

出口茶叶中六六六、滴滴涕残留量检验方法

Method for determination of BHC, DDT residues in tea for export

SN 0147—92

代替ZB X50015—86

ZB X50016—86

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口茶叶和茶汤中六六六、滴滴涕残留量的抽样和测定方法。

本标准适用于出口茶叶和茶汤中六六六、滴滴涕残留量检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过2 000箱为一检验批。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
1~5	1
6~50	7
51~500	11
501~1000	16
1001~1500	19
1501~2000	20

2.3 抽样方法与工具

从堆装不同部位抽取样箱。启開箱盖，将箱内茶叶倒入软蓆或塑料布上，用抽样铲在各部位抽取样茶，每件抽取约500g。将所抽样品充分拌匀(或用分样器分取)缩分出500g，装入清洁密封的样品筒内密封，作为原始样品。

2.4 试样的制备。

将原始样品全部磨碎，通过20目筛，用四分法缩分出均匀样品二份，装入洁净的容器内，密封。一份为存样，另一份作为试样。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：在抽样和制样的操作中，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：重蒸馏，收集65~75℃馏分，取300mL在旋转蒸发器中浓缩至5mL，在与测定方法相同的色谱条件下，取5μL进行测定，无干扰被测物的杂峰。

3.2.2 丙酮：分析纯，重蒸馏。

3.2.3 苯：分析纯，重蒸馏。

3.2.4 无水硫酸钠：分析纯，650℃灼烧4h，贮于密封瓶中备用。

3.2.5 浓硫酸：优级纯。

3.2.6 硫酸钠水溶液(20g/L)：将2g灼烧过的无水硫酸钠溶于100mL蒸馏水中。

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

3.2.8 内标物标准溶液及农药标准溶液的配制：准确称取适量的环氧七氯、甲体一六六六、乙体一六六六、丙体一六六六、丁体一六六六、对，对' 一滴滴涕、邻，对' 一滴滴涕、对，对' 一滴滴滴、对，对' 一滴滴滴、对，对' 一滴滴滴，用少量的苯溶解，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：如果试样中存在环氧七氯，可选择其他适当内标物。

3.3仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪并配有电子俘获检测器。

3.3.2 微量注射器：10μL。

3.3.3 索氏抽取器：150mL。

3.3.4旋转蒸发器。

3.3.5 气相吹蒸浓缩装置。

3.3.6分液漏斗：125 mL、500mL。

3.3.7 容量瓶：25mL、50mL、100mL。

3.3.8 无水硫酸钠柱：筒形漏斗，内装5cm高的无水硫酸钠(3.2.7条)。

3.3.9 脱脂棉和滤纸筒：用丙酮—石油醚(2+8)混合液回流2 h，取出挥发至干，保存在清洁容器内备用。

3.3.10 布氏漏斗：内径9cm。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

茶汤：称取均匀试样5.0g于500mL具塞锥形瓶中。在400mL烧杯中加入300mL蒸馏水，煮沸后立即倒入锥形瓶内，加塞。放于室内静置5min(从沸水倒入时计时)。在500mL抽滤瓶内加6g无水硫酸钠，将冲泡后的茶水倒入布氏漏斗内抽滤(可用瓶塞挡住茶渣，使茶渣留在锥形瓶中)。茶渣再按上述操作重复冲泡一次，过滤后用10~15mL沸水洗涤残渣，合并二次冲泡的茶水，混匀，储于1 000mL具塞量筒内。

用250mL量筒量取总体积四分之一的茶水于500mL分液漏斗内，加入60mL丙酮和20mL稀硫酸溶液(1+1)，摇匀后加入70mL石油醚振荡1min，静置分层后，将水层放入另一500mL分液漏斗内。再依次用50mL、30mL石油醚重复抽取2次，合并石油醚提取液，通过无水硫酸钠柱脱水，并用约5 mL石油醚洗涤无水硫酸钠柱，收集于250mL容器中。

茶叶：称取试样5.0g于滤纸筒内，试样表面覆盖少许脱脂棉，装入提取器中，加丙酮—石油醚(2+8)混合液100mL于提取器中，在水浴上浸抽4h(回流速度8~10次/h)。取出滤纸筒。

3.4.2 净化

将提取液浓缩至约40mL，倒入125mL分液漏斗内，用石油醚以少量多次洗涤提取器，洗液并入分液漏斗内，使总体积达45mL。然后加入4.5mL浓硫酸，轻轻振荡后猛烈振荡1min。静置分层。弃去酸液。将石油醚从上口倒入另一个分液漏斗内，再按上述操作净化一次(红茶需三次)。然后用硫酸钠水溶液50mL洗涤石油醚，振荡1min。静置分层，弃去水层。然后将石油醚液通过无水硫酸钠柱脱水，用石油醚洗涤数次，收集于50mL容量瓶内，定容。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

玻璃色谱柱：2m×3mm(内径)，色谱柱填充物：

柱I：1.6% (m/m)OV—17+6.4% (m/m)OV—210混合液涂于GasChromQ(80~100目)；

柱II：3% (m/m)DEGS涂于ChromosorbWHP(80~100目)。

柱I：

a. 载气：高纯氮，纯度>99.99%，72mL/min；

b. 柱温：200℃；

c. 进样口温度：230℃；

d. 检测器温度：250℃。

柱II：

a. 载气：高纯氮，纯度>99.99%，30mL/min；

b. 柱温：190℃；

c. 进样口温度：230℃；

d. 检测器温度：250℃。

3.4.3.2 色谱测定

准确地取适量上述净化液进行浓缩或稀释，定量加入内标物标准溶液后定容，作为色谱测定的样液，同时选择与样液中农药含量相近的含内标的混合标准工作溶液进行色谱测定。

注：①各农药组分出峰顺序

柱I：甲体一六六六、丙体一六六六、乙体一六六六、丁体一六六六、环氧七氯、对，对' 一滴滴涕、邻，对' 一滴滴涕、对，对' 一滴滴滴、对，对' 一滴滴滴。

柱II：甲体一六六六、丙体一六六六、环氧七氯、对，对' 一滴滴涕、乙体一六六六、丁体一六六六、邻，对' 一滴滴涕、对，对' 一滴滴滴。

②实际使用的混合标准工作溶液和样液中内标物，以及各农药组分的响应值均在仪器检测的线性范围之内。样液测定过程中要穿插注入混合标准工作溶液检查检测器的灵敏度。

3.4.4 空白试验

按上述操作条件进行试剂空白试验。

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。也可按下式分别计算：

$$x=\frac{h}{h'}\times\frac{c'}{c}\times\frac{h_i'}{h_i}\times\frac{c_i}{c_i'}$$

式中：x—各种农药残留量，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—样液中内标物峰高，mm；

h' _i—混合标准工作溶液中内标物峰高，mm；

c—样液浓度，g/mL；

c' —混合标准工作溶液中农药浓度，μg/μL；

c_i—样液中内标物浓度，μg/μL；

c_i' —混合标准工作溶液中内标物浓度，μg/μL。

注：计算结果需将空白值扣除。

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上海进出口商品检验局、浙江进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人陈余英、习娟华、许惠发、朱宏。