

前 言

本标准是根据 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、改进和验证后而制定的。本标准同时制定了抽样和制样方法。

本标准规定的测定低限是根据国际上对糙米中戊草丹、二甲戊灵、丙草胺、氟酰胺、灭锈胺、苯噻酰草胺残留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 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黑龙江进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人:康庆贺、杨长志。

本标准系首次发布的行业标准。

中华人民共和国进出口商品检验行业标准

出口粮谷中戊草丹、二甲戊灵、丙草胺、 氟酰胺、灭锈胺、苯噻酰草胺 残留量检验方法

SN 0712—1997

Method for the determination of esprocarb, pendimethalin,
pretilachlor, flutolanil, mepronil and mefenacet
residues in cereals for export

1 范围

本标准规定了出口粮谷中戊草丹、二甲戊灵、丙草胺、氟酰胺、灭锈胺、苯噻酰草胺残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口糙米中戊草丹、二甲戊灵、丙草胺、氟酰胺、灭锈胺、苯噻酰草胺残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过 4 000 袋(200 t)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)计算抽样袋数:

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

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。

2.3 抽样工具

2.3.1 金属单管取样器:不锈钢管,全长 55 cm(包括手柄),直径 1.5 cm~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,提起约呈 45°倾角,倒约 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容器内。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%,在堆垛四周的上、中、下各层以曲线形走向随机

中华人民共和国国家进出口商品检验局 1997-12-01 批准

1998-04-01 实

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与2.4.1基本一致。

每批样品总量应不少于4 kg。

2.4.3 大样缩分

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2 kg,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至1 kg,全部磨碎并通过20目筛,混匀后均分成两份,装入洁净的容器内作为试样,密封并标明标记。

2.6 试样保存

将试样于-5℃以下避光保存。

注:在抽样及制样的操作过程中,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

试样中农药残留用丙酮-水(9+1)提取,提取液经浓缩,加入氯化钠水溶液后,用二氯甲烷进行液液分配。二氯甲烷提取液经蒸干,残渣用正己烷溶解,溶液与乙腈进行液液分配使被测物进入乙腈层。蒸去乙腈,残渣用正己烷溶解,正己烷溶液过PT-florisil柱净化。用丙酮-正己烷(5+95)洗脱,洗脱液经浓缩至干,残渣用正己烷溶解并定容后溶液供配有氮磷检测器的气相色谱仪测定,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,水为重蒸馏水。

3.2.1 丙酮。

3.2.2 正己烷:重蒸馏。

3.2.3 二氯甲烷:重蒸馏。

3.2.4 乙腈:色谱纯,用正己烷饱和。

3.2.5 弗罗里硅土柱:PT-florisil柱,净化用(2 g)。

3.2.6 氯化钠溶液:6%(m/V),将60 g氯化钠溶于水中,并稀释至1 000 mL。

3.2.7 丙酮-正己烷溶液(5+95):取5 mL丙酮用正己烷稀释至100 mL。

3.2.8 无水硫酸钠:650℃灼烧4 h,贮于密封容器中备用。

3.2.9 农药标准品:戊草丹、二甲戊灵、丙草胺、氟酰胺、灭锈胺、苯噻酰草胺,纯度均≥98%。

3.2.10 标准溶液的配制:准确称取适量的戊草丹、二甲戊灵、丙草胺、氟酰胺、灭锈胺、苯噻酰草胺,分别用少量丙酮溶解用正己烷配成浓度为100 μg/mL的标准储备溶液。根据需要用正己烷稀释储备液配制成适用浓度的混合标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪并配有氮磷检测器。

3.3.2 振荡器。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 无水硫酸钠柱:7.5 cm×1.5 cm(内径),内装5 cm高无水硫酸钠。

3.3.5 微量注射器:10 μL。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取试样约20 g(精确至0.1 g)于一250 mL具塞锥形瓶中,加入50 mL丙酮-水(9+1),振荡提取30 min。过滤,残渣用20 mL丙酮洗涤并过滤。合并滤液。将提取液在40℃以下旋转浓缩至约5 mL。

将浓缩液转移至—125 mL 分液漏斗中,加入 30 mL 氯化钠溶液(6%)和 30 mL 二氯甲烷,振摇,静置。分取二氯甲烷层,于水层中再加入 10 mL 二氯甲烷,同上操作一次。合并二氯甲烷层并经无水硫酸钠柱过滤脱水,于 40℃ 以下旋转浓缩至干。

3.4.2 净化

用 10 mL 正己烷溶解上述残渣,加入 20 mL 经正己烷饱和的乙腈,剧烈振荡,静置分层。再用 10 mL 乙腈重复操作一次,合并乙腈层,于 40℃ 以下旋转浓缩至干。残渣用 2 mL 正己烷溶解。

先用 5 mL 丙酮预洗弗罗里硅土小柱,再用 10 mL 正己烷淋洗,弃去流出液。将上述正己烷溶液注入小柱中,再注入 5 mL 正己烷,弃去流出液。用 10 mL 丙酮-正己烷(5+95)洗脱小柱,洗脱流速为 1~2 mL/min,收集洗脱液于小试管中。用氮气流吹干后准确加入 1 mL 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 色谱条件

- 色谱柱:BP225 石英毛细管柱,25 m×0.53 mm(内径)×0.5 μm(膜厚);
- 色谱柱温度:200℃(3 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240℃(12 min);
- 进样口温度:230℃;
- 检测器温度:250℃;
- 载气:氮气,纯度≥99.99%,10 mL/min;
- 尾吹气:氮气,纯度≥99.99%,30 mL/min;
- 氢气:3 mL/min;
- 空气:120 mL/min;
- 进样方式:无分流进样;
- 进样量:1 μL。

3.4.3.2 色谱测定

根据样液中被测农药含量情况,选定峰高相近的混合标准工作溶液。标准工作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。对标准工作溶液和样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下,各农药出峰顺序和保留时间如下:

序号	农药名称	保留时间,min
1	戊草丹	1.703
2	二甲戊灵	2.787
3	丙草胺	3.817
4	氟酰胺	7.702
5	灭锈胺	9.263
6	苯噻酰草胺	14.618

标准品色谱图,见附录 A 中图 A1。

3.4.4 空白实验

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)计算试样中各农药残留量:

$$X_i = \frac{h_i \cdot c_i \cdot V}{h_{is} \cdot m} \dots\dots\dots (2)$$

式中: X_i ——试样中各农药残留量,mg/kg;

h_i ——样液中各农药的峰高,mm;

h_{is} ——标准工作溶液中各农药的峰高,mm;

c_i ——标准工作溶液中各农药的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——最终样液的体积,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

本方法的测定低限分别为:

农药名称	测定低限,mg/kg
戊草丹	0.01
二甲戊灵	0.01
丙草胺	0.02
氟酰胺	0.02
灭锈胺	0.02
苯噻酰草胺	0.02

4.2 回收率

糙米中各农药的添加浓度及其回收率的试验数据:

农药名称	添加浓度,mg/kg	回收率,%
戊草丹	0.01	82.6
	0.1	89.6
	0.2	97.2
二甲戊灵	0.01	87.3
	0.05	94.8
	0.1	93.8
丙草胺	0.02	90.2
	0.1	90.8
	0.2	94.8
氟酰胺	0.02	89.5
	1.0	92.8
	2.0	100.2
灭锈胺	0.02	86.8
	2.0	95.8
	4.0	98.8
苯噻酰草胺	0.02	91.2
	0.1	83.6
	0.2	101.0

附录 A
(提示的附录)
标准品色谱图

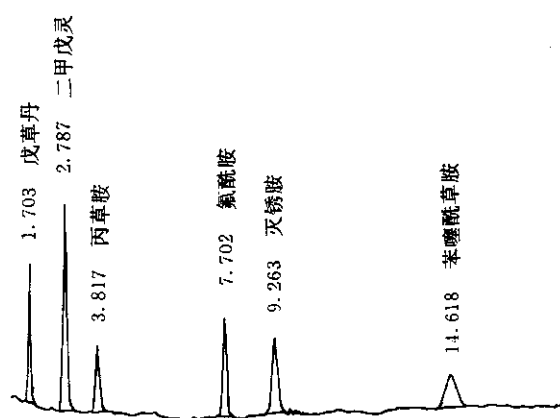


图 A1 戊草丹、二甲戊灵、丙草胺、氟酰胺、灭锈胺、
苯噻酰草胺混合标准品的气相色谱图