出口粮谷及油籽中丰索磷残留量检验方法

Method for the determination of fensulfothion residues in cereals and oil seeds for export

SN 0688—1997

前言

本标准是根据GB/T 1.1—1993《标准化工作导则 第1单元：标准的起草和表述规则 第1部分：标准编写的基本规则》及SN/T 0001—1995《出口商品中农药、兽药残留量及生物毒素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。本标准填补了我国出口粮谷及油籽中丰索磷残留量的空白。

测定项目是根据国际上对粮谷及油籽中丰索磷残留量的最高限量和测定方法的灵敏度而制定的。

本标准的附录A和附录B均是规范性附录。

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。

本标准由中华人民共和国国家进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人：郑敏。

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及油籽中丰索磷残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法及气相色谱-质谱确证方法。

本标准适用于出口粮谷、玉米、大豆、花生仁中丰索磷残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过200t为一检验批。200t以内的粮谷，每200t为一个检验批；不足200t的粮谷，按200t计。

2.2 抽样数量

2.2.1 粮食样品

按式(1)计算抽样袋数：

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

式中：a—全批袋数；

N—抽样袋数。

注：a取整数，小数部分舍前进位为整数。

2.2.2 散装样品（玉米、大豆）

按堆高度不超过2m，按堆顶面积划区设点，0.150 m^2为一个取样区，每区设中心及四角（距边缘1 m处）5个点，每堆加一个取样区，堆数少于点。

2.2.3 抽样工具

2.3.1 金属单管取样器：金长55 cm（包括手柄），直径1.5～2.0 cm，内槽长度应超过取样角度长度的一半。

2.3.2 金属双管取样器：金长51 cm，为100 cm（包括手柄）两种，内、外管间距应分别开几个槽口，每个槽口长15～20 cm，口宽2.0～2.5 cm，内管的内径为2.5～3.0 cm；取样器的探头长约7 cm。

2.3.3 取样护武取样勺。

2.3.4 分样板。

2.3.5 盛样器：敞或罩，可密封。

2.3.6 分样布或洁用罐型物。

2.4 抽样方法

2.4.1 粮食抽样

2.4.1.1 倾包抽样：从堆垛的各部位随机抽取2～3根取样袋的10%（每批一般不少于袋），将袋口封挑全部拆开，平置于分样布或其他洁净的罐型物上，双手紧握取样器，晃起约45°倾角，随抽随拆，使粮内货物全部抛出，查看袋内有粮样品是否完好，确认袋况正常后，用取样器插底各部位抽取样品，并立即将样品倒入盛样器内，每袋抽取样品的数量应基本一致。

2.4.1.2 袋内抽样：按2.2.1取取决定抽样袋数（如倒包抽样袋数），在堆垛四周的上、中、下各层以曲线形走向随机抽取，然后按抽样、玉米、大豆、花生仁，用下述方法进行取样：

对抽样，用金属单管取样器（2.3.1）槽口朝下，从每袋一角倾斜对角方向插入袋内，然后将管槽转到上，抽出取样器，立即将样品倒入盛样器内。

对玉米或大豆，用1.6长的金属双管取样器（2.3.2），关闭槽口，从每袋一角倾斜对角方向插入袋内，然后旋转内管以开启槽口，将样品流满内管后，再转动内管以关闭槽口，抽出取样器，立即将样品倒入盛样器内。

对花生仁，用取样器倾样袋口抽样3～5袋，用取样勺从开口处抽取样品，立即罐好袋口，并将所取样品倒入盛样器内。

每袋抽取样品的数量应相等。4.1.1基本一致。每批所抽取的样品总量应不少于4kg。

2.4.2 散积抽样（用于玉米、大豆）

按2.2.1规定取样点，插入抽取样品，将取样器（2.3.2）槽口关闭，以倾斜45°角度插入进堆至相应深度，旋转取样器内管以开启槽口，将样品流满内管后，再旋转内管以关闭槽口。抽出取样器，立即将样品倒入盛样器内，从各点所抽取样品的数量应基本保持一致。

每批抽取的样品总量应不少于4kg。

2.4.3 次样缩分

袋装样品：合并从倒包和袋内抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分样品至不少于2kg，倒入盛样器内，加封后标明标记，并及时送交实验室。

散积样品：将抽取的全部样品，倒于分样板上，以下按上述袋装样品方法进行。

3 测定方法

3.1 方法提要

试样中残留的丰索磷用水一丙酮提取，提取液经冰镇后与乙酸乙酯进一步分配，再以离罗里硅土柱净化，被纳物用丙酮-二氯甲烷洗脱，洗脱液经蒸干，残渣用乙酸乙酯溶解并定容，溶液供配有火焰光度检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。必要时用气相色谱-质谱进行确证。

3.2 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

3.2.1 丙酮：重蒸馏。

3.2.2 乙酸乙酯：重蒸馏。

3.2.3 二氯甲烷：重蒸馏。

3.2.4 氯化钠。

3.2.5 无水硫酸钠：650℃灼烧4h，贮于密封容器中备用。

3.2.6 饱和氯化钠水溶液。

3.2.7 离罗里硅土：层析用，100～200目，650℃灼烧5h，用前于130℃活化4h，冷却后加入5%（m/m）水脱活，贮于密封容器中备用。

3.2.8 丰索磷标准品：纯度≥99%。

3.2.9 丰索磷标准溶液：准确称取适量的丰索磷标准品，用少量的乙酸乙酯溶解，并以乙酸乙酯配制成浓度为1.00 mg/mL的标准储备溶液，根据需要再用乙酸乙酯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（稀滤光片）及质谱检测器。

3.3.2 均质器。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 无水硫酸钠柱：7.5cm×1.5cm（内径）；内装5cm高无水硫酸钠。

3.3.5离罗里硅土柱：25cm×1.5cm（内径）目下所上供次填装2cm高无水硫酸钠、10 g离罗里硅土、2cm高无水硫酸钠，使用前用50 mL丙酮-二氯甲烷（1+99）混合液预淋洗。

3.3.6 鼓泡注射器：10 μL。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取试样约10 g（精确至0.1g）于250mL具塞锥形瓶中，加入20 mL水，鼓置2h。然后加入100 mL丙酮，高速均质提取5min。将提取液抽滤于250 mL具塞瓶中，残渣再用50 mL丙酮重复提取一次，合并滤液于上述具塞瓶中。于40℃水浴中旋转蒸干至约20 mL。

将浓缩液入500 mL纳源瓶中，加入50 mL饱和氯化钠水溶液和100 mL乙酸乙酯，振摇3min，静置分层，收集上层有机相。水相再用100 mL乙酸乙酯重复提取一次，合并有机相，经无水硫酸钠柱脱水，收集于250 mL具塞瓶中，于40℃水浴中旋转浓缩至近干，加入5mL丙酮-二氯甲烷（1+99）以溶解残渣。

3.4.2 制纯

将溶解残渣入离罗里硅土柱中，用100 mL丙酮-二氯甲烷（1+99）进行洗脱，弃去流出液，然后用100mL丙酮-二氯甲烷（5+95）进行洗脱，收集全部洗脱液于250mL具塞瓶中。于40℃水浴中旋转浓缩至近干，用乙酸乙酯溶解并定容至5.0 mL，供气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

a)色谱柱：25m×0.32mm（内径），膜厚0.25μm，HP-1701石英毛细管柱，或相当者；

b)色谱柱温度：程序升温50℃（2min）$\xrightarrow{30℃/min}$220℃（1min）$\xrightarrow{6℃/min}$260℃（1℃/min）；

c)进样口温度：270℃

d)检测器温度：280℃；

e)载气：氮气，纯度≥99.99%，2mL/min；

f)氢气：75mL/min；

g)空气：100 mL/min；

h)尾吹气：氮气，纯度≥99.99%，50 mL/min；

i)进样方式：无分流进样，1.5min后开阀；

j)进样量：2μL

3.4.3.2 质谱确证条件

根据样品中残留浓度的多寡情况，选取浓度相近的标准工作溶液，标准工作溶液和待测样液中丰索磷的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对标准工作溶液和样液等体积参插进样测定，在上述色谱条件下，丰索磷的保留时间约为14min。标准品的气相色谱图见附录A中图A1。

3.4.4 确证

3.4.4.1 气相色谱-质谱条件

a)色谱柱：30m×0.25mm（内径），膜厚0.25μm，09-17石英毛细管柱，或相当者；

b)色谱柱温度：程序升温50℃（2min）$\xrightarrow{30℃/min}$220℃（1min）$\xrightarrow{10℃/min}$270℃（5min）；

c)进样口温度：270℃；

d)色谱-质谱接口温度：260℃；

e)载气：氦气，纯度≥99.99%，1.4mL/min；

f)进样量：1μL；

g)进样方式：无分流进样，1.5min后开阀；

h)电离方式：EI；

i)电离能量：70eV；

j)电子倍增器电压：1.5kV；

k)离子源温度：250℃；

l)选择离子扫描方式：

m)溶剂延迟：10 min。

3.4.4.2 质谱确证试验

对标准溶液和样液进行扫描，4.4.1规定的条件进行测定时，如果样品与标准溶液有保留时间相同的峰出现，则用质谱图对其确证。在上述色谱-质谱条件下，丰索磷的保留时间约为18min。标准品的色谱-质谱图见附录B中图B1。

3.4.5 空白试验

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

用色谱数据先按帽机或测定的结果计算试样中丰索磷残留含量：

$$X=\frac{h\cdot c\cdot V}{h_s\cdot m} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

式中：X—试样中丰索磷残留含量，mg/kg；

h—样品中丰索磷的色谱峰高，mm；

h_s—标准工作溶液中丰索磷的色谱峰高，mm；

c—标准工作溶液中丰索磷的浓度，mg/mL；

V—样品最终定容体积，mL；

m—最终用来测定的试样量，g。

注：计算结果需转换成百分比。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法的测定低限为0.02mg/kg。

4.2 回收率

4.2.1 稻米中丰索磷的添加浓度及其回收率实验数据：

①0.02mg/kg时，回收率为93.0%；

②0.10mg/kg时，回收率为98.0%；

③0.50mg/kg时，回收率为91.5%。

4.2.2 玉米中丰索磷的添加浓度及其回收率实验数据：

①0.02mg/kg时，回收率为91.2%；

②0.10mg/kg时，回收率为91.5%；

③0.50 mg/kg时，回收率为98.1%。

4.2.3 大豆中丰索磷的添加浓度及其回收率实验数据：

①0.02mg/kg时，回收率为97.2%；

②0.10mg/kg时，回收率为99.0%；

③0.50mg/kg时，回收率为90.9%。

4.2.4 花生仁中丰索磷的添加浓度及其回收率实验数据：

①0.02mg/kg时，回收率为97.2%；

②0.10mg/kg时，回收率为97.0%；

③0.50mg/kg时，回收率为99.0%。

附 录 A

（提示的附录）

标准品色谱图

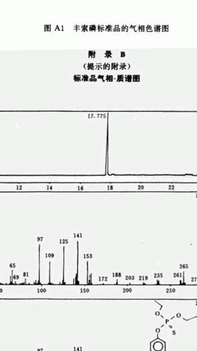

图 A1 丰索磷标准品的气相色谱图

附 录 B

（提示的附录）

标准品气相-质谱图

a)总离子色谱图；b)标准品质谱图；c)谱库质谱图

图 B1 丰索磷标准品的气相色谱-质谱图