出口坚果及坚果制品中辣茅丹残留量检验方法分光光度法

Method for the determination of malic hydrazide residues in nuts and nut products for export —Spectrophotometry

SN 0647—1997

前言

本标准基根据GB/T11—1993《标准化工作导则 第1单元：标准的基本要求规则第1部分：标准编写的基本规则》及SN/T 0001—1995《出口商品中示范、春药性量及生物毒素检验方法标准编写的基本规则》的要求进行编写的。其中测定方法采用了《日本食品中农药残留限量及检验方法》中辣茅丹残留量分析方法。但在技术内容上稍作改变，经验证后，按规定格式要求作了编辑修改。同时在标准中制定了抽样和制样方法。

测定原理是根据国际上对坚果及坚果制品中辣茅丹残留量的最高限量和测定方法的关键度而制定的。

本标准适用于对出口核桃中辣茅丹残留量的检验。

本标准适用于对出口核桃中辣茅丹残留量的检验。

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。

本标准由中华人民共和国山东进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人：侯建泉。

本标准主要由农发有限公司的行业标准。

1 范围

本标准规定了出口坚果及坚果制品中辣茅丹残留量检验的抽样、制样和分光光度测定方法。

本标准适用于出口核桃中辣茅丹残留量的检验。

2抽样和制样

2.1 检验批

以不超过50t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

按式(1)计算抽样样数：

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

式中：N—全批件数；

a—抽样件数。

注：a取整数，小数点后部分舍去进位为整数。

2.3 抽样工具

2.3.1 取样器

2.3.2 分样器。

2.3.3 盛样器（袋）：可密封。

2.3.4 分样布或洁压罐型物。

2.4 抽样方法

2.4.1 随检抽样：从堆积的各部位随机抽取；2)规定的应抽样箱数的10%等拉一部不之于3箱，经部口隐蔽处部拆开，平置于分样布上，双手紧握前底两角，摇起的动作，两角，两角的2m，使样内原物全部混合，查看前的不同商品质量差异为为。确认情况正常后，用取样器插起适量的抽取样品，立即倒入盛样袋中，每袋抽取的样品数量应基本一样，并不得少于50克。

2.4.2 袋内取样：按2.4规定的应抽样箱数的10%，在堆垛四周上、中、下各层以直线形准内侧机抽取样箱，将所抽抽各箱拆开袋口隐蔽3~5秒，用取样勺从开口处抽取样品，立即倒入盛样袋口，并将所取样品放入盛样袋中。每箱抽取的样品数量应为2~4.1基本一样。

2.4.3 大样缩分：合并随检取袋内取样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分出不少于500克。倒入样品袋中，加封后标明标证，并及时送交实验室。

2.5 试样制备

2.5.1 制样工具

2.5.1.1 样品切碎机或粉碎机。

2.5.1.2 筛子：2.0 mm圆孔筛。

2.5.1.3 分样板。

2.5.1.4 盛样器：具塞广口瓶。

2.5.2 制样方法

将原始样品的可食分用四分法缩分出约200 g，用样品切碎机或粉碎机切碎或粉碎成可通过2.0 mm圆孔筛的颗粒，充分混匀，均分成两份，装入清洁的样品瓶内，作为试样。密封并标明标记。

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

试样在碱溶液中被萃取，以脱除发性干扰物，然后加硼酸和氯化亚铁把酸性，辣茅丹被还原而释放出联氨，并被氯气流脱出，吸收于对二甲胺基苯甲醛的盐酸溶液中，反应生成的黄色化合物，用分光光度法测定，并用标准曲线法定量。

3.2 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

3.2.1 氯化亚铁。

3.2.2 辣粒：10~20目。

3.2.3 对二甲胺基苯甲醛。

3.2.4 氯氢化钠：固体。

3.2.5 氯氢化钠溶液：0.1mol/L

3.2.6硼酸溶液：0.5mol/L

3.2.7 显色剂：称2.0g对二甲胺基苯甲醛溶于100 mL盐酸溶液中。

3.2.8 辣茅丹标准品：纯度≥96%。

3.2.9 辣茅丹标准储备溶液：准确称取适量辣茅丹标准品，用氯氢化钠溶液（3.2.4）溶解并稀释成浓度为1.00 mg/mL的标准储备液。

3.2.10 辣茅丹标准工作溶液：100μg/mL。吸取25mL标准储备液，用氯氢化钠溶液（3.2.4）稀释至250 mL。

3.2.11 甲基硫醚。

3.2.12 高沸点油。

3.2.13 氮气：纯度≥99%。

3.3 仪器和设备

3.3.1 联氨蒸馏装置：蒸馏瓶容量为300 mL，带温度计并，温度计量程为150~190℃，分度值为0.2°。（指进进接收器为50 mL，分度为1mL。联氨蒸馏装置见附录A中图A）。

3.3.2 可见分光光度计：W-250型，或相当的。

3.4 测定步骤

3.4.1 样品的制备

称取的试样（精确至0.1g）于300 mL蒸馏瓶中，加入1mL甲基硅油、50 g氯氢化钠和40 mL水。温度计并中加入1mL高沸点油，插入温度计，加热上述蒸馏瓶，大约每分1温的一次，使氯氢化钠完全溶解。溶液开始翻沸，加入氯氢化钠后，调节加热的强度，使沸化液的温度达到60℃时的时间为1~1.5min。当温度到达100℃时，停止加热，使其冷却。当温度降至40℃时，接于上述蒸馏瓶的接口管，加入2g辣粒和0.5g氯化亚铁，立即在接口部涂上薄薄的一层真空油脂，放上蒸馏装置。于50 mL锥形进接收器中加入5.0 mL显色剂，将冷凝管的前端浸入该显色剂溶液下，接受蒸馏水冷凝物。接通氮气流，调节流量，使接受器内每秒鐘产生三个气泡。两次蒸馏中间保持温度在70℃。

加热上述蒸馏瓶，并加沸蒸馏，调节沸腾的程度，使所产生的泡沫量充满至上述蒸馏瓶的三分之二。

温度达到170℃时，将接受管的冷凝管插入下，当温度降至160℃时，停止蒸水，继续蒸馏直至达到177℃。反复上述操作进行蒸馏至出现白烟为止。调整上述一次无色的氮氢化钠的浓度，使从加入辣粒到出现第一白烟的时间为15~20 min。当出现第一白烟时，立即取下接受器，放入冰水浴中，冷却。当温度降至0.0℃时，接于上述蒸馏瓶的接口管，加入2g辣粒和0.5g氯化亚铁，立即在接口部涂上薄薄的一层真空油脂，放上蒸馏装置。于50 mL锥形进接收器中加入5.0 mL显色剂，将冷凝管的前端浸入该显色剂溶液下，接受蒸馏水冷凝物。接通氮气流，调节流量，使接受器内每秒鐘产生三个气泡。两次蒸馏中间保持温度在70℃。

注：蒸馏结束后，用蒸纸手套从装置上取下的蒸馏瓶，取出温度计，用小缺木塞将温度计并口密封，用新有盐酸（1+9）的脱料洗瓶冲洗氮气出口管，然后用水清洗之，以消除氯氢化钠的存在。把蒸馏瓶内的低沸物加入回收用的大烧杯内，用水洗涤蒸馏瓶3次，再用盐酸洗3次，以除去辣茅丹的残碱物质。用盐酸（1+9）将蒸馏瓶底两外层至下次使用。两次使用后应保留盐酸并用水清洗蒸馏瓶3次。

3.5 结果的计算和表述

饮定联氨度按式（2）计算：

$$\Delta A = B - \frac{C + D}{2} \quad \text{----------(2)}$$

式中：ΔA—饮定联光度；

C—430nm的联光度；

D—460nm的联光度；

B—490nm的联光度。

试样中辣茅丹残留量按式（3）计算：

$$X = \frac{m_1}{m} \quad \text{----------(3)}$$

式中：X—试样中辣茅丹残留量，mg/kg；

m_1—从标准曲线上查得样液中辣茅丹的量，μg；

m—所称取试样量，g。

4 方法的测定范围、回收率

4.1 测定范围

本方法的测定范围为2.0 mg/kg。

4.2 回收率

核桃中辣茅丹添加浓度及其回收率的实验数要：

在40.0mg/kg时，回收率为：95.8%

在20.0mg/kg时，回收率为：104.9%

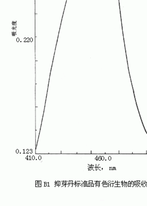
在2.0mg/kg时，回收率为：87.5%

附录A
（提示的附录）
联氨蒸馏装置

A—烧杯；B—氮气入口；C—石棉网；D—温度计；E—温度计并；F—蒸馏瓶；G—冷凝管；H—接受器；I—接受器并（容量50）

图A1 联氨蒸馏装置

附录B
（提示的附录）
标准品吸收光谱图



图B1 辣茅丹标准品有色衍生物的吸收光谱图