

中华人民共和国国家标准

GB 29705—2013

食品安全国家标准

水产品中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 多残留的测定 气相色谱法

2013-09-16 发布

2014-01-01 实施

中华人民共和国农业部
中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会发布

食品安全国家标准

水产品中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 多残留的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了水产品中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的制样和气相色谱测定方法。本标准适用于鱼和虾可食性组织中氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯残留量的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试料中残留的氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯,用氯化钠脱水,乙腈提取,正己烷除脂,C₁₈柱净化,气相色谱测定,外标法定量。

4 试剂和材料

以下所用的试剂,除特别注明外均为分析纯试剂;水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准品:含量≥99.0%。
- 4.2 乙腈:色谱纯。
- 4.3 甲醇:色谱纯。
- 4.4 正己烷:色谱纯。
- 4.5 苯:色谱纯。
- 4.6 乙酸乙酯:色谱纯。
- 4.7 三氯甲烷:色谱纯。
- 4.8 氯化钠:优级纯,650 ℃灼烧 4 h,冷却,干燥保存,备用。
- 4.9 甲醇水溶液:取甲醇 100 mL,用水溶解并稀释至 300 mL。
- 4.10 乙腈正己烷溶液:取乙腈 10 mL,用正己烷溶解并稀释至 110 mL。
- 4.11 C₁₈固相萃取柱:200 mg/3 mL,或相当者。
- 4.12 氧化铝固相萃取柱:200 mg/3 mL,或相当者。
- 4.13 100 μg/mL 氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯混合标准贮备液:精密称取氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯标准品各 10 mg,于 100 mL 棕色量瓶中,用苯溶解并稀释至刻度,配制成浓度为 100 μg/mL 的混合标准贮备液。2 ℃~8 ℃保存,有效期 3 个月。
- 4.14 5 μg/mL 氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯混合标准工作液:精密量取 100 μg/mL 氯氰菊酯、氰戊

菊酯和溴氰菊酯混合标准贮备液 500 μL , 于 10 mL 棕色量瓶中, 用苯稀释至刻度, 配制成浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氯氰菊酯、氯戊菊酯和溴氰菊酯混合标准工作液。2 $^{\circ}\text{C}$ ~8 $^{\circ}\text{C}$ 保存, 有效期 3 个月。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪:配 63Ni 电子捕获检测器。

5.2 分析天平:感量 0.000 01 g。

5.3 天平:感量 0.01 g。

5.4 均质机。

5.5 旋转蒸发仪。

5.6 离心机。

5.7 调速混匀器。

5.8 氮吹仪。

5.9 固相萃取装置。

5.10 鸡心瓶:125 mL。

5.11 具塞离心管:10 mL、50 mL。

6 试料的制备与保存

6.1 试料的制备

取适量新鲜或解冻的空白或供试鱼和虾可食性组织, 绞碎, 并使均质。

——取均质后的供试样品, 作为供试试料。

——取均质后的空白样品, 作为空白试料。

——取均质后的空白样品, 添加适宜浓度的标准工作液, 作为空白添加试料。

6.2 试料的保存

-20 $^{\circ}\text{C}$ 以下保存。

7 测定步骤

7.1 提取

称取试料 5 g \pm 0.05 g, 于 50 mL 具塞玻璃离心管中, 加乙腈 15 mL, 振荡 5 min, 加氯化钠 1.5 g 振荡 2 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 取上清液于另一具塞玻璃离心管中, 残渣中加乙腈 15 mL, 重复提取一次, 合并两次上清液, 加乙腈正己烷溶液 10 mL, 振荡混合 2 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 除去上层正己烷液, 乙腈液中加正己烷 10 mL, 重复提取一次, 弃上层正己烷液。取乙腈层液至鸡心瓶中, 于 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴旋转蒸发至干, 用甲醇 2 mL 溶解残余物, 加水 4 mL, 混匀, 备用。

7.2 净化和浓缩

C₁₈柱依次用甲醇 5 mL、三氯甲烷 5 mL、甲醇 5 mL 和甲醇水溶液 5 mL 活化, 取备用液过柱, 控制流速 1 滴/s。用甲醇水溶液 5 mL 淋洗, 流干, 加苯 4 mL 洗脱, 收集洗脱液, 备用。

氧化铝柱用乙腈 5 mL 活化, 取备用洗脱液过柱。加苯 1 mL 洗脱, 重复 3 次。合并三次洗脱液于 10 mL 刻度离心管中, 用苯定容至 5 mL, 供气相色谱测定。

7.3 标准曲线的制备

精密量取 5 μg/mL 氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯混合标准贮备液适量,用苯稀释,配制成浓度分别为 0.5、1、5、25、50、100 和 500 ng/mL 的系列混合标准溶液,供气相色谱测定。以测得峰面积为纵坐标,对应的标准溶液浓度为横坐标,绘制标准曲线。求回归方程和相关系数。

7.4 测定

7.4.1 色谱条件

- 7.4.1.1 检测器: ^{63}Ni 电子捕获检测器。
 - 7.4.1.2 色谱柱:5%苯基和95%聚二甲基硅氧烷。
 - 7.4.1.3 检测器温度:310 °C。
 - 7.4.1.4 进样口温度:230 °C。
 - 7.4.1.5 进样方式:不分流进样。
 - 7.4.1.6 载气:99.999%高纯氮气。
 - 7.4.1.7 柱流速:2.5 mL/min,尾吹为:25 mL/min。
 - 7.4.1.8 柱温程序:初始柱温160 °C,维持1 min,30 °C/min升至250 °C,维持2 min,5 °C/min升至280 °C,维持10 min。
 - 7.4.1.9 进样量:1 μL 。

7.4.2 测定法

取试样溶液和相应的标准溶液，作单点或多点校准，按外标法，以峰面积计算。标准溶液及试样溶液中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯响应值应在仪器检测的线性范围之内。在上述色谱条件下，标准溶液和空白添加试样溶液的高效液相色谱图见附录 A。

7.5 空自试验

除不加试剂外，采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

8 结果计算和表述

试料中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的残留量($\mu\text{g}/\text{kg}$)按式(1)计算:

式中：

X ——供试试验料中相应的氯氟菊酯、氯戊菊酯、溴氰菊酯的残留量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

A ——试样中相应的氯氰菊酯、氟戊菊酯、溴氰菊酯的峰面积；

c_s —— 标准溶液相应的氯氟菊酯、氯戊菊酯、溴氯菊酯的浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V ——最终试样体积,单位为毫升(mL);

A_s ——标准工作溶液中相应的氯氟菊酯、氯戊菊酯、溴氟菊酯的峰面积；

m ——供试试料质量,单位为克(g)。

注：计算结果需扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留三位有效数字。

9 检测方法灵敏度、准确度和精密度

9.1 灵敏度

本方法的检测限为 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

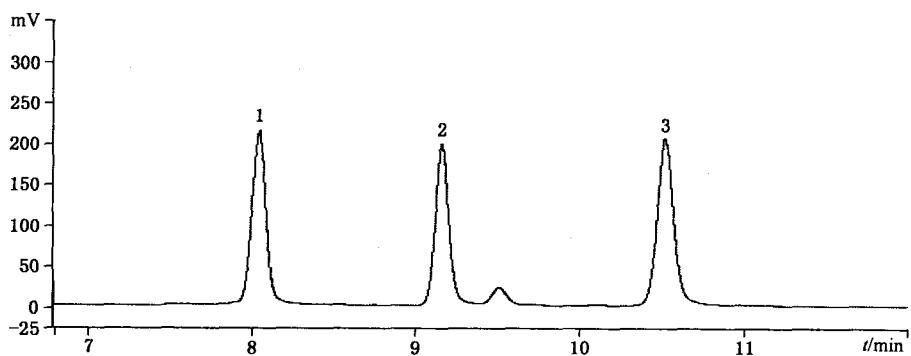
9.2 准确度

本方法在 $1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 添加浓度水平上的回收率 $70\% \sim 100\%$ 。

9.3 精密度

本方法的批内相对标准偏差 $\leq 15\%$, 批间相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

附录 A
色谱图



说明：

- 1——氯氰菊酯；
- 2——氰戊菊酯；
- 3——溴氰菊酯。

图 A.1 氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯标准溶液色谱图
(氯氰菊酯 50 μg/mL、氰戊菊酯 50 μg/mL、溴氰菊酯 50 μg/mL)

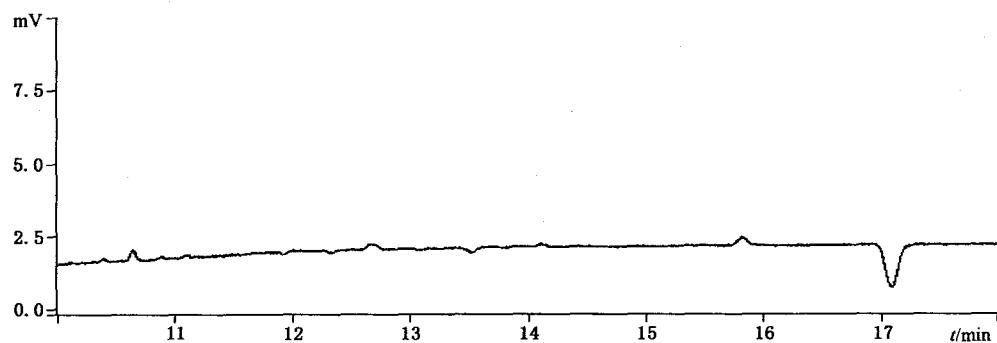
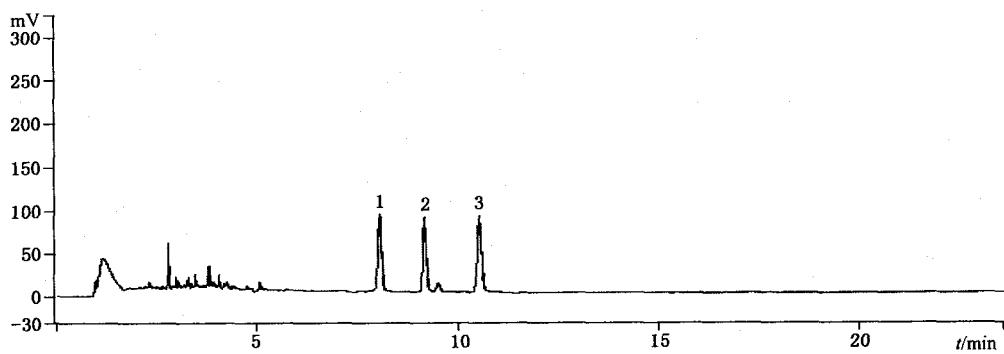


图 A.2 草鱼肌肉组织空白试样色谱图



说明：

- 1——氯氰菊酯；
- 2——氰戊菊酯；
- 3——溴氰菊酯。

图 A.3 草鱼肌肉组织空白添加氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯试样色谱图
(氯氰菊酯 25 μg/kg、氰戊菊酯 25 μg/kg、溴氰菊酯 50 25 μg/kg)