出口粮谷中丙环唑残留量检验方法

Method for the determination of propiconazole residues in cereals for export

SN 0519—1996

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《出口商品申请书、卷烟样品量及生物毒害检验方法标准编写的基本规定》的要求而进行编写的。其中测定方法采用了《日本食品中农药残留量测定检验方法》《统一小分析法的丙环唑残留量分析方法，技术内容与原方法相同，检验证明，质量完全满足要求了，满足技术要求。这标准中规定了检验方法的有关内容。

本标准主要起草人：朱坚、倪新强。

1 范围

本标准规定了出口粮谷中丙环唑残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口粮米中丙环唑残留量的检验。

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样证，如包装、标记、产地、规格和等级等。

2.2 抽样数量

按一批总袋数的平方根(式(1))抽取：

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

式中：a—全批袋数；

x—抽样袋数。

注：a取整数，小数部分有进位为整数。

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：5cm，凹槽长度应超过被对角线长度的一半。

2.3.2 取样铲。

2.3.3 分样板。

2.3.4 样品罐(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 侧包抽样

从堆垛的各侧按梯机抽取2.2规定的应抽样件数的10%(每批一般不少于3袋)，将袋口刺纸全部拆开，平置于分样布或其他适净的罐装物上，双手紧握插板两角，插起的或以“倾角，侧面1.5L上，使袋内货物全部倒出，检查其物的外观、气味、有无发霉、发热等，并查看袋内和箱间品质是否均匀，确认袋况正常后，用取样铲插板在各部位抽取样品，立即将样品装入盛样器内，等待抽取样品数量应至本一致。

2.4.2 袋内抽样

按2.2规定的应抽样袋数的20%，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)按惟倾斜下，从每袋一角依斜对角方向插入袋内，然后转到垂直样插上，抽出取样器，立即将样品装入盛样容器内。等待抽取样品数量应达(2.4.1)至本一致。

每批样品总量应不少于40g。

2.4.3 大样缩分

集中袋内取样抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分出样品不少于2kg，盛于样品袋内，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，均分成两份试样，装入洁净的容器内，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性状物合量的变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

植米中残留的丙环唑用丙酮一水提取，提取液中色素和酒精用乙酸钠一碘酸溶液沉淀除去，再经进滤分配净化后，用配有氢氧钠检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。加有必要时用气相色谱一质谱法确证。

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。

3.2.2 硅藻土。

3.2.3 无水硫酸钠：650℃灼烧4h，冷却后贮于密封容器中备用。

3.2.4 二氯甲烷：重蒸馏。

3.2.5 碘酸(85%)。

3.2.6 乙酸乙酯：重蒸馏。

3.2.7 乙酸钠溶液：取5g乙酸钠，溶解于100 mL水中。

3.2.8 丙环唑标准品：纯度≥95%。

3.2.9 丙环唑标准溶液，准确称取适量的丙环唑标准品，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 气相色谱仪并配有氢氧钠检测器，或配有质谱检测器。

3.3.2 布氏漏斗。

3.3.3 旋转蒸发器。

3.3.4 微量注射器：10μL。

3.3.5 无水硫酸钠柱：6cm×1.8cm(内径)，内装5cm高的无水硫酸钠。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取约10 g试样(精确至0.1g)，置于200 mL烧杯中，加入20 mL水，用搅棒拌匀，放置2h。

加入100 mL乙酸乙上论烧杯中，搅拌3min，用上述3mg厚硅藻土的布氏漏斗抽滤。将漏斗上的残留物全部移回烧杯中，再加入100 mL丙酮，同上操作，用少量丙酮洗涤滤管，合并滤液于300 mL圆底烧瓶中。将提取液在40℃的旋转蒸发器上浓缩至约50 mL。

3.4.2 净化

在上述圆底烧瓶中加入1mL碘酸及100 mL乙酸钠溶液，混匀，放置15min，并不时摇匀。然后再加0g硅藻土，随加摇匀，用布氏漏斗过滤，用少量的水洗涤滤管，将滤液移入500 mL分液漏斗内，用少量的水洗涤抽滤瓶，合并滤液和洗液，用1mol/L的氢氧化钠溶液将滤液的pH值调整至约为7。

加入10 g硅藻土和20 mL二氯甲烷于上述的分液漏斗内，激烈摇荡5min，静置分层。将下层二氯甲烷层通过无水硫酸钠柱脱水，滤入300 mL的烧瓶中，在水样中再加入100mL二氯甲烷，再上操作，并同时进行。用少量二氯甲烷洗涤无水硫酸钠柱；将提取液在40℃的旋转蒸发器上浓缩至近干，取下，用一小部氯甲烷将其吹干。准确加入5mL乙酸乙酯以溶解残渣，溶液供气相色谱测定用。

3.4.3 测定

3.4.3.1 气相色谱条件

a)色谱柱：石英毛细管柱，对一50#，30 m×0.53mm×1.0 μm(烘膜厚度)，或相当者；

b)载气：氮气，纯度≥99.999%，4mL/min；

c)辅助气：氮气，纯度≥99.999%，20mL/min；

d)氢气：3.5mL/min；

e)空气：100 mL/min；

f)色谱柱温度：

程序升温：100℃保持1min，以10℃/min速度升至260℃，保持10min；

g)进样口温度：250℃；

h)检测器温度：300℃；

i)进样量：2μL；

j)进样方式：无分流或直接进样方式。

3.4.3.2 气相色谱测定

根据试样中被测组分含量情况，选定唑类标配的标准工作溶液，标准工作溶液和待测样进中次段的响应值均应在仪器检测的线性范围内，对标准工作溶与样溶反等体积参数进样测定，在上述色谱条件下，丙环唑保留时间约为19min，标准品色谱图见附录A中图A1。

3.4.4 气相色谱一质谱确证

3.4.4.1 气相色谱一质谱条件：

a)色谱柱：石英毛细管柱，对一5，50 m×0.32mm×0.17μm(烘膜厚度)；

b)载气：氦气，纯度≥99.999%，1 mL/min；

c)色谱柱温度：

程序升温：50℃保持1min，以10℃/min速度升至260℃，保持10 min；

d)进样口温度：250℃；

e)色谱一质谱接口温度：280℃；

f)进样量：1μL；

g)进样方式：无分流，2min后开阀；

h)电离能量：70eV；

i)电离方式：EI；

j)电子倍增器电压：自动调谐加200V

k)测定方式：扫描方式；

l)扫描范围：50~270amu；

m)溶剂延迟：12min。

3.4.4.2 质谱确证试验

对3.4.2中最后所得的样溶液进样定容至1.0mL。

对标准溶液及样溶均按3.4.4.1规定的条件进行测定，如果样溶中与标准溶溶液相同的保留时间有峰出现，则对其进行质谱确证。

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 结果计算和测定

用色谱数据处理机或按式(2)计算试样中丙环唑的残留含量：

$$X = \frac{h \cdot c \cdot V}{h_1 \cdot m} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

式中：X—试样中丙环唑含量，mg/kg；

h—样溶中丙环唑的色谱峰高，mm；

h1—标准工作溶中丙环唑的色谱峰高，mm；

c—标准工作溶中丙环唑的浓度，μg/mL；

V—样溶最终定容体积，mL；

m—最终样溶所代表的试样量，g。

注：计算结果需扣空白值扣除。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法测定低限为0.05mg/kg。

4.2 回收率

回收率的实验数据：

丙环唑的添加浓度0.05mg/kg时，回收率为95.4%；

丙环唑的添加浓度0.10 mg/kg时，回收率为92.8%；

丙环唑的添加浓度1.00 mg/kg时，回收率为96.3%。

附 录 A

(提示的附录)

标准品色谱图

图A1 丙环唑色谱图