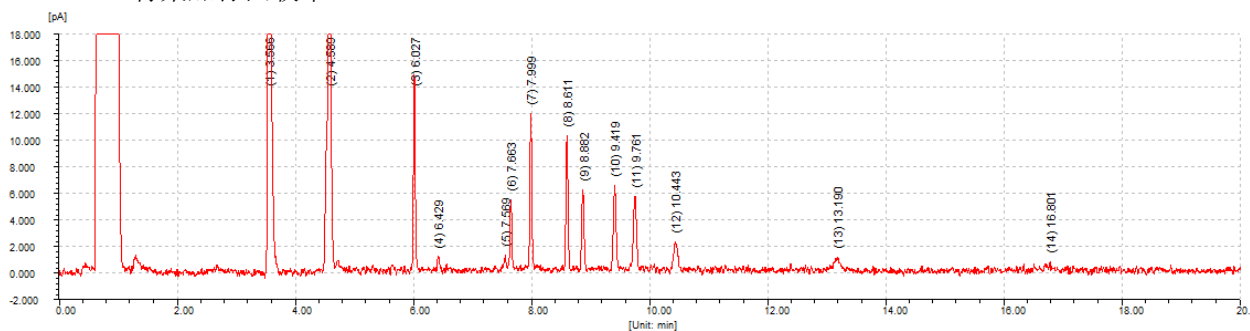


茄子样品有机磷加标检测谱图

峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[ug/L]	峰类型	
1	甲胺磷	4.517	0.045	11932.9	36019.7	14.5836	11.0270	BB	
2		6.430	0.062	1036.2	3569.0	0.0000	0.0000	BB	
3	久效磷	7.664	0.034	8054.6	18187.3	7.3636	18.1700	BB	
4	乐果	8.003	0.035	13135.0	29707.2	12.0278	14.7896	BB	
5	甲基对硫磷	8.616	0.038	11285.9	29820.8	12.0738	16.6426	BV	
6	马拉硫磷	8.886	0.046	7234.9	22391.7	9.0659	18.5565	BV	
7	水胺硫磷	9.426	0.052	8216.8	27995.3	11.3347	17.3305	VV	
8	啶硫磷	9.770	0.057	6849.3	26086.8	10.5620	16.9209	BB	
9	丙溴磷	10.458	0.073	4430.0	21314.7	8.6299	19.9960	VV	
10	三唑磷	13.197	0.129	2319.5	19479.7	7.8869	14.3935	BB	
11	亚胺硫磷	16.798	0.179	1471.9	15984.2	6.4717	15.3864	VV	
				总计:	75967.0	250556.5	100.0000	163.2131	

组分	甲胺磷	久效磷	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	水胺硫磷	啶硫磷	丙溴磷	三唑磷	亚胺硫磷
回收率%	68.8	113.6	92.4	104.0	115.9	108.3	105.8	124.9	89.9	96.1

6.6.3 青菜加标回收率

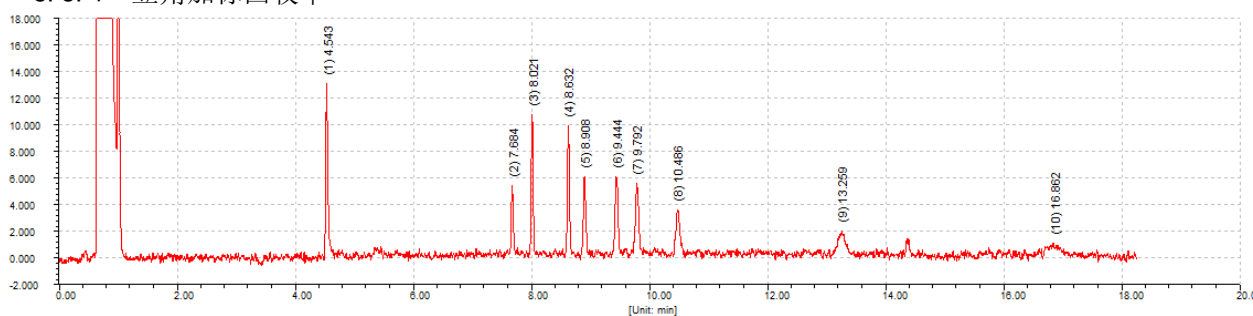


青菜样品有机磷加标检测谱图

峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[ug/L]	峰类型
1		3.566	0.049	47064.4	168490.6	0.0000	0.0000	BB
2	甲胺磷	4.589	0.047	37978.0	136057.3	46.1644	46.4645	BV
3		6.027	0.033	14965.0	34561.6	0.0000	0.0000	BB
4		6.429	0.045	1148.9	3191.6	0.0000	0.0000	VV
5		7.569	0.026	1035.4	2001.4	0.0000	0.0000	BB
6	久效磷	7.663	0.036	5328.7	12556.8	4.2605	11.7585	BB
7	乐果	7.999	0.036	11781.0	27098.9	9.1947	13.2780	BB
8	甲基对硫磷	8.611	0.037	10231.6	25042.5	8.4969	13.5468	BB
9	马拉硫磷	8.882	0.044	6271.9	18075.5	6.1330	14.5353	BB
10	水胺硫磷	9.419	0.050	6502.8	21549.6	7.3118	12.8376	VB
11	啶硫磷	9.761	0.060	5697.3	22417.5	7.6063	14.3110	VV
12	丙溴磷	10.443	0.088	2365.2	12754.7	4.3277	10.2812	BB
13	三唑磷	13.190	0.119	1091.9	9218.0	3.1277	3.3189	BB
14	亚胺硫磷	16.801	0.291	898.2	9952.9	3.3770	5.0012	BB
			总计:	152360.3	502968.9	100.0000	145.3329	

组分	甲胺磷	久效磷	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	水胺硫磷	啶硫磷	丙溴磷	三唑磷	亚胺硫磷
回收率%	69.1	73.4	82.9	84.6	90.8	80.2	89.4	64.25	20.7	31.3

6.6.4 豆角加标回收率



豆角样品有机磷加标检测谱图

峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[ug/L]	峰类型
1	甲胺磷	4.543	0.036	13309.0	35750.9	16.5339	10.9318	BV
2	久效磷	7.684	0.036	5252.3	12593.5	5.8242	11.8002	BB
3	乐果	8.021	0.036	10755.9	26266.3	12.1475	12.7954	BV
4	甲基对硫磷	8.632	0.037	9872.2	24672.2	11.4103	13.3070	BV
5	马拉硫磷	8.908	0.044	5992.4	17933.8	8.2940	14.4033	BB
6	水胺硫磷	9.444	0.056	6103.9	23395.5	10.8199	14.1243	BV
7	啶硫磷	9.792	0.063	5515.1	24877.0	11.5050	16.0604	VV
8	丙溴磷	10.486	0.078	3613.9	18975.2	8.7756	17.3408	VV
9	三唑磷	13.259	0.134	1850.5	16355.1	7.5638	11.0213	BB
10	亚胺硫磷	16.862	0.280	1162.7	15408.0	7.1258	14.3942	BB
			总计:	63427.8	216227.3	100.0000	136.1786	

组分	甲胺磷	久效磷	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	水胺硫磷	啶硫磷	丙溴磷	三唑磷	亚胺硫磷
回收率%	68.3	73.7	79.9	83.1	90.0	88.3	100.4	108.4	68.9	89.9

7 注意事项

- 7.1 DB-35 毛细色谱柱要充分老化（老化温度不得高于 270℃）。
- 7.2 进样体积要按规定进样，分离度要达到规定的要求。
- 7.3 岗位人员经常检查气路，以防泄漏。
- 7.4 换进样垫时要先降低进样口、柱温箱、检测器温度，并关小载气，以减少对色谱柱的损坏，增加使用寿命。
- 7.5 进样口、检测器高温，操作时要注意，防止烫伤。

8 附加说明

本规程由浙江福立分析仪器应用开发部提出。

本规程解释权归福立仪器应用开发部所有。