

前言

本标准是按照GB/T 1.1—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。

测定低限是根据国际上对粮谷中噻吩甲氯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是提示的附录。

本标准由中华人民共和国国家出入境检验检疫局提出并归口。

本标准由中华人民共和国吉林出入境检验检疫局、中国科学院长春应用化学研究所负责起草。

本标准主要起草人：牟峻、贾益群。

本标准系首次发布的行业标准。

1 范围

本标准规定了进出口粮谷中噻吩甲氯残留量检验的抽样、制样和气相色谱氮磷检测器法或气相色谱质量选择检测器法测定及气相色谱—质谱确证方法。

本标准适用于进出口糙米、玉米中噻吩甲氯残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过200t为一检验批。200t袋装糙米约4 000袋；袋装玉米约2 200袋。玉米有时为散装品。

同一检验批的商品应具有相同特性，如包装、标记、产地、规格和等级等。

2.2 抽样数量

2.2.1 袋装货品

按式(1)计算抽样袋数：

$$a = \sqrt{N} \dots\dots\dots (1)$$

式中：N—全批袋数；

a—抽样袋数。

注：a值取整数，小数部分向前进位为整数。

2.2.2 散积货品(玉米)

货堆高度不超过2 m。按货堆面积划区设点。以50m²为一个取样区，每区设中心及四角(距边线1 m处)5个点。每增加一个取样区，增设3个点。

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1.5cm~2.0cm，沟槽长度应超过袋对角线长度的一半。

2.3.2 金属双套管取样器：全长分1 m、2m(均包括手柄)两种。内、外管同部位分段开几个槽口，每个槽口长15cm~20cm，口宽2.0cm~2.5cm。内管的内径为2.5cm~3.0cm；取样器的探头长约7cm。

2.3.3 取样铲或取样勺。

2.3.4 分样板。

2.3.5 盛样器：筒或袋，可密封。

2.3.6 分样布或适用铺垫物。

2.4 抽样方法

2.4.1 袋装抽样

2.4.1.1 倒包抽样：从堆垛的各位随机抽取2.2.1规定的应抽样袋数的10%(每批一般不少于3袋)，将袋口缝线全部拆开，平置于分样布或其他洁净的铺垫物上，双手紧握袋底两角，提起约成45°倾角，倒拖约1m，使袋内货物全部倒出。查看袋内和袋间品质是否均匀。确认情况正常后，用取样铲随机在各位抽取样品，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规定的应抽样袋数(扣除倒包抽样袋数)，在堆垛四周的上、中、下各层以曲线形走向随机抽取。然后按糙米、玉米，用下述方法进行取样：

对糙米，用金属单管取样器槽口朝下，从每袋一角依斜对角方向插入袋内，然后将管槽旋转朝上，抽出取样器，立即将样品倒入盛样器内。

对玉米，用1 m长的金属双套管取样器，关闭槽口，从每袋一角依斜对角方向插入袋内，然后旋转内管以开启槽口，待样品流满内管后，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。每袋抽取样品的数量应与2.4.1.1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

按2.2.2规定的取样点，逐点抽取样品。将金属双套管取样器槽口关闭，以倾斜45°插入货堆至相应深度，旋转取样器内管以开启槽口，待样品流满内管后，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。

每批所抽取的样品总量应不少于4kg。

2.4.3 大样细分

装袋样品：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，以下按上述装袋样品方法进行。

2.5 试样制备

2.5.1 制样工具

2.5.1.1 磨碎机。

2.5.1.2 筛子：20目筛。

2.5.1.3 分样板。

2.5.1.4 盛样瓶：具磨广口瓶。

2.5.2 制样方法

将样品按四分法缩分至1 kg，用磨碎机全部磨碎并通过20目筛。混匀，均分成两份作为试样，分装入洁净的盛样瓶内，密闭，标明标记。

2.6 试样保存

将试样于-5℃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

试样中残留的噻吩甲氯用水—丙酮提取，提取液经与石油醚液—液分配后，再以弗罗里硅土柱净化，被检测物用丙酮—石油醚洗脱，洗脱液经蒸干，残渣用丙酮溶解并定容，溶液供配有氮磷检测器或质量选择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 石油醚：重蒸馏。

3.2.3 无水硫酸钠：850℃灼烧4h，贮于密封容器中备用。

3.2.4 硫酸钠水溶液：20g/L。

3.2.5 弗罗里硅土：层析用，100~200目，650℃灼烧5 h，用前于130℃活化4 h，冷却后加入2%(m/m)水脱活，贮于密封容器中备用。

3.2.6 噻吩甲氯标准品：纯度≥99%。

3.2.7 噻吩甲氯标准溶液：准确称取适量的噻吩甲氯标准品，用少量的丙酮溶解，并以丙酮配制或浓度为1.00mg/mL的标准储备液。根据需要用丙酮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：配有氮磷检测器(NPD)及质量选择检测器(MSD)。

3.3.2 振荡器。

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 弗罗里硅土柱：25 cm×1.5 cm(内径)，自下而上依次填装2 cm高无水硫酸钠、10g弗罗里硅土、2cm高无水硫酸钠。使用前用50mL石油醚预淋洗。

3.3.6 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0.1 g)于250 mL具塞锥形瓶中，加入40 mL水，放置2 h。然后加入150mL丙酮，振荡提取30min。将提取液过滤于500mL分液漏斗中，残渣再用50mL丙酮重复提取一次，合并滤液于上述分液漏斗中。然后加入200mL硫酸钠水溶液和50mL石油醚，振荡3min，静置分层。收集上层有机相。水相再用2×50mL石油醚重复提取两次，合并有机相。经无水硫酸钠柱脱水，收集于250mL梨形瓶中，于40℃水浴中旋转浓缩至近干，加入10mL丙酮—石油醚(S+95)以溶解残渣。

3.4.2 净化

将溶解液倒入弗罗里硅土柱中，用50 mL丙酮—石油醚(S+95)进行淋洗，弃去流出液，然后用50mL丙酮—石油醚(1+9)进行洗脱。收集全部洗脱液于250mL梨形瓶中。于40℃水浴中旋转浓缩至干，用丙酮溶解并定容至5.0mL，供气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 气相色谱氮磷检测器(NPD)测定条件

a)色谱柱：25 m×0.32mm(内径)，膜厚0.25 μm，HP—1 701石英毛细管柱，或相当者；

b)色谱柱温度：程序升温50℃(2 min)3 $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C/min}}$ 200℃(1 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 270℃(5 min)；

c)进样口温度：270℃；

d)检测器温度：280℃；

e)载气：氮气，纯度≥99.99%，2 mL/min；

f)氦气：4mL/min；

g)空气：100 mL/min；

h)尾吹气：氮气，纯度≥99.99%，30mL/min；

i)进样方式：无分流进样，1.5 min后开阀；

j)进样量：2μL。

3.4.3.2 气相色谱仪质量选择检测器(MSD)测定条件

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

b)色谱柱温度：程序升温50℃(2min) $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C/min}}$ 200℃(1 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 270℃(10min)；

c)进样口温度：270℃；

d)色谱—质谱接口温度：260℃；

e)载气：氮气，纯度≥99.99%，1.2 mL/min；

f)进样量：1μL；

g)进样方式：无分流进样，1.5 min后开阀；

h)电离方式：EI；

i)电离能量：70eV；

j)电子倍增器电压：1.5 kV；

k)测定方式：选择离子监测方式；

l)选择监测离子(m/z)：287、288、323 amu；

m)溶剂延迟：5 min。

3.4.3.3 色谱测定

根据样品中被测农药含量情况，选定浓度相近的标准工作溶液。标准工作溶液和待测样液中农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对标准工作溶液与样液等体积等体积掺进样测定。在3.4.3.1色谱条件下，噻吩甲氯的保留时间约为15 min，在3.4.3.2色谱条件下，噻吩甲氯的保留时间约为18 min。标准品的气相色谱图见附录A中图A1、图A2。

3.4.4 确证

3.4.4.1 气相色谱—质谱条件

与3.4.3.2条件相同。

3.4.4.2 质谱确证试验

对标准溶液及样液均按3.4.3.2规定的条件进行测定时，如果样液与标准溶液的选择离子图中，在相同保留时间有峰出现，则根据选择离子m/z 287、288、323(其丰度比48：100：11)对其确证。标准品的气相色谱—质谱图见附录A中图A3。

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 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(2)计算试样中噻吩甲氯残留量：

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

式中：X—试样中噻吩甲氯残留量，mg/kg；

h—样液中噻吩甲氯的色谱峰高，mm；

h_s—标准工作液中噻吩甲氯的色谱峰高，mm；

c—标准工作液中噻吩甲氯的浓度，μg/mL；

V—样液最终定容体积，mL；

m—最终样液所代表的试样量，g。

注：计算结果需将空白值扣除。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法的测定低限为0.02 mg/kg。

4.2 回收率

4.2.1 气相色谱氮磷检测器(NPD)测定

糙米中噻吩甲氯的添加浓度及其回收率实验数据：

在0.02 mg/kg时，回收率为95.2%；

在0.10mg/kg时，回收率为88.5%；

在1.00mg/kg时，回收率为90.0%。

玉米中噻吩甲氯的添加浓度及其回收率实验数据：

在0.02mg/kg时，回收率为89.5%；

在0.10mg/kg时，回收率为94.0%；

在1.00mg/kg时，回收率为88.9%。

4.2.2 气相色谱质量选择检测器(MSD)测定

糙米中噻吩甲氯的添加浓度及其回收率实验数据：

在0.02mg/kg时，回收率为97.2%；

在0.10mg/kg时，回收率为88.0%；

在1.00mg/kg时，回收率为88.8%。

玉米中噻吩甲氯的添加浓度及其回收率实验数据：

在0.02mg/kg时，回收率为92.2%；

在0.10mg/kg时，回收率为88.0%；

在1.00mg/kg时，回收率为87.0%。

附录 A
(提示的附录)
标准品的气相色谱图

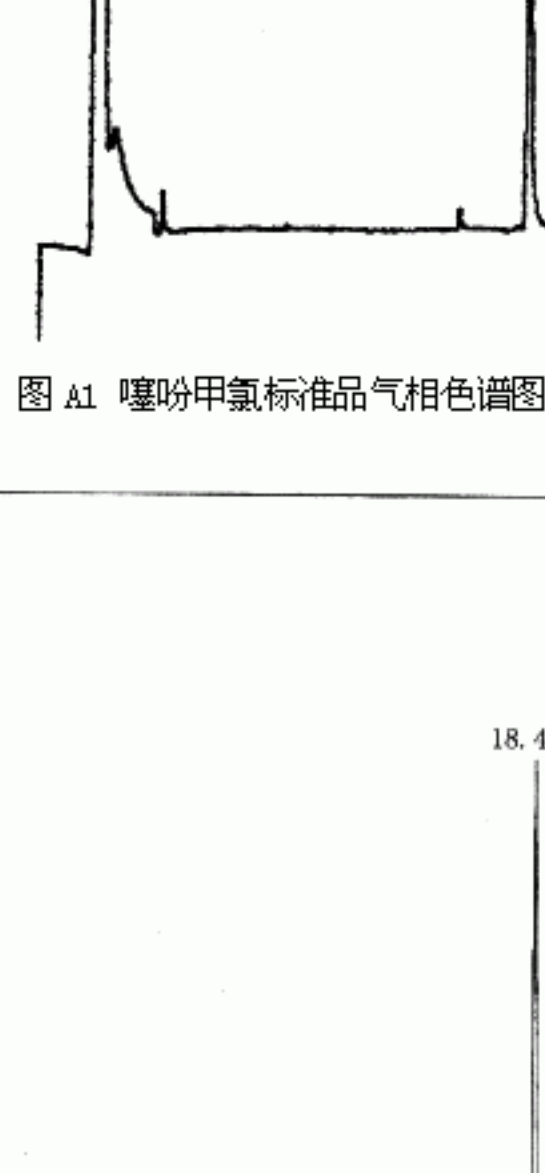


图 A1 噻吩甲氯标准品气相色谱图(NPD)

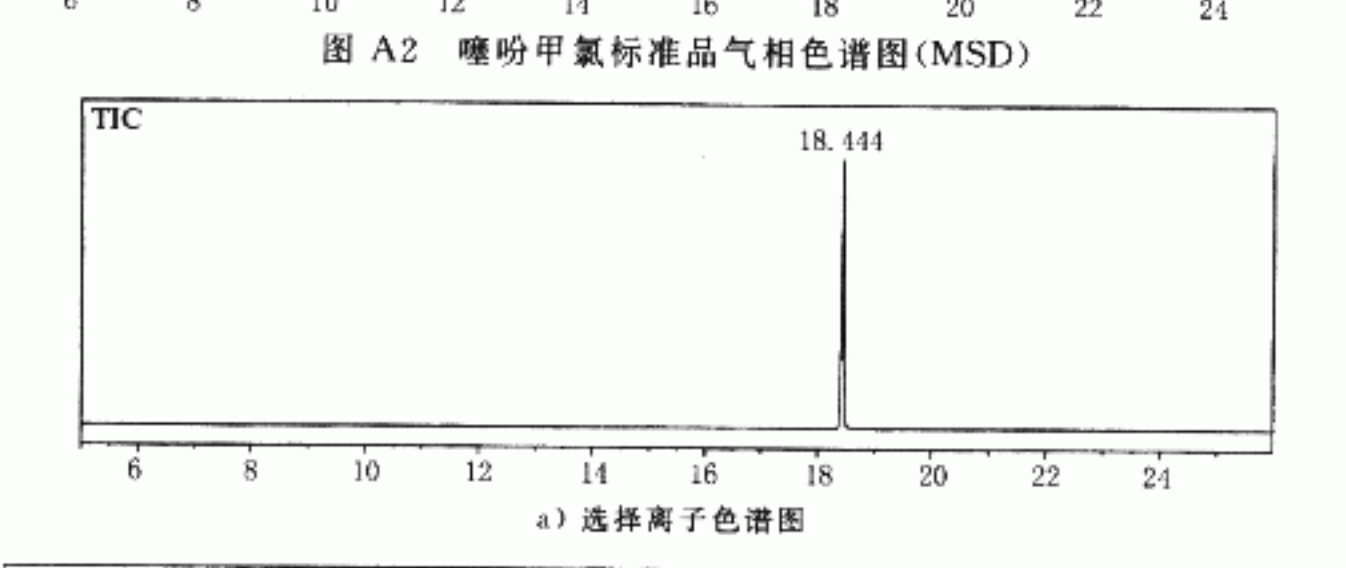


图 A2 噻吩甲氯标准品气相色谱图(MSD)

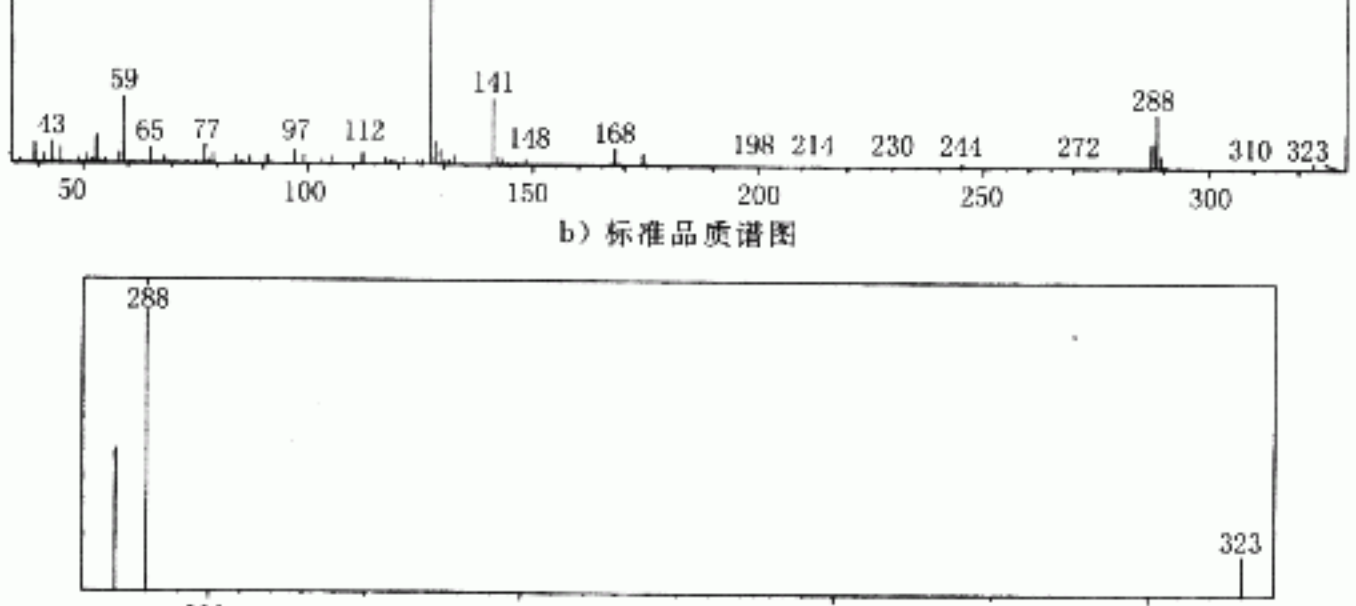


图 A3 噻吩甲氯标准品气相色谱-质谱图