出口粮谷中毒虫畏残留量检验方法

Method for the determination of chlorfenvinphos
residues in cereals for export

SN 0601 1—1996

前言

本标准是根据合同 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：标准编写的基本规则》及GB/T 0001—1995《出口商品中农药、兽药残留及生物毒素检验方法标准编写的基本规则》进行编写的。其中测定方法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。

测定项目是根据国上的毒虫畏残留量的最深量及本测定方法的灵敏度而制定的。

本标准的附录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：中华人民共和国天津进出口商品检验局。

本标准主要起草人：林安清、高晓敏、唐明。

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毒虫畏残留量检验的抽样、制样和气相色谱和气相色谱—质谱测定方法。

本标准适用于出口粮米中毒虫畏残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过4 000袋(或2000t)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：

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

式中：N—全批袋数；

a—抽样袋数。

注：a取整数，小数部分向前进位为整数。

2.3 抽样工具

2.3.1 单管取样器：不锈钢管，全长55cm(包括手柄)，直径1.5cm，内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 样品袋(瓶)：可密封。

2.3.5 分样布或适用罐型物。

2.4 抽样方法

2.4.1 随机抽样：从堆装的各部位随机抽取；2.机定的应抽样袋数的10%(每批一般不少于3袋)，将该口袋缝线全部拆开，手置于分样布或其他洁净的桶型物上，用手逐袋前后晃动，摇起的“纸角”，倒取约1kg，供取样铲插入，使袋内谷物全部倒出，查看袋内有霉变或变质现象，确认该批无变质，用取样铲插机会多次倒出袋样品，立即将样品装入盛样器内，每袋抽取样品量应基本一致。

2.4.2 袋内抽样：按2.机定的应抽样袋数的50%，在堆垛四周上、中、下各层以曲线形连续抽机抽取，将取样器(2.3.1)管槽朝下，从每袋一角探到地角方向插入袋内，然后转管槽朝外插入，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相2.4.1基本一致。

每批样品所抽取总量应不少于4kg。

2.4.3 大样缩分

集中袋内取样的抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法逐级分出样品不少于2kg，置于样品袋内，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，全部倒进样通过10目筛，混匀，均分成两份，装入洁净的容器内作为试样，密封并标明标记。

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

试样中的毒虫畏用正己烷—异丙醇提取，经再罗星硅土柱净化，浓缩，定容后，用气相色谱仪—电子俘获检测器法测定，外标法定量。加有必要可用质谱法确证。

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。

3.2.1 异丙醇。

3.2.2 正己烷：重蒸馏。

3.2.3 乙腈：色谱纯。

3.2.4 无水乙醇。

3.2.5 无水硫酸钠：经650℃灼烧4h，置干燥器内备用。

3.2.6 再罗星硅土：Fl8，60～100目，Florisil或其他当量，使用前于130℃烘约3h。于干燥器中冷却备用。于两周内可使用。

3.2.7 硅藻土：Celite545。

3.2.8 毒虫畏标准品：纯度≥95%，含有二—异构体与单一异构体。

3.2.9 毒虫畏标准溶液：准确称取适量的毒虫畏标准品(3.2.8)，用正己烷(3.2.2)配成浓度为100μg/mL的标准储备溶液，根据需要再用正己烷稀释成适当浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪：带有电子俘获检测器。

3.3.2 再罗星硅土净化柱：300mm×10mm(4)玻璃柱，装入再罗星硅土(3.2.6)+Celite(3.2.7)按(4+1)混合的混合物1g，上端装入1 g无水硫酸钠(3.2.5)，使用前用正己烷(3.2.2)10mL淋洗。

3.3.3 植物粉碎器。

3.3.4 圆盖玻璃器：0 000～24 000r/min。

3.3.5 旋转蒸发器：配有250mL心形蒸发瓶。

3.3.6 微量注射器：10 μL。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取试样20g(精确到0.1g)于250mL提取瓶中，加入正己烷—异丙醇(3+1)100mL于高速捣碎器上均质3min，然后抽滤于500mL抽滤瓶中，用25mL异丙醇分几次洗涤瓶，再过滤于上述分液漏斗中。用×100mL 2% 硫酸钠分液漏斗洗提提取液，每次弃去水层，直至至至中无异丙醇气味时为止，将提取液过无水硫酸钠柱，用正己烷洗无水硫酸钠柱，均收集在100mL刻度量瓶中，定容至60mL。

还提取液为1 μg/mL。

3.4.2 净化

取一台柱给予μg/mL的正己烷提取液，置于10mL分液漏斗，加10mL正己烷洗脱60%乙腈，用力摇振1min，静置分层，弃去己烷层。再用10mL正己烷洗涤乙腈层，弃去正己烷，转入梨形干燥空气流蒸发至干，用2mL正己烷溶解残渣，转移至净化柱(3.3.2)中。用无水乙醚—正己烷(14+1)混合液以1—2滴/s的流速洗脱，弃去前10mL洗脱液后，接收40mL洗脱液于250mL心形瓶中，在旋转蒸发器上于40℃水浴温度近干，用5 0mL正己烷洗涤瓶壁转入，供气相色谱和色谱/质谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

a)色谱柱：玻璃柱，2m×3.0mm(i.d)；用2: 5%OV17+3.3% QF—1涂于Chromosorb WAW—DMC-CS (80～100目)填充；

b)载气：氮气，纯度≥99.995%；

c)流量：60mL/min；

d)进样口温度：290℃；

e)检测器温度：290℃；

f)柱温：220℃。

3.4.3.2 色谱测定

根据样品中毒虫畏含量情况，选定适高相应的标准工作溶液，标准工作溶液和样品中毒虫畏响应值均应在仪器的检测线性范围内。对标准工作溶液和样品进行等体积的平行进样测定，在上述色谱条件下，毒虫畏两异构体的保留时间分别为3min左—异构体(顺)和3min左—异构体(反)，毒虫畏标准品气相色谱图，见附录A中图A1。

3.4.4 气相色谱—质谱确证试验

3.4.4.1 气相色谱—质谱条件：

a)色谱柱：石英毛细管柱，30m×5.25mm(i.d)×0.25μm(膜厚)，或等效物的；

b)载气：氦气，纯度≥99.995%；1mL/min；

c)色谱柱温度：程序升温：60℃不保持，以40℃/min速度升至150℃，不保持，以20℃/min速度升至250℃，保持15min；，

d)进样口温度：250℃；

e)色谱—质谱接口温度：250℃；

f)离子源温度：200℃；

g)进样量：1μL；

h)进样方式：无分流，1 min后开阀；

i)电离方式：EI；

j)测定方式：全扫描方式；

k)扫描范围：30～450amu；

l)溶剂延迟：3min。

3.4.4.2 质谱确证：分别取标准工作溶液和样进(3.4.2)μL和3.4.4.1规定的条件进行测定。如果样进中出现与标准溶液中毒虫畏相同保留时间的峰，则用谱库对其检索，进行确证。

3.4.5 空白试验

除不加试样外，均按上述步骤进行。

3.46 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(2)计算试样中毒虫畏残留量：

$$X = \frac{(h_1 + h_2) * c * V}{(h_3 + h_4) * m} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

式中：X—试样中毒虫畏残留量，mg/kg；

h_1—样进中2—体毒虫畏的峰高，mm；

h_2—样进中1—体毒虫畏的峰高，mm；

h_3—标准工作溶液中2—体毒虫畏的峰高，mm；

h_4—标准工作溶液中1—体毒虫畏的峰高，mm；

c—标准工作溶液中毒虫畏的浓度，μg/mL；

V—最终样液的体积，mL；

m—最终样进所相当的试样量，g。

注：计算结果需扣除空白值。

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

回收率的实验数据：

毒虫畏添加浓度0.02mg/kg时，回收率为92.5%；

毒虫畏添加浓度0.05 mg/kg时，回收率为99.6%；

毒虫畏添加浓度0.20mg/kg时，回收率为96.3%。

附 录 A

(提示的附录)

标准品气相色谱图

图A1 毒虫畏标准气相色谱