

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 3081—2019

人参床土中腐霉利等 9 种农药残留量的测定 气相色谱法

Determination of 9 pesticides including procymidone etc residues in soil for growing ginseng - GC method

地方标准信息服务平台

2019 - 12 - 25 发布

2020 - 02 - 01 实施

吉林省市场监督管理厅 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 和 GB/T 20001.4-2015 给出的规则起草。

本标准由吉林省农业农村厅提出并归口。

本标准起草单位：吉林农业大学、吉林省白山本苜药业有限公司、敦化市农业技术推广中心。

本标准主要起草人：赵丹、王莹、许煊炜、梁爽、薛艳杰、孟欣欣、张敏、陈颖、王艳红、朱艳萍、潘浦群、李月茹。

地方标准信息服务平台

人参床土中腐霉利等 9 种农药残留量的测定 气相色谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了人参床土中腐霉利等 9 种农药残留量的气相色谱检测方法。

本标准适用于人参床土中的腐霉利、三唑酮、丙环唑、莠去津、乙草胺、六氯苯、六六六（ α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六和 δ -六六六之和）、滴滴涕（pp'-滴滴伊、pp'-滴滴滴、op'-滴滴涕、pp'-滴滴涕之和）和五氯硝基苯 9 种农药残留量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 27404 实验室质量控制规范 食品理化检测

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 原理

样品采用乙腈—乙酸水溶液涡旋振荡提取，经PSA和 C_{18} 分散固相萃取净化，气相色谱仪测定，根据色谱峰保留时间定性，外标法定量。

4 试验条件

环境条件温度应控制在16℃~25℃，湿度在25%~75%。

5 试剂或材料

除非另有规定，试剂均为分析纯。

5.1 水，GB/T 6682：一级。

5.2 乙腈(C_2H_5N ，CAS 号：75-05-8)。

5.3 正己烷(C_6H_{14} ，CAS 号：110-54-3)。

5.4 醋酸钠(CH_3COONa ，CAS 号：6131-90-4)。

5.5 醋酸(CH_3COOH ，CAS 号：64-17-7)。

5.6 硫酸镁($MgSO_4$ ，CAS 号：7487-88-9)。

5.7 醋酸水溶液（水+醋酸=99+1，体积比）：量取 10 mL 醋酸（5.5）加入 990 mL 水（5.1）中，混匀。

5.8 标准品：标准品信息见附录 A。

5.9 标准溶液

5.9.1 标准储备溶液

分别准确称取一定量（精确至 0.1 mg）农药标准品（见附录A），用正己烷溶解后定容至刻度，逐一配成 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的单一标准储备溶液，密封贮存在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 左右的冰箱中，使用期为 6 个月。

5.9.2 混合标准中间溶液

分别准确移取一定量的标准储备溶液（5.9.1）于 10 mL 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下闭光保存，使用期为 3 个月。

5.9.3 混合标准工作溶液

准确移取一定量标准中间溶液（5.9.2）于 10 mL 容量瓶用正己烷稀释至刻度，配成不少于 5 个浓度级别的标准工作液，需现用现配。具体标准工作溶液浓度见附录A。

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

5.11 十八烷基硅烷键合硅胶（C₁₈）：40 μm ~60 μm 。

5.12 微孔滤膜（有机相）：13 mm $\times$ 0.22 μm 。

5.13 陶瓷均质子。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

6.2 电子天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。

6.3 离心机：转速不低于 4 000 r/min。

6.4 氮吹仪：可控温。

6.5 涡旋振荡器。

6.6 塑料离心管：50 mL 和 15 mL。

6.7 10 mL 刻度试管。

7 样品

应按 NY/T 1121.1 中有关规定采集、制备风干土壤样品，过 250 μm 筛，于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 条件下密封保存。

8 试验步骤

8.1 样品预处理

称取 5 g 样品，精确至 0.01 g，于 50 mL 塑料离心管（6.6）中，加入 10 mL 醋酸水溶液（5.7）涡旋混匀，再加入 15 mL 乙腈（5.2）摇匀后静置 30 min。涡旋 1 min 后依次向上述离心管中加入 6 g

硫酸镁 (5.6)、1.5 g 醋酸钠 (5.4) 及 1 颗陶瓷均质子 (5.13)，盖上离心管盖，剧烈振荡 1 min 后不低于 4000 r/min 离心 5 min。

吸取 8 mL 上清液于内含 1.2 g 硫酸镁、0.4 g PSA (5.10) 及 0.4 g C₁₈ (5.11) 的 15 mL 塑料离心管中 (6.6)，涡旋混匀 1 min。不低于 4000 r/min 离心 5 min，准确吸取 3 mL 上清液于 10 mL 刻度试管 (6.7) 中，在 60 °C 水浴氮气吹至近干。加入 1 mL 正己烷复溶，过微孔滤膜 (5.12)，用于测定。

8.2 气相色谱条件

8.2.1 色谱柱：14% 氰丙基-苯基 (86%) 二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱，30 mm × 0.32 mm，0.25 μm 或相当者。

8.2.2 载气：高纯氮气（纯度不小于 99.999%）。

8.2.3 进样口温度：250 °C。

8.2.4 进样模式：不分流进样。

8.2.5 检测器温度：300 °C。

8.2.6 色谱柱升温程序：100°C(1min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180°C(10min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280°C(25min)

8.2.7 柱流量：1.0 mL/min。

8.2.8 进样量：1.0 μL。

8.3 标准曲线的绘制

分别吸取 1.0 μL 混合标准工作液 (5.9.3)，按照以上仪器参考条件 (8.2)，由低浓度到高浓度依次进行测定。分别以质量浓度 (μg/mL) 为横坐标，以各个农药峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

8.4 测定

准确移取 1.0 μL 制备好的待测样品 (8.1)，按照与绘制校准曲线相同的仪器参考条件 (8.2) 进行测定。

8.5 空白试验

除不加样品外，均按 8.1~8.4 同步进行测定。

8.6 平行试验

对同一样品进行 2 次平行测定。

9 试验数据处理

9.1 定性分析

被测试样中目标农药色谱峰的保留时间分别与相应农药的标准色谱峰保留时间比较，如果被测试样中目标农药的保留时间与标准色谱峰的保留时间相差在 ±1% 内均可认定为该农药（对于有检出的样品可用极性不同的色谱柱或 GC-MS 辅助定性）。

9.2 定量计算

样品中各种农药残留量以质量分数 (ω) 计，数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示，按公式 (1) 计算：

$$\omega = \frac{V_1 \times V_3 \times 1000}{V_2 \times m \times 1000} \times \rho \cdots \cdots (1)$$

式中:

ρ ——标准曲线校正后所测定该种农药的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——提取液中有机溶剂总体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——吸取出用于氮吹仪蒸干的提取溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——样品溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——称取样品的质量,单位为克(g)。

当结果小于1 mg/kg 时,保留两位有效数字;当结果大于1 mg/kg 时,保留3位有效数字。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定结果的算术平均值的10%。

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定结果的算术平均值的15%。

11 质量保证和质量控制

11.1 每30个样品或每批次(少于30个样品)样品应至少进行一个空白试验,空白值应低于方法定量限。

11.2 校准曲线的相关系数应不低于0.99。

11.3 每30个样品或每批次(少于30个样品)样品应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液,其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于20%,否则应重新绘制校准曲线。

11.4 每30个样品或每批次(少于30个样品)应至少进行一次样品加标回收试验,回收率应符合GB/T 27404规定。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

——试验对象;

——所使用的标准(包括发布或出版年号);

——所使用的方法(如果标准中包括几个方法);

——结果;

——观察到的异常现象;

——试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
标准品信息及方法定量限

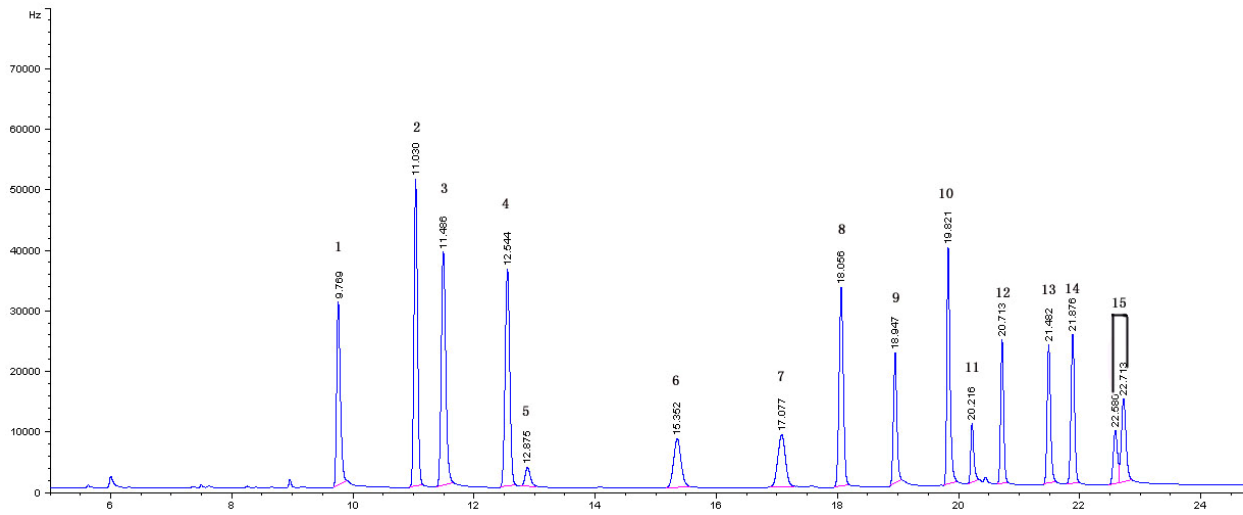
9种农药(15种化合物)标准品信息及方法定量限见表A.1。

表A.1 9种农药(15种化合物)标准品信息及方法定量限

农药名称	英文名称	标准品	方法定量限/(mg/kg)	标准曲线浓度/($\mu\text{g/mL}$)
腐霉利	Procymidone	$\geq 95\%$	0.02	0.02、0.1、0.2、1、2
三唑酮	Triadimefon	$\geq 95\%$	0.02	0.02、0.1、0.2、1、2
丙环唑	Propiconazole	$\geq 95\%$	0.02	0.02、0.1、0.2、1、2
莠去津	Atrazine	$\geq 95\%$	0.10	0.1、0.5、1、2、10
乙草胺	Acetochlor	$\geq 95\%$	0.02	0.02、0.1、0.2、1、2
六氯苯	Hexachlorobenzene	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1
α -六六六	α -Hexachlorocyclohexane	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1
β -六六六	β -Hexachlorocyclohexane	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1
γ -六六六	γ -Hexachlorocyclohexane	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1
δ -六六六	δ -Hexachlorocyclohexane	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1
pp'-滴滴伊	pp'-DDE	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1
pp'-滴滴滴	pp'-DDD	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1
op'-滴滴涕	op'-DDT	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1
pp'-滴滴涕	pp'-DDT	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1
五氯硝基苯	Quintozene	$\geq 95\%$	0.01	0.01、0.05、0.1、0.5、1

附 录 B
(资料性附录)
9 种农药标准溶液色谱图

9种农药标准溶液色谱图见图B. 1。



- 注1: 六氯苯 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注2: α 六六六 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注3: 五氯硝基苯 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注4: γ 六六六 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注5: 莠去津 (0.2 $\mu\text{g/mL}$)
注6: 乙草胺 (0.2 $\mu\text{g/mL}$)
注7: β 六六六 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注8: δ 六六六 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注9: 三唑酮 (0.1 $\mu\text{g/mL}$)
注10: pp'滴滴伊 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注11: 腐霉利 (0.1 $\mu\text{g/mL}$)
注12: op'滴滴涕 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注13: pp'滴滴涕 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注14: pp'滴滴涕 (0.05 $\mu\text{g/mL}$)
注15: 丙环唑 (0.2 $\mu\text{g/mL}$)

图B. 1 9 种农药标准溶液色谱图