

ICS 点击此处添加 ICS 号
点击此处添加中国标准文献分类号

GB

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB 23200.98—2016

代替SN/T 2577—2010

食 品 安 全 国 家 标 准
蜂 王 浆 中 11 种 有 机 磷 农 药 残 留 量 的 测 定
气 相 色 谱 法

National food safety standards—

Determination of eleven organophosphorus pesticides residues in royal jelly

Gas chromatography

2016-12-18 发布

2017-06-18 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
中华人民共和国农业部
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替 SN/T 2577-2010 《进出口蜂王浆中 11 种有机磷农药残留量测定 气相色谱法》。

本标准与 SN/T 2577-2010 相比，主要变化如下：

- 标准文本格式修改为食品安全国家标准文本格式；
- 标准名称中“进出口蜂王浆”改为“蜂王浆”；
- 标准范围中增加“其它食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- SN/T 2577-2010。

食品安全国家标准

蜂王浆中 11 种有机磷农药残留量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了进出口蜂王浆中 11 种有机磷农药残留量测定的制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于蜂王浆中敌敌畏、甲胺磷、灭线磷、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、啶硫磷、三唑磷、蝇毒磷农药残留量的检测，其它食品可参照执行。

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，仅所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 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

用乙腈提取样品中有机磷农药，提取液经凝胶色谱柱净化，用配有火焰光度检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外，所有试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙酸乙酯 (C₄H₈O₂): 色谱纯。

4.1.2 乙腈 (CH₃CN): 色谱纯。

4.1.3 环己烷 (C₆H₁₂): 色谱纯。

4.1.4 丙酮 (C₃H₆O): 色谱纯。

4.1.5 氯化钠 (NaCl)

4.1.6 无水硫酸钠 (Na₂SO₄): 650℃ 灼烧 4h, 在干燥器内冷却至室温, 贮于密封瓶中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 GPC 洗脱液, 乙酸乙酯+环己烷 (1+1, 体积比): 取 100 mL 乙酸乙酯, 加入 100 mL 环己烷, 摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 敌敌畏、甲胺磷、灭线磷、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、啶硫磷、三唑磷、蝇毒磷标准品: 纯度 ≥ 99%, 见附录 A 表 A.1。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 11 种有机磷标准储备溶液: 分别称取适量标准品, 分别用丙酮溶解定容至 100 mL, 溶液浓度为 100 μg/mL, 1℃~4℃ 冰箱保存。有效期 3 个月。

4.4.2 11 种有机磷混合标准工作溶液: 临用前根据需要用丙酮稀释至适当浓度, 作为混合标准工作液。1℃~4℃ 冰箱保存。有效期 3 个月。

4.4.3 标准工作液溶液浓度: 0.008 μg/mL、0.01 μg/mL、0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.5 μg/mL, 保存于 4℃ 冰箱内。

4.5 材料

4.5.1 凝胶净化成品柱 (GPC): 400 mm x 15 mm (内径); 填料: Bio-Beads, S-X3, 38 μm-75 μm (在使用前需用标准溶液先做淋洗曲线)。

4.5.2 无水硫酸钠柱: 80 mm x 40 mm (内径) 筒形漏斗, 底部垫 5 mm 脱脂棉, 再装 50 mm 无水硫酸钠。

4.5.3 N-丙基乙二胺键合硅胶 (PSA)

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪, 配有火焰光度检测器 (磷滤光片 525 nm)。

- 5.2 分析天平：感量 0.0001 g 和 0.01 g。
 5.3 旋转蒸发器
 5.4 旋涡混合器。
 5.5 离心机 $\geq 6\ 000$ r/min。

6 试样制备与保存

取 500 g 代表性蜂王浆样品，取样部位按 GB 2763 附录 A 执行，在室温下解冻，等样品全部融化后搅匀，将试样均分成两份，分别装入样品瓶中，密封，并标明标记。一份作为试验样，另一份在 -18°C 保存。

在制样的操作过程中，应防止样品污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

称取 5 g 试样(精确到 0.01 g)置于 50 mL 塑料离心管中，加入 15 mL 水，混匀，静置 5 min，加乙腈至刻度 50 mL，于旋涡混合器上以 2 000 r/min，混匀 1 min，以 6 000 r/min 离心 5 min，移取上清液置于另一个 50 mL 塑料离心管中，加入 4 g 氯化钠，于旋涡混合器上以 2 000 r/min，混匀 1 min，以 6 000 r/min 离心 5 min，将上层乙腈溶液过无水硫酸钠柱，收集于浓缩瓶中，再加入 5 mL 水和 20 mL 乙腈至残渣中，重复上述操作，合并乙腈提取液，在 40°C 以下水浴减压浓缩至近干，待净化。

7.2 净化

残渣用溶剂定容至 5 mL，混匀，取 1.0 mL 上清液过 GPC 柱，流速 1 mL/min，用溶剂洗脱，弃去前 15 mL 淋洗液，收集 15 mL 至 30 mL 的洗脱液，在 40°C 以下水浴减压浓缩至近干，加入 8 mL 丙酮溶解，在 40°C 以下水浴中用平缓氮气流吹至干，准确加入 1.0 mL 丙酮，混匀，再加 0.05–0.1g PSA 混匀，过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜，供气相色谱测定。

7.3 测定

7.3.1 色谱参考条件

- 色谱柱：石英毛细管柱，DB-1701, 30 m \times 0.53 mm (内径) \times 1.0 μm (膜厚)，或相当者；
- 载气：氮气(纯度大于 99.999%)；恒压模式:89.635 kPa(13 psi)；尾吹气流速：30 mL/min；氢气流速：75 mL/min，空气流速：90 mL/min；
- 柱温：初始温度 120°C 保持 1 min，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230°C ，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270°C 保持 12 min；
- 进样口温度： 250°C ；
- 检测器温度： 250°C ；
- 进样方式：脉冲不分流进样，脉冲压力 172.375 kPa(25 psi)，脉冲时间 0.75 min；
- 进样量：4 μL ；
- 开阀时间：0.75 min；

7.3.2 色谱测定

根据样品中被测有机磷农药的含量，选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中各种有机磷的响应值均应在仪器的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件敌敌畏、甲胺磷、灭线磷、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、啶硫磷、三唑磷、蝇毒磷的参考保留时间分别约为 2.9 min、3.9 min、7.3 min、7.9 min、10 min、11.0 min、11.3 min、11.9 min、12.2 min、14.5 min、19.2 min，标准品的色谱图参见附录 B 中图 B.1。

7.4 空白试验

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中各种有机磷的残留含量，计算结果需扣除空白值：

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{IS} \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i —— 试样中有机磷类农药残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

A_i —— 样液中有机磷类农药的峰面积；

A_{is} —— 标准工作液中有机磷类农药的峰面积；

C_i —— 标准工作液中有机磷类农药的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V —— 样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

m —— 最终样液代表的试样质量，单位为克（g）。

注：计算结果须扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值（百分率），应符合附录D的要求。

9.2 在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值（百分率），应符合附录E的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

11种有机磷残留量定量限均为0.01 mg/kg。

10.2 回收率

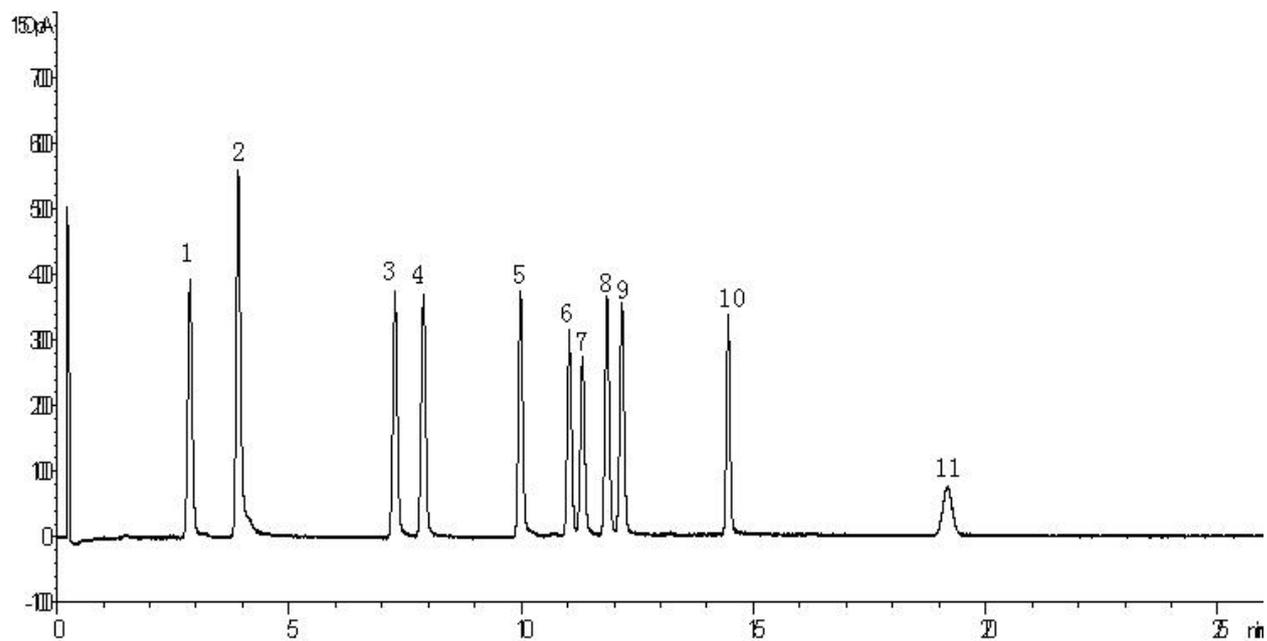
回收率的实验数据（在不同添加浓度范围内）见附录C。

附 录 A
(规范性附录)

表A.1 十一种有机磷标准品信息

标准物质	英文名称	CAS NO.	分子式	分子量
敌敌畏	Dichlorvos	52-68-6	C ₄ H ₇ O ₄ CL ₂ P	220.98
甲胺磷	Methamidophos	10265-92-6	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	141.0
灭线磷	Ethoprophos	13194-48-4	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	242.33
甲拌磷	Phorate	298-02-2	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃	260.38
乐果	Dimethoate	60-51-5	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.12
甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	263.20
马拉硫磷	Malathion	121-75-5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.36
对硫磷	Parathion	56-38-2	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	291.26
喹硫磷	Quinalphos	13593-03-8	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	298.29
三唑磷	Triazophos	24017-47-8	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	313.31
蝇毒磷	Coumaphos	56-72-4	C ₁₄ H ₁₆ CLO ₅ PS	362.78

附录 B
(资料性附录)
标准品色谱图



1——敌敌畏 (2.9 min) 2——甲胺磷 (3.9 min) 3——灭线磷 (7.3 min)
 4——甲拌磷 (7.9 min) 5——乐果 (10 min) 6——甲基对硫磷 (11.0 min)
 7——马拉硫磷 (11.3 min) 8——对硫磷 (11.9 min) 9——啶硫磷 (12.2 min)
 10——三唑磷 (14.5 min) 11——蝇毒磷 (19.2 min)

图 B.1 11 种有机磷混合标准品溶液 (0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的气相色谱图

附 录 C
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表C.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

化合物	添加浓度/(mg/kg)	回收率范围/%	精密度范围/%
敌敌畏	0.01	82.6~97.2	5.3
	0.05	92.4~101.4	3.5
	0.1	88.5~98.6	4.4
甲胺磷	0.01	70.6~80.7	6.2
	0.05	72.8~97.6	10.6
	0.1	75.1~99.7	11.7
灭线磷	0.01	106.5~110.0	1.5
	0.05	93.6~100.0	2.5
	0.1	90.9~99.9	4.0
甲拌磷	0.01	93.8~99.3	2.4
	0.05	85.8~99.8	5.6
	0.1	81.8~97.0	7.0
乐果	0.01	97.5~110.0	4.1
	0.05	71.2~78.6	3.4
	0.1	80.6~89.7	3.8
甲基对硫磷	0.01	96.0~109.5	4.7
	0.05	95.0~105.6	4.1
	0.1	91.9~106.4	6.5
马拉硫磷	0.01	96.1~110.0	4.9
	0.05	82.4~91.6	4.0
	0.1	80.4~97.1	7.4
对硫磷	0.01	97.0~109.1	3.9
	0.05	84.8~102.8	6.9
	0.1	80.7~90.8	5.0
喹硫磷	0.01	95.3~106.1	3.6
	0.05	73.2~95.8	10.2
	0.1	70.8~78.6	4.2
三唑磷	0.01	78.2~98.5	7.9
	0.05	89.0~106.2	5.9
	0.1	82.6~100.2	8.8
蝇毒磷	0.01	100.1~109.8	3.3
	0.05	86.6~106.2	7.0
	0.1	88.0~110.0	10.0

附 录 D
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表D.1 实验室内重复性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	36
$> 0.001 \leq 0.01$	32
$> 0.01 \leq 0.1$	22
$> 0.1 \leq 1$	18
> 1	14

附 录 E
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表E.1 实验室间再现性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	54
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19