

出口干果中六六六、滴滴涕残留量检验方法

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

SN 01 65—92

代替ZBX24 002—84

ZB X24 009—87

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口核桃、白瓜子中六六六、滴滴涕残留量检验的抽样和测定方法。

本标准适用于出口核桃、核桃仁、白瓜子、黑瓜子、红瓜子中六六六、滴滴涕残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 样本大小

每检验批核桃不超过1 200件，核桃仁不超过900件，白瓜子、黑瓜子、红瓜子不超过5 000件。

100件以下抽5件，不足5件者逐件开采；101件抽10件；501～1 000件抽20件；1 000件以上抽 25件。核桃每件抽10个。白瓜子每件抽500g。核桃仁每件抽200～500g。

2.2试样的制备

核桃：将所抽取的大样(核桃应去壳)充分混匀，用四分法缩分出0.5kg用切片机切碎(二次)后混匀，装入清洁的具磨塞的玻璃容器内，作为试样。试样必须立即密封，并填写标签，注明品名、日期、垛位、报验号、申请单位、抽样人。

瓜子：将抽得的样品全部置于样台上，充分混匀，用分样器多次缩分到最后剩2kg。剥瓜子皮后全部用捣碎机捣碎，捣碎的样品装在玻璃磨口瓶内，放在4℃冰箱中保存并供检验用。

盛装样品的磨口瓶应贴上样品标签，注明品名、日期、垛位、报验号、申请单位、抽样人。

注：在抽样和制样的操作中，必须注意不使样品受到污染或发生任何变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

本方法用丙酮—石油醚的混合试剂，在脂肪抽提器中，提取试样中的农药残留，经浓硫酸净化处理，提取液定容后用内标法在气相色谱(电子俘获检测器)上进行定性定量测定。

3.2试剂和材料

3.2.1 石油醚：重蒸馏。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进行色谱测定。应无干扰欲测物的杂峰。

3.2.2 丙酮：分析纯，重蒸馏。

3.2.3 蒸馏水：取蒸馏水100mL，用石油醚10mL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，应无干扰欲测物的杂峰。

3.2.4 无水硫酸钠：分析纯，650℃灼烧4h，贮于密闭容器中。

3.2.5 硫酸钠水溶液(20g/L)：将20g(3.2.4)无水硫酸钠溶于蒸馏水中，稀释至1 000mL。

3.2.6 浓硫酸：优级纯。

3.2.7 内标物(环氧七氯)和标准农药的纯度应大于99%。

3.2.8 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，一滴滴依、邻，对一滴滴涕、对，对' 一滴滴滴、对，对' 一滴滴涕，用少量苯溶解，然后用石油醚分别配成浓度为0.10mg/mL的标准贮备溶液，根据需要再配制适用浓度的(含内标物)标准工作溶液。

注：如果试样中含有环氧七氯，可选择其他适当的内标物。

3.2.9 无水硫酸钠柱：筒形漏斗，内填5cm无水硫酸钠(3.2.4)。

3.3仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪，配备电子俘获检测器。

3.3.2 微量注射器：1μL，10μL，100μL。

3.3.3旋转蒸发器。

3.3.4脂肪抽提器。

3.3.5 全玻璃蒸馏装置。

3.3.6分液漏斗：500mL。

3.3.7 筒形漏斗。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

核桃试样的提取：称取试样5g，置于滤纸筒内，装入脂肪抽提器中，加丙酮—石油醚混合溶液(1+1)220mL，在水浴上抽提8h(5～6min回流一次)。弃去滤纸筒和试样残渣，用原脂肪抽提将提取液缓慢蒸发至约50mL，然后将提取液移入分液漏斗中，分四次，每次用25mL石油醚洗脂肪瓶，洗涤液并入分液漏斗中。最后用石油醚将提取液稀释至约220mL。

瓜子试样的提取：称取混匀的试样10g，置滤纸筒内(滤纸筒底部铺一层薄薄的脱脂棉)，试样表面覆盖少许脱脂棉，在脂肪抽提器的提取管内，顺壁加入150mL石油醚，再加50mL丙酮，然后接上脂肪，提取器的冷凝管，放在80℃的水浴中加热回流，自第一滴开始记录，每小时回流10～12次，回流8h，以少量石油醚洗净滤纸筒和提取管，洗液并入接收瓶内，将提取好的石油醚、丙酮混合液慢慢移入500mL分液漏斗内，再用少量石油醚洗净接收瓶，洗液也并入上述分液漏斗内，加硫酸钠水溶液200mL于分液漏斗内，轻轻振荡静置分层后弃去水层。

3.4.2 净化

于提取液中加入浓硫酸(浓硫酸与提取液的比例为1：10)，轻轻振摇，静置分层，弃去酸层。再按上述操作重复净化4～5次，至下层酸液呈无色或淡黄色，静置分层后，弃去酸层，加硫酸钠水溶液200mL，振摇1min，静置分层后弃去水层，加入5～10g无水硫酸钠于分液漏斗内，轻轻摇动几次，然后将石油醚层通过5cm高的无水硫酸钠柱，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内，浓缩至约20mL，供气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

a. 色谱柱：玻璃柱，2m×3mm(内径)；

色谱柱填充物(下列三种可任选其一)：

柱I：0.3% (m/m)OV—17+3% (m/m)QF—1混合固定液，涂于ChromosorbWHP(80～100目)。

柱II：3% DEGS涂于ChromosorbWHP(80～100目)。

柱III：3.2% (m/m)QF—1和1.5% (m/m)OV—17，分别涂于Chromosorb W AW-DMCS(60～80目)，然后按5：2比例混合均匀；

b. 载气：高纯氮，纯度>99.99%，60mL/min；

c. 柱温：175℃(或190℃)；

d. 进样口温度：250℃；

e. 检测器温度：250℃(或270℃)。

3.4.3.2 色谱测定

视样品中农药组分含量多少，将净化液稀释或浓缩，并定量加入内标物标准溶液，然后选择与样品溶液中农药含量相近的混合(含内标物)标准工作溶液与样液同时进行色谱测定。

注：①出峰顺序为甲体一六六六、丙体一六六六、乙体一六六六、丁体一六六六；环氧七氯、对，对' 一滴滴依、邻，对一滴滴涕、对，对' 一滴滴滴、对，对' 一滴滴涕。

②混合标准工作溶液及待测样液中农药组分的响应值均应在仪器检测器线性范围之内。

3.4.4 空白试验

按上述步骤进行。

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。

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

式中：h—样液中农药的峰高，mm；

h'—混合标准工作溶液中农药的峰高，mm；

h' _i—混合标准工作溶液中内标物的峰高，mm；

h_i—样液中内标物的峰高，mm；

c'—混合标准溶液中农药的浓度，ng/μL；

c' _i—混合标准溶液中内标物的浓度，ng/μL；

m'—样液中加入内标物的质量，μg；

m—样品量，g。

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陕西进出口商品检验局、山东进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人吴伯华、刘淑贞、刘学谦、田洁、刘钢。