



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4332—2015

新鲜水果中磷化氢熏蒸气体残留测定方法 气相色谱法

Determination of phosphine fumigant residues in fresh fruits—
Gas chromatography method

2015-09-02 发布

2016-04-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人：刘涛、李丽、张凡华、龚绍润、张广平、王跃进、詹国平。

新鲜水果中磷化氢熏蒸气体残留测定方法

气相色谱法

1 范围

本标准规定了新鲜水果中磷化氢熏蒸气体残留的测定方法。

本标准适用于磷化氢熏蒸后的新鲜水果中熏蒸气体残留的气相色谱法测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 16037 车间空气中磷化氢的钼酸铵分光光度测定方法

3 原理

通过固态顶空法将鲜活农产品样品中的磷化氢残留释放后,用配有磷模式火焰光度检测器(FPD)的气相色谱仪测定,外标法定量。本方法的测定低限、回收率和精密度见附录 A。

4 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,并按照 GB/T 16037 要求配制。

4.1 磷化铝片剂:纯度 56%。

4.2 水:GB/T 6682 规定的一级水。

5 仪器和设备

除 GB/T 16037 规定的仪器外,还需配备:

5.1 气相色谱仪:配有顶空自动进样器和磷模式火焰光度检测器。

5.2 自动顶空进样器或相当于此功能的手动顶空设备(恒温水浴、1 mL 气密性注射器)。

5.3 精密天平:感量不低于 0.001 g。

5.4 顶空瓶进样瓶:20 mL。

5.5 气体采样袋:1 L。

6 测定步骤

6.1 试样处理

取 1 kg 水果样品,切成小块后混匀,随机取约 2.0 g 待测样品置于顶空进样瓶中密封,准确称量并记录样品质量,每批待测样品至少独立制备 6 个平行样品。采样应尽量在现场进行,在测定前,密封有

待测样品的顶空瓶应置于冷藏箱中保存,并在 48 h 内完成测定。

6.2 测定

6.2.1 仪器条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出仪器分析的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱:HP PLOT/Q 色谱柱,30 m×0.32 mm(内径)×20 μm,或相当者;
- b) 柱温:60 ℃;
- c) 载气:氮气或氦气(根据仪器决定),纯度≥99.999%,流速 1.5 mL/min;
- d) 尾吹气:氮气,纯度≥99.999%;
- e) 进样口温度:250 ℃;
- f) 检测器:温度 250 ℃,空气流量 100 mL/min,氢气流量 140 mL/min;
- g) 进样方式:分流进样,分流比 1:1;
- h) 自动顶空进样器条件:炉温 60 ℃,加热 20 min,定量管线温度 80 ℃,传输线温度 100 ℃,低速振荡,顶空瓶压力 96.53 kPa(14.0 psi),充压时间 0.15 min,进样量 1 mL。

6.2.2 标准工作曲线的绘制

使用磷化铝片剂利用排水法发生磷化氢气体,利用气密性注射器吸取 1 mL,加入充有 1 L 空气的气体采样袋中,混合均匀。按照 GB/T 16037 规定的程序,使用钼酸铵分光光度法对气袋中的磷化氢气体进行精确定量。分别准确吸取 0.01 mL、0.025 mL、0.05 mL、0.1 mL 和 1.0 mL 气袋中的磷化氢气体,加入密封好的顶空进样瓶中,此时顶空进样瓶中的磷化氢的含量范围为 0.005 μg~0.5 μg。将顶空进样瓶放入预先设定好参数的自动顶空进样器或水浴中,于 60 ℃加热 20 min 后,分别取顶空气 1.0 mL,注入气相测谱仪,测定磷化氢峰面积。以磷化氢含量为纵坐标,响应峰面积为横坐标,绘制标准工作曲线。标准工作样品色谱图参见附录 B。

6.2.3 试样测定

应用 6.2.1 的仪器条件对装有试样的顶空进样瓶进行测定,并测定空白对照。试样中的磷化氢含量应与实际应用的标准工作样品的含量接近。如试样中残留量过高,可提高标准工作样品的含量。

7 结果计算

结果(以磷化氢计)按式(1)计算,计算结果需扣除空白值:

$$X_i = \frac{c_i}{m_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——试样中磷化氢含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_i ——从标准工作曲线上查出的试样中磷化氢的含量,单位为毫克(mg);

m_i ——试样的质量,单位为千克(kg)。

8 结果判定

磷化氢残留结果以平行样品的算术平均值计算。如在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值超过算术平均值的 10%,须重新进行测定。

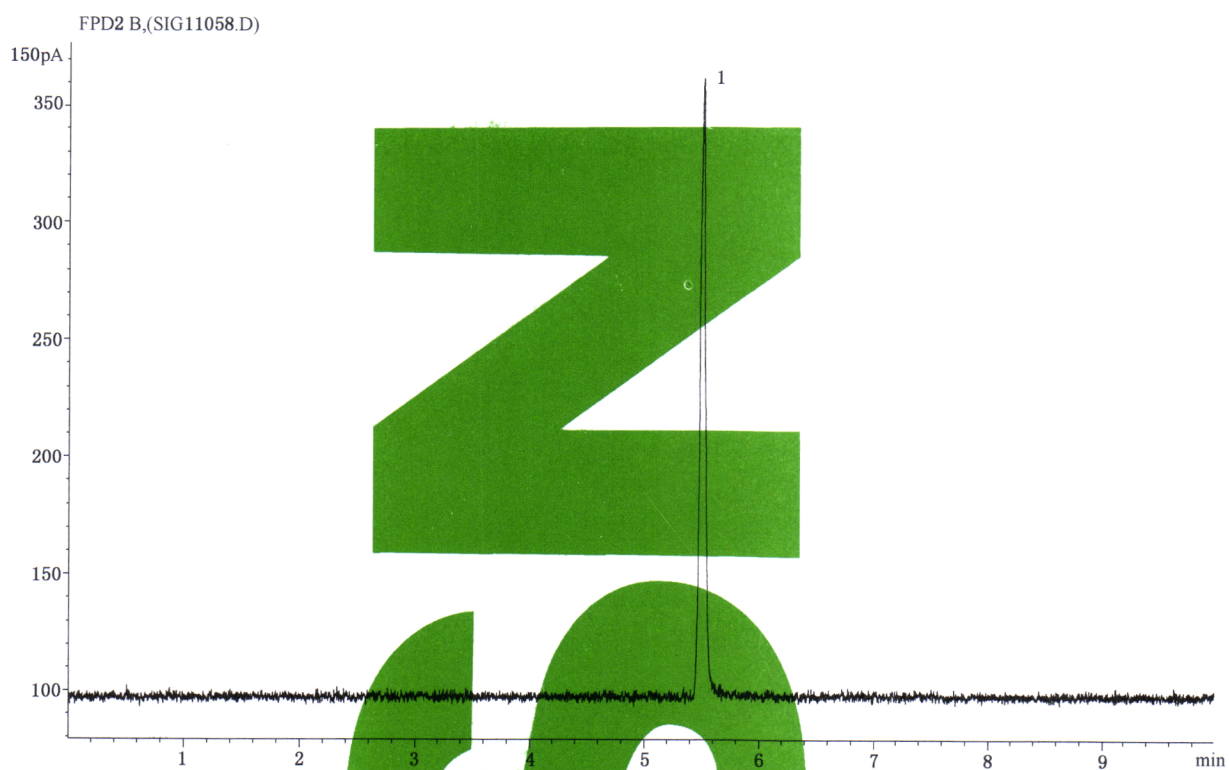
附 录 A
(规范性附录)

测定低限、回收率和精密度

本方法对磷化氢的测定低限为 0.002 mg/kg。在添加浓度 0.002 $\mu\text{g/g}$ ~0.02 mg/kg 范围内,鲜活农产品中磷化氢的回收率为 98.4%~104.1%,相对标准偏差为 2.20%~2.63%。

附录 B
(资料性附录)
标准样品色谱图

标准样品色谱图见图 B.1。



说明：

1——磷化氢。

图 B.1 磷化氢标准工作样品的色谱图

参 考 文 献

- [1] SE Allen, YL REN, JM Desmarchelier. Comparison of six methods for determining aged phosphine residues in wheat. *Journal of AOAC International*, 1998, 3(81): 633-637.
- [2] Ren Y, Mahon D. Evaluation of microwave irradiation for analysis of carbonyl sulfide carbonyl disulfide cyanogen ethyl formate methyl bromide sulfuryl fluoride Propylene oxide and phosphine in hay. *J Agric Food Chem*. 2007, 55(1): 32-7.
-