

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 5561—2023

出口食品中乙嘧硫磷残留量的测定
气相色谱法

Determination of etrimfos residues in food for export—
GC method

2023-11-01 发布

2024-05-01 实施

中华人民共和国海关总署 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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专利的责任。

本文件由中华人民共和国海关总署提出并归口。

本文件起草单位：中华人民共和国长沙海关。

本文件主要起草人：焦艳娜、肖中宁、付善良、陆静、陈练、朱绍华、成婧、张帆、易锡、易征璇、钟昊。

以正式出版文本为准

出口食品中乙嘧硫磷残留量的测定

气相色谱法

1 范围

本文件规定了蔬菜、水果、粮谷、油料和油脂、畜禽肉、水产品等食品中乙嘧硫磷残留量的气相色谱测定方法。

本文件适用于蔬菜、水果、粮谷、油料和油脂、畜禽肉、水产品等食品中乙嘧硫磷残留量的测定,其他食品可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

试样中的乙嘧硫磷用正己烷或乙腈提取,固相萃取柱或凝胶色谱净化,用带火焰光度检测器的气相色谱仪进行测定,外标法定量。

5 试剂和材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 丙酮(CH_3COCH_3 ,CAS 号 67-64-1):色谱纯。

5.1.2 正己烷(C_6H_{14} ,CAS 号 110-54-3):色谱纯。

5.1.3 乙酸乙酯($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$,CAS 号 141-78-6):色谱纯。

5.1.4 环己烷(C_6H_{12} ,CAS 号 110-82-7):色谱纯。

5.1.5 氯化钠(NaCl ,CAS 号 7647-14-5):650℃灼烧 4 h,贮于干燥器中,冷却后备用。

5.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4 ,CAS 号 7757-82-6):650℃灼烧 4 h,贮于干燥器中,冷却后备用。

5.1.7 丙酮-正己烷溶液(3+7,体积比):取 30 mL 丙酮,加入 70 mL 正己烷,摇匀备用。

5.1.8 乙酸乙酯-环己烷溶液(1+1,体积比):取 1 000 mL 乙酸乙酯,加入 1 000 mL 环己烷,摇匀备用。

5.2 标准品

乙噻硫磷($C_{10}H_{17}N_2O_4PS$, CAS号 38260-54-7)标准溶液:浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$, 避光冷藏($0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下)保存,有效期1年。

乙噻硫磷标准溶液的配制:临用时,将乙噻硫磷标准溶液(5.2)平衡至室温,根据需要,用正己烷稀释成适当浓度的标准工作液。

5.3 材料

ProElut TPC-2¹⁾固相萃取柱:6 mL,1 g或相当者。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪:配有火焰光度检测器,磷滤光片(526 nm)。

6.2 涡旋混匀器。

6.3 离心机:转速不低于 5 000 r/min。

6.4 凝胶色谱仪:配有单元泵、馏份收集器。

6.5 旋转蒸发仪。

6.6 氮吹仪。

6.7 离心管:50 mL、80 mL。

6.8 尖嘴吸管。

6.9 尖底刻度试管:5 mL。

7 测定步骤

7.1 提取

7.1.1 蔬菜、水果类样品

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 80 mL 离心管中,加入 10 mL 丙酮和 20 mL 正己烷,快速涡旋混匀 3 min,以 3 000 r/min 离心 3 min。用尖嘴吸管将上层清液转移到氮吹仪浓缩杯中,下层再用正己烷提取 2 次,每次用 10 mL 正己烷。合并提取液,40 $^{\circ}\text{C}$ 以下氮吹浓缩至约 1 mL,待固相萃取(SPE)净化。

7.1.2 谷物类样品

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 80 mL 离心管中,加入 20 mL 水,涡旋混匀 1 min,放置 30 min。加入 10 mL 丙酮和 20 mL 正己烷,快速涡旋混匀 3 min,以 3 000 r/min 离心 3 min。用尖嘴吸管将上层清液转移到氮吹仪浓缩杯中,下层再用正己烷提取 2 次,每次用 10 mL 正己烷。合并提取液,40 $^{\circ}\text{C}$ 以下氮吹浓缩至约 1 mL,待固相萃取(SPE)净化。

7.1.3 油脂类样品

称取 1 g 试样(精确至 0.01 g)于 10 mL 容量瓶中,加入乙酸乙酯-环己烷溶液(5.1.8)溶解并定容至刻度,待凝胶渗透色谱(GPC)净化。

1) ProElut TPC 固相萃取柱是迪科马科技有限公司的商品名称,给出这一信息是为了方便本文件的使用者,并不是表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效产品。

7.1.4 肉类样品

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 2 g 氯化钠,加入 20 mL 乙腈,涡旋混匀 3 min,振荡提取 10 min,以 5 000 r/min 离心 5 min,上清液转移至另一干净的试管中,残渣再用 20 mL 乙腈重复提取一次,合并提取液,于 40 °C 水浴中旋转蒸发浓缩至近干,加入 10 mL 乙酸乙酯-环己烷溶液(5.1.8)溶解残渣,用 0.45 μm 滤膜过滤,待凝胶色谱(GPC)净化。

7.2 净化

7.2.1 固相萃取(SPE)净化

在 ProElut TPC-2 固相萃取柱中加入约 2 cm 高无水硫酸钠。固相萃取柱先用 5 mL 丙酮-正己烷溶液(5.1.7)预淋洗,当液面到达无水硫酸钠顶部时,迅速将待净化液(7.1.1、7.1.2)转移到萃取柱中,用 5 mL 尖底试管收集流出液。用 4 mL 丙酮-正己烷溶液(5.1.7)分 3 次将残留样液转移到萃取柱中。合并洗脱液,40 °C 以下氮吹浓缩至近干,用正己烷准确定容至 1.0 mL,加入约 0.2 g 无水硫酸钠脱水后供气相色谱分析。

7.2.2 凝胶色谱(GPC)净化

7.2.2.1 凝胶色谱条件

凝胶色谱条件如下:

- a) 凝胶净化柱:Bio Beads S-X3,700 mm×25 mm(内径),或相当者;
- b) 流动相:乙酸乙酯-环己烷溶液(5.1.8);
- c) 流速:4.7 mL/min。

7.2.2.2 凝胶色谱净化步骤

将 5 mL 待净化液(7.1.3、7.1.4)按 7.2.2.1 规定的条件进行净化,收集 21 min~28min 流出的组分,于 40 °C 水浴中旋转蒸发浓缩至近干,并用 0.5 mL 乙酸乙酯-环己烷溶液(5.1.8)溶解残渣,加入约 0.1 g 无水硫酸钠脱水后供气相色谱分析。

7.3 测定

7.3.1 色谱条件

色谱条件如下:

- a) 色谱柱:DB-1701 毛细管柱,30 m×0.53 mm,0.25 μm,或相当者;
- b) 进样口温度:250 °C;
- c) 色谱柱温度:80 °C 保持 1 min,以 20 °C/min 程序升温至 240 °C,保持 10 min。
- d) 检测器温度:250 °C。
- e) 载气:氮气,纯度≥99.999%,6 mL/min;
- f) 进样模式:不分流进样,0.75 min 后开阀;
- g) 空气:100 mL/min;
- h) 氢气:75 mL/min;
- i) 尾吹气:25 mL/min;
- j) 进样量:2 μL。

7.3.2 色谱测定

根据样液中乙噻硫磷含量情况,选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作溶液与样液中乙噻硫磷响应值均应在仪器检测线性范围内。在上述色谱条件下,乙噻硫磷的保留时间约为 9 min。乙噻硫磷标准溶液(0.05 μg/mL)的 GC-FPD 色谱图见图 A.1。

7.4 空白试验

除不加试样外,按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

乙噻硫磷的测定结果可由色谱工作站按外标法自动计算,也可按公式(1)计算:

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X —— 试样中乙噻硫磷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A —— 样液中乙噻硫磷的峰面积,单位为皮安·秒(pA·s);
- c —— 标准工作溶液中乙噻硫磷的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- A_s —— 标准工作溶液中乙噻硫磷的峰面积,单位为皮安·秒(pA·s);
- m —— 试样溶液所代表试样的质量,单位为克(g)。

计算结果应扣除空白值,以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示。含量不超过 1 mg/kg 时,保留 2 位有效数字;含量超过 1 mg/kg 时,保留 3 位有效数字。

9 定量限与回收率

9.1 定量限

本方法中蔬菜、水果、粮谷类和肉类的定量限为 0.005 mg/kg,油脂类的定量限为 0.05 mg/kg。

9.2 回收率

蔬菜、水果、粮谷类样品中当添加浓度为 0.005 mg/kg~0.2 mg/kg 时,加标回收率为 80.2%~98.7%。油脂类样品中当添加浓度为 0.05 mg/kg~0.2 mg/kg,加标回收率为 84.1%~121.0%。肉类样品中当添加浓度为 0.005 mg/kg~0.02 mg/kg 时,加标回收率为 71.7%~123.7%。

附录 A

(资料性)

乙噻硫磷标准溶液的 GC-FPD 色谱图

乙噻硫磷标准溶液(0.05 μg/mL)的 GC-FPD 色谱图见图 A.1。

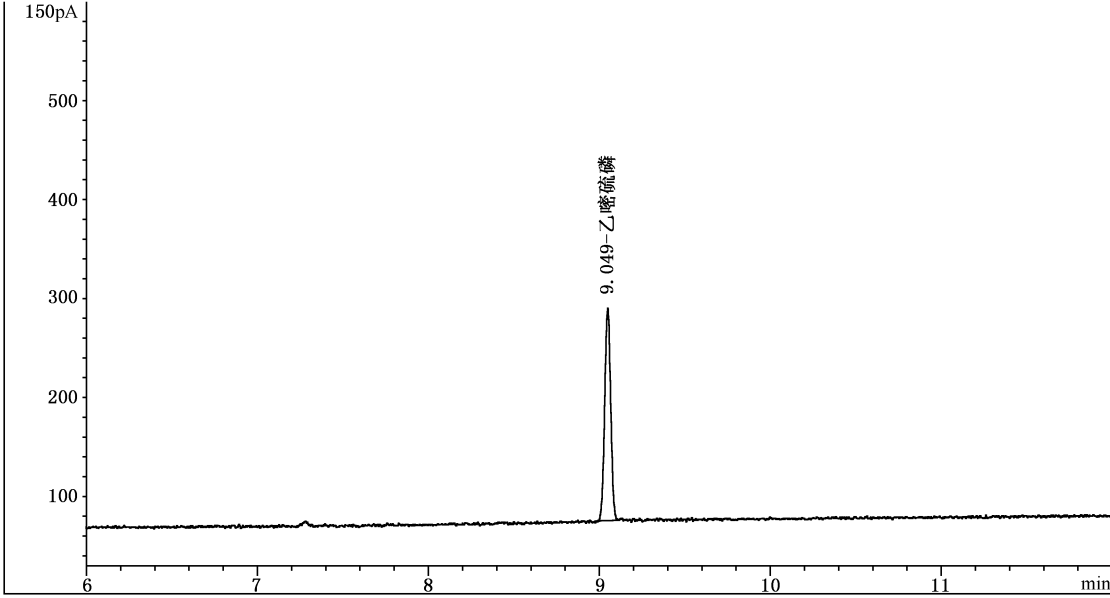


图 A.1 乙噻硫磷标准溶液(0.05 μg/mL)的 GC-FPD 色谱图