出口粮谷中草丙磷残留量检验方法

Method for the determination of glufosinate residues in cereals for export

SN 0 587—1996

前言

本标准是根据GB/T 11.1—1993《标准化工作导则 第1单元：标准的起草与表述规则 第1部分：标准编写的基本规定》及SN/T 0001—1995《出口商品申请书、申报书编量及主包装单表检验方法标准编写的基本规定》的要求进行编写的。其中测定方法是参考国内外有关文献，经研究、改进和验证后而制定的。本标准同时制定了抽样和制样方法。

测定部分是根据国际上对粮谷中草丙磷残留量的最高限量和测定方法的灵敏度而制定的。

本标准附录A为提示的附录。

本标准由中华人民共和国国家进出口商品检验局提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国青岛进出口商品检验局。

本标准主要起草人：单敏、荣会、王大宁。

本标准系首次发布的行业标准。

1 范围

本标准规定了出口粮谷中草丙磷残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口粮米中草丙磷(标准)残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过4000袋(2000t)为一检验批。

同一检验批的商品应具有相同特征，如包装、标记、产地、规格和等级等。

2.2 抽样数量

按一批总袋数的平方根式(1)抽取：

$$a=\sqrt{N} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：a—全批袋数；

N—抽样袋数。

注：a取整数，小数部分舍弃进位为整数。

2.3 抽样工具

2.3.1 金属单管取样器：全长55cm(包括手柄)，直径：5cm，内槽长度应超过被对角线长度的一半。

2.3.2 取样铲。

2.3.3 分样板。

2.3.4 样品罐(袋)：可密封。

2.3.5 分样用或适用罐或袋。

2.4 抽样方法

2.4.1 倒包抽样：从堆放的各部位随机抽取≥5包装的应抽样袋数的10%(每批一般不少于3袋)；将袋口抽松全部拆开，平置于分样用或其他适净的桶或铁上，用平面翻袋机角，提起的或45°倾角，倒包时，4，倒袋的进物全部倒完。查看袋内有结病品质是否均为，确认确无正常后，用取样铲随机在各部位抽取样品，过筛将样品放入盛样容器内，每袋抽取样品数量应基本一致。

2.4.2 袋内抽样：按≥5包装的应抽样袋的20%x，在堆垛范围的上、中、下各层以曲线形走向随机抽取。将取样器(2.3.1)管槽朝下，从每袋一角倾斜转角方向插入袋内，然后将管槽朝样朝上，抽出取样器；过筛将样品放入盛样容器内，每袋抽取样品数量应相不4.1基本一致。

每批样品总量应不少于4kg。

2.4.3 大样缩分

集中袋内取样抽检抽样取全部样品，倒于分样用上，用分样板按四分法缩分出样品不少于2kg，加封后标明标记并及时送交实验室。

2.5 试样制备

将样品按四分法缩分至1kg，全部磨碎并通过20目筛，混匀，均分成两份，作为试样，装入洁净的容器内，密封，标明标记。

2.6 试样保存

将试样于一4℃以下避光保存。

注：在抽样及制样的操作过程中，必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

植米中残留的草丙磷及其代谢物3-甲基膦丙酸，用水、三氯甲烷混合提取，抽滤，收集水相和三氯甲烷相。振摇，进行进一步分配。离心，收集水相提取液，经强碱性阴离子交换树脂净化，然后用原乙酸三甲酯进行衍生化，再进行中性氧化铝柱净化后，用配有火焰光度检测器的气相色谱仪测定，外标法定量，分别测定草丙磷和基和3-甲基膦丙酸后再计算为以草丙磷和基计的总量。

3.2 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为蒸馏或相应的去离子水。

3.2.1 三氯甲烷。

3.2.2 二氯甲烷。

3.2.3 甲醇。

3.2.4 丙酮。

3.2.5 正己烷。

3.2.6 冰乙酸。

3.2.7 原乙酸三甲酯($CH_3C(OCH_3)_3$)。

3.2.8 强碱性阴离子交换树脂：AG—3B，200~400目。

3.2.9 对一中性氧化铝：层析用(2g)。

3.2.10 助滤剂：Celite 545，使用前用水、三氯甲烷洗涤。

3.2.11 草丙磷标品 C $_5H_{12}NO_4P$)标准品：纯度≥99%。

3.2.12 3-甲基膦丙酸(2)标准品：纯度≥99%。

3.2.13 标准溶液：分别准确称取适量的草丙磷标品和3-甲基膦丙酸标准品，用水配制成浓度为1.00 mg/mL的标准储备溶液，根据需要用用水稀释成适用浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪：配有火焰光度检测器，碱滤光片526nm。

3.3.2 振荡器。

3.3.3 离心机。

3.3.4 超声波发器。

3.3.5 超声波发生器。

3.3.6 玻璃层析柱：25cm×1.5cm(内径)。

3.3.7 玻璃注射器：10 mL。

3.3.8 微量注射器：10μL。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取试样约20 g(精确至0.1g)于250 mL具塞锥形瓶中，加入50 mL三氯甲烷及50 $mL水$，振荡提取30min。在平衡离子内插上5μ的滤网，抽滤提取液，残渣再用40 mL水及50 mL三氯甲烷重复提取一次，并抽滤，合并滤液，充分振摇后，于5000 r/min下离心5min。将上层水相转移至100 mL容量瓶中，用水稀释定容。

3.4.2 净化

取取5mL AG—3B强碱性阴离子树脂床以也离子水装入玻璃层析柱中。加入30 mL水预淋洗后，将抽提液25mL上述提取液，注入玻璃层析柱中，控制流速为1.5mL/min，用30 mL水洗涤，弃去流出液，并在流出液，然后用100 mL乙醇水溶液(50% V/V)进行洗脱，收集全部洗脱液，在温于60℃水浴中旋转蒸发近干，重应用氮气吹扫，加入1mL乙醇，超声波溶解10 min，并将溶液定量移至10 mL量瓶中。

3.4.3 衍生化

用4.5原乙酸三甲酯与不含一中性氧化铝的上层，转甲酯化溶液注入到搅有对一中性氧化铝的玻璃层析器中过柱，用10 mL正己烷-二氯甲烷(1+1)混合溶剂洗出，弃去流出液，再以10 mL甲醇-二氯甲烷(5+95)混合溶洗脱，收集洗脱液，在温于40℃水浴中旋转蒸馏至干，准确加入2.00 mL丙酮，超声波溶解3min，溶液供气相色谱测定。

3.4.4 标准物衍生化

分别取2.00 mL适用浓度的草丙磷标品和3-甲基膦丙酸标准工作溶液于10 mL具塞试管中，用氮气吹吹干后，加入1mL注乙酸和4mL原乙酸三甲酯，加塞混匀后，置于100℃水浴平加热3h。冷却后用氮气吹吹干，准确加入2.00 mL丙酮，超声波溶解3min，溶液供气相色谱测定。

3.4.5 测定

3.4.5.1 色谱条件

a) 色谱柱：OV—17，石英毛细管柱，25m×0.32mm(i.d)，膜厚0.25μm；

b) 色谱柱温度：50℃(2min) $\frac{30℃/min}{}$ 170℃(1min) $\frac{4℃/min}{}$ 250℃(2min)；

c) 进样口温度：270℃；

d) 检测器温度：280℃；

e) 载气：氮气，纯度≥99.99%，20 cm^3/s；

f) 尾吹气：氮气，纯度≥99.99%，50mL/min；

g) 氢气：80 mL/min；

h) 空气：100mL/min；

i) 进样方式：无分流进样，1min后开阀；

j) 进样量：2μL。

3.4.5.2 色谱测定

根据样品中残测的农药含量情况，选定浓度相近的标准工作溶，标准工作溶和等体积进样进样时生化农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内，对甲酯化后的标准工作溶和样品应分别等体积多插进样测定。

在上述色谱条件下，3-甲基膦丙酸甲酯的保留时间约为9min，草丙磷甲酯的保留时间约为15min。对生化标准品色谱图见附录A中图A1。

3.4.6 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

3.5 结果计算和测定

用色谱数据处理机或按式(2)分别计算试样中3-甲基膦丙酸和草丙磷标品残留量：

$$X_i=\frac{h_i \cdot c_0 \cdot V}{h_0 \cdot m} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：X_i—试样中3-甲基膦丙酸或草丙磷标品含量，mg/kg；

h_i—样进中3-甲基膦丙酸甲酯或草丙磷甲酯的色谱峰高，mm；

h_0—标准工作进中3-甲基膦丙酸甲酯或草丙磷甲酯的色谱峰高，mm；

C_0—标准工作进中3-甲基膦丙酸或草丙磷标品的浓度，$\mu g/mL$；

V—样进量所定容体积，mL；

m—最终样进所代表的试样量，g。

注：计算结果需补空白值扣除。

按式(3)计算试样中草丙磷标品总含量：

$$X=1.30 \cdot X_A+X_B \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中：I—试样中草丙磷标品含量(以草丙磷标品计)，mg/kg；

1.30—3-甲基膦丙酸换算成草丙磷标品的换算系数；

X_A—试样中3-甲基膦丙酸含量，mg/kg；

X_B—试样中草丙磷标品含量，mg/kg。

4 测定极限、回收率

4.1 测定极限

本方法草丙磷标品的测定极限为0.020mg/kg；3-甲基膦丙酸的测定极限为0.005mg/kg。

4.2 回收率

回收率的实验数据：

草丙磷(标品)总含量添加浓度在0.0065mg/kg时，回收率为92.5%；

草丙磷(标品)总含量添加浓度在0.020 0mg/kg时，回收率为99.5%；

草丙磷(标品)总含量添加浓度在0.0205mg/kg时，回收率为90.6%；

草丙磷(标品)总含量添加浓度在0.1325mg/kg时，回收率为91.6%；

草丙磷(标品)总含量添加浓度在0.530 0 mg/kg时，回收率为98.1%。

附 录 A

(提示的附录)

标准品气相色谱图

图 A1 3-甲基膦丙酸和草丙磷甲酯标准品气相色谱图