出口粮谷中甲基克杀螨残留量检验方法

Method for the determination of chinomethionat residues in cereals for export

SN 0489—1995

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口粮谷中甲基克杀螨残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口糙米中甲基克杀螨残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过4 000袋(200t)为一检验批。

同一检验批的商品应具有相同的特征，如包装、标记、产地、规格、等级等。

2.2 抽样数量

按一批总袋数的平方根[式(1)]抽取。

$$a=\sqrt{N} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

式中：N—全批袋数；

a—抽样袋数。

注：a值取整数，小数部分向前进位为整数。

2.3 抽样工具

2.3.1 金属单管取样器：全长55cm(包括手柄)，直径1.5cm，沟槽长度应超过袋对角线长度的一半。

2.3.2 取样铲。

2.3.3 分样板。

2.3.4 样品筒(袋)：可密封。

2.3.5 分样布或适用铺垫物。

2.4 抽样方法

2.4.1 倒包抽样：从堆垛的各部位随机抽取2.2规定的应抽样件数的10%(每批一般不少于3袋)，将袋口缝线全部拆开，平置于分样布或其他洁净的铺垫物上，双手紧握袋底两角，提起约成45°倾角，倒掉1m以上，使袋内货物全部倒出。检查货物的外观、气味、有无发霉、害虫等，并查看袋内和袋间品质是否均匀。确认情况正常后，用取样铲随机在各部位抽取样品，立即将样品倒入盛样器内。每袋抽取样品的数量应基本一致。

2.4.2 袋内抽样：按2.2规定的应抽样袋数的90%，在堆垛四周上、中、下各层以曲线形走向随机抽取。将取样器管槽朝下，从每袋一角依斜对角方向插入袋内，然后将管槽旋转朝上，抽出取样器，立即将样品倒入盛样容器内。每袋抽取样品数量应与2.4.1基本一致。

每批样品总量应不少于4kg。

2.4.3 大样缩分

集中袋内和倒包抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分出样品不少于2kg，加封后标明标记并及时送交实验室。

2.5 试样制备

将样品按四分法缩分至1kg，全部磨碎并通过20目筛，混匀，均分成两份，装入洁净的容器内，密封，标明标记。

2.6 试样保存

将试样于-5℃以下避光保存。

注：在抽样和制样的操作过程中，必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

糙米中残留的甲基克杀螨用丙酮提取，经弗罗里硅土柱净化，用乙酸乙酯—正己烷混合液洗脱，洗脱液用配有火焰光度检测器、碳滤光片(FPD，型)的气相色谱仪测定，外标法定量。

3.2 试剂和材料

除特殊规定外，试剂均为分析纯，水为蒸馏水或相应的去离子水。

3.2.1 丙酮：重蒸馏。

3.2.2 正己烷：重蒸馏。

3.2.3 乙酸乙酯：重蒸馏。

3.2.4 无水硫酸钠：650℃灼烧4h，冷却后贮于密闭瓶中备用。

3.2.5 弗罗里硅土：层析用，650℃灼烧4h，用前于130℃干燥4h，存于干燥器中，可用2d。

3.2.6 甲基克杀螨标准品：纯度≥99%。

3.2.7 甲基克杀螨标准溶液：准确称取适量的甲基克杀螨标准品，用少量苯溶解，然后用正己烷配制成浓度为0.100mg/mL的标准储备液，根据需要再用正己烷配制成适用浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪，带有火焰光度检测器(FPD)，碳滤光片(394nm)。

3.3.2 振荡器。

3.3.3 离心管：具塞，50mL。

3.3.4 旋转蒸发器。

3.3.5 氮气流浓缩装置。

3.3.6 微量注射器：10μL。

3.3.7 脱脂棉：用正己烷回流2h，取出，挥发至干，保存在清洁容器中备用。

3.3.8 层析柱：15cm×0.5cm(id)，带有10mL储液斗。于层析柱的下端填入少量脱脂棉，依次装入0.5cm高的无水硫酸钠，2g弗罗里硅土和1cm高的无水硫酸钠。使用前制备。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取试样约20g(精确至0.1g)于锥形瓶中，加入50mL丙酮，振荡45min，用滤纸过滤，滤液收集于100mL容量瓶中。残渣再用30mL丙酮于锥形瓶中振荡30min，过滤，滤液并入100mL容量瓶中。

残渣用少量丙酮洗涤，洗液经过滤后并入100mL容量瓶中，用丙酮定容。

3.4.2 净化

准确吸取5.0mL提取液于离心管中，在40℃旋转蒸发器上浓缩至近干，再在氮气流下吹干。 加入1mL正己烷溶解，备用。

用5mL正己烷预淋层析柱，弃去流出液。待液面下降至上层无水硫酸钠表面时，将上述1mL正己烷试液倒入柱内，并用乙酸乙酯和正己烷的混合溶液(1+50)洗涤器皿后倒入柱内。弃去开始流出的5mL，收集随后流出的12mL。将收集液在40℃旋转蒸发器上浓缩至近干，再在氮气流下吹干。准确加入0.20mL正己烷以溶解残留物，供气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

a. 色谱柱：玻璃填充柱，2m×2mm(id)，5%(m/m)SE—30/Chromosorb W HP 80～100目；

b. 载气：氮气，纯度≥99.99%，40mL/min，

c. 氢气：75mL/min；

d. 空气：100mL/min；

e. 色谱柱温度：225℃；

f. 进样口温度：250℃；

g. 检测器温度：250℃；

h. 进样量：5μL。

3.4.3.2 色谱测定

根据试样中被测农药含量情况，选定峰高相近的标准工作溶液。标准工作溶液和待测样液中农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对标准工作液与样液应等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，甲基克杀螨保留时间约为2.6min。

3.4.4 空白试验

除不称取试样外，均按上述测定步骤进行。

3.5 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(2)计算试样中甲基克杀螨残留：

$$X=\frac{\sqrt{A}\cdot C_s}{\sqrt{A_s}\cdot c} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

式中：X—试样中甲基克杀螨含量，mg/kg；

A—样液中甲基克杀螨色谱峰面积(或峰高)，mm^2(或mm)；

A_s—标准工作液中甲基克杀螨色谱峰面积(或峰高)，mm^2(或mm)；

c_s—标准工作液中甲基克杀螨的浓度，μg/mL；

c—最终样液所代表的试样浓度，g/mL。

注：计算结果需扣除空白值。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法测定低限为0.02mg/kg。

4.2 回收率

回收率的实验数据：甲基克杀螨添加浓度在0.02～1.00 mg/kg范围内，回收率为95.3%～105.9%。

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负责起草。

本标准主要起草人蔡则恬、陈斌。