出口粮谷中增效醚残留量检验方法

Method for the determination of piperonyl butoxide residues in cereals for export

SN 0526—1996

前言

本标准是根据GB／T1.1—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》中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》进行编写的。其中测定方法采用了美国公职分析化学家学会(AOAC)公定分析方法第十五版960.43中增效醚残留物分析方法。技术内容与原方法相同，经验证后，按规定格式要求作了编辑性修改。在标准中同时制定了抽样和制样方法。

测定低限是根据国际上对粮谷中增效醚残留量的最高限量和测定方法的灵敏度而制定的。

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。

本标准起草单位：中华人民共和国河南进出口商品检验局。

本标准主要起草人：杨冀州、刘亚凤、杜爱荣、刘朝辉。

本标准系首次发布的行业标准。

1 范围

本标准规定了出口粮谷中增效醚残留量检验的抽样、制样和分光光度测定方法。

本标准适用于出口大米和大麦中增效醚残留量的检验。

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特征，如包装、标记、产地、规格、等级等。

2.2 抽样数量

按一批总袋数的平方根式(1)抽取：

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

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 单管取样器：不锈钢管，全长55cm(包括手柄)，直径1.5cm，沟槽长度应超过袋对角线长度的二分之一。

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，提起约成45°俯角，倒掉约1 m，使袋内货物全部倒出。检查货物的外观、气味、有无发霉、变质等，并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%，在堆垛四周上、中、下各层以由线形走向随机抽取。将取样器管槽朝下，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4kg。

2.4.3 大样缩分

集中袋内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不少于2kg的样品，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出约1kg，全部磨碎，通过20目筛，混匀，均分成两份试样，装入洁净容器内，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残留物含量的变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

用三氯甲烷提取试样中残留的增效醚，提取液经蒸干，残渣用氢氧化钾甲醇溶液溶出，正己烷溶液分配净化后经硫酸分解，增效醚释放出的甲醛与变色酸反应，比色法定量。

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 硫酸：优级纯。

3.2.2 氢氧化钾。

3.2.3 三氯甲烷：经全玻璃装置重蒸馏。

3.2.4 正己烷：经全玻璃装置重蒸馏。

3.2.5 甲醇：优级纯。如需要可按下述方法净化：1L甲醇加约10g铝粉和10g氢氧化钠，回流1h，然后蒸取800～900mL。

3.2.6 变色酸二钠盐(1，8-二经基萘-3，6-二磺酸钠)。

3.2.7 氢氧化钾甲醇溶液：14g／mL，溶解1.4g氢氧化钾于5mL水和95mL甲醇中。

3.2.8 硫酸溶液：62.5%(V／V)。

3.2.9 变色酸溶液：100 g/L溶解10 g变色酸二钠盐于100 mL水中，避光过滤。使用当天配制。

3.2.10 增效醚标准品：纯度≥99%。

3.2.11 增效醚标准溶液：准确称取适量的增效醚标准品，用少量苯溶解，然后用苯配成浓度为0.100 mg／mL的标准贮备液，根据需要，再用苯配成适当浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 分光光度计。

3.3.2 分液漏斗：60 mL。

3.3.3 试管或离心管：150 mm×15mm(id)，25～50 mL，具塞。

3.3.4 索氏抽取器。

3.3.5 空气流浓缩装置。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取试样约25g(精确到0.1g)，在索氏提取器中用三氯甲烷提取4h，提取后测量提取液体积(V)。

3.4.2 净化

取25mL(或适当体积，V1)提取液于小烧杯或离心管中用空气流吹干。加入5mL氢氧化钾甲醇溶液，稍稍加热到足以让蜡状残渣熔化(但不要煮沸)。放置30 min，其间大约每10 min剧烈摇摇一次。将此溶液转入分液漏斗中，用水清洗小烧杯两次，每次5mL。洗液并入分液漏斗。向分液漏斗中加15mL正己烷，剧烈振摇1min，待静置分层后弃去水层。将正己烷层定量转移到具塞试管或具塞离心管中，用空气流转其吹干。可适当加热，但吹至最后1～2mL时不能加热。

3.4.3 测定

准确加1mL变色酸溶液和5mL硫酸溶液于吹干的残余物中，摇摇确保试剂能与全部残余物接触。把试管放进沸水中，塞上塞子，量初稍松，随后塞紧。加热45min后取出，于盛有冷水的烧杯内冷却至室温，用标液管加5mL水，混匀。同时做一试剂空白，并以此溶液为参比液，在分光光度计的575nm处测量样液的吸光度。

3.4.4 标准曲线制作

分别吸取含有0、20、40、60、80和100μg增效醚的标准工作液于6个具塞试管中，在蒸气浴上用空气流蒸发，蒸发到最后1～2mL苯时，不加热，继续用空气流吹干后按3.4.3同样操作。在分光光度计上，以试剂空白作参比液，分别测定标准溶液的吸光度，作出以增效醚的微克数对吸光度的标准曲线。

3.4.5 结果计算

按式(2)计算试样中增效醚的含量：

$$X=\frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

式中：X—试样中增效醚含量，mg／kg；

m_1—由标准曲线求得的样液中增效醚量，μg；

m—试样量，g；

V—提取液总体积，mL；

V_1—提取液分取体积，mL。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法的测定低限为0.5mg／kg。

4.2 回收率

回收率的实验数据：

增效醚的添加浓度在0.5mg／kg时，回收率为大米99.2%，大麦98.9%；

增效醚的添加浓度在10.0 mg／kg时，回收率为大米98.0%，大麦96.5%；

增效醚的添加浓度在20.0 mg/kg时，回收率为大米103.8%，大麦104.8%。