

中华人民共和国粮食行业标准

粮油检验 粮食中硫酰氟残留量的测定 气相色谱法

(征求意见稿)

编制说明

标准起草组

2023 年 5 月

《粮油检验 粮食中硫酰氟残留量的测定 气相色谱法》编制说明

1. 工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程、标准主要起草人及其所做的工作等）

1.1 任务来源（包括标准下达计划、标准计划项目调整、标准制修订的背景、必要性和重要意义等）

1.1.1 标准下达计划（包括标准下达计划文件、标准名称、第一起草单位等）

本行业标准的制定是根据《国家粮食和物资储备局办公室关于下达 2019 年第一批粮油行业标准制修订计划的通知》（国粮办发〔2019〕192 号），由国家粮食和物资储备局科学研究院负责牵头研制《粮油检验 粮食中硫酰氟残留量的测定 气相色谱法》。

1.1.2 标准计划项目调整（如有，请写明申请调整的具体内容、理由和依据等）

无。

1.1.3 标准制修订的背景、必要性和重要意义

硫酰氟(Sulfuryl fluoride, 简称 SF) 是国际上常用的一种广谱熏蒸剂, 分子式 SO_2F_2 , 由于其具有杀虫效果好、渗透性强、杀虫谱广、杀虫速度快、散气时间短、对发芽率没有影响、毒性中等、不燃、不爆、不腐蚀、没有残渣、使用温度范围广等优点, 通过直接或与磷化氢气体混合使用的方式, 用于粮食害虫熏蒸。美国环境保护局(EPA)、食品法典委员会(CAC)、欧盟、日本和加拿大等规定了粮油中硫酰氟残留限量, GB 2763-2016 中规定粮食中最大残留为 0.1mg/kg, 但没有提供相应的检测方法标准, 经检索, 未找到相关的国家和行业方法标准, 仅有测氟离子残留的标准, 但不能直接测定粮食在熏蒸后对硫酰氟的吸附造成的残留含量。随着硫酰氟熏蒸剂使用的逐渐增多, 残留检测需求也逐渐增多, 急需制定相应的检测标准方法, 用于实验室准确定量检测。

本标准的制定将填补我国粮食中硫酰氟残留量定量检测标准的空白, 可以为中国好粮油行动计划提供标准支持, 从根本上保障我国粮食中硫酰氟残留量的检测和监测, 提升我国粮食质量安全检测的水平。

1.2 协作单位（除第一起草单位外的其他起草单位）

中储粮成都储藏研究院有限公司、山东省粮油检测中心、中检集团中原农食产品检测（河南）有限公司、奥普乐科技集团（成都）有限公司。

1.3 主要工作过程（应包括标准起草阶段、征求意见阶段、审查阶段、报批阶段等）

2019年10月，成立标准起草组，小组成员查阅、整理相关文献资料，召开标准起草讨论会，确定标准制订方案和工作计划，确定标准的主要内容。

2020年9月—2021年5月，在国家粮食和物资储备局科学研究院实验室进行标准的研制工作，包括方法的建立及方法学验证；

2021年6月—2021年10月，完成实验室间方法验证；

2021年11月—2022年5月，完成标准草案和编制说明草案；

2022年11月，向质检机构等定向征求意见，共收到29条意见，主要为：文本编辑错误、文本表述不清、标准气的取用方式、编制说明内容不足等问题，无重大意见分歧，现已按照反馈意见修改；

2022年11月，形成标准征求意见稿；

2023年5月，申请通过国家粮食和物资储备局网站面向社会公开征求意见。

1.4 标准主要起草人及其所做的工作等

本方法的主要起草人有张艳、吴乾坤、陈恺、宋晓杰、王佳雅、严晓平、韩逸陶、谢刚、任凌云、刘稼骏、宗珊盈、李文。主要起草人张艳负责标准制定工作的组织、协调，相关资料的查阅、收集，标准方法的优化和验证试验，标准文本及编制说明的起草、撰写，组织召开研讨会，征集、归纳相关意见和建议。其他起草人对标准和编制说明的草案提出建议和修改意见，协助标准文本及编制说明的数据整理及验证，协助起草单位之间的联系和有效沟通，有力推动了标准编制工作。

2. 标准编制原则和确定标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据）。修订标准时，应列出与原标准的主要差异和水平对比

2.1 标准编制原则

标准研制过程中,本起草组查阅了国内外硫酰氟检测技术的文献资料,参考了本行业部门制定的同类标准方法,遵循“科学性、适用性、规范性”的原则,注重标准的可操作性,完成了检测方法的研究工作,形成了方法草案和编制说明。本方法的主要参数、公式、性能要求等主要依据为 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》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》的规定进行编写。并按照 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范、食品理化检测》、GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》进行了方法学考察。

2.2 标准主要内容及论据

2.2.1 硫酰氟的基本信息

硫酰氟,ISO 通用名称 Sulfuryl fluoride,简称 SF,分子式 SO_2F_2 ,相对分子质量 102.1, CAS 号 2699-79-8,化学结构式见图 1。该物质常温常压下为无色无嗅气体,在 101kPa 时沸点为 -55.2°C , 21.1°C 时蒸汽压 $1.7\times 10^6\text{Pa}$,溶解度在 25°C 、101kPa 时为水 750 (mg/kg)、乙醇 0.24-0.27 L/L、甲苯 2.1-2.2 L/L、四氯化碳 1.36-1.38 L/L,对光稳定, 500°C 以下干燥加热稳定,在碱溶液中迅速水解。

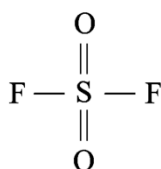


图 1 硫酰氟结构式

硫酰氟早在 1901 年在法国实验室制得,1957 年美国 Dow Elan 公司首次将其发展为商品,我国于 1980 年左右开发成商品。硫酰氟通过抑制昆虫对氧的吸收及阻止昆虫体内脂肪酸水解,可杀灭储粮害虫、蚊、蝇、蟑螂、鼠等,加之具有不燃烧、不腐蚀、渗透力强的特点,在国际上广泛应用于建筑物、文物、食品加工和粮食仓储等领域的熏蒸。在我国主要用于出入境口岸和国际航行船舶熏蒸。

我国于 2007 年批准硫酰氟用于粮食熏蒸,近年来在储粮熏蒸方面的研究和应用逐年增加,并取得良好效果。虽然熏蒸后散气阶段可使粮食中硫酰氟解吸,但仍可能造成残留,产生食品安全风险。美国、澳大利亚、欧盟及我国均制定了硫酰氟在食品或农产品中的残留限量标准,GB 2763-2021《食品安全国家标准 食

品中农药最大残留限量》中对粮食中硫酰氟的限量要求为不超过 0.05~0.1mg/kg, 我国尚无检测标准方法。

2.2.2 粮食中硫酰氟的测定方法现状与分析

(1) 国内文献调研

国内尚无粮食或食品中硫酰氟测定方法的国家标准和行业标准, 有检测方法相关文献 6 篇, 可分为 3 类。①粮食经稀硫酸提取, 氢氧化钠溶液吸收, 使硫酰氟转化为氟离子, 通过氟离子选择电极测定氟离子浓度推算样品硫酰氟含量, 检出限为 0.5mg/kg。②样品经酸溶液浸提加热后手动顶空进样, 气相色谱法(ECD) 分析测定, 使用自制液体标准溶液定量, 标准溶液配制方法为: 硫酰氟原药通入装有-20℃丙酮或甲醇的密闭容器, 使硫酰氟溶解其中作为标准溶液, 以溶解前后的质量差和定容体积计算溶液浓度。检出限 0.01-0.001mg/kg。③样品前处理和分析测定方法与②相同, 使用针筒稀释硫酰氟原药配制标准曲线。

3 类方法的不足之处: ①法的检出限较高, 不能满足限量值的要求。②法的标液无法控制配制过程中溶剂挥发对称量的影响和实际溶解度, 且硫酰氟极易从溶剂中逸散造成浓度不稳定问题。③法使用注射器将硫酰氟原药与空气混合得到稀释的硫酰氟气体作为标物, 但稀释过程尚不可量值溯源。②和③法都使用到钢瓶装硫酰氟原药, 其存放于一般化学实验室将产生极大安全隐患。

(2) 国外文献调研

国外文献调研得到 4 篇检测技术文献, 分为 3 类: 一是美国环境保护局 EPA 方法与 Hyejin Park 报道方法类似, 样品经在密闭搅拌罐内与水均质, 手动抽取顶空气体进气相色谱(ECD) 分析测定, 气体标物定量; 二是欧盟推荐方法原理为样品在顶空瓶内经稀硫酸溶液浸泡, 顶空自动进样, 气质联用分析测定, 气体标物定量; 三是 Xin Du 报道了顶空固相微萃取(SPME)-气质联用法, 样品置于密闭锥形瓶内水浴加热平衡后 SPME 富集进样分析测定, 使用气体标准物质定量。

气相色谱法和气质联用的灵敏度均能满足限量值的要求, 固相微萃取及质谱仪设备操作较复杂, 样品分析测定成本较为昂贵。手动进样效率较低, 浸提法由于硫酰氟溶解性不佳导致提取效率较低, 且硫酸的使用对进样系统和气相色谱系统具有腐蚀性。报道中, 标准物质有液体形式和气体形式, 但气体状态标准物质

更适用于实验室定量检测。

(3) 检测方法的原理

根据硫酰氟的化学结构、理化性质，结合文献报道分析，确定本方法的测定原理为：样品置于顶空瓶内顶空加热平衡后气相色谱-电子捕获检测器（GC-ECD）分析测定，气体标准物质进行定量。

2.2.3 方法适用范围

GB 2763-2021 中规定谷物中硫酰氟限量值分别为：稻谷、旱粮类（玉米、鲜食玉米、高粱、粟、稷、薏仁、荞麦）为 0.05mg/kg，小麦、小麦粉、全麦粉、玉米糝、玉米粉、黑麦粉、黑全麦粉、大米、糙米和麦胚为 0.1mg/kg。从中选取代表性的粮食样品小麦、稻谷、玉米、大米、小米作为研究对象，开展检测方法开发。

本研究中，除特殊说明外，所用阳性样品均为实验室自制样品。制作方法为：使用 30g/m³ 剂量硫酰氟对小麦等基质进行密闭熏蒸 5d，散气 1h，得到阳性样品。

2.2.4 标准物质

(1) 标准物质的状态

目前，在国家标准物质资源共享平台网站查询硫酰氟标准物质只有“氮中硫酰氟气体标准物质”，无液态标准物质，见表 1。但沟通了解到研制单位认为硫酰氟毒性较大目前不再生产，无法订购。

表 1 国内硫酰氟气体标准物质

序号	标准物质编号	名称
1	GBW06348	氮中硫酰氟气体标准物质
2	GBW06349	氮中硫酰氟气体标准物质
3	GBW (E) 062436	氮中硫酰氟气体标准物质
4	GBW (E) 062437	氮中硫酰氟气体标准物质
5	GBW (E) 062438	氮中硫酰氟气体标准物质

本研究委托北京氮普北分气体工业有限公司制备了钢瓶装的氮中硫酰氟混合气 BW 0622003（标准状态下，质量浓度（9.97±0.50）μg/mL，k=2），制备过程依照 GB/T 5274.1-2018《气体分析 校准用混合气体的制备 称量法》（ISO

6142-1: 2015), 结果可溯源到国家标准或国际标准, 但因尚未取得标准物质批号, 此混合气只能称为工作标准物质使用, 暂且简称为硫酰氟标气。

该生产企业作为特种气体行业龙头, 已获批多个国家级气体标准物质批号, 沟通后企业表示如果标准发布实施后硫酰氟标气的市场需求量大可以申请有证标物, 支撑本标准。

(2) 硫酰氟标气的单位

通常, 气体标准物质使用“量分数”或“摩尔分数”来表示气体浓度, 不受温度、压强、状态等因素的影响。在本研究中, 要求最终得到单位质量样品中硫酰氟的含量 (mg/kg), 因此, 使用质量浓度 (mg/L) 表示硫酰氟气体浓度。但质量浓度与检测气体的温度、压力环境条件有关, 其数值受温度、气压等环境条件影响而变化, 所以在实际测量时, 需要同时测定气体的温度和大气压强。在最终的样品含量计算公式中代入了温度和压强的计算。

2.2.5 样品前处理的研究

(1) 样品制备

EPA、欧盟推荐方法和大多数文献报道中, 用于检测的粮食样品均为整粒, 如大米、小麦等样品。实验室亦对比了同一批阳性小麦样品, 整粒、粉碎和冷冻对硫酰氟含量的影响, 发现样品经粉碎处理后, GC-ECD 响应值 (气相色谱峰面积) 下降了 50%。因此, 确定粮食样品采用整粒直接测定。

为了提高检测工作效率及自动化水平, 选择顶空自动进样器, 其适配顶空瓶中 20 mL 规格最为普遍, 称样量为 5 g 时, 各类粮食基质在瓶内堆积的高度均在 1/3 左右, 称样量过小不利于大颗粒粮的定量称取, 称样量过大不利于顶空进样的稳定性, 因此, 确定称样量为 5 g。

表 2 冷冻粉碎对样品中硫酰氟的影响 (GC-ECD 峰面积)

散气后立即整粒测定 (n=3)	-70℃冷冻后, 整粒测定 (n=3)	-70℃冷冻粉碎后测定 (n=3)
5836	4658	2326

(2) 提取方法

国内外的文献报道中样品前处理方式多采用顶空浸提法, 包括酸溶液浸提法和水浸提法。考虑到硫酰氟的低溶解性和易挥发性, 实验比较了同一批小麦样品

在相同顶空条件（平衡温度和平衡时间）下，浸提和非浸提处理方式对检测结果的影响。非浸提处理是将粮食样品置于顶空瓶内密封后顶空进样，测定结果见图 2。

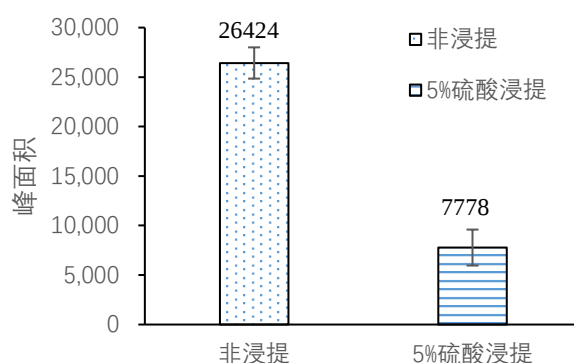


图 2 不同前处理方式的比较

结果显示，小麦样品经浸提法前处理的气相色谱响应值为 7778，非浸提法气相色谱响应值为 26424，前者约为后者 1/3。主要原因是，硫酰氟在溶剂中的溶解性不佳导致提取效率低，而气液平衡也导致一部分硫酰氟仍存在于溶液中。非浸提顶空处理使粮食样品中的硫酰氟解吸直接进入顶空，提高了检出率，避免了酸溶液对检测系统的腐蚀性，消除了试剂浸提时溶解效率和气液分配系数的影响。因此，本方法选择非浸提顶空的前处理方式。

2.2.6 顶空气相色谱条件的研究

(1) 气相色谱条件的选择

①检测器。由于硫酰氟具有电负性的特征，选用具有选择性的电子捕获检测器（ECD）对其进行测定，既能获得较好的灵敏度，同时也可以消除样品中存在的相关杂质的影响。

②色谱柱。实验比较了 6 种不同的气相色谱柱 TG-5MS、TG-1701MS、DB-WAX UI、HP-PLOT Q、PoraBOND 和 TG-BOND Q+对硫酰氟与粮食基质的分离效果。结果发现硫酰氟在 HP-PLOT Q、PoraBOND Q 和 TG-BOND Q+色谱柱中保留较好，可有效分离目标物与粮食基质，其他色谱柱不能将硫酰氟与基质完全分离。与 PoraBOND Q（内径 0.25mm）和 TG-BOND Q+（内径 0.32mm）相比，HP-PLOT Q（内径 0.53mm）内径较大，有助于提高检测灵敏度，键合的聚苯乙烯二乙烯基苯适用于分析含硫化合物。因此选用 HP-PLOT Q（30 m×0.53

mm×40 μm) 作为气相色谱分析柱。

③色谱条件。根据色谱柱推荐参数及上机测试，确定以下色谱分析条件：进样口：200 °C；ECD：230 °C；载气：高纯氮；隔垫吹扫流量：3 mL；柱流量：4 mL/min；分流比：20：1；程序升温：初始 50 °C 保持 5 min，以 20 °C/min 升至 150 °C，保持 2 min，再以 20 °C/min 降温至 50 °C，保持 5 min；硫酰氟在柱温 50 °C 时与小麦基质有效分离，目标峰附近无干扰峰，见图 3。

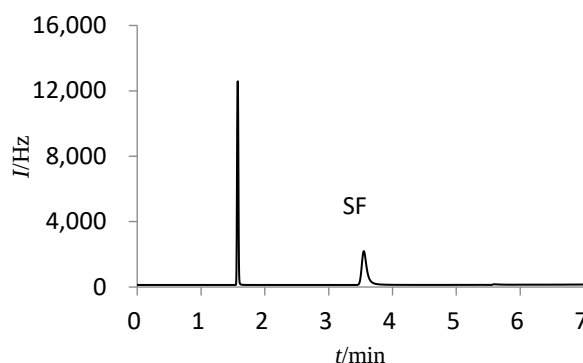


图 3 硫酰氟在小麦基质中的色谱图 (SF: 硫酰氟)

(2) 顶空条件的优化

①顶空进样条件。顶空进样条件采用仪器厂家推荐参数：传输线 110 °C，取样针 110 °C，进样加压时间 30 s，进样时间 2 s。不同厂家顶空进样器的进样原理可能不同，如平衡压力进样和定量环进样，应按照厂家推荐的参数进行设置。

②平衡温度。硫酰氟阳性小麦样品 5.00 g 于 20 mL 顶空瓶中，密封后进行顶空气相色谱分析，考察不同顶空平衡温度 (40、50、60、70、80、90 °C) 对硫酰氟响应值的影响，见图 4。

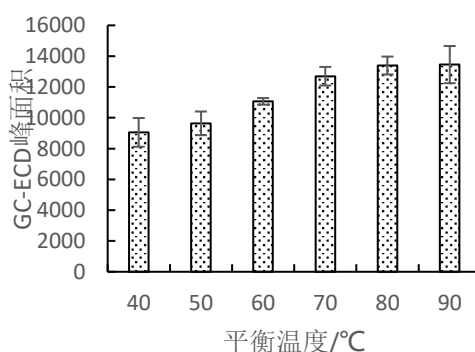


图 4 顶空平衡温度的选择

结果表明：硫酰氟的峰面积随温度上升而增大，当平衡温度为 80 °C 时，峰面积接近最大，温度继续升高至 90 °C 时，响应值未明显增加。考虑到 80 °C 时基

本达到平衡状态,温度过高易破坏顶空瓶密封性,因此,顶空平衡温度选择 80 °C。

③平衡时间。取经硫酰氟阳性小麦样品 5.00 g 于 20 mL 顶空瓶中,密封后,选定平衡温度为 80 °C,考察不同平衡时间(10、20、30、40 min)对硫酰氟响应值的影响,见图 5。

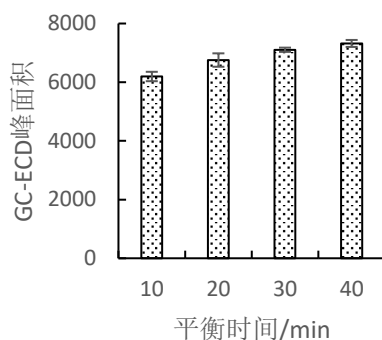


图 5 顶空平衡时间的选择

结果表明:硫酰氟的峰面积随着平衡时间的增加而增大,当平衡时间达到 30 min 后,硫酰氟峰面积达到最大值。因此,选择顶空平衡时间为 30 min。

2.2.7 方法学考察

(1) 线性范围

①标准曲线的配置。

按照 GB/T 6681-2003《气体化工产品采样通则》的要求,将气体采样袋与硫酰氟标气的钢瓶连接后,经试漏和反复置换吹洗,将标气从钢瓶缓慢导入气袋。

采用基质标准曲线:顶空瓶内加入与待测粮食样品同种类的空白粮食样品 5 g±0.05 g,旋紧瓶盖,用气密进样针从气体采样袋内抽取不同体积硫酰氟标气(6、10、20、50、60、80 μL)注入顶空瓶内,摇匀,顶空进样,以标准各点硫酰氟含量为横坐标,相对应色谱峰峰面积为纵坐标,建立标准曲线。

考虑环境温度对气体密度的影响,配制标准曲线时应记录环境温度,精确至 0.1°C。

②线性范围。

根据本实验硫酰氟标气标准状态下密度 9.97 mg/L 和配制标准曲线时室温计算出曲线各点顶空瓶内硫酰氟的量(x, ng)为横坐标,气相色谱峰面积(y)为纵坐标绘制标准曲线。不同基质的标准曲线见图 6。

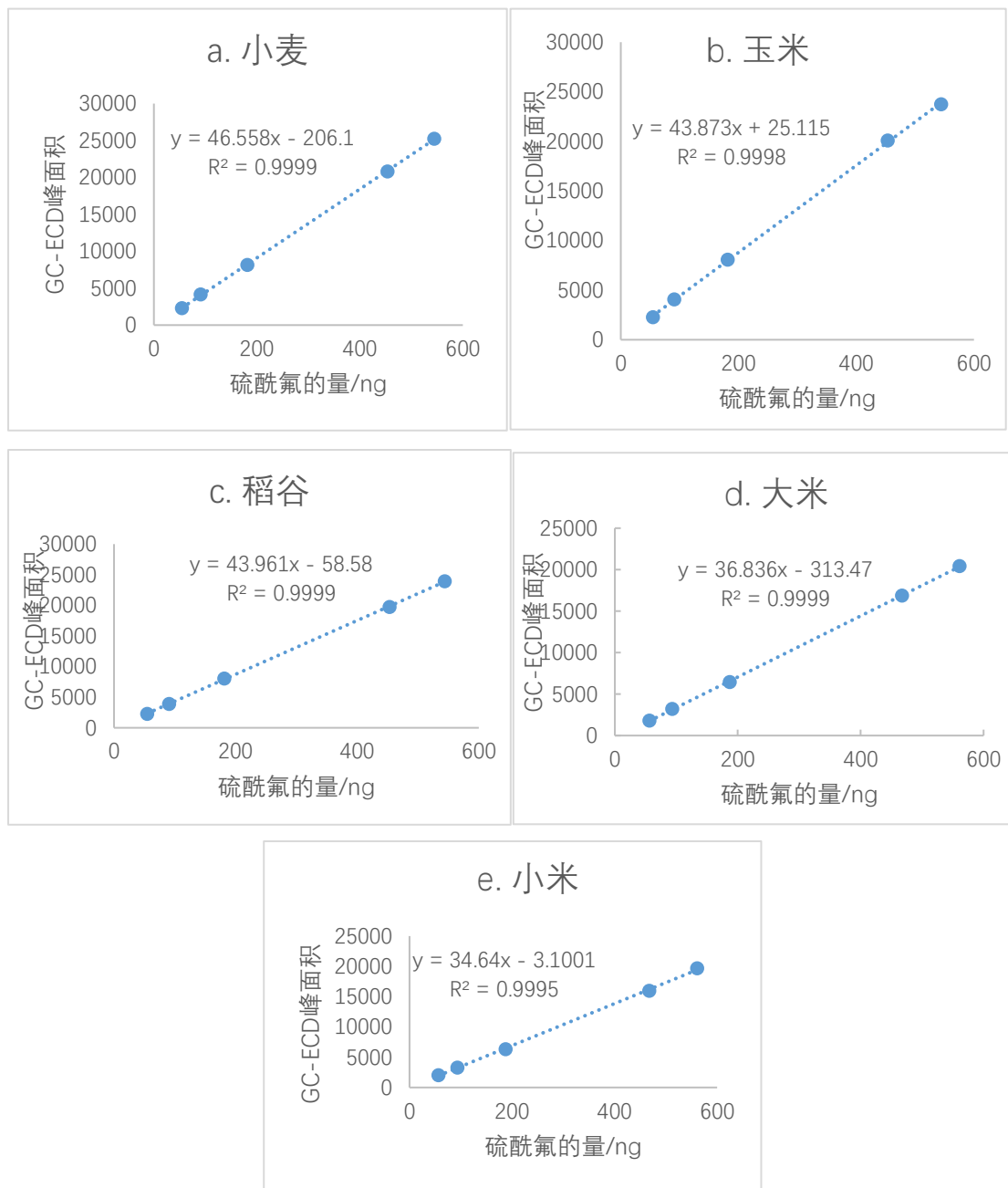


图6 粮食基质硫酰氟标准曲线

结果显示，在小麦、稻谷、玉米、大米、小米 5 种粮食基质中，硫酰氟气体标物配制的基质标准曲线在 50~720 ng（相当于样品中硫酰氟含量 0.01~0.15 mg/kg）范围内有良好的线性关系，相关系数（ R^2 ）均大于 0.999，且线性范围覆盖了食品安全国家标准中硫酰氟的最高限量值 0.1mg/kg。

（2）检出限（LOD）和定量限（LOQ）

按照 GB/T 27417-2017 5.2.2.2 中空白标准偏差法评估方法检出限时，10 份空白样品中加入低浓度标气，根据样品平行测定结果的标准偏差计算 LOD， $LOD=3$

$\times s$, 其中 s 为 10 份加标样品测定结果的标准偏差。样品经测定后计算, $s = 0.9\mu\text{g/kg}$, $\text{LOD} = 3 \times 0.9 \approx 3 \mu\text{g/kg}$, 定量限 $\text{LOQ} = 10 \times s$, 计算为 $\text{LOQ} \approx 10 \mu\text{g/kg}$ 。

采用信噪比评估 LOD 时, 测定低浓度硫酰氟标气加标样品, 信噪比为 3 时的硫酰氟含量作为检出限, 即 0.00005 mg/kg , 信噪比为 10 时的硫酰氟含量作为定量限, 即 0.00012 mg/kg 。

考虑到实验室间在检出限含量水平的测定偏差和仪器性能可能存在差异影响, 选取数值较高的 GB/T 27417-2017 5.2.2.2 中空白标准偏差法, 即: LOD 和 LOQ 分别为 $3 \mu\text{g/kg}$ 和 $10 \mu\text{g/kg}$ 。

(3) 方法正确度与精密度

选取库存粮食样品(小麦、稻谷、玉米、大豆), 各称取 $5.00\text{g} \pm 0.05\text{g}$ 至 20mL 顶空瓶中并密封, 气密针分别加入一定量的硫酰氟标气, 加标水平分别在 1/10 限量值、1/2 限量值、限量值, 但由于标气不经稀释直接取用, 实际加标量在设定加标水平附近, 每个加标水平做 6 个平行测定, 通过测定回收率考察方法的正确度及精密度, 结果见表 3。

结果表明, 粮食基质的回收率为 $83.6 \sim 104.3\%$, 相对标准偏差为 $1.9 \sim 9.8\%$, 符合 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中的要求。

表 3 粮食样品加标回收率与精密度 ($n=6$)

粮食	加标量 /mg /kg			测定值 /mg /kg			回收率 /%			RSD /%		
小麦	0.0110	0.0372	0.0929	0.0109	0.0363	0.0916	99.4	97.7	98.6	4.7	4.3	4.4
稻谷	0.0110	0.0372	0.0929	0.0099	0.0361	0.0910	89.54	96.9	97.9	8.2	3.8	6.4
玉米	0.0110	0.0372	0.0929	0.0109	0.0388	0.0962	99.2	104.3	103.5	5.8	1.9	3.1
大豆	0.0110	0.0372	0.0929	0.0092	0.0356	0.0865	83.6	95.7	93.1	9.8	5.1	2.8

2.2.8 质量控制

(1) 标准气的质量控制

本方法采用气体标准物质, 分析目标物为固体样品中的气体成分, 与常规的理化分析及气体分析方法差异较大。标准曲线是定量分析的关键, 而标气的取用操作(如堵针或漏气)直接影响标准曲线的响应值, 但尚无实物标样可用于质量控制, 因此, 建议实验室建立自己的质控图, 即以时间为横坐标, 以某一特定量的硫酰氟标气历次响应值为纵坐标, 绘制质量控制图, 用来监控是否出现了标气操作失误, 或标气中硫酰氟含量发生变化。

（2）检测系统的干扰排除

通过空白试验，确定在气相色谱中硫酰氟的保留时间附近没有干扰峰。

（3）样品制备的数量

样品中硫酰氟含量很不稳定，本方法中样品直接进行顶空进样，同一个顶空瓶样品只能测定一次，不能重复测定。但顶空瓶密封状态、顶空进样器的稳定性、样品均匀性等因素可能造成样品测定值的重大偏差，因此，本方法规定，在实验室收到样品后立即进行样品制备，即称样置于顶空瓶密封，并称样 6 份，2 份用于检测，其他备用。

2.2.9 样品储存

样品中的硫酰氟含量不稳定，随着散气时间的延长而持续下降，因此，实验室接受样品后应尽快安排检测，并将剩余样品妥善保存。实验室比较了 25℃（室温）、-20℃、-70℃ 下，用顶空瓶、自封袋、塑封 3 种包装形式，存放 2 天后样品中硫酰氟的变化，同时监测了顶空瓶空白加标值的变化，结果如图 7 所示。

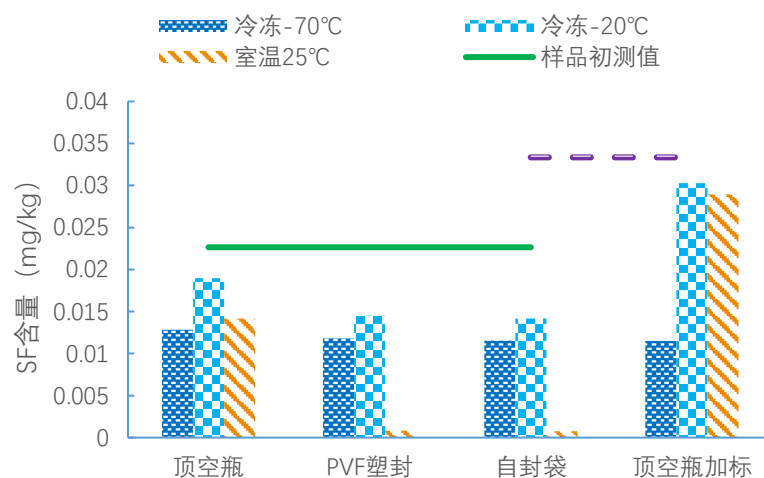


图 7 不同保存条件的比较

结果显示，以上样品保存方式的测定值低于样品初测值。顶空瓶加标值在室温和-20℃下变化较小，-70℃下发生明显降低；顶空瓶包装样品值较塑封和自封袋高，其中-20℃下的测定值与初始值最接近。因此，确定样品到达实验室后应立即进行样品制备，即称样置于顶空瓶密封。备份样品的保存方式为顶空瓶或自封袋密封，-20℃保存。

按照农业部公告 2386 号《农药残留检测方法国家标准编制指南》要求，对

于要进行熏蒸剂残留分析的样品，应采用低渗透性的包装袋（如尼龙薄膜袋），因此，推荐顶空进样瓶隔垫选用 PTFE（聚四氟乙烯）/硅胶，气袋选用 PVF（聚氟乙烯）材料。

2.2.10 测定结果精密度

比较 5 家机构的验证结果，以每家机构的每个浓度的平行测定结果为一组，共 45 组平行样品测定值，选取每组内绝对差值最大的 2 个测定值计算相对相差，其数值分布见表 8，其中相对相差小于等于 10.0% 的占 82.2%，大于 15.0% 的占 8.8%，大于 20.0% 的占 4.4%。因此，在标准文件中要求样品双平行测定值的相对相差应小于等于 20%。

表 4 各浓度测定值的相对相差数值分布

相对相差%	各浓度组数/组			占比/%
	低浓度	中浓度	高浓度	
0~10.0（含）	10	12	15	82.2
10.0~15.0（含）	2	2	0	8.9
15.0~20.0（含）	2	0	0	4.4
20.0~30.0（含）	1	1	0	4.4
共计/组	45			

3. 主要试验（或验证）情况的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

本方法目前已在山西省检验检测中心、山东省粮油检测中心、中国儿童中心实验室、岛津北京分析中心、安捷伦科技有限公司等行业内外 5 家实验室验证。验证样品包括空白的小麦、玉米、稻谷、大豆样品，采用空白样品加标，加标浓度水平为 0.1 倍限量浓度、0.5 倍限量浓度、1 倍限量浓度三个水平，分别用信噪比和空白标准偏差法计算检出限和定量限。5 个实验室返回的检测数据见表 4~7。标准曲线的相关系数 R^2 均大于 0.991，加标回收率（包括定量限水平）在 81.1%-119.8% 之间，说明本方法在各实验室的准确性良好，LOD $3\mu\text{g/kg}$ 和 LOQ $10\mu\text{g/kg}$ 较合理；重复性相对标准偏差 $\text{RSDr} < 15.0\%$ ，说明本方法在各实验室的重复性良好；再现性相对标准偏差 $\text{RSD}_R < 10.0\%$ ，说明本方法实验室间再现

性良好。

表 4 5 家验证单位结果汇总——标准曲线和检出限

基质		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
小麦	标准曲线	$y=45.806x-170.778$	$y=46.161x-753.910$	$y=46.407x-68.714$	$y=8123.09x+149928$	$y=73.43x-385.21$
	相关系数 R^2	0.998	0.993	0.999	0.994	0.999
玉米	标准曲线	$y=43.961x+20.33$	$y=52.597x-475.312$	$y=47.545x-40.606$	$y=7252.33x+171171$	$y=73.59x-227.21$
	相关系数 R^2	0.998	0.998	0.999	0.996	0.996
稻谷	标准曲线	$y=41.150x-11.83$	$y=40.557x-20.376$	$y=42.794x-8.555$	$y=7966.49x+171078$	$y=71.04x+96.94$
	相关系数 R^2	0.999	0.993	0.999	0.991	0.996
检出限(信噪比法) / $\mu\text{g/kg}$		0.15	0.006	0.2	0.2	0.07
定量限(信噪比法) / $\mu\text{g/kg}$		0.45	0.02	0.5	0.5	0.2

表 5 小麦基质 5 家验证单位测定结果汇总

		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 间 CV/%
低浓度 (定量限) (加标量: 实 验室 2 为 0.0184mg/kg, 其他 0.0111mg/kg)	测定值/ (mg/kg)	0.0109	0.0188	0.0104	0.0106	0.0126	5.8
		0.0110	0.0191	0.0117	0.0110	0.0130	
		0.0114	/	0.0118	0.0113	0.0123	
	回收率平 均值/%	100.0	103.0	101.8	98.8	113.8	
	室内 CV/%	2.4	1.1	6.9	3.2	2.8	
中浓度 (加标量: 实 验室 2 为 0.0368mg/kg, 其他 0.0372mg/kg)	测定值/ (mg/kg)	0.0368	0.0346	0.0368	0.0398	98.4	4.5
		0.0370	0.0367	0.0375	0.0392	101.3	
		0.0372	0.0332	0.0376	0.0403	105.9	
		0.0379	0.0347	0.0372	0.0400	105.6	
		0.0373	0.0343	0.0377	0.0414	96.5	
		0.0380	0.0367	0.0379	0.0403	96.0	
	回收率平 均值/%	100.5	95.1	100.7	108.0	100.6	
高浓度 (加标量: 实 验室 2 为 0.092mg/kg, 其他)	测定值/ (mg/kg)	0.0932	0.0913	0.0913	0.0915	0.0925	0.9
		0.0930	0.0906	0.0907	0.0909	0.0921	
		0.0939	/	0.0934	0.0919	0.0897	
	回收率平 均值/%	100.5	98.8	98.8	98.4	98.4	

0.0929mg/kg)	室内 CV/%	0.5	0.6	1.5	0.6	1.6	
--------------	---------	-----	-----	-----	-----	-----	--

表 6 稻谷基质 5 家验证单位测定结果汇总

		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 间 CV/%
低浓度(定 量限) (加标量: 实验室 2 为 0.0184mg/ kg, 其他 0.0111mg/ kg)	测定值/ (mg/kg)	0.0102	0.0174	0.0117	0.0097	0.0112	6.1
		0.0095	0.0178	0.0133	0.0110	0.0118	
		0.0112	/	0.0099	0.0099	0.0114	
	回收率平 均值/%	92.8	95.6	104.8	91.9	103.3	
	室内 CV/%	2.4	1.1	6.9	3.2	2.8	
中浓度 (加标量: 实验室 2 为 0.0368mg/ kg, 其他 0.0372mg/ kg)	测定值/ (mg/kg)	0.0339	0.0394	0.0355	0.0371	0.0375	3.5
		0.0352	0.0364	0.0377	0.0360	0.0382	
		0.0365	0.0369	0.0373	0.0376	0.0384	
		0.0374	0.0305	0.0347	0.0379	0.0374	
		0.0358	0.0308	0.0377	0.0385	0.0393	
		0.0375	0.0322	0.0363	0.0390	0.0363	
	回收率平 均值/%	96.9	93.3	98.2	101.3	101.7	
	室内 CV/%	1.3	3.9	1.1	1.8	4.4	
高浓度 (加标量: 实验室 2 为 0.092mg/k g, 其他 0.0929mg/ kg)	测定值/ (mg/kg)	0.0908	0.0943	0.0915	0.0858	0.0911	4.2
		0.0926	0.0962	0.0910	0.0843	0.0920	
		0.0954	/	0.0922	0.0867	0.0944	
	回收率平 均值/%	100.0	103.5	98.6	92.1	99.5	
	室内 CV/%	0.5	0.6	1.5	0.6	1.6	

表 7 玉米基质 5 家验证单位测定结果汇总

		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室间 CV/%
低浓度(定量限) (加标量: 实验室 2 为 0.0184mg/	测定值/ (mg/kg)	0.0090	0.0167	0.0112	0.0118	0.0115	9.8
		0.0098	0.0161	0.0104	0.0123	0.0123	
		0.0108	/	0.0111	0.0120	0.0122	
	回收率平均值/%	88.9	89.1	98.2	108.4	108.1	
	室内 CV/%	2.4	1.1	6.9	3.2	2.8	

kg, 其他 0.0111mg/ kg)							
中浓度 (加标量: 实验室 2 为 0.0368mg/ kg, 其他 0.0372mg/ kg)	测定值/ (mg/kg)	0.0377	0.0345	0.0362	0.0421	0.0375	6.3
		0.0351	0.0360	0.0378	0.0412	0.0368	
		0.0375	0.0330	0.0368	0.0415	0.0355	
		0.0371	0.0357	0.0370	0.0415	0.0384	
		0.0384	0.0358	0.0373	0.0420	0.0365	
		0.0380	0.0365	0.0377	0.0428	0.0384	
	回收率平 均值/%	100.3	95.7	99.8	112.5	99.9	
	室内 CV/%	1.3	3.9	1.1	1.8	4.4	
高浓度 (加标量: 实验室 2 为 0.092mg/k g, 其他 0.0929mg/ kg)	测定值/ (mg/kg)	0.0902	0.0804	0.0925	0.0956	0.0877	6.2
		0.0926	0.0799	0.0909	0.0949	0.0966	
		0.0893	/	0.0929	0.0966	0.0939	
	回收率平 均值/%	98.4	87.1	99.1	103.0	99.8	
	室内 CV/%	0.5	0.6	1.5	0.6	1.6	

4. 与国际、国外对比情况（采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据的对比情况等）

气态标准物质采标美国 EPA、欧盟推荐方法，即氮气中硫酰氟标准气体；样品的测定方法采标以上顶空进样，气相色谱-ECD 分析方法采标美国 EPA。

5. 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系（简要说明标准与法律、法规、标准的协调性）

本标准颁布实施后，针对粮食中硫酰氟的测定，符合现行的法律法规和强制性国家标准要求。

6. 重大分歧意见的处理经过和依据（主要适用于矛盾、分歧较大的意见，处理结果与处理依据的说明；如没有，写“无”）

无。

7. 标准作为推荐性标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准。

8. 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等）

（1）首先应在实施前保证文本的公开，让每个使用者都能及时获取文本。这是保证新标准有效实施的基础。

（2）发布后、实施前应加强宣传。

（3）本标准的制定不仅与生产厂家有关，而且与消费者有关。对于使用过程中容易出现的疑问，做好标准的解释工作。

（4）要针对标准使用的不同对象如消费者、生产厂家、质量监管部门等，有侧重点地进行培训、宣传。

（5）实施的过渡期宜定为 6 个月。

9. 废止现行有关标准的建议（修订时，应说明新旧标准的替代关系；如制定，写“无”）

无。

10. 其他应予说明的事项（陈述是否涉及专利及有关说明、本标准编制阶段与原计划有差异情况说明及原因等）

本标准申报立项的定量标准物质为液态，但通过进一步文献调研、实际标物调研，绝大多数方法使用了气态标准物质，实验室测试也表明硫酰氟在溶液中极不稳定，且配制过程难以准确定量，因此，采标了欧盟和 EPA 方法中的气态标准物质。

11. 附录（如没有，写“无”）

附录 1：参考文献

[1]国家市场监督管理总局;国家标准化管理委员会.硫酰氟: GB/T 38211-201 [S]. 北京, 中国标准出版社, 2019

- [2]徐国淦. 病虫鼠害熏蒸及其他处理实用技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005:186-197.
- [3]严晓平, 穆振亚, 李丹丹, 等. 硫酰氟防治储粮害虫研究和应用进展[J]. 粮食储藏, 2018, 47(4):15-19
- [4]中华人民共和国;国家质量监督检验检疫总局. 国际航行船舶硫酰氟熏蒸除鼠规程: SN/T 1263-2003 [S]
- [5]中华人民共和国;国家质量监督检验检疫总局. 出入境口岸硫酰氟卫生处理应用规程: SN/T 1760-2006 [S]
- [6]徐国淦, 陈仲梅, 赵森, 等. 硫酰氟熏蒸应用技术的开发研究[J]. 粮食储藏, 2001, 30(1): 12-18
- [7]郑剑宁, 周力沛, 裘炯良, 等. 硫酰氟在食品熏蒸中的应用与研究进展[J]. 中华卫生杀虫药械, 2005, 11(2): 115-118
- [8]罗正有, 徐玉琳, 曹宇, 等. 硫酰氟与磷化铝在储粮熏蒸中的对比试验[J]. 粮油仓储科技通讯, 2017(3): 35-37
- [9]周业平, 周忠祥, 张栋, 等. 硫酰氟在重庆地区粮仓熏蒸杀虫中的应用[J]. 粮食储藏, 2018, 47(3): 21-23,27
- [10]崔淼, 黄呈兵, 方江坤, 等. 硫酰氟熏蒸在砖圆仓应用效果评价研究[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(4): 68-72
- [11]中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会; 中华人民共和国农业部. 食品安全国家标准-食品中农药最大残留限量: GB 2763-2014 [S]. 北京, 中国标准出版社, 2014
- [12] United States Environmental Protection Agency.Sulfuryl Fluoride in/on Cereal Grain Commodities [OL]. [2002-6-11].
- [13]瞿进文, 徐海聂, 张中亚. 粮食中熏蒸剂硫酰氟残留量的顶空气相色谱测定[J]. 分析测试学报, 2000, 19(3): 76-78
- [14]严晓平, 吴芳, 王强, 等. 一种快速测定小麦中硫酰氟残留量的方法[J]. 粮食储藏, 2009, 38(3): 34-36
- [15]丁江涛, 杨卫东, 甘春水, 等. 硫酰氟在小麦上的残留试验[J]. 粮食储藏, 2013, 42(6): 49-51

- [16] Hy P, He K, Ji K, et al. Development and validation of an analytical method for quantification of sulfuryl fluoride residues in agricultural products using gas chromatography with electron capture detection [J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(6): 1799-1804
- [17]程茂高, 乔卿梅, 李阳. 硫酰氟对中药材仓储害虫的杀虫活性及其残留量分析[J]. 现代牧业, 2018, 2(4): 25-29
- [18]陈莉, 董继盼, 白雪, 等. 梨中硫酰氟残留的顶空气相色谱法测定[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(8): 167-170
- [19] European Commission. Analysis of the Fumigant Sulfuryl Fluoride Applying Headspace-GC-MSD [OL]. [2018-04]. https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EurlSrm_Observation_Sulfuryl_fluoride_V1.pdf
- [20] DU X, ZHANG W J, LIU B, et al. Optimization and Validation of HS-SPME-GCMS Method for Determination of Multifumigant Residues in Grain, Oilseeds, Nuts, and Dry Fruit [J]. Journal of AOAC International, 2019, 102(6): 1876-1883
- [21]国家市场监督管理总局;中国国家标准化管理委员会.气体分析 校准用混合气体的制备: GB/T 5274.1-2018 [S]. 北京, 中国标准出版社, 2018
- [22]中华人民共和国;国家质量监督检验检疫总局. 气体化工产品采样通则: GB/T 6681-2003 [S]. 北京, 中国标准出版社, 2003
- [23]王艳洁, 那广水, 王震, 等. 检出限的涵义和计算方法[J]. 化学分析计量, 2012, 21(5): 85-88
- [24]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局;中国国家标准化管理委员会. 合格评定 化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417-2017 [S]. 北京, 中国标准出版社, 2017

《粮油检验 粮食中硫酰氟残留量的测定 气相色谱法》粮食行业标准起草组

2023年5月4日