

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口粮谷中禾草丹残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口糙米中禾草丹残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过4000袋(200t)为一检验批。

同一检验批的商品应具有相同特征，如包装、标记、产地、规格和等级等。

2.2 抽样数量

按一批总袋数的平方根[式(1)]抽取：

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

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2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，倒拖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、变质等，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，每袋抽取样品数量应基本厂致。

2.4.2 袋内抽样：按2.2规定的应抽样袋数的90%，在堆垛四周的上、中、下各层以曲线行走向随机抽取。将取样器(2.3.1)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，抽取出样器，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2 kg，装于盛样容器内，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1 kg，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：在抽样及制样的操作过程中，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

糙米中残留的禾草丹采用丙酮—水(3+1)混合液提取，经与石油醚—乙醚(1+1)液—液分配，再以弗罗里硅土层析柱净化，用配有火焰光度检测器的气相色谱仪测定，标准曲线法定量。

3.2 试剂和材料

除特殊规定外，所有试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

3.2.1 丙酮。

3.2.2 石油醚。

3.2.3 乙醚。

3.2.4 氯化钠溶液：5%(m/V)，将50g氯化钠(G.R.)溶于水，并稀释至1000mL。

3.2.5 无水硫酸钠：650℃灼烧4h。冷却后贮于密封容器中备用。

3.2.6 弗罗里硅土：层析用，80~100目，650℃灼烧4 h，用前在130℃活化3 h，加入5%(m/m)水脱活，冷却后贮于密封容器中备用。

3.2.7 禾草丹标准品：纯度≥99%。

3.2.8 禾草丹标准溶液：准确称取适量禾草丹标准品，用少量丙酮溶解，并以丙酮配制成浓度为1.00mg/mL的标准储备液。根据需要再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：配有火焰光度检测器，硫滤光片394nm。

3.3.2 振荡器。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 无水硫酸钠柱：7.5cm×1.5cm(id)，内装5cm高的无水硫酸钠。

3.3.5 玻璃层析柱：25 cm×1.5 cm(id)，自下而上依次填装2 cm高无水硫酸钠，10 g弗罗里硅土，2cm高无水硫酸钠。使用前用50mL石油醚预淋洗。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取试样约50g(精确至0.1g)于具塞锥形瓶中，加入80 mL丙酮—水(3+1)混合液，振荡提取30min将提取液过滤于250mL分液漏斗中，并用40mL丙酮—水(3+1)混合液分三次洗涤残渣，洗液并入分液漏斗中。

3.4.2 净化

加入40mL石油醚—乙醚(1+1)混合液和150mL氯化钠溶液于分液漏斗中，振摇3min。静置分层，收集上层；有机相。水相再用2×40mL石油醚—乙醚(1+1)混合液重复提取两次。合并有机相，经无水硫酸钠柱脱水。流出液收集于蒸发瓶中，于40℃水浴中，旋转浓缩至近干。加入5mL石油醚溶解残渣。将上述溶解液倾入玻璃层析柱中，用50mL石油醚洗涤，弃去流出液。然后用100mL乙醚—石油醚 (3+7)混合液洗脱，收集全部洗脱液于蒸发瓶中。于40℃水浴中旋转浓缩至约1 mL，用丙酮定容至5.00mL，供气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

- a. 色谱柱：25m×0.32mm(id)×0.25 μm(膜厚)，0V-17石英毛细管柱；
- b. 色谱柱温度：50℃  $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  200℃(1min)  $\xrightarrow{4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  250℃(5min)；
- c. 进样口温度：260℃；
- d. 检测器温度：280℃，
- e. 载气、尾吹气：氮气，纯度≥99.99%，20cm/s；尾吹气，40mL/min；
- f. 氢气：80mL/min；
- g. 空气：100mL/min；
- h. 进样方式：不分流进样；
- i. 进样量：2μL。

3.4.3.2 色谱测定

a. 标准曲线的绘制

根据试样中被测农药含量情况，分别等体积地注入5个不同适用浓度系列的禾草丹标准工作液于气相色谱仪中，按上述色谱条件进行色谱分析，测定峰高。对浓度、峰高绘制标准曲线。禾草丹的保留时间约为11 min。

b. 样液测定

准确注入上述等体积的样液于气相色谱中，在标准曲线上求得禾草丹的浓度。其响应值应在标准曲线的范围之内。

3.4.4 空白试验

除不加试样外，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)计算试样中禾草丹残留含量：

$$X = \frac{c \cdot V}{m} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

式中：X—试样中禾草丹含量，mg/kg；

c—从标准曲线上求得样液中禾草丹的浓度，μg/mL；

V—样液最终定容体积，mL；

m—最终样液所代表的试样量，g。

注：计算结果需将空白值扣除。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法的测定低限为0.04mg/kg。

4.2 回收率

回收率的实验数据：禾草丹添加浓度在0.04~0.50mg/kg范围内，回收率为82.6%~102.0%。

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吉林进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人牟峻、王明泰。