

前言

本标准是根据GB/T1.1—1993《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—1997《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》的要求而进行编写的。其中测定方法采用了《日本食品中农药残留量限量及检验方法》(续一)中三唑醇残留量分析方法。技术内容与原方法相同，经验证后，按规定格式要求作了编辑性修改。在标准中同时制定了抽样和制样方法。

测定下限是根据国际上对粮谷中三唑醇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和附录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上海进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人：郭德华、陈家华。

本标准系首次发布的行业标准。

1 范围

本标准规定了出口粮谷中三唑醇残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法和气相色谱—质谱确证方法。

本标准适用于出口大米中三唑醇残留量的检验。

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的特征，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：

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

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：不锈钢管，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，倒拖约1 m，使袋内货物全部倒出。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(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，抽取出样品，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，盛于样品筒内，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出约1kg，全部磨碎并通过20目筛，混匀，均分成两份试样，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

试样中残留的三唑醇用丙酮—水提取，提取液中色素和脂肪用乙酸锌—磷酸溶液沉淀除去。提取液再经与二氯甲烷进行液—液分配，使被测物进入二氯甲烷层。二氯甲烷层经脱水、浓缩，用配有氮磷检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。如有必要可用气相色谱—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 硅藻土。

3.2.3 无水硫酸钠：650℃灼烧4h，冷却后贮于密封容器中备用。

3.2.4 二氯甲烷：磺化后，重蒸馏。

3.2.5 磷酸(85%)。

3.2.6 氢氧化钠溶液：1mol/L水溶液。

3.2.7 氯化钠：固体。

3.2.8 正己烷：重蒸馏。

3.2.9 乙酸锌溶液：取5g乙酸锌，溶解于100 mL水中。

3.2.10 三唑醇标准品：纯度≥98%。

3.2.11 三唑醇标准溶液：准确称取适量的三唑醇标准品，用丙酮配制成浓度为1.0 mg/mL的标准储备液，再根据需要用正己烷稀释成适当浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪并配有氮磷检测器及质谱检测器。

3.3.2 布氏漏斗。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 微量注射器：10μL。

3.3.5 无水硫酸钠柱：6cm×1.8cm(内径)，内装5cm高的无水硫酸钠。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取约10 g试样(精确至0.1g)，置于200 mL烧杯中。加入20 mL水，用搅棒拌匀，放置2h。加入100 mL丙酮于上述烧杯中，搅拌3min，用上铺1cm厚硅藻土的布氏漏斗抽滤。将漏斗上的残渣全部移回烧杯中，再加入100 mL丙酮，同上操作一次。用少量丙酮洗涤滤垫。合并滤液于300 mL圆底烧瓶中，于40℃的旋转蒸发器上浓缩至约50 mL。

3.4.2 净化

于上述浓缩液中加入1mL磷酸及100 mL乙酸锌溶液，混匀，放置15min，并不时振荡。然后加5g硅藻土，稍加振荡后，用布氏漏斗抽滤，用少量水洗涤滤垫。将合并滤液移入500 mL分液漏斗内，用少量的水洗涤抽滤瓶，合并滤液和洗液。用1mol/L的氢氧化钠溶液将滤液的pH调整至约7。

加入10 g氯化钠及100 mL二氯甲烷于上述分液漏斗中，激烈振荡5min，静置分层。将下层二氯甲烷层通过无水硫酸钠柱脱水，滤入300 mL的烧瓶中。在水相中再加入100 mL二氯甲烷，同上操作一次。用少量二氯甲烷洗涤无水硫酸钠柱，合并二氯甲烷提取液和洗液。将提取液在40℃的旋转蒸发器上浓缩至近干，最后用氮气流吹干。准确加入5mL正己烷以溶解残渣，溶液供气相色谱测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 气相色谱条件

a) 色谱柱：石英毛细管柱，DB-5，50 m×0.32mm(内径)，膜厚1.0μm，或相当者；

b) 载气：氮气，纯度≥99.99%，5.0 mL/min；

c) 辅助气：氮气，纯度≥99.99%，25mL/min；

d) 氢气：3.5mL/min；

e) 空气：100 mL/min；

f) 色谱柱温度：程序升温，200℃保持1min，以10℃/min速度升至275℃，保持6min；

g) 进样口温度：250℃；

h) 检测器温度：300℃；

i) 进样量：2 μL。

3.4.3.2 气相色谱—质谱测定

根据样液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，三唑醇保留时间约为10.3min。标准品色谱图见附录A中图A1。

必要时，用气相色谱—质谱法进行确证试验。

3.4.4 确证

3.4.4.1 气相色谱—质谱条件

a) 色谱柱：石英毛细管柱，DB-5，50 m×0.32mm(内径)，1.0 μm(膜厚)；

b) 载气：氮气，纯度≥99.999%，1mL/min；

c) 色谱柱温度：程序升温，200℃保持1min，以10℃/min速度升至295℃，保持10 min；

d) 进样口温度：250℃；

e) 色谱—质谱接口温度：280℃；

f) 进样量：1 μL；

g) 进样方式：无分流，2min后开阀；

h) 电离能量：70eV；

i) 电离方式：EI；

j) 电子倍增器电压：自动调谐值加200 V；

k) 测定方式：扫描方式或离子监测方式；

l) 扫描范围：50～300amu；

监测离子(m/z)：168，128，112；

m) 溶剂延迟：6min。

3.4.4.2 气相色谱—质谱确证

对3.4.2中最后所得的样液及标准液均按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监测离子峰出现，则对其进行质谱确证。标准品的质谱图见附录B中图B1。

3.4.5 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)计算试样中三唑醇的残留含量：

$$X = \frac{h \cdot c \cdot V}{h_s \cdot m} \quad \text{----- (2)}$$

式中：X—试样中三唑醇残留含量，mg/kg；

h—样液中三唑醇的色谱峰高，mm；

h_s—标准工作液中三唑醇的色谱峰高，mm；

c—标准工作液中三唑醇的浓度，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 测定下限、回收率

4.1 测定下限

本方法测定下限为0.05mg/kg。

4.2 回收率

大米中三唑醇的添加浓度和回收率实验数据：

0.05mg/kg时，回收率为97.5%；

0.20mg/kg时，回收率为96.8%；

1.00mg/kg时，回收率为96.6%。

附 录 A

(提示的附录)

标准品色谱图

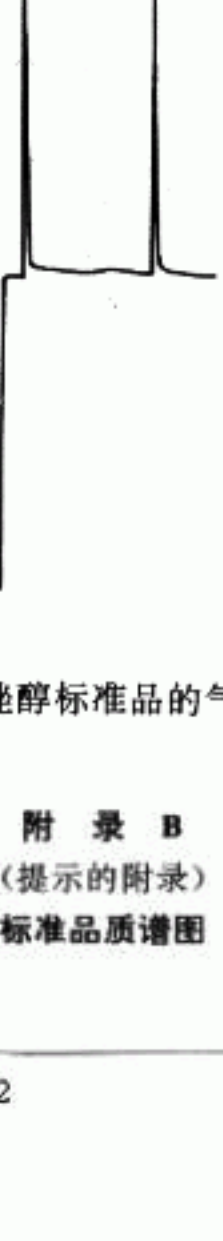


图 A1 三唑醇标准品的气相色谱图

附 录 B

(提示的附录)

标准品质谱图



图 B1 三唑醇标准品的质谱图