

出口水果中艾氏剂、狄氏剂、七氯残留量检验方法

Method for determination of aldrin, dieldrin and heptachlor residues in fruit for export

SN 0159—92

代替 ZB B31025—88

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口柑桔中艾氏剂、狄氏剂、七氯残留量的抽样和测定方法。

本标准适用于出口柑桔中艾氏剂、狄氏剂、七氯残留量的检验。也适用于检验六六六和滴滴涕。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过1 500件为一检验批。同一检验批内商品应具有同一的特征，如包装、标记、产地、规格、等级等。

2.2 样本大小

批量, 件	最低抽样数, 件
1~25	1
26~100	5
101~250	10
251~1500	15

2.3 抽样工具和方法

按产地、分批次、等级在不同部位随机取样，每件至少取500g作为原始样品，原始样品总量不得少于2 000g。

2.4 试样的制备

将所取原始样品缩分，去皮去籽，取可食部分，经组织捣碎机匀化分成两份，装入洁净容器内，密封，作为试样，并填写标签，注明品名、日期、产地、垛位、报验号、申请单位、取样人等。

注：在抽样和制样的操作中，必须防止样品受到污染和发生任何变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

本方法用丙酮—石油醚提取试样中农药残留，经弗罗里硅土、中性氧化铝及活性炭混合层析柱净化后，进行气相色谱测定。

3.2 试剂和材料

3.2.1 石油醚：重蒸馏，收集沸程65~75℃馏分。取300mL在旋转蒸发器中浓缩至5mL，在与测定方法相同的色谱条件下，取5μL进行测定，除石油醚峰外，无干扰被测物的杂峰。

3.2.2 丙酮：分析纯，重蒸馏。

3.2.3 乙醚：分析纯，重蒸馏。

3.2.4 蒸馏水：重蒸馏。

3.2.5 丙酮—石油醚混合液：2+8。

3.2.6 乙醚—石油醚混合液：3+17。

3.2.7 无水硫酸钠：分析纯，在650℃灼烧4h，贮于密封容器内备用。

3.2.8 硫酸钠溶液 (20g/L)：称取2g硫酸钠，溶于100mL蒸馏水中。

3.2.9 中性氧化铝 (层析用80~100筛目)：650℃灼烧4h，使用前在130℃干燥5h，贮于干燥器中备用。

3.2.10 弗罗里硅土 (60~100筛目)：650℃灼烧4h，使用前在130℃干燥5h，于干燥器内冷却，每100g加5mL蒸馏水脱活并充分摇匀，放置过夜后使用。

3.2.11 活性炭 (层析用)：用盐酸 (1+19) 浸泡0.5h，用蒸馏水洗至中性，烘干。使用前在130℃干燥5h，贮于干燥器待用。

3.2.12 农药标准品：七氯、艾氏剂、狄氏剂和作为内标物的环氧七氯的纯度均应大于99%。

3.2.13 内标物标准溶液和农药标准溶液的配制：分别准确称取适量的环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、七氯，用少量苯溶解，然后用石油醚分别配成浓度为0.100mg/mL的标准储备液，根据需要再配制成适用浓度的内标物标准工作溶液和含内标物的混合农药标准工作溶液。

注：如试样中存在环氧七氯，可选用其他适当的内标物。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪，配备电子俘获检测器。

3.3.2 微量注射器：1μL、10μL。

3.3.3 振荡器。

3.3.4 组织捣碎机。

3.3.5 旋转蒸发器。

3.3.6 全玻璃系统蒸馏装置。

3.3.7 层析柱：20cm×1.5cm (内径)，内装混合均匀的6g弗罗里硅土、3.5g中性氧化铝和5g活性炭，顶端两端各装入2cm高无水硫酸钠。

3.3.8 容量瓶：50mL。

3.3.9 无水硫酸钠柱：筒形漏斗，内装5cm高无水硫酸钠。

3.3.10 具塞锥形瓶：250mL。

3.3.11 分液漏斗：250mL。

3.3.12 脱脂棉和滤纸：用丙酮—石油醚混合液 (3.2.5) 回流2h后，取出挥发至干，保存于清洁容器中备用。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取捣碎的试样20.0g于具塞锥形瓶内，加丙酮—石油醚混合液 (3.2.5) 100mL振荡40min，将提取液过滤到250mL分液漏斗内，滤渣用20mL石油醚再提取一次。过滤，滤液并入分液漏斗中，加80mL硫酸钠溶液 (3.2.8)，振荡，静置分层，充去下层，合并石油醚提取液并过无水硫酸钠柱 (3.3.9)，用旋转蒸发器浓缩至5mL左右。

3.4.2 净化

将已制备好的层析柱 (3.3.7) 用乙醚—石油醚混合液作淋洗剂淋洗，收集20mL弃去，然后将浓缩液倒入柱内，流出液收集于50mL容量瓶内 (流量为30滴/分，约1.25mL)，收集至近50mL。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

色谱柱I：

a. 玻璃柱2m×3mm (内径)，填充物为：1.5% (m/m)OV-17+1.5% (m/m)OV-1涂于Chromosorb WAW-DMCS (80~100筛目)；

b. 色谱柱温度：175℃；

c. 进样口温度：200℃；

d. 检测器温度：300℃；

e. 载气：高纯氮，纯度大于99.99%，30mL/min。

色谱柱II：

a. 玻璃柱2m×3mm (内径)，填充物为：5% (m/m)SE-30涂于Chromosorb WAW-DMCS (60~80筛目)；

b. 色谱柱温度：200℃；

c. 进样口温度：230℃；

d. 检测器温度：300℃；

e. 载气：高纯氮，纯度大于99.99%，30mL/min。

3.4.3.2 色谱测定

于3.4.2条样液中 (必要时进行浓缩或稀释) 定量加入内标物标准工作溶液后，用乙醚—石油醚混合液定容。将此样液和与样液中农药浓度最接近的混合农药标准工作溶液进行气相色谱测定。

注：各农药组分出峰顺序和保留时间：

柱I：	甲体-六六六	1.28min	柱II：	甲体-六六六	3.48min
	丙体-六六六	1.53min		乙体-六六六	4.36min
	乙体-六六六	2.20min		乙体-六六六	4.7min
	七氯	2.25min		丁体-六六六	4.72min
	丁体-六六六	2.50min		七氯	5.37min
	艾氏剂	2.52min		艾氏剂	6.29min
	环氧七氯	4.38min		环氧七氯	8.42min
	对, 对' -滴滴涕	7.32min		对, 对' -滴滴涕	12.20min
	狄氏剂	8.2min		狄氏剂	12.57min
	邻, 对' -滴滴涕	10.30min		邻, 对' -滴滴涕	16.57min
	对, 对' -滴滴涕	11.40min		对, 对' -滴滴涕	18.2min
	对, 对' -滴滴涕	14min		对, 对' -滴滴涕	20.14min

3.5 空白试验

按3.4条测定步骤进行试剂空白试验。

3.6 结果计算

用色谱数据处理机或按下式计算农药残留量：

$$\text{农药残留量 (mg/kg)} = \frac{h \times c' \times h_1' \times c_1}{h_1' \times c \times h \times c_1'}$$

式中：h—样液中农药峰高，mm；

h'—标准工作溶液中农药峰高，mm；

h₁—样液中内标物峰高，mm；

h'₁—标准工作溶液中内标物峰高，mm；

c—样液浓度，g/μL；

c'—标准工作溶液中农药浓度，μg/μL；

c₁—样液中内标物浓度，μg/μL；

c'₁—工作标准溶液中内标物浓度，μg/μL。

注：①计算结果须将空白值扣除。

②本法也可同时测定六六六、滴滴涕农药残留量。

③本法当试样中不含六六六、滴滴涕时，可任选柱I或柱II来测定。

附加说明：

本标准由中华人民共和国国家进出口商品检验局提出。

本标准由中华人民共和国江西进出口商品检验局、湖北进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人黎双珍、范崇阳。