# 出口粮谷中三环唑残留量检验方法

Method for the determination of tricyclazole residues in cereals for export

SN 0683—1997

## 前言

本标准是根据国家GB/T 1.1—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稻谷中三环唑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：朱坚。

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环唑残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口大米中三环唑残留量的检验。

## 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

按式(1)计算抽取袋数：

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

式中：$a$—全批袋数；

$n$—抽样袋数。

注：$n$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1.5～2.0 cm，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 分样布或适用罐装物。

2.4 抽样方法

2.4.1 袋内抽样：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)。将袋口缝纫全部拆开，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45°倾角，倒拖约1m，使袋内货物全部倒出。检查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。每袋抽取的样品量应基本一致。

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)管埋朝下，从每袋一角依斜对角方向插入袋内，然后转管埋朝转朝上，抽出取样器，立即将样品倒入盛样容器内。每袋抽取的样品量应与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：集中袋内和散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至1kg，全部磨碎并通过20目筛。混匀，均分成两份，分别装入洁净的容器内作为试样，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

试样中残留的三环唑用丙酮解液提取，提取液经浓缩后，过中性氧化铝柱净化，二氯甲烷—甲醇溶液洗脱。洗脱液经浓缩、定容后，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，用色谱—质谱检测器法来确证。

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 甲醇：重蒸馏。

3.2.2 二氯甲烷：重蒸馏。

3.2.3 丙酮：重蒸馏。

3.2.4 二氯甲烷—甲醇(99+1)溶液。

3.2.5 无水硫酸钠：于650℃灼烧4h，贮于密封容器中备用。

3.2.6 中性氧化铝：于650℃灼烧4h，贮于密封容器中，使用前在130℃下烘2h，贮于干燥器内冷却备用。

3.2.7 三环唑标准品：纯度≥99%。

3.2.8 三环唑标准工作溶液：准确称取适量的三环唑标准品，用丙酮配制成浓度为1.0 mg/mL的标准储备液。再根据需要用丙酮稀释储备液，配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和质谱检测器。

3.3.2 旋转蒸发器。

3.3.3 震荡器。

3.3.4中性氧化铝柱：15cm×0.6cm(内径)，带有10 mL储液斗，柱内装2g中性氧化铝，上下各填0.5cm高的无水硫酸钠。

3.3.5 微量注射器：10μL。

3.3.6 离心管：50 mL，具磨口塞。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取约20 g试样(精确至0.1g)，置于一250 mL锥形瓶中。加入50 mL丙酮，震荡提取1h，将上清液滤入100 mL容量瓶中。残渣再用50 mL丙酮提取一次。合并提取液于容量瓶中，并用丙酮定容至刻度。

准确移取10mL提取液于一50mL离心管中。于40℃水浴中，旋转蒸发至近干，加入2mL二氯甲烷。

3.4.2 净化

在中性氧化铝柱中，加入10mL二氯甲烷，调节流速约为1mL/min。待液面降至无水硫酸钠层时，将上述的浓缩液加入柱中。待液面降至无水硫酸钠层时，加5mL二氯甲烷洗涤瓶底，加入柱内，继用5mL二氯甲烷淋洗，待液面降至无水硫酸钠层时，弃去该出液。随后立即用35mL二氯甲烷—甲醇(99+1)溶液洗脱。收集35mL洗脱液于50 mL离心管中，在40 ℃下旋转蒸发至干，准确加入1 mL丙酮以溶解残渣。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：HP-5MS，30 m×0.25mm(内径)，膜厚0.25μm，或相当者；

b)载气：氮气，纯度≥99.99%，1 mL/min；

c)辅助气：氮气，纯度≥99.99%，20 mL/min；

d)氢气：3.5mL/min；

e)空气：100 mL/min；

f)色谱柱温度：215℃；

g)进样口温度：270℃；

h)检测器温度：320℃；

i)进样量：1μL；

j)进样方式：无分流，1min后开阀。

3.4.3.2 气相色谱测定

根据样品中被测农药含量情况，选定峰高相近的标准工作溶液。标准工作溶液和待测样液中农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对标准工作溶液与样液应等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，三环唑保留时间约为8.5min。标准品的气相色谱图见附录A中图A1。

3.4.4 气相色谱-质谱确证

3.4.4.1 气相色谱-质谱条件：

a)色谱柱：HP-5MS，30 m×0.25mm(内径)，膜厚0.25μm，或相当者；

b)载气：氦气，纯度≥99.99%，0.8mL/min；

c)色谱柱温度：50℃保持1min，以10 ℃/min升温至250℃，保持1.5min；

d)进样口温度：270℃；

e)色谱—质谱接口温度：280℃；

f)进样量：2μL；

g)进样方式：无分流，1 min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200V；

k)测定方式：离子监测方式；

l)监测离子(m/z)：189，162amu；

m)溶剂延迟：5min。

3.4.4.2 质谱确证试验

对标准溶液及样液均按3.4.4.1规定的条件进行测定。如果样液与标准溶液在相同保留时间有峰出现，则用质谱图对其确证。在上述色谱条件下，三环唑保留时间约为29min。标准品的总离子色谱图及监测离子质谱图见附录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)计算试样中三环唑的残留含量：

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

式中：$X$—试样中三环唑残留含量，mg/kg；

$h$—样品中三环唑的峰高，mm；

$h_s$—标准工作溶液中三环唑的峰高，mm；

$c$—标准工作溶液中三环唑的浓度，μg/mL；

$V$—样品最终定容体积，mL；

$m$—最终样溶所代表的试样量，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

本方法测定低限为0.2mg/kg。

4.2 回收率

大米中三环唑的添加浓度及其回收率的实验数据：

在0.20mg/kg时，回收率为91.0%；

在2.0mg/kg时，回收率为91.0%；

在5.0mg/kg时，回收率为93.8%。

附 录 A

(提示的附录)

标准品色谱图

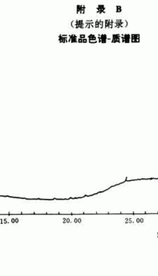


图 A1 三环唑标准品的气相色谱图

附 录 B

(提示的附录)

标准品色谱-质谱图




图 B1 三环唑标准品的总离子色谱图及监测离子质谱图