出口粮谷中甲基乙拌磷残留量检验方法

Method for the determination of thiometon Residues in cereals for export

SN 0651—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》的要求而进行编写的。其中测定方法采用了《日本食品中农药残留量限量及检验方法》（续二）中甲基乙拌磷残留量分析方法。技术内容与原方法相同，经验证后，按规定格式要求作了编辑性 修改。在标准中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甲基乙拌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。

本标准由中华人民共和国广西进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人：覃少林、傅雪夫。

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甲基乙拌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、玉米中甲基乙拌磷残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过200t为一检验批。200t装糙米约4000袋；装袋玉米约2200袋。

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

2.2.1 袋装货品

按式(1)计算抽样袋数：

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

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。

2.2.2 散积货品（玉米）

货堆高度不超过2m。按货堆面积划区设点。以50 m^2为一个取样区，每区设中心及四角（距边线 1m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1.5～2.0 cm，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1m、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15～20 cm，口宽2.0～2.5cm。内管的内径为2.5～3.0 cm，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 分样布或造用铺垫物。

2.4　抽样方法

2.4.1 袋装抽样

2.4.1.1 倒包抽样：从堆垛的各部位随机抽取2.2.1规定的应抽样数的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，用取样铲随机在各个部位抽取样品，并立即将样品倒入盛样器内。每袋抽取样品的量应基本一致。

2.4.1.2 袋内抽样：按2.2.1规定的应抽样件数（扣除倒包抽样件数），在堆垛四周上、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（2.3.1）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1m长的金属双套管取样器（2.3.2），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。

每袋抽取样品的量应与2.4.1.1基本上一致。每批所抽取的样品总量应不少于4kg。

2.4.2 散积抽样（玉米）：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（2.3.2）槽口关闭，以倾斜45° 角度插入粮堆至相应的深度，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。从各点所抽取的样品量应基本一致。

每批所抽取的样品总量应不少于4kg。

2.4.3 大样缩分

袋装样品：合并从袋内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，盛于盛样器内，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，倒于分样布上，以下按上述袋装样品方法进行。

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：具塞广口瓶。

2.5.2 制样方法

将样品按四分法缩分至1kg，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

试样经水浸泡后，其残留的甲基乙拌磷用丙酮提取。提取液经离心分离，用乙酸乙酯进行该一液分配，使该测物进入乙酸乙酯层，浓缩。残渣用正己烷溶解，再用乙腈提取，使该测物进入乙腈层。蒸发至干，残渣用丙酮溶解，供配有火焰光度检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。必要时可用气相色谱—质 谱法确证。

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。

3.2.2 乙酸乙酯。

3.2.3 无水硫酸钠：650℃灼烧4h，贮于密封容器中备用。

3.2.4 正己烷。

3.2.5 乙腈。

3.2.6 氯化钠溶液：饱和水溶液。

3.2.7 甲基乙拌磷标准品：纯度≥98%。

3.2.8 甲基乙拌磷标准溶液：准确称取适量的甲基乙拌磷标准品，用丙酮配成浓度为1.00 mg/mL的标准储备液。根据需要再用丙酮稀释成适当浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪并配有火焰光度检测器，瞬滤光片（526nm）及配有质谱检测器。

3.3.2 离心机。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 微量注射器：10 μL。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取及净化

称取试样约10.0 g（精确至0.1g）于一250 mL锥形瓶中，加入20 mL水，放置2h。加入100 mL丙酮，搅拌2min，离心约5min（3000 r/min），分出上层清液于梨形烧瓶中。在沉淀中加入50 mL丙酮，搅拌2min，离心，合并上清液。在旋转蒸发器上于40℃水浴中浓缩至约20 mL。

将此液全部移入300 mL分液漏斗中，加入50 mL氯化钠饱和溶液和100 mL乙酸乙酯，剧烈振荡5min，静置，分出乙酸乙酯层于一300 mL锥形瓶中。在水层中加入100 mL乙酸乙酯，同上操作，合并乙酸乙酯提取液。加入适量的无水硫酸钠，放置1h并不时摇振，过滤于梨形烧瓶中。然后用20 mL乙酸乙酯洗涤锥形瓶和滤纸上的残留物，合并滤液和洗液。在旋转蒸发器上40℃水浴中浓缩至近干。

用15mL正己烷溶解残渣，溶液移入100 mL分液漏斗中。于分液漏斗中加入正己烷饱和的乙腈30 mL，剧烈振荡5min，静置，分出乙腈层于梨形烧瓶中。在正己烷层中，加入正己烷饱和的乙腈30 mL，同上操作，合并乙腈提取液。于40℃水浴中浓缩至干。准确加入2.00 mL丙酮以溶解残渣，溶液供气相色谱测定用。

3.4.2 测定

3.4.2.1 气相色谱条件

a)色谱柱：玻璃柱，1.6m×2.6mm（内径）；填充物为3% OV—1，涂于Gas Chrom Q（80～100目）；

b)氮气：氮气，纯度≥99.99%，30 mL/min；

c)氢气：100 mL/min；

d)空气：100mL/min；

e)进样口温度：270℃；

f)色谱柱温度：220℃；

g)检测器温度：270℃；

h)进样量：1～5 μL。

3.4.2.2 气相色谱测定

根据样液中被测农药含量情况，选定峰高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。对标准工作液与样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，甲基乙拌磷保留时间约为1.6min。标准品色谱图见附录A中图A1。

3.4.3 确证

3.4.3.1 气相色谱—质谱条件：

a)色谱柱：CBP5，25m×0.2mm（内径），膜厚为0.25 μm；

b)载气：氦气，纯度≥99.99%，0.7mL/min；

c)色谱柱温度：180℃；

d)进样口温度：250℃；

e)色谱—质谱接口温度：250℃；

f)进样量：2 μL；

g)进样方式：无分流，2min后开阀；

h)电离方式：EI；

i)电子倍增器电压：1.65kV；

j)测定方式：离子监测方式；

k)监测离子（m/z）：246、125、88；

l)溶剂延迟：3min。

3.4.3.2 气相色谱—质谱确证

对标准溶液及样液均按3.4.3.1规定的条件进行测定。如果样液中与标准溶液中在相同的保留时间有峰出现，则用质谱图对其进行确证。

3.4.4 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)计算试样中甲基乙拌磷的残留含量：

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

式中：X——试样中甲基乙拌磷残留含量，mg/kg；

h——样液中甲基乙拌磷的色谱峰高，mm；

h_s——标准工作液中甲基乙拌磷的色谱峰高，mm；

c——标准工作液中甲基乙拌磷的浓度，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0.02mg/kg。

4.2 回收率

甲基乙拌磷添加浓度及其回收率的试验数据：

糙米中：

在0.02mg/kg时，回收率为84.6%；

在0.05mg/kg时，回收率为94.0%；

在1.00 mg/kg时，回收率为91.8%。

玉米中：

在0.02mg/kg时，回收率为83.5%；

在0.05mg/kg时，回收率为91.7%；

在1.00 mg/kg时，回收率为83.8%。

附 录 A

（提示的附录）

标准品色谱图

图 A1　甲基乙拌磷标准品气相色谱图