SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 1739—2006

进出口粮谷和油籽中多种有机磷农药残留量的检测方法　气相色谱串联质谱法

Determination of organophosphrous pesticides residues in cereals and oil seeds for import and export—Gas chromatography mass spectrometry method

2006-01-26 发布　　2006-08-16 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

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

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：中华人民共和国吉林出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：牟峻、王明泰、邹明强、吴剑、赵庆松、马书民、芦春梅。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

进出口粮谷和油籽中多种有机磷农药残留量的检测方法 气相色谱串联质谱法

1 范围

本标准规定了进出口粮谷和油籽中55种有机磷农药残留量的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于进出口糙米、玉米、大豆、花生仁中55种有机磷农药残留量的测定和确证。

2 原理

试样用水-丙酮均质提取或二氯甲烷快速溶剂提取，经二氯甲烷液-液分配，以凝胶色谱柱净化，再经活性炭固相柱净化，洗脱液浓缩并溶解定容后，供气相色谱-质谱检测，外标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为二次蒸馏水。

3.1 丙酮：残留级。

3.2 二氯甲烷：残留级。

3.3 环己烷：残留级。

3.4 乙酸乙酯：残留级。

3.5 正己烷：残留级。

3.6 氯化钠。

3.7 无水硫酸钠：650℃灼烧4 h，贮于密封容器中备用。

3.8 氯化钠水溶液：20 g/L。

3.9 活性炭固相萃取柱：0.25 g，ENVI-Carb，或相当者。

3.10 55种有机磷农药标准品：纯度均≥95%。

3.11 标准储备溶液：分别准确称取适量的每种农药标准品（见附录A），用丙酮分别配制成浓度为100 μg/mL～1 000 μg/mL的标准储备溶液。

3.12 混合标准工作溶液：根据需要再用丙酮逐级稀释成适用浓度的系列混合标准工作溶液。

4 仪器和设备

4.1 制样工具

4.1.1 磨碎机。

4.1.2 粉碎机。

4.1.3 筛子：2.0 mm圆孔筛。

4.1.4 分样板。

4.1.5 盛样瓶：具塞广口瓶。

4.2 分析仪器

4.2.1 气相色谱-质谱仪（GC-MSD）：配有质量选择检测器。

4.2.2 凝胶色谱仪（GPC）：配有单元泵和馏分收集器。

4.2.3 快速溶剂提取仪（ASE）：配有样品池和接受瓶。

4.2.4 均质器：8 000 r/min～24 000 r/min。

4.2.5 旋转蒸发器。

4.2.6 无水硫酸钠柱：7.5 cm×1.5 cm(内径)，内装 5 cm 高无水硫酸钠。

4.2.7 具塞锥形瓶：250 mL。

4.2.8 分液漏斗：250 mL。

4.2.9 浓缩瓶：50 mL、250 mL。

4.2.10 滤膜：0.45 μm。

5 试样制备与保存

5.1 试样制备

5.1.1 粮谷类

将样品按四分法缩分至 1 kg，用磨碎机(4.1.1)全部磨碎并通过 2.0 mm 圆孔筛。混匀，均分成两份作为试样，分装入洁净的盛样瓶内，密闭，标明标记。

5.1.2 油籽类

将样品按四分法缩分至 500 g，用粉碎机(4.1.2)粉碎，使全部通过 2.0 mm 圆孔筛。混匀，均分成两份作为试样，分装入洁净的盛样瓶内，密闭，标明标记。

5.2 试样保存

粮谷和油籽类试样于 0℃～4℃保存。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残留物含量的变化。

6 测定步骤

6.1 提取

6.1.1 方法 1(均质提取)

称取试样约 20 g(精确至 0.1 g)于 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 20 mL 水，混摇后放置 1 h。然后加入 100 mL 丙酮，高速均质提取 3 min。将提取液抽滤于 250 mL 浓缩瓶中。残渣再用 50 mL 丙酮重复提取一次，合并滤液，于 40℃水浴中旋转浓缩至约 20 mL，待净化。

6.1.2 方法 2(ASE 快速溶剂提取)

6.1.2.1 ASE 提取条件

a) 提取溶剂：二氯甲烷；

b) 压力：1 500 Pa；

c) 温度：50℃；

d) 提取体积：60 mL；

e) 静态时间：5 min。

6.1.2.2 ASE 提取步骤

称取试样约 20 g(精确至 0.1 g)于样品池中，密闭，按 6.1.2.1 规定的条件进行提取。

6.2 净化

6.2.1 液-液分配净化

将浓缩提取液转移至 250 mL 分液漏斗中，加入 150 mL 氯化钠水溶液和 50 mL 二氯甲烷(ASE 提前无需加二氯甲烷)，振摇 3 min，静置分层，收集二氯甲烷相。水相再用 2×50 mL 二氯甲烷重复提取两次，合并二氯甲烷相。经无水硫酸钠柱脱水，收集于 250 mL 浓缩瓶中，于 40℃水浴中旋转浓缩至近干，加入 5 mL 环已烷＋乙酸乙酯(1＋1)以溶解残渣，并用 0.45 μm 滤膜过滤。

6.2.2 凝胶色谱(GPC)净化

6.2.2.1 凝胶色谱条件

a) 净化柱：700 mm×25 mm，Bio Beads S-X3，或相当者；

b) 流动相：环己烷＋乙酸乙酯(1＋1)；

c) 流速：5.0 mL/min；

d) 样品定量环：5.0 mL；

e) 预淋洗体积：50 mL；

f) 洗脱体积：200 mL；

g) 收集体积：90 mL～190 mL。

6.2.2.2 凝胶色谱净化步骤

将 5 mL 待净化液按 6.2.2.1 规定的条件进行净化，合并馏分收集器中的收集液于 50 mL 浓缩瓶中，于 40℃水浴中旋转浓缩至近干，加入 2 mL 正己烷以溶解残渣，待净化。

6.2.3 固相萃取(SPE)净化

用 6 mL 正己烷预淋洗活性炭固相萃取柱(3.9)，将样液倾入柱中，用 2 mL 正己烷洗涤，然后用 20 mL正己烷-乙酸乙酯(2＋3)进行洗脱。收集全部洗脱液于 50 mL 浓缩瓶中，于 40℃水浴中旋转浓缩至干，用正己烷溶解并定容至 2 mL，供气相色谱-质谱测定和确证。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱-质谱条件

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

b) 色谱柱温度：50℃(2 min)$\xrightarrow{10℃/min}$180℃(1 min)$\xrightarrow{3℃/min}$270℃(8 min)；

c) 进样口温度：280℃；

d) 色谱-质谱接口温度：270℃；

e) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1.2 mL/min；

f) 进样量：1 μL；

g) 进样方式：无分流进样，1.5 min 后开阀；

h) 电离方式：EI；

i) 电离能量：70 eV；

j) 测定方式：选择离子监测方式；

k) 选择监测离子(m/z)：参见表 1 和附录 B；

l) 溶剂延迟：5 min。

表 1 选择离子监测方式的质谱参数表

通道	时间/min	选择离子(amu)
1	5.80	94,136,185
2	15.00	125,127,142,156,185,200,246
3	17.50	231,246,274,292,304
4	19.50	169,173,263,264,265,277,278,279,285,289,290,297,314
5	23.70	145,169,193,274,309,314,323,329,359,374,377
6	27.50	160,292,310,313,323,342,384
7	34.00	160,182,360,362,373,377

6.3.2 气相色谱-质谱检测及确证

根据样液中被测物含量情况，选定浓度相近的标准工作溶液，对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定，标准工作溶液和待测样液中每种有机磷农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中，在相同保留时间有色谱峰出现，则根据附录 B 中每种有机磷农药选择离子的种类及其丰度比进行确证。在上述气相色谱-质谱条件下，55 种有机磷农

药标准物的参考保留时间和气相色谱-质谱选择离子色谱图见附录 B 和附录 C 中图 C.1。

6.4 结果计算和表述

试样中每种有机磷农药残留量按式(1)计算：

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{iS} \times m} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

X_i——试样中每种有机磷农药残留量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

A_i——样液中每种有机磷农药的峰面积(或峰高)；

A_{iS}——标准工作液中每种有机磷农药的峰面积(或峰高)；

c_i——标准工作液中每种有机磷农药的浓度，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)；

m——最终样液代表的试样质量，单位为克(g)。

7 测定低限、回收率

7.1 测定低限

本方法对粮谷及油籽中 55 种有机磷农药残留量的测定低限见附录 B。

7.2 回收率

7.2.1 玉米中 55 种有机磷农药在 0.005 mg/kg～2.00 mg/kg 时，回收率为 68%～117%。

7.2.2 糙米中 55 种有机磷农药在 0.005 mg/kg～2.00 mg/kg 时，回收率为 68%～117%。

7.2.3 大豆中 55 种有机磷农药在 0.005 mg/kg～2.00 mg/kg 时，回收率为 68%～117%。

7.2.4 花生中 55 种有机磷农药在 0.005 mg/kg～2.00 mg/kg 时，回收率为 68%～117%。

附 录 A
（规范性附录）
55种有机磷农药种类表

表 A.1

序号	农药名称	英文名称	CAS编号	化学分子式
1	甲胺磷	Methamidophos	010265-92-6	$C_2H_8NO_2PS$
2	敌敌畏	Dichlorvos	000062-73-7	$C_4H_7Cl_2O_4P$
3	乙酰甲胺磷	Acephate	030560-19-1	$C_4H_{10}NO_3PS$
4	氧化乐果	Omethoate	001113-02-6	$C_5H_{12}NO_4PS$
5	甲基内吸磷	Demeton methyl	000919-86-8	$C_6H_{15}O_3PS_2$
6	丙线磷	Ethoprophos	013194-48-4	$C_8H_{19}O_2PS_2$
7	二溴磷	Naled	000300-76-5	$C_4H_7Br_2Cl_2O_4P$
8	百治磷	Dicrotophos	000141-66-2	$C_8H_{16}NO_5P$
9	久效磷	Monocrotophos	006923-22-4	$C_7H_{14}NO_5P$
10	甲基乙拌磷	Thiometon	000640-15-3	$C_6H_{15}O_2PS_3$
11	乐果	Dimethoate	000060-51-5	$C_5H_{12}NO_3PS_2$
12	特丁磷	Terbufos	013071-79-9	$C_9H_{21}O_2PS_3$
13	地虫硫磷	Fonofos	000944-22-9	$C_{10}H_{15}OPS_2$
14	二嗪磷	Diazinon	000333-41-5	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$
15	乙拌磷	Disulfoton	000298-04-4	$C_8H_{19}O_2PS_3$
16	乙嘧硫磷	Etrimfos	038260-54-7	$C_{10}H_{17}N_2O_4PS$
17	除线磷	Dichlofenthion	000097-17-6	$C_{10}H_{13}Cl_2O_3PS$
18	磷胺Ⅱ	Phosphamidon Ⅱ	013171-21-6	$C_{10}H_{19}ClNO_5P$
19	甲基对硫磷	Parathion-methyl	000298-00-0	$C_8H_{10}NO_5PS$
20	甲基立枯磷	Tolclofos-methyl	057018-04-9	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$
21	皮蝇磷	Fenchlorphos	000299-84-3	$C_8H_8Cl_3O_3PS$
22	砜吸磷	Oxydemeton-methyl	017040-19-6	$C_6H_{15}O_4PS_2$
23	杀螟硫磷	Fenitrothion	000122-14-5	$C_9H_{12}NO_5PS$
24	甲基嘧啶磷	Pirimiphos methyl	029232-93-7	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$
25	马拉硫磷	Malathion	000121-75-5	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
26	倍硫磷	Fenthion	000055-38-9	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$
27	毒死蜱	Chlorpyrifos	002921-88-2	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
28	水胺硫磷	Isocarbophos	024353-61-5	$C_{11}H_{16}NO_4PS$
29	毒壤磷	Trichloronate	000327-98-0	$C_{10}H_{12}Cl_3O_2PS$
30	甲基溴硫磷	Bromophos	002104-96-3	$C_8H_8BrCl_2O_3PS$

表 A.1(续)

序号	农药名称	英文名称	CAS 编号	化学分子式
31	乙基安定磷	Pirimiphos ethyl	023505-41-1	$C_{13}H_{24}N_3O_3PS$
32	毒虫畏	Chlorfenvinphos	000470-90-6	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$
33	稻丰散	Phenthoate	002597-03-7	$C_{12}H_{17}O_4PS_2$
34	丁烯磷	Crotoxyphos	007700-17-6	$C_{14}H_{19}O_5P$
35	杀扑磷	Methidathion	000950-37-8	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$
36	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	004824-78-6	$C_{10}H_{12}BrCl_2O_3PS$
37	杀虫畏	Tetrachlorvinphos	000961-11-5	$C_{10}H_9Cl_4O_4P$
38	碘硫磷	Iodofenphos	018181-70-9	$C_8H_8Cl_2IO_3PS$
39	丙硫磷	Prothiofos	034643-46-4	$C_{11}H_{15}Cl_2O_2PS_2$
40	丙溴磷	Profenofos	041198-08-7	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$
41	脱叶磷	Tributyl phosphororeithioate	000078-48-8	$C_{12}H_{27}OPS_3$
42	丰索磷	Fensulfothion	000115-90-2	$C_{11}H_{17}O_4PS_2$
43	乙硫磷	Ethion	000563-12-2	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$
44	三唑磷	Triazophos	024017-47-8	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$
45	三硫磷	Carbophenothion	000786-19-6	$C_{11}H_{16}ClO_2PS_3$
46	敌瘟磷	Edifenphos	017109-49-8	$C_{14}H_{15}O_2PS_2$
47	亚胺硫磷	Phosmet	000732-11-6	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$
48	苯硫磷	EPN	002104-64-5	$C_{14}H_{14}NO_4PS$
49	保棉磷	Azinphos methyl	000086-50-0	$C_{10}H_{12}N_3O_3PS_2$
50	伏杀硫磷	Phosalone	002310-17-0	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$
51	溴苯磷	Leptophos	021609-90-5	$C_{13}H_{10}BrCl_2O_2PS$
52	益棉磷	Azinphos-ethyl	002642-71-9	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS_2$
53	吡菌磷	Pyrazophos	013457-18-6	$C_{14}H_{20}N_3O_5PS$
54	吡唑硫磷	Pyraclofos	077458-01-6	$C_{14}H_{18}ClN_2O_3PS$
55	蝇毒磷	Coumaphos	000056-72-4	$C_{14}H_{16}ClO_5PS$

附 录 B
（资料性附录）
55种有机磷农药的保留时间、定量和定性选择离子及测定低限表

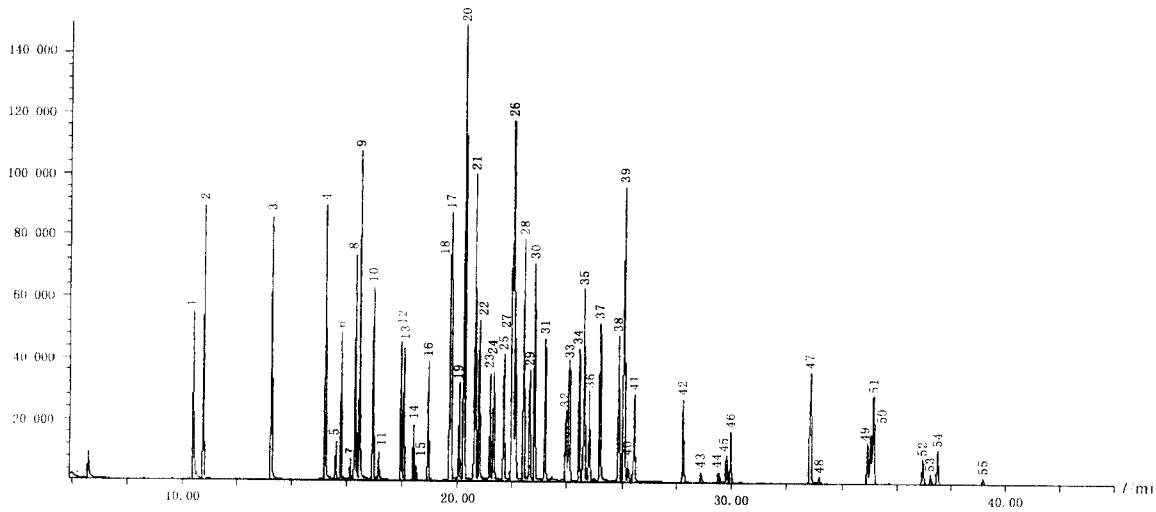
表 B.1

序号	农药名称	保留时间/min	特征碎片离子(amu)			测定低限/(μg/g)
			定量	定性	丰度比	
1	甲胺磷	10.41	94	111、126、141	100：10：07：50	0.05
2	敌敌畏	10.76	185	109、187、222	37：100：12：07	0.05
3	乙酰甲胺磷	13.30	136	125、142、183	100：11：12：06	0.02
4	氧化乐果	15.23	156	126、141、213	100：12：11：06	0.10
5	甲基内吸磷	15.59	142	143、169、230	100：48：14：14	0.10
6	丙线磷	15.78	242	158、168、200	23：100：14：40	0.005
7	二溴磷	16.12	185	109、220、301	17：100：07：10	0.10
8	百治磷	16.29	127	109、193、237	100：10：12：09	0.05
9	久效磷	16.48	127	192、193、223	100：16：10：06	0.02
10	甲基乙拌磷	16.96	246	157、158、185	100：60：80：30	0.10
11	乐果	17.18	229	125、143、157	21：100：20：10	0.01
12	特丁磷	17.99	231	186、203、288	100：14：10：11	0.005
13	地虫硫磷	18.08	246	109、137、174	55：100：52：08	0.10
14	二嗪磷	18.43	304	179、276、289	62：100：29：11	0.02
15	乙拌磷	18.54	274	153、186、245	85：100：95：15	0.02
16	乙嘧硫磷	18.95	292	181、263、277	100：65：11：33	0.10
17	除线磷	19.76	279	223、225、251	100：77：29：39	0.02
18	磷胺Ⅱ	19.77	264	127、193、227	73：100：11：12	0.05
19	甲基对硫磷	20.08	263	200、233、246	100：10：07：08	0.10
20	甲基立枯磷	20.26	265	125、175、250	100：16：05：11	0.05
21	皮蝇磷	20.63	285	247、275、287	100：38：56：68	0.10
22	砜吸磷	20.84	169	109、125、142	100：56：32：10	0.02
23	杀螟硫磷	21.20	277	214、247、260	100：10：06：54	0.10
24	甲基嘧啶磷	21.33	290	262、276、305	100：25：82：73	0.05
25	马拉硫磷	21.73	285	158、173、256	07：40：100：10	0.05
26	倍硫磷	22.03	278	169、245、263	100：18：08：06	0.05
27	毒死蜱	22.14	314	197、258、291	63：68：34：100	0.01
28	水胺硫磷	22.44	289	203、214、230	83：33：23：100	0.10
29	毒壤磷	22.63	297	196、269、271	100：17：88：61	0.05

表 B.1(续)

序号	农药名称	保留时间/min	特征碎片离子(amu)			测定低限/(μg/g)
			定量	定性	丰度比	
30	甲基溴硫磷	22.82	331	213、250、316	100：06：05：07	0.10
31	乙基安定磷	23.20	333	290、304、318	100：25：71：99	0.02
32	毒虫畏	23.98	323	267、269、295	65：100：65：23	0.02
33	稻丰散	24.12	274	246、247、320	100：26：14：08	0.05
34	丁烯磷	24.47	193	127、166、194	44：100：23：08	0.05
35	杀扑磷	24.65	145	125、146、302	100：15：08：06	0.02
36	乙基溴硫磷	24.84	359	242、303、331	100：37：83：38	0.10
37	杀虫畏	25.22	329	204、240、331	100：06：10：96	0.10
38	碘硫磷	25.89	377	250、259、362	100：09：05：05	0.01
39	丙硫磷	26.09	309	239、267、269	100：29：92：38	0.10
40	丙溴磷	26.24	374	208、297、339	39：100：38：92	0.05
41	脱叶磷	26.45	314	169、226、258	13：100：28：30	0.10
42	丰索磷	28.25	292	236、264、308	100：16：15：16	0.02
43	乙硫磷	28.88	384	199、231、338	16：10：100：06	0.10
44	三唑磷	29.54	313	161、257、285	15：100：40：29	0.02
45	三硫磷	29.83	342	157、199、296	45：100：26：08	0.05
46	敌瘟磷	29.99	310	173、201、218	74：100：36：16	0.10
47	亚胺硫磷	32.85	160	133、161、317	100：07：11：08	0.05
48	苯硫磷	33.17	323	157、169、185	16：100：60：33	0.10
49	保棉磷	34.95	160	132、157、161	100：75：08：11	0.05
50	伏杀硫磷	35.07	367	182、183、369	32：100：11：13	0.10
51	溴苯磷	35.16	377	171、375、379	100：100：73：29	0.10
52	益棉磷	36.96	160	132、186、207	86：100：06：05	0.05
53	吡菌磷	37.24	373	221、232、265	23：100：37：10	0.05
54	吡唑硫磷	37.50	360	194、210、290	100：58：10：08	0.10
55	蝇毒磷	39.17	362	226、306、334	100：53：11：15	0.10

附 录 C
（资料性附录）
55 种有机磷农药标准物气相色谱-质谱选择离子色谱图(GC-MSD)



1 甲胺磷；	12——特丁磷；	23——杀螟硫磷；	34——丁烯磷；	45——三硫磷；
2 敌敌畏；	13——地虫硫磷；	24 甲基嘧啶磷；	35 杀扑磷；	46 敌瘟磷；
3 乙酰甲胺磷；	14 □嗪磷；	25 马拉硫磷；	36 乙基溴硫磷；	47——亚胺硫磷；
4 氧化乐果；	15 乙拌磷；	26 倍硫磷；	37 杀虫畏；	48 苯硫磷；
5 甲基内吸磷；	16 乙嘧硫磷；	27 毒死蜱；	38 碘硫磷；	49 保棉磷；
6 丙线磷；	17 除线磷；	28 水胺硫磷；	39— 丙硫磷；	50—— 伏杀硫磷；
7 二溴磷；	18 磷胺Ⅱ；	29 毒壤磷；	40——丙溴磷；	51 溴苯磷；
8 百治磷；	19 甲基对硫磷；	30 甲基溴硫磷；	41——脱叶磷；	52 益棉磷；
9 久效磷；	20——甲基立枯磷；	31 乙基安定磷；	42——丰索磷；	53—— 吡菌磷；
10 甲基乙拌磷；	21—— 皮蝇磷；	32 毒虫畏；	43——乙硫磷；	54 吡唑硫磷；
11 乐果；	22——砜吸磷；	33——稻丰散；	44——三唑磷；	55——蝇毒磷。

图 C.1 55 种有机磷农药标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图(GC-MSD)

Foreword

Annex A of this standard are normative annex, annex B and annex C of this standard are informative annex.

This standard was proposed by and is under the charge of the Certification and Accreditation Administration of the People's Republic of China.

This standard was drafted by the Jilin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of the People's Republic of China.

This main drafter of this standard is Mu Jun, Wang Mingtai, Zou Mingqiang, Wu Jian, Zhao Qingsong, Ma Shumin, Lu Chunmei.

This standard is a professional standard promulgated for the first time.

Note: This English version, a translation from the Chinese text, is solely for guidance.

Determination of organophosphrous pesticides residues in cereals and oil seeds for import and export— Gas chromatography mass spectrometry method

1 Scope

This standard specifies the determination and confirmation of 55 organophosphrous pesticides residues by gas chromatography-mass spectrometry in cereals and oil seeds for import and export.

This standard is applicable to the determination and confirmation of residue content of 55 organophosphrous pesticides in maize, unpolished rice, soybean and peanut for import and export.

2 Principle

The test sample are extracted with water-acetone. The extract is partitioned with dichloromethane. Cleaned up by passing through on GPC and active carbon column. The elutes solution is evaporated and made up to a definite volume. Determination and confirmation is made by GC-MS, using external standard method.

3 Reagents and materials

Unless otherwise specified, all the reagents used should be analytically pure. "water" is distilled water.

3.1 Acetone: pesticide grade.

3.2 Dichloromethane: pesticide grade.

3.3 Cyclohexane: pesticide grade.

3.4 Ethyl acetate: pesticide grade.

3.5 *n*-Hexane: pesticide grade.

3.6 Sodium chloride.

3.7 Anhydrous sodium sulfate: Ignite at 650℃ for 4 h, and keep in a tightly closed container.

3.8 Sodium chloride aqueous solution: 20 g/L.

3.9 Active carbon SPE column: 0.25 g, ENVI-Carb, or equivalent.

3.10 Organophosphrous pesticides standard: Purity≥95%.

3.11 Standard stock solution: Accurately weigh an adequate amount of Organophosphrous pesticides standard (see annex A) and dissolve in a small volume of acetone. Dilute with acetone to form a standard stock solution of 100 μg/mL～1 000 μg/mL in concentration.

3.12 Standard working solution: Then dilute the standard stock solution with acetone to the required concentration as the standard working solution.

4 Apparatus and equipment

4.1 Sampling tools

4.1.1 Grinder.

4.1.2 Pulverizer.

4.1.3 Sieve: 2.0 mm round-hole sieve.

4.1.4 Plate for quartering.

4.1.5 Sample container: Wide-mouth bottle, with ground stopper.

4.2 Analyzing instrument

4.2.1 Gas chromatograph equipped with mass selective detector (MSD).

4.2.2 Gel permeation chromatograph(GPC) equipped with isocratic pump and fraction collector.

4.2.3 Accelerated solvent extractor(ASE) equipped stainless steel extraction cells.

4.2.4 Homogenizer: 8 000 r/min～24 000 r/min.

4.2.5 Rotary vacuum evaporator.

4.2.6 Column of anhydrous sodium sulfate: 7.5 cm～1.5 cm (i.d.), packed with 5 cm height of an-

hydrous sodium sulfate.

4.2.7 Conical flask:250 mL,with stopper.

4.2.8 Separator funnel:250 mL.

4.2.9 Concentrate bottle:50 mL,250 mL.

4.2.10 Membrane filter:0.45 μm.

5 Preparation and storage of test sample

5.1 Preparation of test sample

5.1.1 Cereals

Reduce by quartering to ca 1 kg. Grind with a grinder (4.1.1) to let all pass through a 2.0 mm round-hole sieve. Mix thoroughly and divide into two equal portions,place in clean sample containers as the test samples,seal and label.

5.1.2 Oil seeds

Reduce by quartering to ca 500 g,pulverize with a pulverizer (4.1.2) to let all pass through a 2.0 mm round-hole sieve. Mix thoroughly and divide into two equal portions as the test samples,place in clean sample containers,seal and label.

5.2 Storage of test sample

The test samples of cereals and oil seeds should be stored below 0℃ ~4℃. In the course of sampling and sample preparation,precautions must be taken to avoid contamination or any factors that may cause the change of residue content.

6 Procedure

6.1 Extraction

6.1.1 Method 1 (Homogenize extract)

Weigh ca 20 g (accurate to 0.1 g) of the test sample into a 250 mL conical flask with stopper,add 20 mL of water and let stand for 1 h. Add 100 mL of acetone,extract for 3 min on a high speed homogenizer. Filter the extract into a 250 mL concentrate bottle. Extract the residue with 50 mL of acetone

once more, filter and combine the washings in the same concentrate bottle, evaporate to 20 mL in a rotary evaporator with a bath temperature below 40℃.

6.1.2 Method 2 (ASE extract)

6.1.2.1 ASE operating condition

a) Extract solvent: dichloromethane;
b) System pressure: 1 500 Pa;
c) Oven temperature: 50℃;
d) Extract volume: 60 mL;
e) Static time: 5 min.

6.1.2.2 ASE operating

Weigh ca 20 g (accurate to 0.1 g) of the test sample into a sample pool with stopper, proceed as section 6.1.2.1.

6.2 Clean up

6.2.1 Partition Clean up

Transfer the Concentrated solution into a 250 mL separator funnel, add 150 mL of sodium chloride aqueous solution and 50 mL of dichloromethane (ASE extract do without), shake for 3 min and set aside for separating. Collect the dichloromethane phase. The water phase is again extracted with 2 × 50 mL of dichloromethane. Combined the dichloromethane phases, and let pass through a column of anhydrous sodium sulfate to remove the water. Collect the effluent in a 250 mL concentrate bottle and evaporate to near dryness in a rotary evaporator with a bath temperature below 40℃. Dissolve the residue with 5 mL of cyclohexane-ethyl acetate (1 + 1), and filter through 0.45 μm membrane filter.

6.2.2 GPC Clean up

6.2.2.1 GPC operating condition

a) GPC column: 700 mm × 25 mm (i.d.), Bio Beads S-X3 or equivalent;
b) Mobile phase: Cyclohexane-ethyl acetate (1 + 1);
c) Flow rate: 5 mL/min;
d) Injection volume: 5 mL;
e) Rinse the column volume: 50 mL;
f) Elute the column volume: 200 mL;
g) Collect the eluate volume: 90 mL～190 mL.

6.2.2.2 GPC clean up operating

Transfer the above 5 mL solution into an GPC column, proceed as section 6.2.2.1. Combined the eluates in the 50 mL concentrate bottle, evaporate to dryness in a rotary evaporator with a bath temperature below 40℃. Dissolve the residue with 2 mL of *n*-hexane.

6.2.3 SPE Clean up

Rinse the an ENVI-Carb column(3.9) with 6 mL of *n*-hexane before use. Transfer the above solution into column. Wash the column with 2 mL of *n*-hexane. Then elute with 20 mL of *n*-hexane-ethyl acetate (2+3), collect all the eluates in a 50 mL concentrate bottle and evaporate to dryness in a rotary evaporator with a bath temperature below 40℃. Dissolve the residue and dilute exactly to 2 mL with *n*-hexane for GC-MS determination and confirmation.

6.3 Determination

6.3.1 GC-MS operating condition

a) Chromatographic column: 30 m × 0.25 mm (i.d.), 0.25 μm film thickness, DB-5 MS, silica capillary column or equivalent;

b) Column temperature: 50℃ (2 min) $\xrightarrow{10℃/min}$ 180℃ (1 min) $\xrightarrow{3℃/min}$ 270℃ (8 min);

c) Injection port temperature: 280℃;

d) Interface temperature: 270℃;

e) Carrier gas: Helium, purity≥99.999%, flow rate 1.2 mL/min;

f) Injection volume: 1 μL;

g) Injection mode: Splitless, purge on after 1.5 min;

h) Electron ionization mode: EI;

i) Ionization energy: 70 eV;

j) Determination mode: SIM mode;

k) Selected monitoring ion(m/z): see Table 1 and annex B.

l) Solvent protection delay: 5 min.

Table 1 Parameter of selected monitoring ion in MS table

Channels	Time/min	Selected monitoring ion (amu)
1	5.80	94,136,185
2	15.00	125,127,142,156,185,200,246
3	17.50	231,246,274,292,304
4	19.50	169,173,263,264,265,277,278,279,285,289,290,297,314
5	23.70	145,169,193,274,309,314,323,329,359,374,377
6	27.50	160,292,310,313,323,342,384
7	34.00	160,182,360,362,373,377

6.3.2 GC-MS determination and confirmation

According to the approximate concentration of the pesticide in the sample solution, select the standard working solution with similar peak height to that of the sample solution. The standard working solution should be randomly injected in-between the injections of the sample solution of equal volume. The responses of per organophosphrous pesticides in the standard working solution and sample solution should be within the linear range of the instrumental detection.

If there is any peak of sample solution appeared at the same retention time as such peak of the standard solution, it must be confirmed by selected monitoring ions(m/z) of species and abundance ratio, see annex B. Under the above GC-MS condition, the retention time of 55 organophosphrous pesticides for GC-MS chromatogram (TIC) of the standard, see figure A. 1 in annex A.

6.4 Calculation and expression of the result

Calculate the content of per organophosphrous pesticides residues in the test sample by GC-MS data processor or according to the formula(1).

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \qquad \cdots\cdots(1)$$

where

X_i the residue content of per organophosphrous pesticides in the test sample, mg/kg;

A_i —the peak area(height) of per organophosphrous pesticides in the sample solution;

A_{is} —the peak area(height) of per organophosphrous pesticides in the standard working solution;

c_i — the concentration of per organophosphrous pesticides in the standard working solution, μg/mL;

V — the final volume of the sample solution, mL;

m — the corresponding mass of the test sample in the final sample solution, g.

7 Limit of determination and recovery

7.1 Limit of determination

The limit of determination of this method for organophosphrous pesticides residues in cereals and oil seeds, see annex B.

7.2 Recovery

7.2.1 The fortifying concentrations 0.005 mg/kg～2.00 mg/kg of 55 organophosphrous pesticides in maize and its recovery is 68%～117%.

7.2.2 The fortifying concentrations 0.005 mg/kg～2.00 mg/kg of 55 organophosphrous pesticides in unpolished rice and its recovery is 68%～117%.

7.2.3 The fortifying concentrations 0.005 mg/kg～2.00 mg/kg of 55 organophosphrous pesticides in soybean and its recovery is 68%～117%.

7.2.4 The fortifying concentrations 0.005 mg/kg～2.00 mg/kg of 55 organophosphrous pesticides in peanut and its recovery is 68%～117%.

Annex A
(normative)
The species of 55 organophosphrous pesticides

Table A. 1

No.	Pesticides (Chinese)	Pesticides (English)	CAS. No	Molecular formula
1	甲胺磷	Methamidophos	010265-92-6	$C_2H_8NO_2PS$
2	敌敌畏	Dichlorvos	000062-73-7	$C_4H_7Cl_2O_4P$
3	乙酰甲胺磷	Acephate	030560-19-1	$C_4H_{10}NO_3PS$
4	氧化乐果	Omethoate	001113-02-6	$C_5H_{12}NO_4PS$
5	甲基内吸磷	Demeton methyl	000919-86-8	$C_6H_{15}O_3PS_2$
6	丙线磷	Ethoprophos	013194-48-4	$C_8H_{19}O_2PS_2$
7	二溴磷	Naled	000300-76-5	$C_4H_7Br_2Cl_2O_4P$
8	百治磷	Dicrotophos	000141-66-2	$C_8H_{16}NO_5P$
9	久效磷	Monocrotophos	006923-22-4	$C_7H_{14}NO_5P$
10	甲基乙拌磷	Thiometon	000640-15-3	$C_6H_{15}O_2PS_3$
11	乐果	Dimethoate	000060-51-5	$C_5H_{12}NO_3PS_2$
12	特丁磷	Terbufos	013071-79-9	$C_9H_{21}O_2PS_3$
13	地虫硫磷	Fonofos	000944-22-9	$C_{10}H_{15}OPS_2$
14	二嗪磷	Diazinon	000333-41-5	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$
15	乙拌磷	Disulfoton	000298-04-4	$C_8H_{19}O_2PS_3$
16	乙嘧硫磷	Etrimfos	038260-54-7	$C_{10}H_{17}N_2O_4PS$
17	除线磷	Dichlofenthion	000097-17-6	$C_{10}H_{13}Cl_2O_3PS$
18	磷胺Ⅱ	Phosphamidon Ⅱ	013171-21-6	$C_{10}H_{19}ClNO_5P$
19	甲基对硫磷	Parathion-methyl	000298-00-0	$C_8H_{10}NO_5PS$
20	甲基立枯磷	Tolclofos-methyl	057018-04-9	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$
21	皮蝇磷	Fenchlorphos	000299-84-3	$C_8H_8Cl_3O_3PS$
22	砜吸磷	Oxydemeton-methyl	017040-19-6	$C_6H_{15}O_4PS_2$
23	杀螟硫磷	Fenitrothion	000122-14-5	$C_9H_{12}NO_5PS$
24	甲基嘧啶磷	Pirimiphos methyl	029232-93-7	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$
25	马拉硫磷	Malathion	000121-75-5	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
26	倍硫磷	Fenthion	000055-38-9	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$
27	毒死蜱	Chlorpyrifos	002921-88-2	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
28	水胺硫磷	Isocarbophos	024353-61-5	$C_{11}H_{16}NO_4PS$
29	毒壤磷	Trichloronate	000327-98-0	$C_{10}H_{12}Cl_3O_2PS$

Table A. 1 (Continued)

No.	Pesticides (Chinese)	Pesticides (English)	CAS. No	Molecular formula
30	甲基溴硫磷	Bromophos	002104-96-3	$C_8H_8BrCl_2O_3PS$
31	乙基安定磷	Pirimiphos ethyl	023505-41-1	$C_{13}H_{24}N_3O_3PS$
32	毒虫畏	Chlorfenvinphos	000470-90-6	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$
33	稻丰散	Phenthoate	002597-03-7	$C_{12}H_{17}O_4PS_2$
34	丁烯磷	Crotoxyphos	007700-17-6	$C_{14}H_{19}O_6P$
35	杀扑磷	Methidathion	000950-37-8	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$
36	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	004824-78-6	$C_{10}H_{12}BrCl_2O_3PS$
37	杀虫畏	Tetrachlorvinphos	000961-11-5	$C_{10}H_9Cl_4O_4P$
38	碘硫磷	Iodofenphos	018181-70-9	$C_8H_8Cl_2IO_3PS$
39	丙硫磷	Prothiofos	034643-46-4	$C_{11}H_{15}Cl_2O_2PS_2$
40	丙溴磷	Profenofos	041198-08-7	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$
41	脱叶磷	Tributyl phosphororeithioate	000078-48-8	$C_{12}H_{27}OPS_3$
42	丰索磷	Fensulfothion	000115-90-2	$C_{11}H_{17}O_4PS_2$
43	乙硫磷	Ethion	000563-12-2	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$
44	三唑磷	Triazophos	024017-47-8	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$
45	三硫磷	Carbophenothion	000786-19-6	$C_{11}H_{16}ClO_2PS_3$
46	敌瘟磷	Edifenphos	017109-49-8	$C_{14}H_{15}O_2PS_2$
47	亚胺硫磷	Phosmet	000732-11-6	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$
48	苯硫磷	EPN	002104-64-5	$C_{14}H_{14}NO_4PS$
49	保棉磷	Azinphos methyl	000086-50-0	$C_{10}H_{12}N_3O_3PS_2$
50	伏杀硫磷	Phosalone	002310-17-0	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$
51	溴苯磷	Leptophos	021609-90-5	$C_{13}H_{10}BrCl_2O_2PS$
52	益棉磷	Azinphos-ethyl	002642-71-9	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS_2$
53	吡菌磷	Pyrazophos	013457-18-6	$C_{14}H_{20}N_3O_5PS$
54	吡唑硫磷	Pyraclofos	077458-01-6	$C_{14}H_{18}ClN_2O_3PS$
55	蝇毒磷	Coumaphos	000056-72-4	$C_{14}H_{16}ClO_5PS$

Annex B
(informative)
The retention time, determination and confirmation selected monitoring ion and limit of determination of 55 organophosphrous pesticides

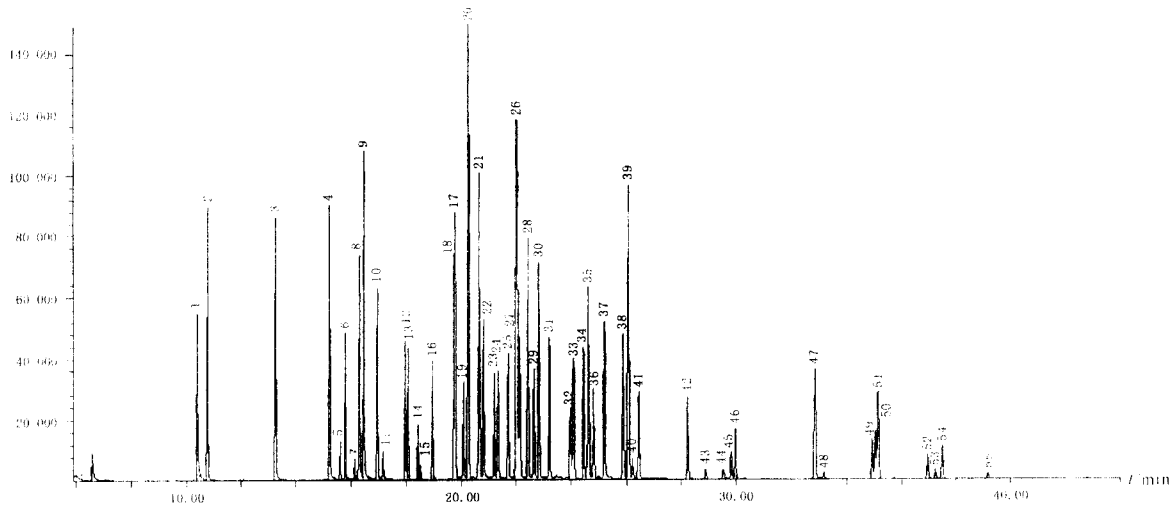
Table B. 1

No.	Pesticides	Time/min	Characteristic fragment ion (amu)			Limit/(μg/g)
			determination	confirmation	abundance ratio	
1	Methamidophos	10.41	94	111、126、141	100 : 10 : 07 : 50	0.05
2	Dichlorvos	10.76	185	109、187、222	37 : 100 : 12 : 07	0.05
3	Acephate	13.30	136	125、142、183	100 : 11 : 12 : 06	0.02
4	Omethoate	15.23	156	126、141、213	100 : 12 : 11 : 06	0.10
5	Demeton methyl	15.59	142	143、169、230	100 : 48 : 14 : 14	0.10
6	Ethoprophos	15.78	242	158、168、200	23 : 100 : 14 : 40	0.005
7	Naled	16.12	185	109、220、301	17 : 100 : 07 : 10	0.10
8	Dicrotophos	16.29	127	109、193、237	100 : 10 : 12 : 09	0.05
9	Monocrotophos	16.48	127	192、193、223	100 : 16 : 10 : 06	0.02
10	Thiometon	16.96	246	157、158、185	100 : 60 : 80 : 30	0.10
11	Dimethoate	17.18	229	125、143、157	21 : 100 : 20 : 10	0.01
12	Terbufos	17.99	231	186、203、288	100 : 14 : 10 : 11	0.005
13	Fonofos	18.08	246	109、137、174	55 : 100 : 52 : 08	0.10
14	Diazinon	18.43	304	179、276、289	62 : 100 : 29 : 11	0.02
15	Disulfoton	18.54	274	153、186、245	85 : 100 : 95 : 15	0.02
16	Etrimfos	18.95	292	181、263、277	100 : 65 : 11 : 33	0.10
17	Dichlofenthion	19.76	279	223、225、251	100 : 77 : 29 : 39	0.02
18	Phosphamidon Ⅱ	19.77	264	127、193、227	73 : 100 : 11 : 12	0.05
19	Parathion-methyl	20.08	263	200、233、246	100 : 10 : 07 : 08	0.10
20	Tolclofos-methyl	20.26	265	125、175、250	100 : 16 : 05 : 11	0.05
21	Fenchlorphos	20.63	285	247、275、287	100 : 38 : 56 : 68	0.10
22	Oxydemeton-methyl	20.84	169	109、125、142	100 : 56 : 32 : 10	0.02
23	Fenitrothion	21.20	277	214、247、260	100 : 10 : 06 : 54	0.10
24	Pirimiphos methyl	21.33	290	262、276、305	100 : 25 : 82 : 73	0.05
25	Malathion	21.73	285	158、173、256	07 : 40 : 100 : 10	0.05
26	Fenthion	22.03	278	169、245、263	100 : 18 : 08 : 06	0.05
27	Chlorpyrifos	22.14	314	197、258、291	63 : 68 : 34 : 100	0.01
28	Isocarbophos	22.44	289	203、214、230	83 : 33 : 23 : 100	0.10
29	Trichloronate	22.63	297	196、269、271	100 : 17 : 88 : 61	0.05

Table B. 1 (Continued)

No.	Pesticides	Time/min	Characteristic fragment ion (amu)			Limit/(μg/g)
			determination	confirmation	abundance ratio	
30	Bromophos	22. 82	331	213、250、316	100 : 06 : 05 : 07	0. 10
31	Pirimiphos ethyl	23. 20	333	290、304、318	100 : 25 : 71 : 99	0. 02
32	Chlorfenvinphos	23. 98	323	267、269、295	65 : 100 : 65 : 23	0. 02
33	Phenthoate	24. 12	274	246、247、320	100 : 26 : 14 : 08	0. 05
34	Crotoxyphos	24. 47	193	127、166、194	44 : 100 : 23 : 08	0. 05
35	Methidathion	24. 65	145	125、146、302	100 : 15 : 08 : 06	0. 02
36	Bromophos-ethyl	24. 84	359	242、303、331	100 : 37 : 83 : 38	0. 10
37	Tetrachlorvinphos	25. 22	329	204、240、331	100 : 06 : 10 : 96	0. 10
38	Iodofenphos	25. 89	377	250、259、362	100 : 09 : 05 : 05	0. 01
39	Prothiofos	26. 09	309	239、267、269	100 : 29 : 92 : 38	0. 10
40	Profenofos	26. 24	374	208、297、339	39 : 100 : 38 : 92	0. 05
41	Tributyl phosphororeithioate	26. 45	314	169、226、258	13 : 100 : 28 : 30	0. 10
42	Fensulfothion	28. 25	292	236、264、308	100 : 16 : 15 : 16	0. 02
43	Ethion	28. 88	384	199、231、338	16 : 10 : 100 : 06	0. 10
44	Triazophos	29. 54	313	161、257、285	15 : 100 : 40 : 29	0. 02
45	Carbophenothion	29. 83	342	157、199、296	45 : 100 : 26 : 08	0. 05
46	Edifenphos	29. 99	310	173、201、218	74 : 100 : 36 : 16	0. 10
47	Phosmet	32. 85	160	133、161、317	100 : 07 : 11 : 08	0. 05
48	EPN	33. 17	323	157、169、185	16 : 100 : 60 : 33	0. 10
49	Azinphos methyl	34. 95	160	132、157、161	100 : 75 : 08 : 11	0. 05
50	Phosalone	35. 07	367	182、183、369	32 : 100 : 11 : 13	0. 10
51	Leptophos	35. 16	377	171、375、379	100 : 100 : 73 : 29	0. 10
52	Azinphos-ethyl	36. 96	160	132、186、207	86 : 100 : 06 : 05	0. 05
53	Pyrazophos	37. 24	373	221、232、265	23 : 100 : 37 : 10	0. 05
54	Pyraclofos	37. 50	360	194、210、290	100 : 58 : 10 : 08	0. 10
55	Coumaphos	39. 17	362	226、306、334	100 : 53 : 11 : 15	0. 10

Annex C
(informative)
GC-MS chromatogram (TIC) of the 55 organophosphrous pesticides standard



1	Methamidophos;	13	Fonofos;	24	Pirimiphos methyl;	35	Methidathion;	45	Carbophenothion;
2	Dichlorvos;	14	Diazinon;			36	Bromophos-ethyl;	46	Edifenphos;
3	Acephate;	15	Disulfoton;	25	Malathion;	37	Tetrachlorvinphos;	47	Phosmet;
4	Omethoate;	16	Etrimfos;	26	Fenthion;			48	EPN;
5	Demeton methyl;	17	Dichlofenthion;	27	Chlorpyrifos;	38	Iodofenphos;	49	Azinphos methyl;
6	Ethoprophos;	18	Phosphamidon Ⅱ;	28	Isocarbophos;	39	Prothiofos;	50	Phosalone;
7	Naled;	19	Parathion-methyl;	29	Trichloronate;	40	Profenofos;	51	Leptophos;
8	Dicrotophos;	20	Tolclofos-methyl;	30	Bromophos;	41	Tributyl phosphororeithioate;	52	Azinphos-ethyl;
9	Monocrotophos;	21	Fenchlorphos;	31	Pirimiphos ethyl;	42	Fensulfothion;	53	Pyrazophos;
10	Thiometon;	22	Oxydemeton-methyl;	32	Chlorfenvinphos;	43	Ethion;	54	Pyraclofos;
11	Dimethoate;	23	Fenitrothion;	33	Phenthoate;	44	Triazophos;	55	Coumaphos.
12	Terbufos;			34	Crotoxyphos;				

Figure C. 1 GC-MS chromatogram (TIC) of the 55 organophosphrous pesticides standard

SN/T 1739—2006

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
进出口粮谷和油籽中多种有机磷农药残留量的检测方法 气相色谱串联质谱法
SN/T 1739—2006
*
中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
网址 www.bzcbs.com
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
*
开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 44 千字
2006年4月第一版 2006年4月第一次印刷
印数 1—2 000
*
书号:155066·2-16839 定价 14.00 元