

# SN

## 中华人民共和国进出口商品检验行业标准

SN 0181—92

---

### 出口中药材中六六六、滴滴涕残留量 检 验 方 法

Method for determination of BHC and DDT  
residues in Chinese medicinal material for export

1992-12-25 发布

1993-05-01 实施

---

中华人民共和国国家进出口商品检验局 发布

# 中华人民共和国进出口商品检验行业标准

## 出口中药材中六六六、滴滴涕残留量 检 验 方 法

Method for determination of BHC and DDT residues  
in Chinese medicinal material for export

SN 0181-92

ZB C23 001-84

ZB C23 002-84

代替 ZB C23 003-84

ZB X66 001-84

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口田七、杜仲、罗汉果、桂皮中六六六、滴滴涕残留量的抽样和测定方法。

本标准适用于出口田七、杜仲、罗汉果、桂皮中六六六、滴滴涕残留量的检验。

### 2 抽样和制样

#### 2.1 样本大小

2.1.1 田七: 田七(头)5箱以内取2箱; 6~10箱以内取3箱; 11~20箱以内取5箱; 20箱以上每增5箱加取1箱。田七制品(粉、片)每检验批的数量不超过500箱。

50箱及以下取5箱; 不足5箱者逐箱开取。51~100箱取8箱; 101~500箱取11箱; 每箱取样量不少于100g。

2.1.2 杜仲: 每检验批的数量不超过250件。

1~25件取1件; 26~100件取5件; 101~250件取10件。

按照上述规定每件抽取各种厚度的杜仲约100g作为原始样品, 总样量不得少于400g。

2.1.3 罗汉果: 每检验批的数量不超过500箱。

3~25箱开3箱; 26~50箱开5箱; 51~100箱开7箱; 101~300箱开10箱; 301~500箱开15箱。

按上述规定, 每箱随机取果20个(约300g)作为原始样品。

2.1.4 桂皮: 每检验批的数量不超过2000件。

100件以下, 取8件; 101~500件, 取13件; 501~1000件, 取20件; 1001~2000件, 取32件。

从按上述规定抽取件数中, 每件随机取250g作为原始样品。

#### 2.2 试样的制备

##### 2.2.1 田七、罗汉果、桂皮

将原始样品磨碎, 过20目筛后混合, 然后用四分法缩分出100g, 装入清洁广口瓶内, 作为实验室样品。实验室样品必须立即密封, 并填写标签, 注明品名、日期、垛位、报验号、申请单位、抽样人。

##### 2.2.2 杜仲

将抽取的原始样品用毛刷清除杜仲上苔藓、地衣等异物, 切碎, 混匀, 用四分法缩分成2份, 一份供保存复验, 另一份约100g送化验室, 用小型粉碎机粉碎, 装入清洁的广口瓶内。实验室样品必须立即密封, 填写标签, 注明品名、日期、垛位、报验号、申请单位、抽样人。

注: 在抽样和制样的操作中, 必须注意不得使试样带进任何污染物, 或使试样发生任何变化。

### 3 测定方法

#### 3.1 方法提要

本方法采用脂肪提取器,以石油醚或丙酮-石油醚的混合试剂提取试样中残留的有机氯农药,经浓硫酸净化,用气相色谱法测定。

#### 3.2 试剂和材料

3.2.1 石油醚:重蒸馏,收集 65~75 °C 馏分。取 300 mL 浓缩至 5 mL,在与测定方法相同的色谱条件下取 5  $\mu$ L 进行色谱测定,应无石油醚以外的干扰被测物的杂峰。

3.2.2 蒸馏水:取蒸馏水 100 mL,用石油醚 10 mL 提取,在与测定方法相同的色谱条件下,取 5  $\mu$ L 提取液进行色谱测定,应无石油醚以外的干扰被测物的杂峰。

3.2.3 丙酮:分析纯,重蒸馏。

3.2.4 无水硫酸钠:分析纯,650 °C 灼烧 4 h,贮于密闭容器中。

3.2.5 浓硫酸:优级纯。

3.2.6 硫酸钠水溶液(20 g/L):将 2 g 无水硫酸钠(3.2.4)溶于 100 mL 蒸馏水中。

3.2.7 内标物(环氧七氯)和标准农药的纯度均大于 99%。

3.2.7.1 内标物溶液和农药标准溶液的配制:准确称取适量的环氧七氯、乙体-六六六、丙体-六六六、丁体-六六六、对,对'-滴滴依、邻,对'-滴滴涕、对,对'-滴滴涕、对,对'-滴滴涕,用少量苯溶解,然后用石油醚分别配成浓度为 0.100 mg/mL 标准储备溶液。根据需要再制成适用浓度的混合标准工作溶液(含内标物)。

注:如果试样中含有环氧七氯,可选择其他适当的内标物。

#### 3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱并配备电子俘获检测器。

3.3.2 微量注射器:5  $\mu$ L, 10  $\mu$ L, 50  $\mu$ L。

3.3.3 玻璃蒸馏装置。

3.3.4 脂肪提取器:150 mL。

3.3.5 旋转蒸发器。

3.3.6 滤纸和滤纸筒:置于脂肪提取器中,经丙酮-石油醚(2+8)混合液提取 8 h 后备用。

3.3.7 无水硫酸钠柱:柱径 20 mm,柱高 70 mm,下部放玻璃棉后装入 15 g 无水硫酸钠。

#### 3.4 测定步骤

##### 3.4.1 提取及净化

3.4.1.1 罗汉果、桂皮:称取混匀试样 5 g,装入滤纸筒中,置于脂肪提取器内,加入石油醚 40 mL 提取 4 h(回流速度每 5~6 min 一次)。将接收瓶中的石油醚提取液倒入 250 mL 分液漏斗中,用 10~15 mL 石油醚洗涤接收瓶三次,合并提取液再加石油醚定容至 100 mL。

向提取液中加入浓硫酸 10 mL,轻轻振荡,待打开活塞无气体冲出后,再振荡 1 min。静置分层,弃去酸层,重复净化 3~4 次,至酸层呈无色或淡黄色止。用硫酸钠水溶液 100 mL 洗涤石油醚层,放去水层,然后通过无水硫酸钠柱脱水,用 15 mL 石油醚分 3 次洗涤无水硫酸钠柱,收集于瓶中。

3.4.1.2 杜仲:称取混匀的试样 5.0 g,装入滤纸筒内,上面覆盖少许脱脂棉,滴加约 10 滴用石油醚处理过的蒸馏水于滤纸筒中,然后置于提取器内,加入 100 mL 丙酮-石油醚(2+8)混合液在水浴上提取 4 h(回流速度每小时 6~10 次)。

将提取液趁热倒入分液漏斗中,对提取瓶壁上的粘附物,用少许丙酮使其溶解倒入分液漏斗中,再用少量石油醚洗涤三次,合并于分液漏斗内,加入热的(40~50 °C)硫酸钠水溶液 100 mL,振荡 1 min,静置分层,将水层放入另一分液漏斗中,加 30 mL 石油醚提取一次,放出水层,将两次的石油醚提取液通过 5 cm 高的无水硫酸钠柱脱水于另一分液漏斗中,加入浓硫酸 10 mL,静置 5 min 后轻摇并注意放

气,再振摇 1 min,静置过夜,弃去酸液。再如上重复净化两次,然后加硫酸钠水溶液洗涤石油醚液三次(每次 100 mL),振摇 1 min,静置分层,放去水层,将石油醚液通过无水硫酸钠柱脱水,用少量石油醚洗涤无水硫酸钠柱三次,收于瓶中。

3.4.1.3 田七:称取混匀的试样 5.0 g,装入滤纸筒内,置于脂肪提取器内,加丙酮-石油醚(2+8)混合溶剂 100 mL,在水浴锅上提取 6 h(每小时回流 10~12 次)在原脂肪提取器内将提取液蒸发至约 40 mL。

将脂肪瓶中的提取液小心倒入分液漏斗中,原脂肪瓶用石油醚洗涤数次,并入提取液中,加入石油醚使提取液总体积约为 100 mL,向提取液中加入浓硫酸 10 mL,轻轻摇动将分液漏斗倒置,待打开活塞无气体冲出后,振摇半分钟,静置分层,放去下层酸液,再从分液漏斗上口将石油醚转入另一分液漏斗中,原分液漏斗用 10 mL 石油醚洗涤一次,合并石油醚液。再重复净化 1~2 次(净化至下层酸液呈无色),每次振摇 0.5 min,放去下层酸液,用硫酸钠溶液洗涤两次(每次 100 mL),静置分层后,放去水层,然后通过无水硫酸钠柱脱水,用少量石油醚洗涤无水硫酸钠柱三次,收于瓶中。

### 3.4.2 测定

#### 3.4.2.1 色谱条件

a. 色谱柱:玻璃柱:2 m×3 mm(内径),色谱柱填充物(可任选下列一种);

柱 I:1.6%(m/m)OV-17+6.4%(m/m)OV-210 混合液涂于 Gas Chrom Q(80~100 目)。

柱 II:2.5%(m/m)OV-17+3.3%(m/m)QF-1 混合液涂于 Chromosorb W AW-DMCS(80~100 目)。

柱 III:1.38%(m/m)OV-17+4.62%(m/m)QF-1 混合液涂于 Diatomite C AW-DMCS(80~90 目)。

b. 载气:高纯氮,纯度>99.99%,60 mL/min;

c. 柱温:190℃;

d. 进样口温度:225℃;

e. 检测器温度:280℃。

也可采用下列条件:

a. 载气:10%甲烷/氩,60 mL/min;

b. 柱温:200℃;

c. 进样口温度:250℃;

d. 检测器温度:250℃。

#### 3.4.2.2 色谱测定

视样品中农药组分含量多少,将净化液稀释或浓缩,并定量加入内标物标准溶液,然后选择与样品溶液中农药含量情况相近的标准工作溶液及样液同时进行色谱测定。

注:① 出峰顺序为甲体-六六六、丙体-六六六、丁体-六六六、环氧七氯、对、对'-滴滴涕、邻、对-滴滴涕、对、对'-滴滴涕、对、对'-滴滴涕。

② 混合标准工作溶液及样液中各农药组分及内标物的响应值均应在仪器检测的线性范围之内。

3.4.3 空白试验:按上述步骤进行。

3.4.4 结果计算:用色谱数据处理机按适当程序计算各种农药残留量,也可按下式分别计算。

$$\text{农药残留量} = \frac{h}{h'} \times \frac{h_i'}{h_i} \times \frac{c'}{c_i} \times \frac{m'}{m}$$

式中: $h$ ——样液中农药的峰高,mm;

$h'$ ——混合标准工作溶液中农药的峰高,mm;

$h_i'$ ——混合标准工作溶液中内标物的峰高,mm;

$h_i$ ——样液中内标物的峰高,mm;

$c'$ ——混合标准工作溶液中农药的浓度,ng/ $\mu$ L;

$c_i'$ ——混合标准工作溶液中内标物的浓度,ng/ $\mu$ L;

$m'$ ——样液中加入内标物的质量, $\mu$ g;

$m$ ——样品量,g。

注:计算结果需将空白值扣除。

#### 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云南进出口商品检验局、贵州进出口商品检验局、广西进出口商品检验局起草。

本标准主要起草人明景信、支义龙、沈力生、杨国富、田继军、粟木清。