出口坚果及坚果制品中乙酯杀螨醇残留量检验方法

Method for the determinatin of chlorobenzilate residues in nuts and nut products for export

SN 0702—1997

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》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》的要求而进行编写的。其中测定方法是参考国内外有关文献，经研究、改进和验证后而定的。本标准同时制定了抽样和制样方法。

测定低限是根据国际上对坚果及坚果制品中乙酯杀螨醇残留量的最高限量和测定方法的灵敏度而制定的。

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。

本标准由中华人民共和国天津进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人：顾晓薇、何伯灯、常春艳。

本标准系首次发布的行业标准。

1 范围

本标准规定了出口坚果及坚果制品中乙酯杀螨醇残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口杏仁中乙酯杀螨醇残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

以不超过50t为一检验批。50t袋装杏仁约为625袋。

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：

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

式中：N—全批件数；

a—抽样件数。

注：a值取整数，小数部分向前进位为整数。

2.3 取样工具

2.3.1 取样铲或取样勺。

2.3.2 分样板。

2.3.3 盛样器：筒或袋，可密封。

2.3.4 分样布或适应铺垫物。

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所规定的应抽样袋数的10%（每批一般不少于三袋），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°倾角，倒拖约1m，使袋内货物全部倒出。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，并立即将样品倒入盛样器中。每袋抽取样品的数量应基本一致，并不少于200 g。

2.4.2 袋内抽样：按2.2规定的应抽样袋数（扣除倒包抽样袋数），在堆垛四周的上、中、下各层以曲线形走向随机抽取。将应抽取各袋拆开袋口缝线三至五针，用取样勺从开口处抽取样品，立即缝好袋口，并将所取样品倒入盛样器内，每袋抽取样品的数量应与2.4.1基本一致。

合并倒包和袋内抽样所取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分出不少于2kg，倒入盛样器中，加封后标明标记，并及时送实验室。

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：能将样品切削成厚度不大于1mm的薄片，或能将样品粉碎使通过 2.0 mm圆孔筛粉粒的装置。

2.5.1.2 筛子：2.0mm圆孔筛。

2.5.1.3 分样板。

2.5.1.4 盛样瓶：具塞广口瓶。

2.5.2 制样方法

将所取原样，用四分法缩分出约200 g。用样品切碎机或粉碎机，将缩分出样品全部粉碎或切削成尺寸不大于1mm，能通过2.0 mm圆孔筛的碎粒。充分混匀，均分成两份，分装于洁净的盛样器内作为试样。密封、标明标记。

2.6 试样保存

将试样于-5℃以下保存。

注：在抽样及制样的操作过程中，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

用正己烷-丙酮混合液回流提取试样中残留的乙酯杀螨醇。提取液经浓缩后用乙腈抽提使被测物进入乙腈层。乙腈提取液经加氯化钠溶液后，用正己烷抽提使被测物重新进入正己烷层。正己烷提取液再经弗罗里硅土柱净化，乙酸乙酯一正己烷混合液洗脱。洗脱液经蒸去溶剂后，残渣用正己烷溶解，溶液供配有电子俘获检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。

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 无水硫酸钠：经650℃灼烧4h，置于干燥器内备用。

3.2.2 丙酮：重蒸馏。

3.2.3 乙酸乙酯：重蒸馏。

3.2.4 氯化钠溶液：15%水溶液。

3.2.5 乙腈：重蒸馏。

3.2.6 正己烷：重蒸馏。

3.2.7 弗罗里硅土：60～100目。在650℃灼烧4h，置于干燥器内。使用前于130℃烘约3h。

3.2.8 乙酯杀螨醇标准品：纯度≥99.8%。

3.2.9 乙酯杀螨醇标准溶液：准确称取适量的乙酯杀螨醇标准品，用少许苯溶解后用正己烷配成浓度为100 μg/mL的标准贮备液。根据需要再用正己烷稀释成适当浓度的标准工作液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪：配备电子俘获检测器。

3.3.2 微量注射器。

3.3.3 旋转蒸发器：配250 mL梨形瓶。

3.3.4 振荡器。

3.3.5 脂肪提取器。

3.3.6 弗罗里硅土柱：在40cm×1.5cm(id)的玻璃柱中，装入弗罗里硅土10g、无水硫酸钠5g。使用前用20mL正己烷进行预淋洗。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取和净化

称约5.0 g试样（精确到0.05g），用220 mL正己烷-丙酮(8+2)混合液在脂肪提取器中于80℃水浴上回流提取8h(5～6min回流一次)。将提取液浓缩至约10 mL，移入分液漏斗(Ⅰ)中。用20 mL正己烷分两次洗涤脂肪瓶，洗液并于上述分液漏斗(Ⅰ)中。加入30 mL正己烷饱和的乙腈，振摇提取，静置分层，将乙腈层移入分液漏斗(Ⅱ)中。按上述同法再操作两次，合并乙腈层于分液漏斗(Ⅱ)中。在分液漏斗(Ⅱ)中加入50 mL乙腈饱和的正己烷，振摇提取后静置。将乙腈层移入1000 mL分液漏斗中，加入400mL氯化钠溶液和100 mL正己烷，振摇提取后静置。将正己烷层移入500 mL锥形瓶中。水层中再加入100 mL正己烷，按上述同样操作一次。合并正己烷层于上述锥形瓶中。加入适量无水硫酸钠，不断振摇，放置1h后用滤纸滤入梨形瓶中。用50 mL正己烷洗涤锥形瓶及滤纸上的残留物，再操作两次。合并洗液于上述梨形瓶中，于40℃以下旋转浓缩至5mL左右。

将上述浓缩液注入弗罗里硅土柱中，用50 mL正己烷淋洗，弃去流出液。然后用100 mL乙酸乙酯-正己烷(1+1)混合液进行洗脱，收集洗脱液于梨形瓶中。于40℃以下除去溶剂。残渣用正己烷溶解并定容至5mL。溶液供气相色谱测定。

3.4.2 测定

3.4.2.1 色谱条件

a) 色谱柱：DB-608石英毛细管柱，30 m×0.53mm(id)，液膜厚度0.25μm；

b) 载气：氮气，纯度99.99%，5mL/min，辅助气30 mL/min；

c) 色谱柱温：170℃保持3min，以5℃/min升至240℃，保持1min；

d) 进样口温度：250℃；

e) 检测器温度：300℃；

f) 进样量：1μL。

3.4.2.2 色谱测定

根据样液中乙酯杀螨醇含量情况，选定峰高相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中乙酯杀螨醇响应值均应在仪器检测线性范围内。对标准溶液和样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，乙酯杀螨醇保留时间约为11min。乙酯杀螨醇标准品的气相色谱图见附录A中图A1。

3.4.3 空白试验

除不称取试样外，均按上述测定步骤进行。

3.4.4 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(2)计算试样中乙酯杀螨醇含量。

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

式中：X—试样中乙酯杀螨醇残留含量，mg/kg；

h—样液中乙酯杀螨醇的色谱峰高，mm；

h_s—标准工作液中乙酯杀螨醇的色谱峰高，mm；

c—标准工作液中乙酯杀螨醇的浓度，μg/mL；

V—样液最终定容体积，mL；

m—最终样液所代表的试样量，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0.04mg/kg。

4.2 回收率

杏仁中乙酯杀螨醇添加浓度及其回收率的实验数据：

在0.04mg/kg时，回收率为80.7%；

在0.10mg/kg时，回收率为86.5%；

在0.20mg/kg时，回收率为94.4%。

附 录 A

（提示的附录）

标准品色谱图

图 A1 乙酯杀螨醇标准品气相色谱图