



中华人民共和国国家标准

GB 23200.98—2016

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 pesticide 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 发 布
国家食品药品监督管理总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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的测定 气相色谱法》。
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“其他食品可参照执行”。

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、啉硫磷、三唑磷、蝇毒磷农药残留量的检测,其他食品可参照执行。

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($C_4H_8O_2$):色谱纯。

4.1.2 乙腈(CH_3CN):色谱纯。

4.1.3 环己烷(C_6H_{12}):色谱纯。

4.1.4 丙酮(C_3H_6O):色谱纯。

4.1.5 氯化钠($NaCl$)。

4.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4): $650^{\circ}C$ 灼烧 4 h,在干燥器内冷却至室温,储于密封瓶中备用。

4.2 溶液配制

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

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、啉硫磷、三唑磷、蝇毒磷标准品:纯度 $\geq 99\%$,见附录 A。

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 $100\mu g/mL$, $1^{\circ}C\sim 4^{\circ}C$ 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。 $1^{\circ}C\sim 4^{\circ}C$ 冰箱保存。有效期 3 个月。

4.4.3 标准工作液溶液浓度:0.008 $\mu\text{g/mL}$ 、0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$,保存于4℃冰箱内。

4.5 材料

4.5.1 凝胶净化成品柱(GPC):400 mm $\times$ 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 $\times$ 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 涡旋振荡器。

5.5 离心机 $\geq 6\,000\text{ r/min}$ 。

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的规定执行。在室温下解冻,等样品全部融化后搅匀。将试样均分成2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℃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,于涡旋振荡器上以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,于涡旋振荡器上以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℃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~30 mL的洗脱液,在40℃以下水浴减压浓缩至近干。加入8 mL丙酮溶解,在40℃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 g~0.1 g PSA混匀,过0.45 μm 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),膜厚1.0 μm ,或相当者;
- 载气:氮气(纯度 $>99.999\%$);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℃保持1 min,以10℃/min升至230℃,以20℃/min升至270℃保持12 min;
- 进样口温度:250℃;

- e) 检测器温度:250℃;
- f) 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;
- g) 进样量:4 μL;
- h) 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。

7.4 空白试验

除不加试样外,均按 7.1~7.3 的规定执行。

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。

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

- 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;
 - 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(μg/mL);
 - A_s ——标准工作液中有机磷类农药的峰面积;
 - 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)。

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 2 位有效数字。

9 精密度

- 9.1 在重复性条件下获得的 2 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 C 的要求。
- 9.2 在再现性条件下获得的 2 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。

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(在不同添加浓度范围内)参见附录 E。

附 录 A
(规范性附录)
11 种有机磷标准品信息

11 种有机磷标准品信息见表 A.1。

表 A.1 11 种有机磷标准品信息

标准物质	英文名称	CAS 号	分子式	相对分子质量
敌敌畏	dichlorvos	52-68-6	$C_4H_7O_4Cl_2P$	220.98
甲胺磷	methamidophos	10265-92-6	$C_5H_5NO_2PS$	141.0
灭线磷	ethoprophos	13194-48-4	$C_8H_{16}O_2PS_2$	242.33
甲拌磷	phorate	298-02-2	$C_7H_{17}O_3PS_3$	260.38
乐果	dimethoate	60-51-5	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	229.12
甲基对硫磷	parathion-methyl	298-00-0	$C_8H_{10}NO_5PS$	263.20
马拉硫磷	malathion	121-75-5	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330.36
对硫磷	parathion	56-38-2	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	291.26
喹硫磷	quinalphos	13593-03-8	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$	298.29
三唑磷	triazophos	24017-47-8	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	313.31
蝇毒磷	coumaphos	56-72-4	$C_{14}H_{16}ClO_5PS$	362.78

附 录 B
(资料性附录)
标准品色谱图

11 种有机磷混合标准品溶液的气相色谱图见图 B.1。



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

附 录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 C.1。

表 C.1 实验室内重复性要求

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

附 录 D
(规范性附录)
实验室间再现性要求

实验室间再现性要求见表 D.1。

表 D.1 实验室间再现性要求

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



附 录 E
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率

样品的添加浓度及回收率见表 E.1。

表 E.1 样品的添加浓度及回收率

化合物	添加浓度 mg/kg	回收率 %	精密度 %
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
啶硫磷	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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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

GB 23200.98—2016

* * *

中 国 农 业 出 版 社 出 版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码: 100125 网址: www.ccap.com.cn)
北 京 印 刷 一 厂 印 刷
新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行 各 地 新 华 书 店 经 销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 1 字数 20 千字
2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月北京第 1 次印刷
书号: 16109·4139
定价: 24.00 元



GB 23200.98—2016

版权专有 侵权必究
举报电话: (010) 65005894