

出口蜂产品中六六六、滴滴涕残留量检验方法

Method for determination of BHC and DDT residuers in honey product for export

SN 0130—92

代替ZB B40001—86

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口蜂蜜中六六六、滴滴涕残留量的抽样和测定方法。

本标准适用于出口蜂蜜中六六六、滴滴涕残留量检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过25t为一检验批，同一检验批内商品应具有同一特征，如包装、标记、产地、规格、等级等。

2.2 样本大小

每批件数	抽样件数
50以下	5
50～100	10
101～500	26
501～1000	57
1000以上	72

2.3 抽样方法与工具

逐件开启，将抽样器缓缓放入，吸取样品，倾入混样器。将所抽样品混合均匀，装入洁净的广口瓶中作为原始样品。原始样品的总量不少于500g。

如遇蜂蜜冻结时，则用单套杆或不锈钢制的抽样器插到底，抽取样品，混匀。

2.4 试样的制备

将原始样品匀分为两份，装入洁净的容器内，密封，作为实验室试样。并填写标签，注明品名、日期、垛位、产地、报验号、申请单位、抽样人。

注：①有结晶析出的冻结样品，可置于不超过60℃的水浴中，待结晶全部溶化后，搅匀，冷却至室温，称试样。

②在抽样和制样操作中，必须防止样品受到污染或发生任何变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

试样中六六六、滴滴涕残留用丙酮、石油醚提取，浓硫酸净化，然后用带电子俘获检测器的气相色谱仪测定。

3.2试剂和材料

3.2.1 石油醚：沸程60～90℃，在全玻璃系统上重蒸馏，截取60～70℃的馏分，经下述气相色谱检测，符合要求才能使用。

取重蒸馏的石油醚300mL，在K—D浓缩器中浓缩至5mL，在应用的气相色谱条件下，注射5μL进行气相色谱测定。无干扰被测物的杂峰。

3.2.2 丙酮：分析纯，重蒸馏。

3.2.3 无水硫酸钠：分析纯，650℃灼烧4h，贮于密闭容器中备用。

3.2.4 硫酸钠水溶液 (20g／L)；称取2g硫酸钠 (3.2.3)溶解于100mL蒸馏水中。

3.2.5 蒸馏水：取蒸馏水100mL，用10mL符合规格的石油醚提取在应用的气相色谱条件下，注射5μL进行气相色谱检测，色谱图上应无石油醚以外的杂质峰。

3.2.6 浓硫酸：优级纯。

3.2.7 内标物和农药标准品：内标环氧七氯和农药六六六、滴滴涕各异构体的纯度均大于99%。

3.2.8 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′—滴滴涕、邻，对′—滴滴涕、对，对′—滴滴涕、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的标准储备溶液。根据需要再配制成适用浓度的含内标物的混合标准工作溶液。

注：如果试样中含有环氧七氯，可选择其他适当标物。

3.3仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪并配有电子俘获检测器。

3.3.2 索氏提取器。

3.3.3 K—D浓缩器。

3.3.4 全玻璃蒸馏装置。

3.3.5 微量注射器：1μL、5μL、10μL。

3.3.6 分液漏斗：250mL。

3.3.7 无水硫酸钠柱：筒形漏斗，内装5cm高无水硫酸钠 (3.2.3)。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取均匀试样5.0g于100mL烧杯内，用经灼烧过的无水硫酸钠研磨。样品装入滤纸筒中，接上索氏提取器，加入100mL丙酮。在水浴上回流提取4h。回流速度每小时10～12次。

提取液转移到250mL分液漏斗中，先加入50mL石油醚，摇匀。再加入60mL硫酸钠水溶液 (3.2.4)振荡1min。静置分层。水层用50mL石油醚提取一次 (若底层有糖类物质堵住不能排放时，可以把内容物转移至新分液漏斗中，再进行以下的操作)。合并石油醚层。

3.4.2 净化

在上述石油醚提取液中，按10：1的比例加入浓硫酸净化。重复操作直至酸层 (底层)呈无色或淡黄色为止 (第一次净化，静置过夜并把上层转移至新分液漏斗中进行净化操作)。以每次80mL硫酸钠水溶液 (3.2.4)洗涤两次。石油醚层通过无水硫酸钠柱 (3.3.7)脱水。在80℃水浴中浓缩至约4mL。冷却后定量加入内标物标准工作溶液，供色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

a. 色谱柱：玻璃柱，1.8m×3mm (内径)，填充物为1.32% (m／m)OV-17+4.68% (m／m)QF-1二元混合固定液涂渍于DiatomiteC (AW-DMCS) (80-90目)载体上。

b. 载气：5% 甲烷／氩气或高纯氮，纯度>99.99%，60mL／min。

c. 柱温：190℃。

d. 进样口温度：250℃。

e. 检测器温度：270℃。

3.4.3.2 在上述条件下，待测农药各组分的出峰顺序和保留时间如下：

甲体-六六六	1.8mm
丙体-六六六	2.4mm
乙体-六六六	2.7min
丁体-六六六	3.1mm
环氧七氯	5.4mm
对，对′-滴滴涕	7.6mm
邻，对′-滴滴涕	10.6mm
对，对′-滴滴涕	12.4mm
对，对′-滴滴涕	14.5min

3.4.3.3 色谱测定

视样品中农药组分含量多少，将3.4.2净化液稀释或浓缩。然后选择与样液中农药含量相近的含内标的标准工作溶液及样液同时进行色谱测定。

注：混合标准工作溶液及样液中内标物和各农药组分的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

3.4.4 空白试验

按上述有关步骤进行试剂空白试验。

3.4.5 结果计算

用色谱数据处理机按适当程序计算各种农药残留量，也可按下列公式计算：

$$农药残留量(mg/kg)=\frac{h}{h'}\times\frac{h_i'}{h_i}\times\frac{c_i'}{c_i}\times\frac{m'}{m}$$

式中：X—农药残留量，mg／kg；

h′—混合标准工作溶液中农药峰高，mm。

h—样液中农药峰高，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。

c′_i—混合标准工作溶液中农药浓度，ng／μL。

c_i—混合标准工作溶液中内标物浓度，ng／μL。

m′—样液中加入内标物的量，μg。

m—试样量，g。

注：计算结果时需将空白值扣除。

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。

本标准由中华人民共和国广东、浙江进出口商品检验局起草。

本标准主要起草人梁伟大、朱宏。