出口油籽中乙烯硫代氨基酸检验方法

Method for the determination of dithiocarbamate residues in oil seeds for export

SB 0 656—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《出口食品卫生证书、检疫证书及卫生检疫证书的格式和内容》的要求进行编写的。文中规定方法采用了《日本食品中农药残留检测基准与检测方法》（第一、二卷）的氨基乙烯硫代氨基酸分析方法，技术内容与原方法相同，经验证后，按现实情况要求作了编辑性修改，在标准中予明引制定了抽样和制样方法。

本标准参照美国国际上对油籽中乙烯硫代氨基酸的最新测定和测定方法的发展现有状况。

本标准的制订为我国的外贸，

本标准适合华侨人民共和国国家进出口商品检验局进出口商品。

本标准由国家商检局（华侨人民共和国国家进出口商品检验局）

本标准主要起草人：黄信强、陈洪勇。

本标准主要应发布的分析标准

1 范围

本标准规定了出口油籽中乙烯硫代氨基酸检验的抽样、制样、气相色谱测定方法及气相色谱—质谱确定方法。

本标准适用于出口大豆、花生仁中乙烯硫代氨基酸的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批 以不超过200t为一检验批。200t装载大豆的200吨；装载花生仁的200吨，大豆有时散装商品。

同一检验批的商品应具有相同的特征，如性质、状态、产地、规格等特征等。

2.2 抽样数量

2.2.1 装载大豆 按式(1)计算抽样装数：

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

式中：a—全批装数；

n—抽样装数，小数部分将前位加为整数。

2.2.2 散装商品 按堆高度不超过2m，按堆堆面积以边点，以50 m^2为一个取样区，每区设中心及四角（即边距0.5m）五个点，每堆加一个取样区，每个取样点。

2.3 抽样工具

2.3.1 金属探管取样器：全长约1m，24.0的抽探手柄(用)料，内、外管间隙应分段开几个槽口，每个槽口长15-20 cm，口宽2.0-2.5cm，内管的内径为1.5-2.0cm，取样器的探头长约7cm。

2.3.2 取样时装取样为：

2.3.3 分样桶。

2.3.4 盛样器：密闭玻璃，可密封。

2.3.5 分样用或适用的碱盘纸。

2.4 抽样方法

2.4.1 装载抽样

2.4.1.1 随机抽样：从堆垛的各部随机抽取一定数量的样品，按规定的取样件数的10%（每取一部不少于5袋），每部已抽检全部拆开，平置于分样用或其他适合的桶或抽盘上，用手掌翻动两角，摊匀成一层，每取样抽取部位的商品全部拆开，每袋的取样量应基本相同，每取样时应取出商品量应相等，并应拆开商品每一袋样品，每部抽取的商品量应基本一致。

2.4.1.2 顺序抽样：按2.1规定的抽样件数除商品数量的件数，应每隔四周上，中、下各取1袋的取出商品，每部抽取部位应相等，并应拆开全部商品每一袋样品，从各点中抽取的样品量应基本一致。

每取样抽取的样品总量应不少于4kg。

2.4.2 大宗堆垛 装载商品：全并从装卸车取样抽取样所取出量样品，每于分样前应四分法缩分样品至不少于5kg，置于盛样器内，加盖后称明标记，并及时送交实验室。

散装样品：装抽取的全量样品，每于分样前上，以下按上述装载样品方法进行。

2.5 区样制备

2.5.1 大豆区样制备

将样品四分法缩分至1kg，用粉碎机全量粉碎并通过0.8毫，混匀，均分成两份，分别装入油净的容器内作为试样，密封，标明标记。

2.5.2 花生仁区样制备

将样品四分法缩分至500 g，用手晶拍碎机粉碎，使全部通过2.0 mm筛网，混匀，均分成两份，分别装于油净的容器内作为试样，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性质特征的变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

本方法采用的乙烯硫代氨基酸一步提取，提取液先经乙酸乙酯及乙酸第一级分配净化，再经用罗雷硅土柱净化后，用配有氮磷检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。如有必要可用气相色谱—质谱确证。

3.2 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂的为分析纯，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 乙醇：重蒸馏。

3.2.4 乙腈：重蒸馏。

3.2.5 正己烷：重蒸馏。

3.2.6 无水硫酸钠（650℃灼烧4h，贮于密封容器中备用。

3.2.7 弗罗里硅土（650℃灼烧4h，贮于密封容器中，使用前至130℃下烘3h，贮于干燥器内冷却备用。

3.2.8 丙酮—正己烷（1+1）。

3.2.9 氯化钠溶液：按饱和溶液。

3.2.10 乙烯硫代氨基酸：纯度≥95%。

3.2.11 乙烯硫代氨基酸标准溶液：准确称取适量的乙烯硫代氨基酸，用丙酮配制成浓度为1 0 mg/mL的标准储备液，再根据需要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：附配有氮磷检测器，必要时还需配带质谱检测器。

3.3.2 离心机。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 微量注射器：10 μL。

3.3.5 无水硫酸钠：6cm×1.0cm（内径）；内装1cm高的无水硫酸钠。

3.3.6 净化柱：30 cm×1.0cm（内径）；具有活塞，内装弗罗里硅土，两端μ无水硫酸钠。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取约10g试样（精确至0.1g），置于250 mL具塞锥形瓶中。加入20mL水，用旋转摇匀，静置2h。

加入100mL丙酮于上述锥形瓶中，振荡2min，在3000 r/min下离心5min，上清液转入另一250 mL具塞锥形瓶中，再加入50 mL丙酮，再上振荡，转动并的滤液通过40万滤纸转收至第上指定瓶。

将滤液中溶剂加入250 mL分液漏斗，加入50 mL饱和氯化钠溶液，用100 mL乙酸乙酯分别洗涤残瓶，并入分液漏斗，振荡摇振5min，静置分层，收集上层乙酸乙酯，再按三次分别重复提取，直至无色为止。将上层乙酸乙酯，再加入分液漏斗中加入100 mL乙酸乙酯，再上振荡，再加入饱和氯化钠溶液50 mL，振荡摇振5min，静置分层，将下层转入100 mL锥形瓶中，并在50℃下用旋转蒸发器蒸发近干。加入5mL正己烷以溶解残渣。

3.4.2 净化

活化柱中，加入20 mL正己烷，并在滤出液，待溶剂液至无水硫酸钠层时，将上述的提取液加入柱中，待溶剂液至无水硫酸钠层时，用5mL正己烷洗涤提取液，加入柱内，重复10 mL正己烷，以无色为止。正己烷—乙乙烷（9+1）按序洗去，并在滤出液，下用收集100 mL乙酸洗脱，收集洗脱液于150 mL分离管中，上置于下用旋转蒸发器蒸发近干，用正己烷溶解残渣并定容至2 mL，经滤膜作气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 气相色谱条件

色谱柱：DB-5型（30 m×0.53mm内径），膜厚0.5μm，或相当者；

载气：氮气，纯度≥99.999，5mL/min；

辅助气：氮气，纯度≥99.999，20mL/min；

检器气：3 氢气，纯度≥99.999，40mL/min；

空气：100 mL/min；

色谱柱温度：程序升温：60℃保持1min，以10℃/min速度升至230℃，保持5min；

进样口温度：250℃；

检测器温度：280℃；

进样量：1μL。

3.4.3.2 气相色谱测定

经重将进样器和色谱仪，选用最佳的色谱柱工作条件，标准工作溶液和待测样溶中的乙烯硫代氨基酸应呈现色谱峰的对应保留时，对标准工作溶液进行重复进样直至峰面积的相对偏差小于5%，在上述色谱条件下，乙烯硫代氨基酸的保留时间为7min。标准品色谱图见附录A图1。

3.4.4 确证

3.4.4.1 气相色谱—质谱条件

色谱柱：DB-64型（30 m×0.25mm内径），膜厚0.25μm，或相当者；

载气：氦气，纯度≥99.999，1 0 mL/min；

色谱柱温度：程序升温：60℃保持1min，以10℃/min速度升至230℃，保持5min；

进样口温度：250℃；

色谱—质谱接口温度：280℃；

进样量：1μL；

进样方式：无分流，1min后开阀；

电离能量：81；

电离电流：70 μT；

电子倍增器电压：自动调谐值加200 V；

扫描范围：m/z（）124，225，287；

扫描间隔：0.5 s/scan。

3.4.4.2 气相色谱—质谱确证

对经检测原样溶液进行确证，4.4.1规定的条件下氮磷探测器测定，如果样品中检出乙烯硫代氨基酸，在相同保留时间有峰出现，则用质谱图进行确证，标准品质谱图见附录A图2。

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 结果计算和测定

用色谱数据直接机或按式(2)计算试样中乙烯硫代氨基酸量：

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

式中：I—试样中乙烯硫代氨基酸，μg/kg；

h—样液中乙烯硫代氨基酸峰，mm；

h_1—标准工作溶中乙烯硫代氨基酸峰，mm；

c—标准工作溶中乙烯硫代氨基酸，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：计算结果需保留2位有效数。

4 测定说明、回收率

4.1 测定说明

本方法测定检限为0.05mg/kg。

4.2 回收率

乙烯硫代氨基酸是及其回收率的实验数据：

花大豆中：0 0.05mg/kg时，回收率为96.3%；

0.10mg/kg时，回收率为93.2%；

0.20mg/kg时，回收率为100.6%。

花花生仁中：0 0.05mg/kg时，回收率为92.1%；

0.10mg/kg时，回收率为92.1%；

0.20mg/kg时，回收率为94.6%。

附 录 A

（提示的附录）

标准品气相色谱—质谱图

A1 标准品色谱图

图 A1 乙烯硫代氨基酸标准品气相色谱图

A2 标准品质谱图