

前言

本标准是根据GB/T1.1—1.993《标准化工作导则 第1单元：标准的起草与表述规则 第1部分：标准编写的基本规定》及SN/T 0001—1995《出口商品中农药、兽药残留量及生物毒素检验方法标准编写的基本规定》的要求进行编写的。其中测定方法是参考国内外有关文献，经研究、改进和验证后制定的。本标准同时制定了抽样和制样方法。

测定低限是根据国际上对水果中三唑酮残留量的最高限量和测定方法的灵敏度而制定的。

本标准的附录A、附录B均为提示的附录。

本标准由中华人民共和国国家进出口商品检验局提出并归口。

本标准由中华人民共和国厦门进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人：周昱、林立毅、邹伟。

本标准系首次发布的行业标准。

1 范围

本标准规定了出口水果中三唑酮残留量检验的抽样、制样、气相色谱测定及气相色谱—质谱确证方法。

本标准适用于出口苹果中三唑酮残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过1500件为一检验批。

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

批量，件	最低抽样数，件
1~25	1
26~100	5
101~250	10
251~1500	15

2.3 抽样方法

按2.2规定的抽样件数随机抽取，逐件开启，每件至少取500 g作为原始样品，原始样品总量不得少于2kg，放入洁净容器内，加封后，标明标记，及时送实验室。

2.4 试样制备

将取得的原始样品缩分出1kg，取可食部分，经组织捣碎机捣碎，均分成两份，装入洁净容器内，作为试样。密封并标明标记。

2.5 试样保存

将试样于-18℃以下冷冻保存。

注：在抽样和制样的操作过程中，必须防止样品受到污染和发生残留物含量的变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

试样中残留的三唑酮用丙酮提取，提取液经与石油醚进行液—液分配净化。石油醚提取液经定容后，用配有电子俘获检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。必要时用气相色谱—质谱法确证。

3.2试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

3.2.1 丙酮：重蒸馏。

3.2.2 石油醚：沸程60~90℃，重蒸馏。

3.2.3 无水硫酸钠：在650℃灼烧4h，置于干燥器中备用。

3.2.4 硫酸钠溶液：饱和水溶液。

3.2.5 三唑酮标准品：纯度≥99.0%。

3.2.6 三唑酮标准溶液：准确称取适量的三唑酮标准品，用丙酮配成0.200 mg/mL的标准储备溶液。

根据需要再用石油醚稀释成适当浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器设备

3.3.1 气相色谱仪并配有电子俘获检测器及质谱检测器。

3.3.2 高速组织捣碎机。

3.3.3旋涡混匀器。

3.3.4 离心机：0~5000r/min。

3.3.5 多功能微量样品处理仪或相当者。

3.3.6 离心管：50 mL。

3.3.7 容量瓶：10 mL。

3.3.8 微量注射器：10 μL。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取约5g试样(精确至0.01 g)于50 mL离心管中，加入5mL丙酮，在旋涡混匀器上混匀2min。

3.4.2 净化

于上述提取液中加入10 mL饱和硫酸钠溶液、3mL石油醚，在旋涡混匀器上混匀2min，以3000 r/min离心2min，将石油醚层移至10 mL容量瓶中。水相再用2×3mL石油醚提取，合并石油醚层，并用石油醚定容至刻度，此溶液供气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

- a) 色谱柱：HP-5，10 m×0.53mm(内径)，膜厚2.65μm，熔融石英毛细管柱或相当的色谱柱；
- b) 柱温：200℃；
- c) 进样口温度：230℃；
- d) 检测器温度：300℃；
- e) 载气、尾吹气：氮气，纯度≥99.99%；载气流速：5mL/min；尾吹气流速：30 mL/min；
- f) 进样方式：直接进样；
- g) 进样量：2μL。

3.4.3.2 色谱测定

根据样液中三唑酮的含量情况，选择峰高相近的标准工作液。标准工作液和样液中三唑酮的响应值均应在仪器检测线性范围内。对标准工作液和样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，三唑酮的保留时间约为9.1min。标准品色谱图见附录A中图A1。

3.4.4 确证

3.4.4.1 气相色谱—质谱条件

- a) 色谱柱：HP-5MS，30m×0.25mm(内径)，膜厚0.25μm，熔融石英毛细管柱或相当者；
- b) 载气：氮气，纯度≥99.995%，流速：0.5mL/min；
- c) 色谱柱温度：程序升温：80℃保持1min，以10℃/min升至250℃保持5min；
- d) 进样口温度：230℃；
- e) 色谱—质谱接口温度：280℃；
- f) 进样量：2μL；
- g) 进样方式：无分流进样，1min后开阀；
- h) 电子轰击源(EI)；
- i) 电离能量：70 eV；
- j) 电子倍增器电压：自动调谐加200V；
- k) 测定方式：选择离子监测方式(SIM)；
- l) 监测离子(m/z)：293、208、181；
- m) 溶剂延迟：6min。

3.4.4.2 气相色谱—质谱确证

对3.4.2中最后所得的样液浓缩至近干并用石油醚定容至2.00 mL。对标准溶液及样液均按3.4.4.1规定的条件进行测定。如果样液中与标准溶液相同的保留时间有峰出现，则对其进行质谱确证。

在上述色谱—质谱确证条件下，三唑酮保留时间约为10.3min，监测离子强度比(m/z)293：208：181=(21±3)：100：(33±5)。标准品色谱—质谱图见附录B中图B1。

3.4.5 空白试验

除不加试样外，按上述测定步骤进行。

3.4.6 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中三唑酮残留含量：

$$X = \frac{h \cdot c \cdot V}{h_s \cdot m} \quad \text{.....(1)}$$

式中：X—试样中三唑酮残留含量，mg/kg；

h—样液中三唑酮的色谱峰高，mm；

h_s—标准工作液中三唑酮的色谱峰高，mm；

c—标准工作液中三唑酮的浓度，μg/mL；

V—样液是最终定容体积，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0.05mg/kg。

4.2 回收率

苹果中三唑酮的添加浓度和回收率的实验数据：

0.05mg/kg时，回收率为94.3%；

0.5mg/kg时，回收率为97.3%；

1.0 mg/kg时，回收率为99.5%。

附 录 A
(提示的附录)
标准品色谱图

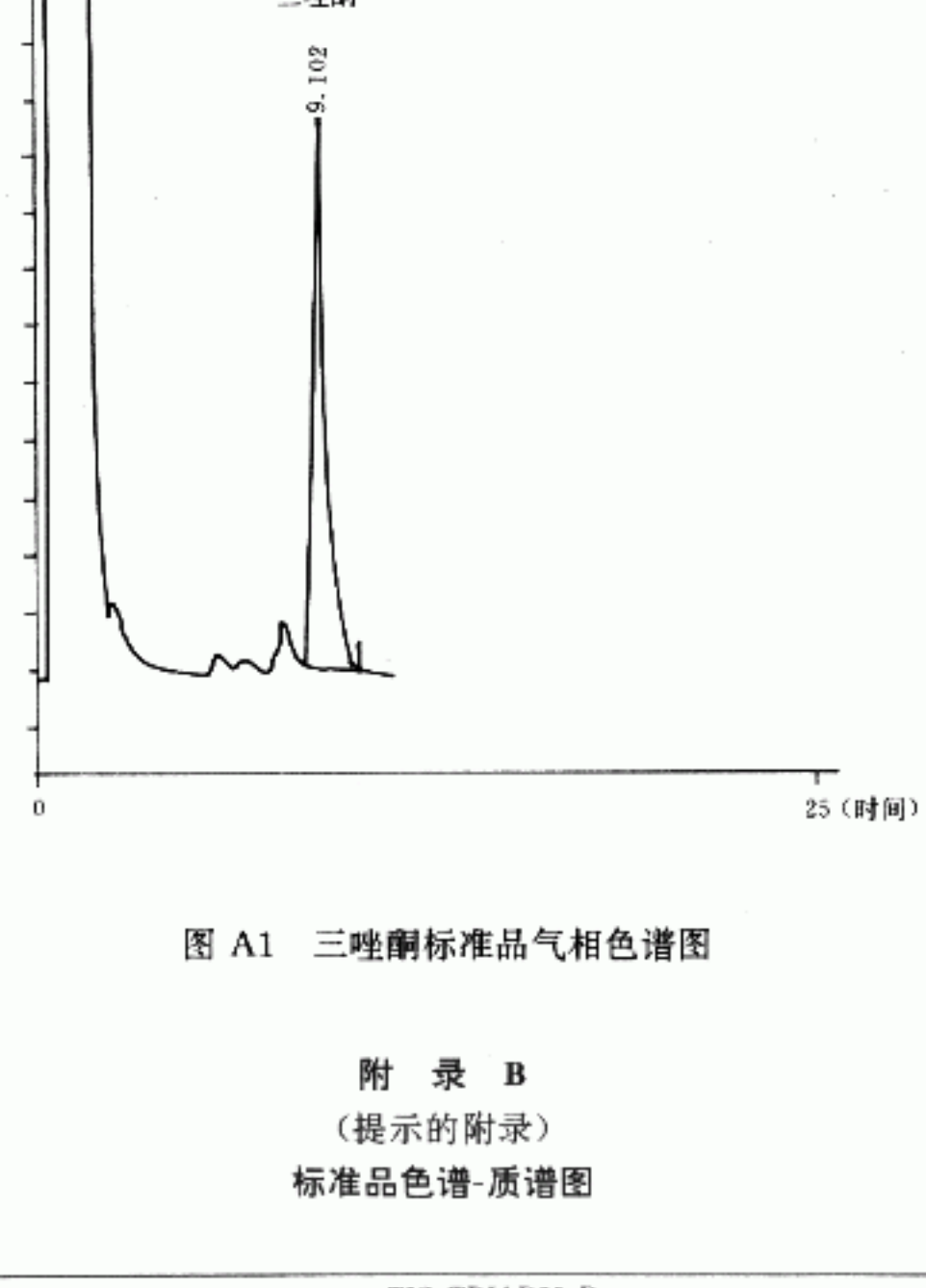


图 A1 三唑酮标准品气相色谱图

附 录 B
(提示的附录)
标准品色谱-质谱图

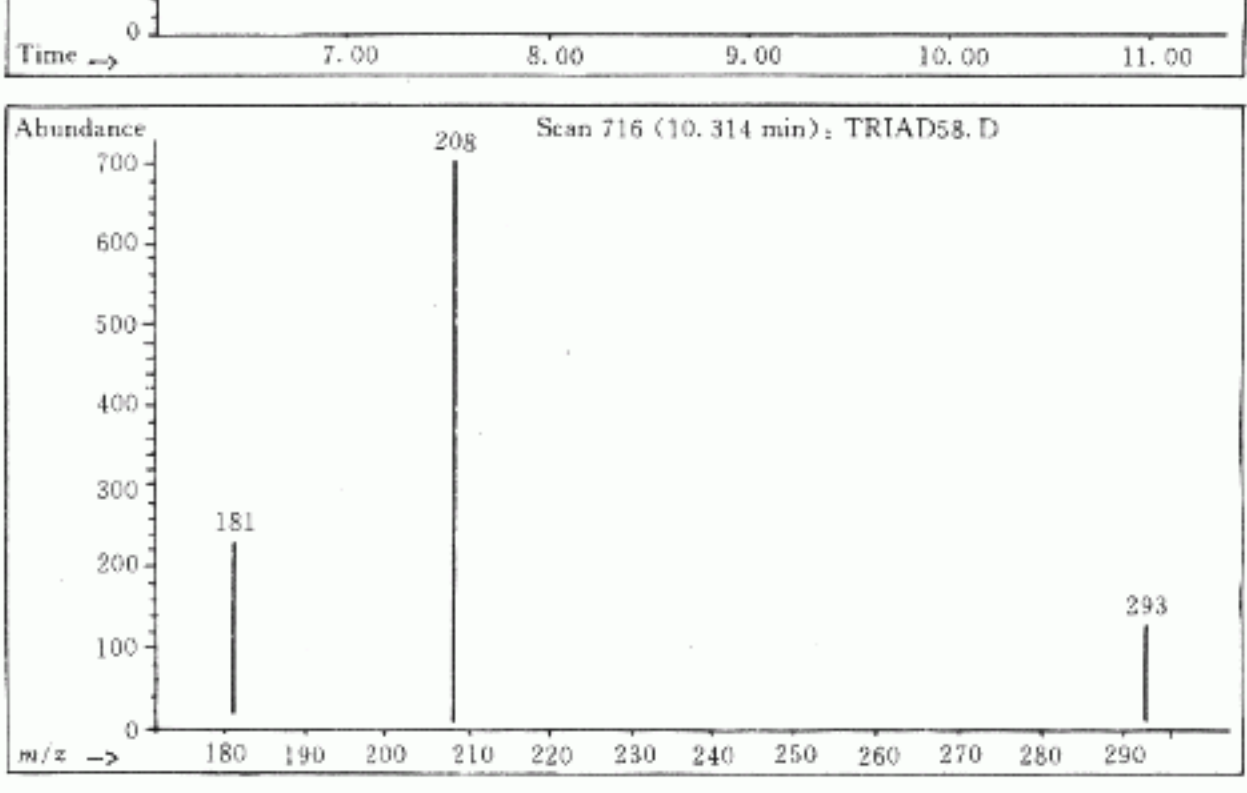


图 B1 三唑酮标准品色谱-质谱图