

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》的要求而进行编写的。其中测定方法是参考国内外有关文献中所载的克螨特残留量分析方法，经研究、改进和验证后，按规定格式编写的。在标准中同时制定了抽样方法和制样方法。

测定下限是根据国际上对粮谷中克螨特残留量的最高限量和本测定方法的灵敏度而制定的。

本标准的附录A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。

本标准起草单位：中国进出口商品检验技术研究所。

本标准主要起草人：温可可、邱月明。

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克螨特残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口玉米、大米中克螨特残留量的检验。

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

2.2.1 袋装货品(大米或玉米)按一批总袋数的平方根[式(1)]抽取：

$$a = \sqrt{N} \dots\dots\dots (1)$$

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。

2.2.2 散积货品(玉米)

货堆高度不超过2m。按货堆面积划区设点，以50 m<sup>2</sup>为一个取样区，每区在中心和四角(距边线1m处)设5个点。每增加一个取样区，增加3个点。

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1.5~2.0 cm，沟槽长度应超过袋对角线长度的一半。

2.3.2 金属双套管取样器：长度分1m和2m(均包括手柄)两种。内、外管同部位分段开几个槽口，每个槽口长15~20 cm，口宽2.0~2.5cm。内管的内径为2.5~3.0cm；取样器的探头长约7cm。

2.3.3 取样铲或取样勺。

2.3.4 分样板。

2.3.5 盛样器：样品筒，可密封。

2.3.6 分样布或适用铺垫物。

2.4 抽样方法

2.4.1 袋装抽样(大米或玉米)

2.4.1.1 倒包抽样：从堆垛的各部位随机抽取2.2.1规定的应抽样件数的1.0%(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，提起约呈45°角，倒拖约1m，使袋内货物全部倒出。查看袋内和袋内品质是否均匀。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。每袋所抽取样品的量应基本一致。2.4.1.2 袋内抽样：按2.2.1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。然后按大米或玉米，分别用下述方法进行取样：

对大米，用金属单管取样器(2.3.1)，槽口朝下，从每袋一角依斜对角方向插入袋内，然后将槽旋转朝上，抽取出样器，立即将样品倒入盛样容器内。每袋抽取样品的量应与2.4.1.1基本一致。

对玉米，用1 m长的金属双套管取样器(2.3.2)，关闭槽口，从每袋一角依斜对角方向插入袋内，然后旋转内管以开启槽口，待样品流满内管后，再旋转内管以关闭槽口。抽取出样器，立即将样品倒入盛样器内。每袋抽取的样品量应与2.4.1.1基本一致。

2.4.2 散装抽样(玉米)

按2.2.2的规定设点，逐点抽取样品。将取样器(2.3.2)槽口关闭，以倾斜45°角插入货堆至相应深度，旋转取样器内管以开启槽口，待样品流满内管后，再旋转内管以关闭槽口。抽取出样器，立即将样品倒入盛样器内。从各点所抽取样品的量应基本一致。

每批所抽样品总量应不少于4kg。

2.4.3 大样细分

袋装样品：集中袋内和倒包抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法细分出样品不少于2kg，盛于样品筒内，加封后标明标记，并及时送交实验室。

散积样品：将抽取的全部样品，倒于分样布上，以下按上述袋装样品方法进行。

2.5 试样制备 将样品按四分法细分至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

试样中残留的克螨特用硝基甲烷提取，提取液经与正己烷进行液-液分配后，浓缩，使成甲苯溶液，再经氧化铝柱净化，用配有火焰光度检测器(硫滤光片)的气相色谱仪测定，标准曲线法定量。

3.2 试剂和材料

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

3.2.1 苯：重蒸馏。

3.2.2 甲苯：重蒸馏。

3.2.3 正己烷：重蒸馏。

3.2.4 硝基甲烷：重蒸馏。

3.2.5 氧化铝：中性，100~200目。550℃灼烧4h，冷却后贮于密封容器中，使用前在1.30℃下烘5h，加5%的水活化。

3.2.6 无水硫酸钠：650℃灼烧4h，冷却后贮于密封容器中备用。

3.2.7 硫代硫酸钠。

3.2.8 克螨特标准品：纯度≥98%。

3.2.9 克螨特标准溶液：准确称取适量的克螨特标准品，用苯配制成浓度为1.0 mg/mL的标准储备液，再根据需要用正己烷稀释成适当的不同浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪并配有火焰光度检测器(硫滤光片)。

3.3.2 抽滤瓶：500 mL。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 振荡机。

3.3.5 微量注射器：10 μL。

3.3.6 玻璃柱：30 cm×1.1cm(内径)，具砂芯。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取约100 g试样(精确至0.1g)置于500 mL锥形瓶中，顺序加入100 mL硝基甲烷、5g无水硫酸钠和1g硫代硫酸钠，在振荡机上振荡30 min。混合物经布氏漏斗抽滤，以少量硝基甲烷冲洗锥形瓶和滤渣并抽滤。滤液移至250 mL分液漏斗中，加30 mL正己烷，振荡1min，静置分层。分出下层硝基甲烷于150 mL圆底烧瓶中，用真空旋转蒸发器浓缩至约5mL，再向浓缩液中加入甲苯50 mL，继续浓缩至20 mL。

3.4.2 净化

在玻璃柱(3.3.6)底部铺少许玻璃棉，依次装入5g氧化铝和1g无水硫酸钠。然后，将3.4.1的浓缩液转移入柱中，用30 mL苯洗脱克螨特，收集全部洗脱液于梨形瓶中，浓缩至近干，用正己烷定容至1.0mL。

3.4.3 测定

3.4.3.1 气相色谱条件

a)色谱柱：毛细管柱HP-1，30 m×0.53mm(内径)，液膜厚度2.65 μm；

b)载气：氮气，纯度≥99.99%，13mL/min；

c)尾吹：氮气，纯度≥99.99%，30mL/min；

d)氢气：36mL/min；

e)空气：80 mL/min；

f)色谱柱温度：95℃；

g)进样口温度：200℃；

h)检测器温度：200℃；

i)进样量：2 μL；

j)进样方式：直接进样。

3.4.3.2 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个适当的不同浓度系列克螨特标准工作溶液于气相色谱仪中，按上述色谱条件进行色谱分析，测定峰高。对浓度的对数和峰高的对数绘制标准曲线。克螨特的保留时间约为5.7min。标准品色谱图见附录A中图A1。

3.4.3.3 样液测定 准确注入上述等体积的样液于气相色谱仪中，按峰高在标准曲线上求得克螨特的浓度。其响应值应在标准曲线的线性范围内。

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)计算试样中克螨特的残留含量：

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

式中：X—试样中克螨特残留含量，mg/kg；  
c—从标准曲线上求得样液中克螨特的浓度，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。

