SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 0131—2010
代替 SN 0131—1992

进出口粮谷中马拉硫磷残留量检测方法

Determination of malathion residues in grain for import and export

2010-11-01 发布　　2011-05-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局　发布

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准替代 SN 0131—1992《出口粮谷中马拉硫磷残留量检测方法》。

本标准与 SN 0131—1992 相比，主要技术变化如下：

——修改了标准的样品前处理方法；

——增加了阳性样品的气相色谱质谱确证实验。

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。

本标准由中国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：中华人民共和国安徽出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：朱梦栩、郑屏、胡艳云、盛旋、张萍、韩芳、王月水。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——ZBB 22014—1988、SN 0131—1992。

进出口粮谷中马拉硫磷残留量检测方法

1 范围

本标准规定了进出口粮谷中马拉硫磷残留量的检测方法。

本标准适用于进出口粮谷中大米、小麦、高粱、玉米中马拉硫磷残留量的测定和确证。

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

3 原理

试样用丙酮提取，经二氯甲烷液-液分配，再经氧化铝固相萃取柱净化。洗脱液浓缩并溶解定容，用气相色谱仪进行测定，气相色谱-质谱确证，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 丙酮：色谱级。

4.2 二氯甲烷：色谱级。

4.3 正己烷：色谱级。

4.4 乙酸乙酯：色谱级。

4.5 无水硫酸钠：650 ℃灼烧 4 h，冷却后储于密封容器中备用。

4.6 中性氧化铝固相萃取柱：ALUMINA-N SPE 柱，1 g，3 mL，或相当者。

4.7 硫酸钠溶液(20 g/L)：20 g 无水硫酸钠溶于 1 000 mL 水中。

4.8 马拉硫磷标准品(Malathion，$C_{10}H_{19}O_6PS_2$，CAS 编号：121-75-5)：纯度大于 99%。

4.9 马拉硫磷标准溶液：准确称取适量的马拉硫磷标准品(精确至 0.1 mg)，用丙酮配制成浓度为 100 mg/L的标准储备溶液。该溶液在 0 ℃～4 ℃冰箱中保存。

4.10 马拉硫磷标准工作液：根据需要吸取适量马拉硫磷标准储备溶液，用丙酮稀释成适用浓度的标准工作液。该溶液在 0 ℃～4 ℃冰箱中保存。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：配有火焰光度检测器(FPD)。

5.2 气相色谱-质谱联用仪：配有电子轰击离子源(EI)。

5.3 粉碎机。

5.4 分析天平：感量 0.01 g。

5.5 分析天平:感量 0.000 1 g。
5.6 均质器。
5.7 离心机:转速 3 000 r/min 以上。
5.8 振荡器。
5.9 旋转蒸发仪。
5.10 固相萃取装置,带真空泵。
5.11 氮吹仪。

6 试样的制备

将样品缩分至 1 000 g,用粉碎机全部粉碎,混匀,均匀分成两份作为试样,装入洁净容器内,密封,标明标记。试样置于−18 ℃冰箱中保存。在抽样及制样的操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 测定步骤

7.1 提取

称取试样 20 g(精确至 0.01 g),于 100 mL 具塞离心管中,加入 40 mL 水,摇匀后放置 1 h。加 40 mL 丙酮,高速均质提取 2 min,将离心管置于离心机内以 3 000 r/min 的速度离心 5 min,将上清液转移至装有 80 mL 硫酸钠溶液(4.7)的 250 mL 分液漏斗中,然后在离心管中加入 20 mL 丙酮,重复上述操作,将上清液转移至分液漏斗中。

于上述分液漏斗中加入二氯甲烷 30 mL,充分振摇,静置分层,收集下层二氯甲烷相于另一 100 mL 离心管内。再用 20 mL 二氯甲烷重复上述操作一次,合并于离心管中,在离心管中加入 2 g 无水硫酸钠,涡旋振荡 2 min,将离心管置于离心机内以 3 000 r/min 的速度离心 2 min,清液倾入 100 mL 茄形瓶中,用二氯甲烷清洗上述离心管两次,每次 5 mL,洗液全部转入茄形瓶中,于 40 ℃以下浓缩至近干。

7.2 净化

中性氧化铝固相萃取柱用前内填充约 10 mm 高无水硫酸钠层,依次以 3 mL 正己烷、3 mL 乙酸乙酯预淋洗。用 4 mL 乙酸乙酯溶解上述茄形瓶中的残余物并倾入固相萃取柱中,再以 6 mL 乙酸乙酯分两次洗涤浓缩瓶并全部转入柱中,流速控制为 3 mL/min,收集全部流出液于 10 mL 玻璃试管中,于 40 ℃下吹氮浓缩至干后用丙酮定容至 2 mL,供气相色谱和气相色谱质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱测定参考条件

7.3.1.1 色谱柱:DB-1701 石英毛细管柱,30 m×0.53 mm(内径),膜厚 1.0 μm,或相当者。
7.3.1.2 色谱柱温度:210 ℃。
7.3.1.3 进样口温度:250 ℃。
7.3.1.4 检测器温度:250℃。
7.3.1.5 载气:氮气,纯度≥99.999%,流速 15 mL/min。
7.3.1.6 补偿气:氮气,纯度≥99.999%,流速 30 mL/min。
7.3.1.7 燃烧气:氢气,纯度≥99.9%,流速 75 mL/min。
7.3.1.8 检测器:火焰光度检测器,磷滤光片:526 nm。

7.3.1.9 进样方式：不分流进样；0.75 min 后开阀。

7.3.1.10 进样量：1.0 μL。

7.3.2 气相色谱质谱测定参考条件

7.3.2.1 色谱柱：DB-5MS 石英毛细管柱，30 m×0.25 mm(内径)，膜厚 0.25 μm，或相当者。

7.3.2.2 色谱柱温度：100 ℃(2 min)$\xrightarrow{10\ ℃/min}$250 ℃(20 min)。

7.3.2.3 进样口温度：250 ℃。

7.3.2.4 气相色谱-质谱接口温度：280 ℃。

7.3.2.5 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1.0 mL/min。

7.3.2.6 进样方式：不分流进样，1 min 后开阀。

7.3.2.7 进样量：1.0 μL。

7.3.2.8 电离方式：EI。

7.3.2.9 电离能量：70 eV。

7.3.2.10 测定方式：选择离子监测方式(SIM)。

7.3.2.11 监测离子(m/z)：143，158，173；定量离子：173。

7.3.2.12 溶剂延迟：4 min。

7.3.3 气相色谱测定

根据样液中被测物含量情况，选取浓度相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。标准工作溶液和样液中被测物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。保留时间定性，峰面积(或峰高)比较定量。在 7.3.1 给定的色谱条件下，马拉硫磷的保留时间约为 3.8 min。标准品的色谱图参见附录 A 中图 A.1。

7.3.4 气相色谱-质谱检测及确证

对标准工作溶液及样液按 7.3.2 规定的条件进行测定，如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中，在相同保留时间处有色谱峰出现，并且在扣除背景后的样品的质量色谱图中，所选离子均出现，所选离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比，其值在允许范围内(允许范围见表 1)。在 7.3.2 条件下，马拉硫磷的保留时间约为 14.9 min，根据定量离子 m/z 173 对其进行外标法定量。如果不能确证，应重新进样，以扫描方式(有足够灵敏度)或采用增加其他确证离子的方式来确证。马拉硫磷标准品的气相色谱-质谱选择离子色谱图和全扫描质谱图参见附录 B 中图 B.1 和图 B.2。

表 1 使用气相色谱-质谱定性时相对离子丰度最大允许偏差

相对丰度/%	>50	>20～50	>10～20	≤10
允许的相对偏差/%	±10	±15	±20	±50

7.3.5 空白试验

除不加试样外，均按上述步骤进行。

7.3.6 结果计算

试样中马拉硫磷残留量按式(1)计算：

$$X=\frac{A\times c\times V\times 1\,000}{A_s\times m\times 1\,000} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

X ——马拉硫磷残留量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

A ——样液中马拉硫磷峰面积(或峰高)；

c ——标准工作溶液中马拉硫磷的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V ——样液定容体积，单位为毫升(mL)；

A_s——标准工作溶液中马拉硫磷峰面积(或峰高)；

m ——试样的质量，单位为克(g)；

注：计算结果需将空白值扣除。

8 测定低限、回收率

8.1 测定低限

气相色谱检测方法和气相色谱-质谱检测方法马拉硫磷残留量的测定低限均为 0.005 mg/kg。

8.2 回收率

样品的添加浓度及回收率的实验数据见表 2 和表 3。

表 2 样品的添加浓度及回收率的实验数据(GC)

样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %
大米	0.005	72～104	高粱	0.005	68～108
	0.010	75～105		0.010	72～107
	0.050	78～108		0.050	74～108
	0.10	81～105		8.0	81～103
小麦	0.005	70～100	玉米	0.005	64～104
	0.010	73～107		0.010	70～103
	0.050	78～110		0.050	72～110
	8.0	84～103		2.0	78～105

表 3 样品的添加浓度及回收率的实验数据(GC-MS)

样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %
大米	0.005	68～106	高粱	0.005	68～114
	0.010	70～107		0.010	72～107
	0.050	74～104		0.050	74～110
	0.10	80～106		8.0	78～102
小麦	0.005	68～112	玉米	0.005	64～110
	0.010	71～107		0.010	65～107
	0.050	70～106		0.050	70～110
	8.0	78～102		2.0	74～106

附　录　A
（资料性附录）
马拉硫磷标准品气相色谱图

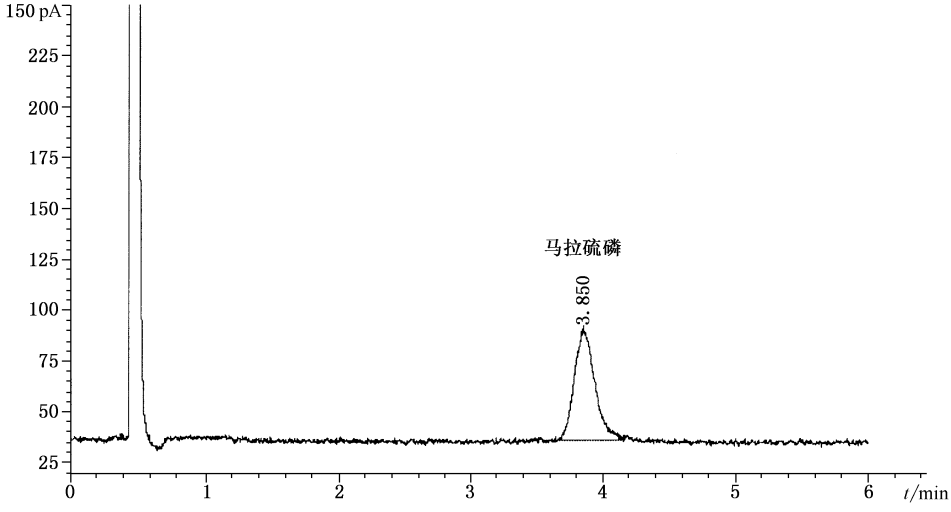

图 A.1　马拉硫磷标准品气相色谱图

附　录　B
（资料性附录）
马拉硫磷标准品的选择离子色谱图和全扫描质谱图

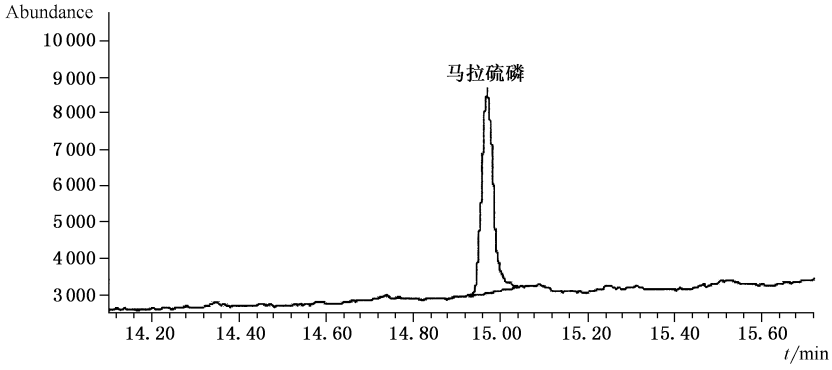

图 B.1　马拉硫磷标准品选择离子流色谱图

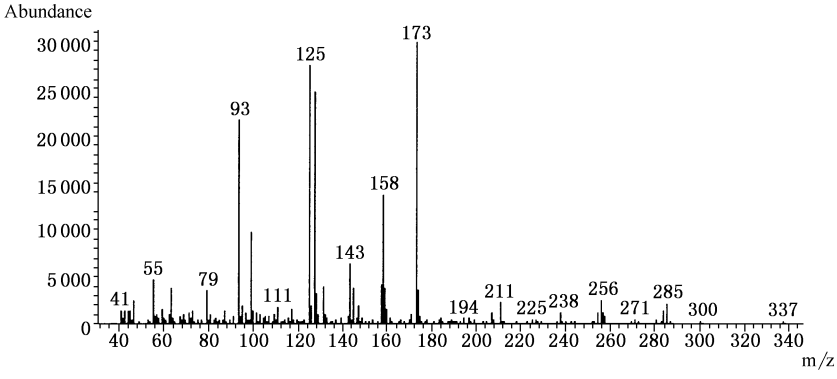

图 B.2　马拉硫磷标准品全扫描质谱图