出口粮谷中完灭硫磷残留量检验方法

Method for determination of vamidothion residues in cereals for export

SN 0498—1995

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口粮谷中完灭硫磷残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口糙米中完灭硫磷残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过4 000袋(200t)为一检验批。

同一检验批的商品应具有相同的特征，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：

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

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。

2.3 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，沟槽长度应超过袋对角线长度的一半。

2.3.2 取样铲。

2.3.3 分样板。

2.3.4 样品筒(袋)：可密封。

2.3.5 分样布或适用铺垫物。

2.4 抽样方法

2.4.1 倒包抽样：从堆垛的各部位随机抽取2.2规定的应抽样件数的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，倒施1m以上，使袋内货物全部倒出。检查货物的外观、气味、有无发霉、夹质等，并查看袋内和袋间品质是否均匀。确认情况正常后，用取样铲随机在各部位抽取样品，立即将样品倒入盛样器内。每袋抽取样品数量应基本一致。

2.4.2 袋内抽样：按2.2规定的应抽样袋数的90%，在堆垛四周上、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容器内。每袋抽取样品数量应与2.4.1基本一致。

每批样品总量应不少于4kg。

2.4.3 大样缩分

集中袋内和倒包抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分出样品不少于2kg，放入盛样器内，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1 kg，全部磨碎并通过20目筛，混匀，均分成两份，装入洁净的容器内，密封，标明标记。

2.6 试样保存

将试样于-5℃以下避光保存。

注：在抽样和制样的操作过程中，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

糙米中残留的完灭硫磷采用丙酮提取，经液一液分配转入二氯甲烷提取液中。提取液经高锰酸钾溶液氧化，完灭硫磷及其亚砜全部被氧化成完灭硫磷砜，用配有电子俘获检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。

3.2 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为蒸馏水或相应的去离子水。

3.2.1 丙酮：重蒸馏。

3.2.2 正己烷：重蒸馏。

3.2.3 无水硫酸钠：650℃灼烧4 h，冷却后贮于密封容器中备用。

3.2.4 二氯甲烷：重蒸馏，收集39～41℃馏分。

3.2.5 缓冲液：取13.62g磷酸二氢钾和2.36g氢氧化钠，用水溶解并定容至1 000mL(pH7.0)。

3.2.6 高锰酸钾溶液：浓度为2 g/L的水溶液。

3.2.7 完灭硫磷标准品：纯度≥99%。

3.2.8 完灭硫磷标准溶液：准确称取适量的完灭硫磷标准品，用少量的丙酮溶解。然后用丙酮配制成浓度为0.100mg/mL的储备液。根据需要，移取一定量稀释液按测定步骤3.4.3氧化后制成标准工作液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪，配有电子俘获检测器。

3.3.2 振荡器。

3.3.3 离心机与离心管(具塞，50mL)。

3.3.4 旋转蒸发器。

3.3.5 旋涡混合器。

3.3.6 空气流吹缩装置。

3.3.7 无水硫酸钠柱：6cm×1.8cm(id)，内装5cm高的无水硫酸钠。

3.3.8 微量注射器：10 μL。

3.3.9 脱脂棉：用正己烷回流2h，取出，挥发至干，保存在清洁容器中备用。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取约20g试样，精确至0.1g，置于250mL锥形瓶中，加入70mL丙酮，振荡30min，过滤。滤液收集于100mL的容量瓶中。于残渣中再加入20mL丙酮，振荡30min，过滤。滤液并入100mL容量瓶中，并以丙酮稀释定容。

3.4.2 净化

准确吸取10.0mL提取液于具塞离心管中，在25℃的水浴中用旋转蒸发器蒸去有机溶剂。残渣以20mL水溶解，然后加入10mL正己烷，在旋涡混合器上混合1min，再在离心机上以1000r/min离心0.5min。用尖嘴吸管吸出上层有机相，弃去。再用10mL正己烷同上述方法洗涤水相一次。于水相中加入10mL二氯甲烷，剧烈振摇1min。离心后，将下层二氯甲烷层用尖嘴吸管吸入另一离心管中。水相中再加入10mL二氯甲烷，按上法操作重复两次，合并二氯甲烷提取液。

3.4.3 氧化

将上述溶液在25℃旋转蒸发器上浓缩至近干。用2mL丙酮溶解残渣，并将其移入125mL分液漏斗中。用5mL缓冲液洗涤离心管，洗涤并入分液漏斗中。加入20mL高锰酸钾溶液(2g/L)，剧烈振荡后放置15min。加入10mL二氯甲烷和35mL水，充分振荡后放置30min。分出下层(二氯甲烷层)，过无水硫酸钠柱脱水。再用10mL二氯甲烷，按上述操作重复二次。合并二氯甲烷层。用少量二氯甲烷洗涤无水硫酸钠柱，洗液并入合并的二氯甲烷中。

将上述溶液在25℃旋转蒸发器上浓缩至近干，取下，再在空气流下吹干。加入1.0mL丙酮，溶解残渣，供气相色谱测定用。

3.4.4 测定

3.4.4.1 色谱条件

a. 色谱柱：石英毛细管柱，0.53mm(id)×25m，“农残Ⅱ号”，或相当者。

b. 载气：氮气，纯度≥99.99%，2.0mL/min。

c. 辅助气：氮气，40mL/min。

d. 色谱柱温度：180℃。

e. 进样口温度：200℃。

f. 检测器温度：280℃。

g. 进样量：1μL。

3.4.4.2 色谱测定

根据试样中被测农药含量情况，选定浓度相近的标准工作液。标准工作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。对标准工作液与样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，完灭硫磷砜的保留时间约为7min。

3.4.5 空白试验

除不称取试样外，均按上述测定步骤进行。

3.5 结果计算和表达

用色谱数据处理机或按式(2)计算试样中完灭硫磷的残留含量：

$$X=\frac{h\cdot c\cdot V}{h_1\cdot m} \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：X—试样中完灭硫磷含量，mg/kg；

h—样液中完灭硫磷砜的色谱峰高，mm；

h_1—标准工作液中完灭硫磷砜的色谱峰高，mm；

c—标准工作液中完灭硫磷的浓度，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

本方法测定低限为0.04mg/kg。

4.2回收率

回收率的实验数据：完灭硫磷添加浓度在0.04～1.0mg/kg范围内，回收率为92.8%～ 103.1%。

附加说明：

本标准由中华人民共和国国家进出口商品检验局提出。

本标准由中华人民共和国上海进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人：朱坚、张静。