出口粮谷中匹唑芬残留量检验方法

Method for the determination of pyrazoxyfen residues in cereals for export

SN 0602—1 996

前言

本标准是根据GB/Tl.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。其中测定方法是参考国内外有关文献，经研究、改进和验证后而制定的；本标准同时还制定了抽样和制样方法。

测定指标是根据国际上对匹唑芬残留量的最高限量及本测定方法的灵敏度而规定的。

本标准的附录A为提示的附录。

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：中华人民共和国天津进出口商品检验局。

本标准主要起草人：唐羽、梁晓敏、林安清。

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匹唑芬残留量检验的抽样、制样和液相色谱测定方法。

本标准适用于出口糙米中匹唑芬残留量的检验。

2抽样和制样

2.1 检验批

以不超过4 000袋(2001)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：

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

式中：a—全批袋数；

a—抽样袋数。

注：a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，内槽长度应超过袋对角线长度的一半。

2.3.2 取样铲。

2.3.3 分样板。

2.3.4 样品筒(袋)：可密封。

2.3.5 分样布或适用桶装物。

2.4 抽样方法

2.4.1 侧包抽样

从堆垛的各部位随机抽取2.2规定的应抽样袋数的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桶装物上，双手紧握袋底两角，提起约成45°倾角，倒掉约1 m，烧袋内货物全部倒出，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，放入样品筒(袋)。每袋抽取样品的量应基本一致。

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、下各层以曲线形走向随机抽取。将取样器(2.3.1)管壁朝下，从每袋一角依斜对角方向插入袋内，然后转管壁转朝上，抽出取样器，立即将样品倒入盛样器内。每袋抽取样品数的量应相2 4.1基本一致。

每批样品所抽取的样品总量应不少于4 kg。

2.4.3 大样缩分

集中袋内和侧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样品不少于2 kg，盛于样品筒中，加封后标明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1 kg，全部磨碎并通过20目筛，混匀，均分成两份，装入洁净的容器内作为试样，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

试样中的匹唑芬用水-丙酮(35465)混合溶液提取，提取液经氟罗里硅土柱净化，用配有紫外检测器的液相色谱仪检测，外标法定量。

3.2 试剂和材料

所用试剂除另有规定外均为分析纯，水为蒸馏水。

3.2.1 丙酮。

3.2.2 石油醚：沸程30~60℃，重蒸馏。

3.2.3 无水硫酸钠：经650℃灼烧4h，置干燥器内备用。

3.2.4 氟罗里硅土：Florisil FR，60~100目，Fluka Chemie AG或相当者。650℃灼烧5h，冷却后贮于密闭容器内备用。使用前于130℃下烘3 h。

3.2.5 氯化钠。

3.2.6 甲醇：液相色谱用。

3.2.7 乙腈：液相色谱用。

3.2.8 匹唑芬标准品：纯度≥99.9%。

3.2.9 匹唑芬标准溶液：准确称取适量的匹唑芬标准品，用甲醇(3.2.6)配成浓度为1.00mg/mL的标准贮备溶液，根据需要再用甲醇稀释成适当浓度的标准工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 高效液相色谱仪：带有紫外检测器。

3.3.2 氟罗里硅土净化柱：300mm×15mm(内径)玻璃柱，装入氟罗里硅土(3.2.4)15g，上端装入5g无水硫酸钠(3.2.3)。使用前用30mL丙酮-石油醚混合溶液(1.5#18.5)淋洗。

3.3.3 植物粉碎器。

3.3.4 高速均质器。

3.3.5 旋转蒸发器：配有250mL茄形蒸发瓶。

3.3.6 玻璃抽滤器：配有0.45 μm过滤膜。

3.3.7 微孔滤膜过滤器：MF-0型。

3.3.8 超声波发生器。

3.3.9 微量注射器：100μL。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

称取粉碎的试样20g(精确到0.1g)于一个250mL锥形瓶中，加入100mL水-丙酮(35465)混合溶液，于高速均质器上均质3min。将样液抽滤到一个250mL茄形瓶中，收取滤纸上的残留物置于原均质器中，加入50mL丙酮，重复上述操作。合并滤液于同一个250mL茄形瓶中，在40℃水浴中旋转浓缩至约30mL。然后转至一个预先加有200mL氯化钠饱和溶液的500mL分液漏斗中，加入100mL石油醚，激烈摇荡2min。静置分层后，将水相转移至另一个500mL分液漏斗中，并加入50mL石油醚，重复振荡。分层，弃去水相，石油醚层过无水硫酸钠柱，流出液合并到另一个250mL茄形瓶中。在40℃下旋转浓缩以除去石油醚。用10mL丙酮-石油醚混合溶液(1.5#18.5)溶解残留物。

3.42 净化

在氟罗里硅土净化柱(3.3.2)中加入30mL丙酮-石油醚混合液(1.5#18.5)，使其流出至柱上端留有少量溶液。然后加入3.4.1中提取所得样液，注入100mL丙酮-石油醚混合液(1.5#18.5)，弃去流出液。再注入50mL丙酮-石油醚混合液(3.5#16.5)进行洗脱(洗速为1~2滴/s)，收集洗脱液50mL于250mL茄形瓶中。在40℃下旋转浓缩以除去溶剂。用2.0mL乙腈定容，供测定。

3.4.3 测定

3.4.3.1 色谱条件

a)色谱柱：ΣF—C_{18}，TF9，10μm，250mm×4.6mm(内径)；或相当的。

b)流动相：乙腈-水(60#40)。配制后，经0.45 μm滤膜抽滤，脱气；

c)流速：1.0mL/min；

d)检测波长：250nm；

e)柱温：25℃；

f)进样量：20μL。

3.4.3.2 色谱测定

根据样液中匹唑芬含量情况，选定峰高相应的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中匹唑芬响应值均应在仪器检测线性范围内。对标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下，匹唑芬的保留时间约为12min。匹唑芬标准品液相色谱图，见附录A中图A1。

3.44 空白试验

除不加试样外，均按上述步骤进行。

3.4.5 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(2)计算试样中匹唑芬残留量：

$$X=\frac{h_i \bullet c \bullet V}{h_s \bullet m} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

式中：X—试样中匹唑芬残留量，mg/kg；

h_i—样液中匹唑芬的色谱峰高，mm；

h_s—标准工作溶液中匹唑芬的色谱峰高，mm；

c—标准工作溶液中匹唑芬的浓度，μg/mL；

V—最终样液的体积，mL；

m—最终样液所相当的试样量，g。

注：计算结果需扣除空白值。

4 测定低限、回收率

4.1 测定低限

本方法的测定低限为0.02mg/kg。

4.2 回收率

回收率的实验数据：

匹唑芬添加浓度在0.02mg/kg时，回收率为90.04%；

匹唑芬添加浓度在0.10mg/kg时，回收率为90.98%；

匹唑芬添加浓度在0.50mg/kg时，回收率为90.79%。

附 录 A

(提示的附录)

标准品色谱图

图A1 匹唑芬标准液相色谱图