

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口水产品中六六六、滴滴涕残留量的抽样和测定方法。

本标准适用于出口水产品中六六六、滴滴涕残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 样本大小

样本大小，见表1：

表1

批量数（箱）		取样箱数
冷冻品	活品、盐藏品	
150以下	90以下	3
151～3200	91～500	8
3201～10000	501～1200	13
	1201～10000	20

每箱取样重量不少于500g。

2.2 试样的制备

将取得的样品去鳞、去壳后，将所有可食部分切细、混匀，用四分法缩分到750g，再分成3份（每份 约250g），装入清洁的容器内并填写标签，注明品名、日期、垛位、报验号、申请单位、抽样人，然后将供检验用的一份用高速组织捣碎机捣碎，其余2份冷冻保存。

注：在取样和样品制备的操作中，必须注意不使样品带进污染物或者发生任何变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

试样用高氯酸—冰乙酸 (1+1)消化，消化液用石油醚提取。提取液用浓硫酸净化，用配有电子俘获检测器的气相色谱仪测定，内标法定量。

3.2 试剂和材料

3.2.1 石油醚：重蒸馏，收集65～75℃馏份，取300mL在旋转蒸发器中浓缩至5mL，在与测定方法相同的条件下，取5μL进行色谱测定，不得含有干扰被测物的杂峰。

3.2.2 蒸馏水：取100mL，用10mL石油醚提取，在与测定方法相同的色谱条件下，取5μL提取液进行色谱测定，应无干扰被测物的杂峰。

3.2.3 无水硫酸钠：分析纯，650℃灼烧4h，贮于干燥器中。

3.2.4 硫酸钠水溶液 (20g／L)：将2g无水硫酸钠 (3.2.3)溶于100mL蒸馏水中。

3.2.5 浓硫酸：优级纯。

3.2.6 冰乙酸：分析纯。

3.2.7 高氯酸：分析纯。

3.2.8 内标物 (环氧七氯)和农药标准品：纯度均大于99%。

3.2.9 内标物标准溶液和农药标准溶液的配制：准确称取适量的环氧七氯、甲体六六六、乙体六六六、丙体六六六、丁体六六六、对，对'-滴滴依、邻，对'-滴滴涕、对，对'-滴滴滴、对，对'-滴滴涕，用少量苯溶解，然后用石油醚分别配成浓度为0.100mg／mL的标准储备液。根据需要再配制成适用浓度的混合标准工作溶液和内标物标准溶液。

注：如果试样中含有环氧七氯，可选择其他适当内标物。

3.3仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪，配有电子俘获检测器。

3.3.2 微量注射器：1μL、10μL、100μL。

3.3.3旋转蒸发器。

3.3.4 全玻璃系统蒸馏装置。

3.3.5 高速组织捣碎机：8 000～10 000r／min。

3.3.6 无水硫酸钠柱：筒形漏斗，内装5cm高的无水硫酸钠。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取混匀的实验室样品50.0g，置于250mL锥形瓶中，加入高氯酸—冰乙酸 (1+1)100mL，在瓶口放一小漏斗，置于80℃水浴上，时时摇动 (为防止产生炭粒，开始时要连续摇几分钟)至内容物全部消化为止。取下锥形瓶，将消化液移入500mL分液漏斗内。用100mL温蒸馏水冲洗锥形瓶，将洗液并入分液漏斗内。加100mL石油醚 (3.2.1)振荡1min，静置分层后，将水层放入另一500mL分液漏斗内，加50mL石油醚并分离，再用50mL石油醚提取1次。合并提取液，然后加入无水硫酸钠水溶液200mL振荡0.5min，静置分层后，弃去水层。

3.4.2 净化

于提取液中加入浓硫酸 (提取液和浓硫酸的比例为10：1)，轻轻振摇，注意打开活塞放气，然后剧烈振摇0.5min，静置分层，弃去酸层。再按上述操作重复净化2～3次 (净化至下层酸层呈无色或淡黄色)，静置分层后，弃去酸层。加200mL硫酸钠水溶液，振荡1min，静置分层，弃去水层。加5～10g无水硫酸钠于分液漏斗内，轻轻摇动几次，然后将石油醚通过无水硫酸钠柱 (3.3.6)，收集石油醚于旋转蒸发器中，再用少量石油醚洗涤分液漏斗及无水硫酸钠柱，洗液合并至旋转蒸发器中，浓缩至约20mL。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

- 色谱柱：2m×3mm (内径)玻璃柱，填充物为涂有1.5% (m／m)OV-17+1.95% (m／m)QF-1的Chromosorb W AW-DMCS (80～100目)。
- 柱温：190℃。
- 进样口温度：250℃。
- 检测器温度：250℃。
- 载气：高纯氮，纯度>99.99%，60mL／min。

3.4.3.2 色谱测定

向净化后的样液中定量加入内标物溶液，将此样液和与样液中农药浓度最接近的混合农药标准工作溶液同时进行色谱测定。样液和混合农药标准工作溶液中内标物浓度应相近。

3.4.4 空白试验

按上述步骤进行试剂空白试验。

3.4.5 结果计算

用色谱数据处理机或按下式计算：

$$x = (h / h') \times \left(h_1' / h_1 \right) \times (c' / c_1) \times (m_1 / m)$$

式中：x—农药残留量，mg／kg；

h—样液中农药峰高，mm；

h' —混合标准工作溶液中农药峰高，mm；

h' _i—混合标准工作溶液中内标物峰高，mm；

h_i—样液中内标物峰高，mm；

v' —混合标准工作溶液中农药浓度，mg／μL；

c' _i—混合标准工作溶液中内标物浓度；μg／μL；

m_i—样液中加入内标物质量，μg；

m—样品量，g。

注：如果有空白值，计算结果需将空白值扣除。

3.4.6 回收率

- 甲体六六六：85%～111%；
- 乙体六六六：92%～99%；
- 丙体六六六：91%～113%；
- 丁体六六六：84%～100%；
- 对，对'—滴滴依：98%～107%；
- 邻'，对'—滴滴涕：80%～100%；
- 对，对'—滴滴滴：90%～100%；
- 对，对'—滴滴涕：89%～102%。

附加说明：

本标准由中华人民共和国国家进出口商品检验局提出。

本标准由山东进出口商品检验局起草。

本标准主要起草人刘学悌、刘淑贞、刘钢。