# 出口坚果及坚果制品中喹硫磷 残留量检验方法

Method for the determination of quinalphos Residues in nuts and nut products for export

SN 0658—1997

## 前言

本标准是根据GB/T1.1—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《出口商品检验总则》的要求，参照有关国际有关检验方法标准编写的基本规则的要求而进行编写的。其中调查方法采用了《日本食品中农药残留限量及检验方法》（第一分析者试验喹硫磷残留量分析方法，技术内容与原方法相同）经验证后，按规定检测项目要求作了编辑性修改。在标准中同时制定了抽样方法和操作方法。

测定指限是根据国际上对坚果及坚果中喹硫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：中国进出口商品检验技术研究所。

本标准主要起草人：郑月明、温可可、刘巍。

本标准主要应发布的行业标准。

## 1 范围

本标准规定了出口坚果及坚果制品中喹硫磷残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口核桃（包括核桃仁）、杏仁中喹硫磷残留量的检验。

## 2 抽样和制样

2.1 检验批 以不超过50t为一检验批。50t以下的核桃仁为1000袋；以袋装杏仁的为625袋。 同一检验批的商品应具有相同的种证，加工、包装、标记、产地、规格等特性。

2.2 抽样数量 按式①计算抽样样数：

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

式中：a—全批抽样数；

n—抽样样数；

注：a取整数，小数部分向前进位为整数。

2.3 取样工具

2.3.1 取样时戴取样勺。

2.3.2 分样板。

2.3.3 样品瓶（袋）：可密封。

2.3.4 称量纸、称量盒。

2.4 抽样方法

2.4.1 保检抽样：从堆场的各部位随机抽取2.5所规定的应抽样袋数的10%（保险一般不少于3袋），将袋口缝纫全部拆开，平置于分样布或其他洁净的桶筐地上，用手紧握袋底再角，摇起的或40°倾角，倒袋的内容物全部倒出，查看袋内和附着品是否污染。确认情况正常后，用取样器插入袋内取样，并立即将样品放入盛样器中，每袋抽取样品的质量应基本一致，用且核样品不得少于5克，杏仁样品不少于200 g。

2.4.2 顺内抽样：按2.5规定的应抽样袋数（包括保险抽样袋数），在堆垛四周的上、中、下各层以曲线形走向顺机抽取，将应抽取各袋拆开袋口缝纫一侧，用取样勺从开口处抽取样品放置纸袋内，并将所取样品放入盛样器内，每袋抽取样品的质量应相（4.1基本一致。

合并保检和顺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出核桃样品不少于500克（杏仁样品不少于2kg），装入盛样器中，加封后标明袋记，并及时进实验室。

2.5 试样制备

2.5.1 制样工具

2.5.1.1 样品分解机或粉碎机。

2.5.1.2 筛子：2.0 mm圆孔筛。

2.5.1.3 分样板。

2.5.1.4 盛样器：具塞广口瓶。

2.5.2 制样方法

将核桃去壳，取可食部分，杏仁取原样，用四分法缩分出约200 g，用样品分解机或粉碎机，将缩分出样品全部粉碎成匀细状尽不大于1mm能通过2 mm圆孔筛的碎粒，充分混匀，均分成两份试样，分装于清洁的盛样器内，密封，标明袋记。

2.6 试样保存 将试样于-5℃下保存，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性状物业量的变化。

## 3 测定方法

3.1 方法提要 用丙酮提取试样中的喹硫磷，提取液经滤，残渣用乙酸乙酯洗涤，洗涤液与滤液合并，浓缩后将其氧化剂溶解后滤清进行进一步纯化，净化后的乙酸乙酸洗涤提取干后，制成丙酮样液，然后用配有氮磷检测器的气相色谱仪进行测定，外标法定量。如有必要可用气相色谱—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 无水硫酸钠：经650℃灼烧4h，置于干燥器内备用。

3.2.2 丙酮：重蒸馏。

3.2.3 乙酸乙酯：重蒸馏。

3.2.4 氯化钠溶液：饱和水溶液。

3.2.5 喹硫磷标准品：纯度≥98%。

3.2.6 喹硫磷标准溶液：准确称取适量的喹硫磷标准品，用苯配成浓度为1.0 mg/kg的标准储备液，用时再根据需要用丙酮稀释至适当浓度的标准工作液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪：配备氮磷检测器及质谱检测器。

3.3.2 微量注射器：1μL。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 旋转摇床：3000 r/min。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

将核桃仁粉末或杏仁粉末试样10.0 g（精确至0.1 g），加入20 mL 丙酮20 mL，加入100 mL丙酮，摇拌2min，于离心机上以3000 r/min的转速离心约5min。移取上清液于减压浓缩器中，于浅色中再加入50 mL丙酮，母上述同样操作，将上清液合并于减压浓缩器中，于40℃下除去大部分丙酮，再用氯气通氮吹至干，用乙酸乙酸洗涤器中并转入预先装有100 mL乙酸乙酸和0.4克氯化钠的250 mL，分液漏斗中，振荡摇动2min，静置，移取乙酸乙酸层于一500 mL，锥形瓶，于水浴中加入100 mL乙酸乙酸，母上述同样操作，移取乙酸乙酸层，合并于上述锥形瓶中，加入适量无水硫酸钠，摇匀后可对振荡1h，过滤于减压浓缩器中，用10×50 mL乙酸乙酸洗涤残渣及滤纸上的残留物，合并于减压浓缩器中，于40℃除去大部分乙酸乙酸，应用氮气吹尽至近干，残留物用丙酮定容至10.00 mL，滤液供气相色谱测定。

3.4.2 测定

3.4.2.1 色谱条件

a)色谱柱：石英毛细管柱，HP-1 30 m×0.32mm（内径），液膜厚度0.25μm；

b)载气：氮气，纯度≥99.999，1.0 mL/min；

c)辅助气：氮气，20 mL/min；

d)氢气：2mL/min；

e)空气：100 mL/min ；

f)色谱柱温度：60℃(1min) $\xrightarrow{10℃/min}$ 250℃(5min)；

g)进样口温度：250℃；

h)检测器温度：300℃；

i)进样量：1μL；

j)进样方式：无分流，1min后开阀。

3.4.2.2 色谱条件 根据样液中被测农药含量情况，选定喹硫磷的标准工作溶液，工作溶液和待测样液中含药的响应值均应在最检测的线性范围之内，对标准工作溶液和样液每日积步插进样测定，在上述色谱条件下，喹硫磷的保留时间约为1 0.9min。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：石英毛细管柱，HP-5 30 m×0.25mm（内径），液膜厚度0.25μm，或相当者；

b)载气：氦气，纯度≥99.999，1.0mL/min；

c)色谱柱温度：70℃(1min) $\xrightarrow{10℃/min}$ 250℃(5min)；

d)进样口温度：250℃；

e)色谱—质谱接口温度：280℃；

f)离子温度：200℃；

g)进样量：1μL

h)进样方式：无分流，1min后开阀；

i)电离方式：EI；

j)电离能量：70 eV；

k)扫描方式：全扫描，50~650 amu ；

l)溶剂延迟：8min。

3.4.3.2 色谱—质谱确证 对标准溶液和样液按3.4.3.1的条件进行测定时，若样液与标准溶液在保留时间相同的位置有峰出现，则用质谱图对其进行确证。标准品质谱图见附录A中图A2。

3.5 空白试验 除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

3.6 结果计算和表述 用色谱数据处理机或按式②计算试样中喹硫磷残留量：

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

式中：X—试样中喹硫磷残留量，mg/kg；

h—样品色谱图中喹硫磷的峰高，mm；

$h_s$—标准工作溶液中喹硫磷的峰高，mm；

c—标准工作溶液中喹硫磷的浓度，μg/mL；

V—样品最终定容体积，mL，

m—称取的试样量，g。

注：计算结果保留3位有效位。

## 4 测定指限、回收率

4.1 测定指限

本方法对于核桃（核桃仁）、杏仁中喹硫磷残留量的测定指限为0.002mg/kg。

4.2 回收率

核桃样品中添加喹硫磷的浓度和回收率的实验数据：

在0.002mg/kg时，回收率为95%；

在0.020 mg/kg时，回收率为99%；

在0.050 mg/kg时，回收率为96%。

杏仁样品中添加喹硫磷的浓度和回收率的实验数据：

在0.002mg/kg时，回收率为99%；

在0.020 mg/kg时，回收率为93%；

在0.050 mg/kg时，回收率为94.2%。

## 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 喹硫磷标准品的色谱图

A2 标准品质谱图

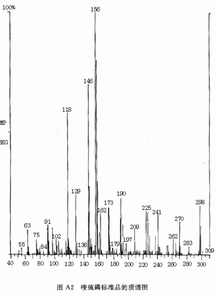


图 A2 喹硫磷标准品的质谱图