

1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口水果中氯硝胺残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口柑桔中氯硝胺残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过1 500件为一检验批。

同一检验批的商品应具有相同的特征，如包装、标记、产地、规格、等级等。

2.2 抽样数量

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

2.3 抽样方法

按2.2规定的抽样件数随机抽取，逐件开启。每件至少取500g作为原始样品，原始样品的总量不得少于2kg。加封后，标明标记，及时送实验室。

2.4 试样制备

将所取原始样品缩分出1 kg，取可食部分，经组织捣碎机捣碎，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。

2.5 试样保存

将试样于-18℃以下冷冻保存。

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任何残留物的变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

试样与丙酮一起匀浆，用石油醚和二氯甲烷提取，经弗罗里硅土柱净化后，用配有电子俘获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，试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

3.2.1 丙酮：重蒸馏，收集56℃馏分。

3.2.2 石油醚：重蒸馏，收集30~60℃馏分。

3.2.3 二氯甲烷：重蒸馏，收集40℃馏分。

3.2.4 无水乙醚—石油醚（15+85）。

3.2.5 弗罗里硅土：60~100目，于850℃灼烧4h，冷却后立即转入具玻璃塞的干燥玻璃容器内。使用前于130℃加热至少5h，趁热转入具玻璃塞的干燥玻璃容器内备用。

3.2.6 无水硫酸钠：于850℃灼烧4h，冷却后，贮存于具玻璃塞的干燥玻璃容器内备用。

3.2.7 氯化钠。

3.2.8 氯硝胺标准品：含量≥99.5%。

3.2.9 氯硝胺标准溶液：用丙酮将氯硝胺标准品配成0.100mg／mL的储备溶液，根据需要用无水乙醚

—石油醚（15+85）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：配有电子俘获检测器。

3.3.2 组织捣碎机。

3.3.3 移液管：5mL。

3.3.4 多功能微量化样品处理仪及配件（或相当装置）。

3.3.5 微量注射器：10μL。

3.3.6 具塞刻度离心管：5.00mL。

3.3.7 微型层析柱：150mm×7mm（i.d）玻璃柱，带有10mL储液斗。在柱底塞入少量玻璃棉，然后依次加入1.0g弗罗里硅土、0.5g无水硫酸钠，轻轻敲打装实。用前经10mL石油醚淋洗。

3.3.8快速混匀器。

3.3.9 离心机：4 000r／min。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取约1 g（精确至0.01 g）经捣碎、混匀的试样于8 mL离心管中，加入2 mL丙酮，快速混匀1min，3 000r／min离心2min，将上清液转入20mL离心管中。残渣再用2mL丙酮同上提取一次，合并提取液。于丙酮提取液中加入2 mL石油醚和2 mL二氯甲烷，快速混匀提取。3 000r／min离心2min，用尖嘴吸管将上层有机相转入另一20mL离心管中。在下层水相中加入0.2g氯化钠并快速混匀至大部分氯化钠溶解后，再用2×2mL二氯甲烷提取两次，每次提取不得少于1 min，合并提取液于20mL离心管中。加入1g无水硫酸钠至提取液中，混匀（1min），离心（3 000r／min，2min），脱水后转入另一20mL磨口离心管中，再用2mL二氯甲烷洗涤硫酸钠，洗涤液并入磨口离心管中。在多功能微量化样品处理仪或相当装置上，于小于等于40℃温度下减压浓缩至干。

3.4.2 净化

上述残渣以1.0mL无水乙醚—石油醚（15+85）溶解并移入层析柱（3.3.7）上，待液面降至无水硫酸钠表面时，弃去上述流出液。然后用5mL无水乙醚—石油醚（15+85）洗涤离心管，洗涤液倾入层析柱（3.3.7）上进行洗涤，用具塞刻度离心管收集洗脱液，准确收集5.00mL。混匀后供测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

- a. 毛细管色谱柱：0.5μmSE—30，20m×0.53mm（i.d）熔融石英柱；
- b. 色谱柱温度：180℃；
- c. 进样口温度：250℃；
- d. 检测器温度：300℃；
- e. 载气：氮气，纯度≥99.99%；柱流量：25mL／min；尾吹气流量：40mL／min；
- f. 进样方式：直接进样，不分流。

3.4.3.2 色谱测定

根据样液中氯硝胺残留浓度，选定峰高相近的氯硝胺标准工作溶液。标准工作溶液和样液中氯硝胺的响应值均应在仪器检测线性范围内。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，氯硝胺的保留时间约为3.5min。

3.4.4 空白试验

除不加试样外，按上述测定步骤测定。

3.5 结果计算与表述

用色谱数据处理机或按下式计算试样中氯硝胺残留含量：

$$X=\frac{h\cdot c\cdot V}{h_s\cdot m}$$

式中：X—试样中氯硝胺含量，mg／kg；

h—样液中氯硝胺的峰高，mm；

h_s—标准工作溶液中氯硝胺的峰高，mm；

c—标准工作溶液中氯硝胺的浓度，μg／mL；

V—样液最终定容的体积，mL；

m—称取的试样量，g。

注：计算结果需扣除空白值。

4 测定低限和回收率

4.1 测定低限

本方法测定低限为0.025mg／kg。

4.2 回收率

回收率实验数据：氯硝胺添加浓度在0.025~0.25mg／kg范围内，回收率为81.0%~109.4%。

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湖南进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人袁智能、黄志强、戴华。