

# 气相色谱法测定蔬菜中有机磷农药的残留量

杨亚平 林 森

(阜阳市产品质量监督检验所,阜阳 236013)

**摘要** 采用 DB-1 型毛细管柱及氮磷检测器,建立了同时测定蔬菜中有机磷农药甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷残留量的气相色谱法,测定 4 种有机磷农药残留量的线性范围均为 0.02~4.00 mg/L,相关系数为 0.9955~0.9980,检出限为 0.0012~0.0020 mg/L,加标回收率为 89.3%~92.2%,相对标准偏差为 2.2%~3.2%。

**关键词** 气相色谱法 蔬菜 有机磷农药 残留量 测定

有机磷农药具有广谱、高效、价格较低等特点,至今仍有菜农使用。蔬菜中有机磷农药的残留量过高会引起人体的神经麻痹及呼吸系统损伤等,危害人体的健康,因而,必须对其在蔬菜中的残留量进行检测,作为市场准入的重要依据。甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷和甲基对硫磷是 4 种常见的有机磷农药,按照 GB/T 5009.20-1996、GB/T 17331-1998 标准中规定的方法测定蔬菜中上述 4 种有机磷农药的残留量,操作繁琐,费时。笔者采用气相色谱法同时测定蔬菜中上述 4 种有机磷农药的残留量,方法快速、准确。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪:GC-17A 型,带有氮磷检测器及 Class-GC-10 色谱工作站,日本岛津公司;

甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷标准样品:纯度分别为 99%、98%、99%、99%,国家标准物质研究中心;

丙酮、乙酸乙酯、石油醚:分析纯,重蒸;

无水硫酸钠、氯化钠:分析纯;

活性炭:酸洗后洗至中性,烘干;

硅藻土助滤剂(Celite545)。

### 1.2 色谱条件

色谱柱:DB-1 型毛细管柱,15 m×0.53 mm i. d.;柱温:120℃(2 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃(2 min);载气:氮气,流速为 10 mL/min(不分流);进样器温度:250℃;检测器温度:250℃;进样方式:自动进样器进样;进样量:5 μL。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准样品溶液的制备

分别准确称取适量甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷标准样品,以丙酮作为溶剂,分别配制成 100 mg/L 的相应标准储备液,储存于冰箱中。

分别吸取 1 mL 100 mg/L 的甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷标准储备液,置于 100 mL 容量瓶中,用丙酮定容,摇匀,得相应标准样品溶液。

#### 1.3.2 样品溶液的制备

称取 50 g 蔬菜样品,切碎,用高速组织捣碎机匀浆,置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 5 g 氯化钠,用 100 mL 丙酮振荡提取 30 min,抽滤,将滤液转移至 250 mL 平底烧瓶中,用 30 mL 丙酮分 3 次洗涤抽滤瓶,将洗涤液并入平底烧瓶中。在 60℃ 恒温下,于旋转蒸发仪上将滤液浓缩至无丙酮蒸出,加入 20 g 无水硫酸钠,冷却后,用 60 mL 乙酸乙酯分 3 次萃取,收集萃取液,在 60℃ 恒温下,于旋转蒸发仪上浓缩至 1 mL。取玻璃层析柱(Ø10 mm×20 cm),依次填充 2 g 无水硫酸钠、1.5 g 活性炭-硅藻土助滤剂(质量比为 1:4)、2 g 无水硫酸钠,轻敲柱壁使填料压实,用 20 mL 石油醚预淋洗后,将浓缩的萃取液转移至玻璃层析柱中,用 50 mL 丙酮-石油醚(体积比为 1:1)淋洗,收集淋洗液,在 60℃ 恒温下,于旋转蒸发仪上浓缩至近干,用丙酮定容至 5 mL。

#### 1.3.3 测定

在上述色谱条件下,待基线稳定后,取标准样品溶液连续进样数次,直至标准样品的峰面积变化小于 3%。每种被测成分按照标准样品溶液→样品溶液→样品溶液→标准样品溶液的顺序进样测定。

#### 1.3.4 计算

将样品及标准样品的峰面积两次测得值分别进行平均。样品中甲胺磷或氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷残留量的质量分数  $w$  按下式计算:

$$w = \frac{A_{\text{样}} \cdot c_{\text{标}} \cdot V_{\text{样}}}{A_{\text{标}} \cdot m}$$

式中: $A_{\text{标}}$ ——甲胺磷或氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷标准样品峰面积的平均值;

$A_{\text{样}}$ ——样品溶液中甲胺磷或氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷峰面积的平均值;

$c_{\text{标}}$ ——甲胺磷或氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷标准样品溶液的浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

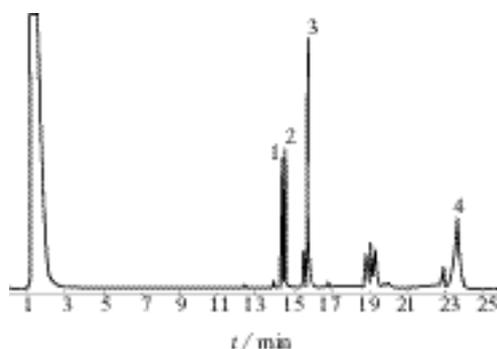
$V_{\text{样}}$ ——样品定容后的体积,  $\text{mL}$ ;

$m$ ——样品的质量,  $\text{g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱图

在色谱条件下,按实验方法测定蔬菜样品中甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷的残留量,得色谱图如图1所示。



1—甲胺磷; 2—甲拌磷; 3—氧化乐果; 4—甲基对硫磷

图1 样品色谱图

### 2.2 柱温

柱温直接影响被测组分的分离效果和保留时间。本实验的柱温采用一阶程序升温,经试验,确定的最佳色谱柱升温程序为  $120^{\circ}\text{C}$  (2 min)  $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$

$220^{\circ}\text{C}$  (2 min)。

### 2.3 载气流速

选用大口径 ( $\varnothing = 0.53 \text{ mm}$ ) 毛细管柱,不分流,当载气流速为  $15 \text{ mL}/\text{min}$  时,被测组分不能完全分离;当载气流速为  $8 \text{ mL}/\text{min}$  时,出峰时间长;当载气流速为  $10 \text{ mL}/\text{min}$  时,被测组分的分离效果良好,出峰时间相对较短。故本实验选择载气流速为  $10 \text{ mL}/\text{min}$ 。

### 2.4 工作曲线及检出限

分别配制浓度为  $0$ 、 $0.05$ 、 $0.10$ 、 $0.20$ 、 $0.50$ 、 $1.00$ 、 $2.00$ 、 $3.00$ 、 $4.00 \text{ mg}/\text{L}$  的系列甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷标准工作溶液,在色谱条件下,分别进样分析。以峰面积  $A$  对相应被测组分的浓度  $c$  进行线性回归,绘制工作曲线,以3倍信噪比计算检出限,结果见表1。

表1 工作曲线及检出限

农药名称	线性范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	线性回归方程	相关系数 $r$	检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
甲胺磷	0.02 ~ 4.00	$A = 503760c - 65660$	0.9980	0.0012
氧化乐果	0.02 ~ 4.00	$A = 248250c - 40823.5$	0.9979	0.002
甲拌磷	0.02 ~ 4.00	$A = 536505c - 93030$	0.9970	0.001
甲基对硫磷	0.02 ~ 4.00	$A = 436085c - 95785$	0.9955	0.0012

### 2.5 加标回收试验

取空白蔬菜样品,分别添加不同浓度的甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷标准工作溶液,按实验方法进行测定,计算回收率和相对标准偏差,结果见表2。由表2可知,本方法的加标回收率为  $89.3\% \sim 92.2\%$ ,相对标准偏差为  $2.2\% \sim 3.2\%$ ,说明本方法的准确度和精密度较高。

表2 加标回收试验结果 ( $n=6$ )

加入量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	甲胺磷			氧化乐果			甲拌磷			甲基对硫磷		
	测定值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/%	RSD/%									
0.5	0.4465	89.3	3.2	0.4475	89.5	3.1	0.4470	89.4	3.0	0.4485	89.7	3.2
1.0	0.9070	90.7	2.9	0.9050	90.5	2.8	0.9080	90.8	2.8	0.9100	91.0	2.7
2.0	1.8440	92.2	2.4	1.8400	92.0	2.3	1.8420	92.1	2.3	1.8440	92.2	2.2

## 3 结语

采用气相色谱法测定蔬菜、水果中的有机磷农药甲胺磷、氧化乐果、甲拌磷、甲基对硫磷有机磷农药的残留量,准确度和精密度较高,符合农药残留分

析的要求。

### 参考文献

- 1 GB/T 5009.20 - 1996 食品中有机磷农药残留量的测定方法.
- 2 GB/T 17331 - 1998 食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定.

## DETERMINATION OF THE ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDE RESIDUES IN VEGETABLES BY GAS CHROMATOGRAPHY

Yang Yaping, Lin Sen

(Fuyang Product Quality Supervision and Inspection Institute, Fuyang 236013, China)

**ABSTRACT** Using the DB-1 type capillary column and nitrogen phosphorous detector, a method of determination of the organ-

ophosphorus pesticide residues of methamidophos, omethoate, phorate and methylparathion in vegetables at the same time was set up by gas chromatography. The linear ranges for the determining of four kinds of organophosphorus pesticide residues are 0.02 ~ 4.00 mg/L, the correlation coefficients are 0.9955 ~ 0.9980, the detection limits are 0.0012 ~ 0.0020 mg/L, the recoveries are 89.3% ~ 92.2% and the relative standard deviations are 2.2% ~ 3.2%.

**KEYWORDS** gas chromatography, vegetable, organophosphorus pesticide, residue, determination

### 《清洗世界》(工业版)征订启事

(邮发代号:2-640 月刊)

权威性 知识性 学术性

《清洗世界》杂志由中国蓝星(集团)总公司主办,为中国工业清洗协会(筹)、全国清洗行业信息中心会刊。杂志立足于中国的工业清洗、民用清洗、保洁清洗、石材清洗、介质清洗等领域,及时报道近期发展起来的干冰清洗、等离子清洗、介质喷洗、激光及紫外线清洗等新技术,同时介绍有关清洗设备行业的发展动态和趋势等。

栏目设置:试验研究、实用技术、新产品开发、专业保洁、经营管理、特别关注、市场瞭望、上岗培训、信息之窗等。读者对象:主要面向国内外从事清洗技术、清洗设备、工业清洗、保洁设备及用品等研究、开发、应用、管理、教学、生产的有关人员。国际刊号:ISSN 1671-8909,国内统一刊号:CN 11-4834/TQ,采用国际流行的大16开标准版本,全彩色印刷,每期定价10元,年定价120元,国内外公开发售,全国各地邮局订阅。

地址:北京市朝阳区北三环东路17号《清洗世界》杂志社,邮编:100029

电话:010-64450695/64450680,传真:010-64433466

联系人:周云龙 王琼

### 《色谱》征订启事

《色谱》(国际标准刊号:ISSN 1000-8713,国际期刊CODEN编码:SEPUER,国内统一刊号:CN 21-1185/O6)是中国化学会主办、中科院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办、科学出版社出版、国内外公开发行的专业性学术期刊,于1984年创刊。重点报道色谱学科的学术理论、色谱仪器与部件的研制开发、色谱及其相关技术在各领域应用的原始性、创新性科研成果。设有研究报告、研究快报、专论与综述、研究简报、技术与应用等多种栏目,并载有色谱方面的书评与书讯、国内外学术活动简讯、色谱仪器及相关产品广告等内容。读者对象为从事色谱理论研究及分析工作的化学分析工作者、大专院校相关专业师生、色谱仪器开发单位的有关人员。

《色谱》为全国中文核心期刊、《中国科技论文统计与分析》统计源期刊、《中国科学引文数据库》来源期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊、《中国期刊全文数据库》收录期刊、《中国期刊网》全文收录期刊、《万方数据-数字化期刊群》收录期刊、《中国学术期刊文摘》收录期刊、《中文科技期刊数据库》收录期刊、美国《化学文摘》(CA)收录期刊、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)收录期刊、美国《剑桥科学

文摘》(CSA)收录期刊、美国《医学索引》(IM)收录期刊、辽宁省一级期刊,获中国科学院优秀期刊二等奖、中国科协优秀期刊三等奖。

《色谱》为双月刊,每期96页,大16开,单价15元,全年90元。广告经营许可证:大临广审字L000015。国内邮发代号:8-43,可通过全国各地邮局订购。国外发行代号:DK 21010,可通过中国出版对外贸易总公司(北京782信箱)订购。漏订的读者可直接与《色谱》编辑部联系补订。

地址:大连市中山路457号 邮编:116023

电话/传真:(0411)4379021

E-mail:sepu@dicp.ac.cn

http://www.sepu.dicp.ac.cn.

### 《分析试验室》技术期刊征订启事

《分析试验室》是中文核心期刊,2003年为双月刊,国内外公开发售。1982年创刊,目前已成为我国著名的分析化学专业刊物。影响遍及冶金、地质、石油化工、环保、医药、食品、农业、商品检验和海关等社会各行业及各学科领域。《分析试验室》以突出创新性和实用性为办刊宗旨,作者来自全国各行业的生产、科研第一线。1998~2001年连续4年被评为全国化学类科技期刊“影响因子”第1名或第2名。在国际上常年被“CA”和“SCI”等收录。本刊常设“研究报告”、“研究简报”、“仪器装置与设备”等栏目。“定期评述”栏目系统发布特邀知名专家学者撰写的国内外分析化学领域的综合评述,连续跟踪学术发展前沿;“国际会议”栏目每期介绍影响广泛的分析化学领域国际学术交流会议。2003年新设“特邀专家评论”,聚焦当前科研重点、难点、热点;2004年还将增设“实验室管理论坛”栏目,发表现代化实验室管理科学类文章。

自2004年起,本刊将由双月刊变更为月刊,以扩大信息容量,缩短发稿周期,适应广大读者、作者的要求,适应21世纪科技发展的需要。扩版以后,本刊仍以促进我国的分析化学科研成果的推广和应用为办刊宗旨,不断提高刊物质量,进一步活跃版面,增加信息含量。

《分析试验室》国内统一刊号:CN 11-2017/TF,国际标准刊号:ISSN 1000-0720,国际CODEN码:FENSE4,邮发代号:82-431,国外代号:BM 848,广告经营许可证:京西工商广字第0038号,每期定价10元,2003年全年6期,共60元,2004年起全年12期,共120元。全国各地邮局征订。

编辑部地址:北京新街口外大街2号邮编:100088

电话:010-82013328

E-mail:analysislab@263.net