出口粮谷中2，4，5-涕残留量检验方法

Method for the determination of 2，4，5-T residues in cereals for export

SN 0661—1997

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—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。其中测定方法是参考了国内外有关文献，经研究、反进和验证后制定的。在标准中同时制定了抽样和制样方法。

测定项目是根据国际上对粮谷中2，4，5-涕残留量的最高限量和测定方法的灵敏度而制定的。

本标准的则录A为提示的则录。

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：徐晓阳、潘健伟、顾春春、于文蓝。

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2，4，5-涕残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口大米中2，4，5-涕残留量的检验。

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抽取，见式（1）：

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

式中：a—全批袋数；

a—抽样袋数。

注：a取整数，小数部分向前进位为整数。

2.3 抽样工具

2.3.1 单管取样器：不锈钢管，全长55cm（包括手柄），直径1.5～2.5cm，间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 样品盘（碗）：可密封。

2.3.5 分样布或适用铺垫物。

2.3.6 样品袋

2.4.1 倒包抽样

从堆垛的各个部位随机抽取2.2中规定的应抽样袋数的10%（每批一般不少于3袋），将袋口缝纫全部拆开，平置于分样布或其他洁净的铺垫物上，双手呈蝴蝶两角，提起的纸4个顶角，倒袋的10%，使袋内谷物全部倒出。查看袋内和袋间品质是否均匀，确认质优正常后，用取样铲随机在各部位抽取样品，空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中规定的应抽样袋数的90%，在堆垛四周上、中、下各层以曲线走向随机抽取，将取样器（2.3.1）管槽朝下，从每袋一角倾斜对角方向插入袋内，然后转管槽转朝上，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相2.4.1基本一致。

每批样品总量应不少于4kg。

2.4.3 大样混匀

集中袋内抽样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，装入盛样器内，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出约1kg，全部磨碎并通过20目筛，混匀后均分成两份，装入洁净容器内作为试样，密封并标明标记。

2.6 试样保存

将试样于一5℃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2，4，5-涕残留用酸性甲醇水溶液提取，提取液经调整酸度后，用二氯甲烷进行进一步分配。二氯甲烷提取液经脱水、蒸干后，将残留物用三氟化硼乙醚溶液进行甲酯化，再经弗罗里硅土柱净化，乙醚-正己烷洗脱。洗脱液经蒸干后制成正己烷溶液，用配有电子俘获检测器的气相色谱仪进行测定，外标法定量。

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 甲醇：重蒸馏。

3.2.2 二氯甲烷：重蒸馏。

3.2.3 正己烷：重蒸馏。

3.2.4 无水硫酸钠：650℃灼烧4h，贮于密闭容器中。

3.2.5 弗罗里硅土：60～100目，650℃灼烧4h，冷却后贮藏于密闭容器中，使用前经130℃灼烧4h，冷却后加入2%水，贮藏于密闭容器中放置不少于12h。

3.2.6 饱和氯化钠溶液：400 mL水中加入过量的氯化钠。

3.2.7 硫酸溶液：10%水溶液。取40 mL浓硫酸，慢慢倒入360 mL水中，混匀。

3.2.8 三氟化硼乙醚-甲醇（20+80）混合液。

3.2.9 洗脱液：乙醚-正己烷（2+98）。

3.2.10 2，4，5-涕甲酯标准品：纯度≥98%。

3.2.11 2，4，5-涕甲酯标准溶液：准确称取适量的2，4，5-涕甲酯标准品，用甲醇配成浓度为100 μg/mL的标准储备液，根据需要用甲醇稀释成适当浓度的标准工作液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪：配有电子俘获检测器。

3.3.2 振荡器。

3.3.3 恒温水浴振荡器。

3.3.4 弗罗里硅土柱：玻璃柱，300 mm×10 mm（内径），依次装入60 mm高的弗罗里硅土及40 mm高的无水硫酸钠。

3.3.5 分液漏斗：250 mL。

3.3.6 具塞锥形瓶：250mL。

3.3.7 梨形瓶：100 mL。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取试样约10 g（精确到0.1g）于250 mL具塞锥形瓶中，依次加入20 mL硫酸溶液、40 mL甲醇，于振荡器上振荡30 min。静置5min，将上层溶液过滤于250 mL分液漏斗中。残渣重复上述提取步骤一次，合并滤液于分液漏斗中，加入10 mL饱和氯化钠水溶液，用硫酸溶液调整分液漏斗中水相pH≤1。加30 mL二氯甲烷，翻转振荡5min，静置分层，移下层有机相于100 mL梨形瓶中。再用30 mL二氯甲烷提取水相一次，合并有机相，在40℃水浴上浓缩至近干。

3.4.2 甲酯化

将梨形瓶中加入3mL三氟化硼乙醚-甲醇（20+80），加塞，在60℃水浴上振荡1.5h。取出，冷却至室温。

3.4.3 净化

用20 mL正己烷洗净弗罗里硅土柱（3.3.4），将正己烷溶液面下降至柱填料表面时，将经过甲酯化反应后的溶液转移到柱中，用总量10 mL正己烷洗涤反应瓶两次，洗涤液入柱中，并充流过滤，然后用30 mL乙醚-正己烷（6+94）洗脱原料柱，弃去前段流出液约10 mL，收集以后流出液30 mL。在40℃水浴上浓缩近干，氮吸用氮气吹干，用正己烷溶解残渣并定容到1.0 mL，溶液供气相色谱测定。

3.4.4 测定

3.4.4.1 色谱条件

a）色谱柱：KP-5石英毛细管柱，30 m×0.32mm（内径），膜厚0.25μm，或相当者；

b）载气：氮气，纯度≥99.999%，1.7mL/min；

c）柱温：初始温度100℃，以15℃/min的速度升温到250℃，保持10 min；

d）进样口温度：230℃；

e）检测器温度：280℃；

f）进样量：1.0μL；

g）进样方式：无分流；

h）辅助气：氮气，40 mL/min。

3.4.4.2 色谱测定

根据样进中2，4，5-涕甲酯含量情况，选定峰高相近的标准工作溶液，标准工作溶液和样进中2，4，5-涕甲酯的响应值均应在仪器检测线性范围内。当标准工作溶液和样进等待积参数选择测定，在上述色谱条件下，2，4，5-涕甲酯的色谱峰保留时间约为6.5min。2，4，5-涕甲酯标准品气相色谱图见附录A中图A1。

3.4.5 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2，4，5-涕残留含量：

$$X = \frac{h \cdot c \cdot V}{h_1 \cdot m} \times 0.948 \quad \text{----------} (2)$$

式中：X—试样中2，4，5-涕残留含量，mg/kg；

h—样进中2，4，5—涕甲酯的峰高，mm；

h_1—标准工作溶液中2，4，5—涕甲酯的峰高，mm；

c—标准工作溶液中2，4，5-涕甲酯的浓度，μg/mL；

V—样进最终定容体积，mL；

m—最终样溶所代表的试样量，g；

0.948—2，4，5-涕甲酯与2，4，5-涕的换算系数。

注：计算结果须扣除空白值。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法的测定低限为0.025mg/kg。

4.2 回收率

2，4，5-涕添加浓度及其回收率的实验数据：

在0.025mg/kg时，回收率为84.0%；

在0.050mg/kg时，回收率为93.1%；

在0.10 mg/kg时，回收率为88.4%；

在0.20 mg/kg时，回收率为91.9%；

在0.40 mg/kg时，回收率为92.1%。

附 录 A

（提示的附录）

2.4.5-涕甲酯标准品气相色谱图

图 A1 2.4.5-涕甲酯标准品气相色谱图