

中华人民共和国国家标准

GB 23200.100—2016

代替SN/T 2575—2010

食品安全国家标准
蜂王浆中多种菊酯类农药残留量的测定
气相色谱法

National food safety standards—

Determination of multiple pyrethroid 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 2575-2010 《进出口蜂王浆中多种菊酯类农药残留量检测方法》。

本标准与SN/T 2575-2010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 2575-2010。

食品安全国家标准

蜂王浆中多种菊酯类农药残留量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了蜂王浆中联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟胺氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯农药残留量的气相色谱测定方法。

本标准适用于蜂王浆中联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟胺氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯农药残留量的测定，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

试样中的菊酯类农药残留经正己烷+丙酮（1+1，V/V）混合溶剂提取，用弗罗里硅土固相萃取柱净化，气相色谱-电子俘获测定器测定，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 乙醚（C₄H₁₀O）：色谱纯。

4.1.2 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

4.1.3 丙酮（C₃H₆O）：色谱纯。

4.1.4 氯化钠（NaCl）。

4.1.5 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 标准品

4.2.1 联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟胺氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准物质：纯度≥99%，见附录A。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟胺氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准溶液：分别准确称取适量标准物质，用正己烷配成浓度为100 μg/mL的标准储备液。根据需要用正己烷稀释混合至适当浓度的混合标准工作液。保存于4℃冰箱内。

4.4 材料

4.4.1 弗罗里硅土固相萃取柱：（6 mL，1 g）或相当者。使用前柱内填约10 mm高无水硫酸钠层，用5 mL正己烷淋洗活化固相萃取柱。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：配电子俘获测定器（ECD）。

5.2 分析天平：感量0.01 g和0.0001 g。

5.3 旋涡混匀器。

5.4 离心机：转速大于5 000 r/min。

5.5 氮吹仪。

5.6 旋转蒸发器。

6 试样制备与保存

取代表性样品约500g，取样部位按GB 2763附录A执行，将其用力搅拌均匀，装入洁净容器内密

封，并标明标记。于-18℃以下保存。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 2 g 试样(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中，加 10 mL 水涡旋混匀 1 min，静置 5 min。加入 20 mL 正己烷+丙酮(1+1，体积比)混合溶剂，涡旋混匀 1 min，以 4000 r/min 离心 3 min，将上层有机相转移入浓缩瓶中。残渣中再加入 10 mL 正己烷+丙酮(1+1，体积比 v/v)混合溶剂，重复提取一次，合并上层有机相，在 45℃以下水浴减压浓缩至近干，待净化。

7.2 净化

浓缩瓶中残留物用 3 mL 正己烷溶解洗涤二次，转移到弗罗里硅土固相萃取柱中。用 5 mL 正己烷淋洗，弃去流出液，用 10 mL 正己烷+乙醚(9+1，体积比)混合溶剂洗脱。收集洗脱液于 10 mL 玻璃离心管中，在 45℃水浴中用氮吹仪缓缓吹至近干，用正己烷溶解并定容至 0.5 mL，供气相色谱测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱参考条件

- 色谱柱：HP-50+石英毛细管柱，30 m×0.32 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），或相当者；
- 色谱柱温度：70℃保持 1 min，以 20℃/min 的升温速率升至 270℃，保持 1 min，以 2℃/min 的升温速率升至 280℃，保持 10 min；
- 进样口温度：270℃；
- 测定器温度：325℃；
- 载气：氮气，纯度 99.999%，流速 2.0 mL/min，尾吹 60 mL/min；
- 进样量：2 μL；
- 进样方式：不分流进样，开阀时间 0.75 min。

7.3.2 色谱测定

根据样液中各种菊酯含量的情况，选定含量相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中各种菊酯的响应值均应在仪器测定的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下联苯菊酯的保留时间约为 12.9 min；甲氰菊酯的保留时间约为 13.6 min；高效氯氟氰菊酯的保留时间约为

14.0 min；氯菊酯各异构体的保留时间约为 16.0、16.2 min；氟氯氰菊酯各异构体的保留时间约为 16.6 min、16.7 min、16.9 min；氯氰菊酯各异构体的保留时间约为 17.5 min、17.6 min、17.8 min；氟胺氰菊酯各异构体的保留时间约为 18.6 min、18.8 min；氰戊菊酯各异构体的保留时间约为 19.9 min、20.5 min；溴氰菊酯的保留时间约为 23.0 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，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算与表述

用色谱数据处理软件或按式(1)计算试样中各种菊酯的残留含量：

$$X = \frac{A_i \times C_i \times V}{A_s \times m} \quad (1)$$

式中：

- X —试样中各种菊酯残留的数值，单位为毫克/千克(mg/kg)；
 A_i —样液中各种菊酯峰面积(有异构体的菊酯须计算各异构体的峰面积之和)；
 C_i —标准工作液中各种菊酯的浓度，单位为微克/毫升(μg/mL)；
 V —最终样液定容体积，单位为毫升(mL)；
 A_s —标准工作液中各种菊酯峰面积(有异构体的菊酯须计算各异构体的峰面积之和)；
 m —最终样液所代表的试样量，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

本方法的定量限为：0.01 mg/kg。

10.2 回收率

样品的添加浓度及回收率的实验数据见附录 C。

附录 A
(资料性附录)
9种菊酯类农药中英文通用名称、化学分子式、CAS号信息

表A.1 9种菊酯类农药中英文通用名称、化学分子式、CAS号信息

中文通用名称	英文通用名称	化学分子式	CAS 号
联苯菊酯	Bifenthrin	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	82657-04-3
甲氰菊酯	Fenpropathrin	$C_{22}H_{23}NO_3$	39515-41-8
高效氯氟氰菊酯	Lambda-Cyhalothrin	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	91465-08-6
氯菊酯	Permethrin	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	52645-53-1
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	68359-37-5
氯氰菊酯	Cypermethrin	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	97955-44-7
氟胺氰菊酯	tau-fluvalerate	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$	69409-94-5
氰戊菊酯	Fenvalerate	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	51630-58-1
溴氰菊酯	Deltamethrin	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	52918-63-5

附录 B (资料性附录)

标准物质的色谱图

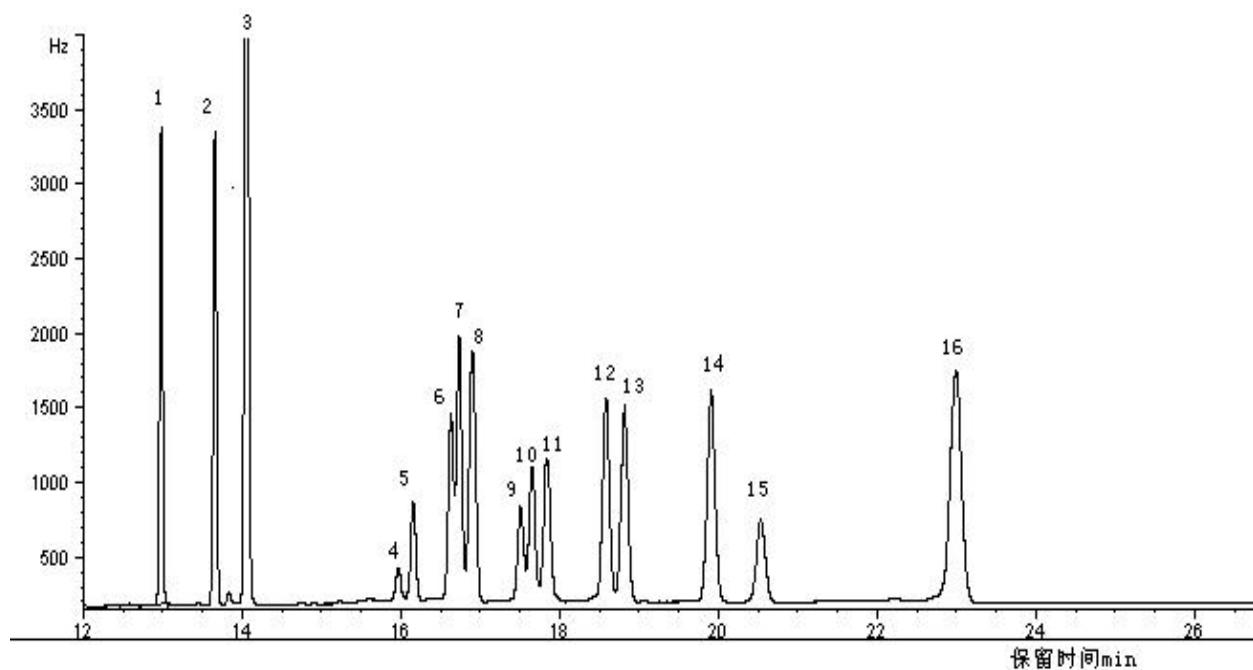


图 B.1 9 种菊酯类农药标准物质气相色谱图

- | | | | | |
|--------------|-------------|--------------|------------|-------------|
| 1. 联苯菊酯 | 2. 甲氰菊酯 | 3. 高效氯氟氰菊酯 | 4. 氯菊酯 I | 5. 氯菊酯 II |
| 6. 氟氯氰菊酯 I | 7. 氟氯氰菊酯 II | 8. 氟氯氰菊酯 III | 9. 氯氰菊酯 I | 10. 氯氰菊酯 II |
| 11. 氯氰菊酯 III | 12. 氟胺氰菊酯 I | 13. 氟胺氰菊酯 II | 14. 氰戊菊酯 I | 15. 氰戊菊酯 II |
| 16. 溴氰菊酯 | | | | |

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

农药名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围%	精密度范围%	农药名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围%	精密度范围%
联苯菊酯	0.01	76.0~91.0	10.6	氯氰菊酯	0.01	77.2~109	9.6
	0.02	70.0~97.5	8.7		0.02	77.5~110	8.4
	0.05	77.8~103	8.1		0.05	73.6~106	12.3
甲氰菊酯	0.01	78.4~101	11.6	氟胺氰菊酯	0.01	72.4~99.8	7.4
	0.02	79.5~107	10.8		0.02	77.5~109	6.9
	0.05	80.4~109	7.2		0.05	73.0~106	11.3
氯氟氰菊酯	0.01	78.8~108	13.4	氰戊菊酯	0.01	71.5~104	8.2
	0.02	78.0~104	8.9		0.02	78.5~106	9.6
	0.05	77.6~104	7.6		0.05	76.8~103	7.2
氯菊酯	0.01	78.3 ~ 97.4	12.1	溴氰菊酯	0.01	72.4~110	11.6
	0.02	80.8 ~ 108	13.2		0.02	77.5~112	10.0
	0.05	76.4 ~ 103	9.5		0.05	78.8~108	8.9
氟氯氰菊酯	0.01	71.3 ~ 110	14.0				
	0.02	78.5 ~ 106	13.1				
	0.05	73.2 ~ 108	8.9				

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