

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口酒中六六六、滴滴涕残留量的抽样及测定方法。

本标准适用于出口酒及饮料中六六六、滴滴涕残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

每检验批最多不超过10 000箱。同一检验批内商品应具有同一特征，如包装、产地、标记、等级和规格等。

2.2 样本大小

1～100箱取10箱；

101～500箱，每增加10箱，增取4箱；

501～1 000箱，每增加100箱，增取6箱；

1 001～5 000箱，每增加1000箱，增取2箱；

5 001～10 000箱，每增加2 000箱，增取1箱。

每箱取酒一瓶。

2.3 实验室样品及试样的制备

将取得的全部样品倒入洁净的搪瓷混样桶内充分搅拌均匀，再将混匀样品分装密封，冷藏于4℃冰箱中保存。

盛装混匀样品的容器，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，必须防止样品受到污染和发生任何变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

试样用丙酮及石油醚提取，提取液经无水硫酸钠脱水后，加浓硫酸净化，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℃馏分，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，不得有干扰被测物的杂峰。

3.2.2 丙酮：分析纯，重蒸馏。用3.2.1条中的方法进行纯度试验。

3.2.3 蒸馏水：取100mL，用石油醚(3.2.1)10mL，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，不得有干扰被测物的杂峰。

3.2.4 无水硫酸钠：分析纯，650℃灼烧4h，贮于干燥器中。

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

3.2.6 浓硫酸：优级纯。

3.2.7 农药及内标物(环氧七氯)标准品：纯度均大于99%。

3.2.8 农药及内标物标准溶液：准确称取环氧七氯、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' 一滴滴涕标准品各0.0100g，分别用少量苯溶解后，再用石油醚转移于100mL容量瓶中并定容，其浓度均为100μg/mL。

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，可选择其他内标物。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪，并配备电子俘获检测器。

3.3.2 微量注射器：1 μL、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 无水硫酸钠柱：筒形漏斗，内装5cm高的无水硫酸钠(3.2.4)。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取混匀的实验室样品(酿制酒200g，蒸馏酒800g)，置于分液漏斗中，加丙酮50mL，振摇1min，再加石油醚40mL，静置分层，将下层放入另一分液漏斗中。加30mL石油醚提取，再用30mL石油醚提取1次。合并提取液，然后加硫酸钠水溶液(3.2.5)150mL，振摇1min，静置分层，弃去水层。将石油醚层通过无水硫酸钠柱脱水，收集于50mL分液漏斗中，再用少量石油醚洗涤原分液漏斗及无水硫酸钠柱，将洗液合并到提取液中。

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0.5min，打开活塞放气，静置至分层，弃去酸层。重复1～2次(净化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100mL，振摇1min，静置至分层，弃去水层。加5～10g无水硫酸钠于分液漏斗内，轻轻摇动几次，然后石油醚层通过无水硫酸钠柱，收集石油醚于旋转蒸发器内，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。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

a. 色谱柱：2 m×3 mm(内径)玻璃柱，填充物为1.5% (m/m)OV—17+1.95 (m/m)QF—1涂于Chromosorb WAW-DMCS(80～100目)；

b. 柱温：190℃；

c. 进样口温度：250℃；

d. 检测器温度：250℃；

e. 载气：高纯氮，纯度>99.99%，60mL/min。

3.4.3.2 色谱测定

向净化液中定量加入内标物标准溶液。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进行气相色谱测定。样液和混合农药标准工作溶液中内标物的浓度应相近。

3.4.4 空白试验

按上述步骤同时进行试剂空白试验。

3.4.5 结果计算

用色谱数据处理机或下式计算：

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

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；

c'—混合标准工作溶液中农药浓度，μg/μL；

c' _i—混合标准工作溶液中内标物浓度，μg/μL；

m _i—样液中加入内标物的量，μg；

m—样品量，g。

注：计算结果应将空白值扣除。

3.5 回收率

a. 甲体一六六六：85%～94%；

b. 乙体一六六六：82%～90%；

c. 丙体一六六六：84%～105%；

d. 丁体一六六六：89%～114%；

e. 对，对一滴滴依：91%～102%；

f. 邻，对一滴滴涕：83%～109%；

g. 对，对一滴滴滴：97%～105%；

h. 对，对一滴滴涕：90%～103%。

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负责起草。

本标准主要起草人刘学悌、孙铁林、刘钢。