



中华人民共和国水产行业标准

SC/T 3039—2008

水产品中硫丹残留量的测定 气相色谱法

Determination of endosulfan residues in aquatic products
by gas chromatography

2008-08-07 发布

2008-08-07 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部渔业局提出。

本标准由全国水产标准化技术委员会水产品加工分技术委员会归口。

本标准起草单位：农业部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心(广州)、中国水产科学研究院南海水产研究所。

本标准主要起草人：甘居利、林钦、柯常亮、陈洁文、李刘冬、王增焕、古小莉、黎智广。

水产品中硫丹残留量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了水产品中硫丹残留量的气相色谱测定方法。
本标准适用于水产品中硫丹残留量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法。
SC/T 3016 水产品抽样方法。

3 原理

试样用乙腈/乙酸乙酯混合液和超声波提取，经低温除脂、中性氧化铝和弗罗里硅土净化，用配电子捕获检测器的气相色谱仪测定 α -硫丹、 β -硫丹的残留量，保留时间定性，外标法定量。

4 试剂与材料

- 4.1 水：符合 GB/T 6682 中一级水的要求。
- 4.2 标准物质： α -硫丹、 β -硫丹，纯度均 $\geq 99\%$ 。
- 4.3 乙酸乙酯：色谱纯。
- 4.4 弗罗里硅土：层析用，60 目~100 目，400℃加热 4 h，冷却至室温，于干燥器中贮存备用。
- 4.5 中性氧化铝：100 目~200 目，400℃加热 4 h，冷却后按每 100 g 加纯水 4 mL，振荡 4 h，密闭贮存或贮于乙酸乙酯中。
- 4.6 无水硫酸钠：分析纯，650℃加热 4 h，冷却至室温，于干燥器中贮存备用。
- 4.7 玻璃层析柱：柱身长 200 mm，内径 10 mm，底部带砂芯滤层和磨口玻璃或聚四氟乙烯旋塞用 6 mL 乙酸乙酯(4.3)湿法装柱，自下而上依次装填弗罗里硅土(4.4)40 mm、中性氧化铝(4.5)30 mm、无水硫酸钠(4.6)30 mm。
- 4.8 乙腈：色谱纯，室温存放。
- 4.9 乙腈—乙酸乙酯混合溶液：乙腈+乙酸乙酯=4+1，室温存放。
- 4.10 乙腈：色谱纯，-18℃保存。
- 4.11 硫丹标准溶液
 - 4.11.1 混合标准贮备液

称取 α -硫丹、 β -硫丹标准物质各 0.025 0 g，置于同一烧杯内，在室温下用乙酸乙酯(4.3)溶解，转入容量瓶定容至 50 mL，摇匀，配成浓度各为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准贮备液，5℃以下避光保存。
 - 4.11.2 混合标准中间液

在室温下取标准贮备液 1.00 mL，在 25 mL 容量瓶中用乙酸乙酯(4.3)稀释定容，摇匀，配成浓度各为 20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准中间液。
 - 4.11.3 混合标准使用液

在室温下取标准中间液 1.00 mL,在 20 mL 容量瓶中用乙酸乙酯(4.3)稀释定容,摇匀,配成浓度各为 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准使用液。

4.11.4 混合标准系列溶液

在室温下分别取标准使用液 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.00 mL,分别在 10 mL 容量瓶中用乙酸乙酯(4.3)稀释定容,摇匀,配成浓度各为 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.002 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.004 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.008 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.120 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.160 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准系列溶液。

5 仪器设备

- 5.1 气相色谱仪:配⁶³Ni 微电子捕获检测器。
- 5.2 分析天平:感量 0.0001 g、0.01 g。
- 5.3 低温离心机:5℃~10℃,4 000 r/min 以上。
- 5.4 旋涡混合器。
- 5.5 旋转蒸发浓缩器。
- 5.6 超声振荡器。
- 5.7 均质机。
- 5.8 氮吹仪:水浴加热控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。
- 5.9 鸡心瓶:100 mL,配磨口塞。
- 5.10 离心管:10 mL、50 mL(配磨口塞)。

6 测定步骤

6.1 试样制备

按 SC/T 3016 的规定。

6.2 提取

称取均质试样 3 g(准确至 0.01 g),放入 50 mL 具塞离心管中,加无水硫酸钠 2 g,用玻棒搅拌混匀,加乙腈/乙酸乙酯溶液(4.9)15 mL 淋洗玻棒后浸泡试样 30 min 后,超声波提取 10 min,于 5℃~10℃以 4 000 r/min 离心 5 min,将上层澄清提取液转入鸡心瓶,立即用玻棒引流上层澄清液入鸡心瓶。加乙腈/乙酸乙酯溶液(4.9)10 mL 浸泡离心管中残渣 10 min,重复提取一次,合并提取液,在 35℃水浴中旋转蒸发至近干。

6.3 低温除脂

向鸡心瓶内加入 3 mL 乙腈(4.8),涡旋混合 10 s~20 s,于-18℃放置 30 min 以上,使脂类杂质在低温下冷凝在鸡心瓶内壁。

6.4 柱层析净化

调节层析柱(4.7)底部旋塞,将柱内乙酸乙酯液面调整到硫酸钠层上方 3 mm~5 mm,取出低温鸡心瓶,并立即将鸡心瓶内的乙腈溶液转入层析柱,另用 3 mL-18℃乙腈(4.10)洗涤鸡心瓶内壁后转入层析柱,用 50 mL 乙腈/乙酸乙酯溶液(4.9)以 1 mL/min~1.2 mL/min 流速淋洗层析柱。洗脱液的前 10 mL 弃去,其余收集入鸡心瓶。

6.5 浓缩

将鸡心瓶在 35℃水浴中旋转蒸发至近干,用 3 mL 乙酸乙酯(4.3)立即洗涤鸡心瓶内壁,洗涤液转入 10 mL 离心管。将离心管置 50℃~55℃水浴中,用氮气吹干管内溶液,最后加入 1.00 mL 乙酸乙酯(4.3),涡旋混合 10 s~20 s,洗涤离心管内壁。洗涤液转入色谱进样瓶,密封,及时进行气相色谱测定。

6.6 测定

6.6.1 色谱条件

- 6.6.1.1 石英毛细管色谱柱:HP-5型,规格 $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$,或性能相当者。
- 6.6.1.2 柱箱升温程序:初始柱温 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min ,然后以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保持 7 min ,再以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保持 2 min 。
- 6.6.1.3 进样口温度: $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.6.1.4 检测器温度: $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.6.1.5 进样方式:不分流。
- 6.6.1.6 进样量: $2.0\text{ }\mu\text{L}$ 。
- 6.6.1.7 载气:高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$),流速 $2.0\text{ mL}/\text{min}$ 。
- 6.6.1.8 吹扫气:高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$),流速 $60\text{ mL}/\text{min}$ 。

6.6.2 标准曲线绘制

向气相色谱仪中注入系列标准溶液(4.11.4),记录峰面积。以 α -硫丹色谱峰面积为纵坐标, α -硫丹浓度为横坐标,绘制 α -硫丹的标准曲线。以 β -硫丹色谱峰面积为纵坐标, β -硫丹浓度为横坐标,绘制 β -硫丹的标准曲线。 α -硫丹、 β -硫丹标准溶液的气相色谱图参见附录A图A.1。

6.6.3 试样溶液测定

向气相色谱仪中注入试样溶液,记录峰面积, α -硫丹的响应值应在标准曲线的线性范围 $0.001\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}\sim 0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ 之内, β -硫丹的响应值应在标准曲线的线性范围 $0.001\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}\sim 0.2\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ 之内,根据色谱峰的保留时间定性,用外标法定量。鳗鲡加标试样、鳗鲡试样的气相色谱图参见附录A图A.2和图A.3。

6.7 空白试验

在相同试验条件下,与试样测定的同批做空白试验,除不加试样外,按6.2~6.6.3步骤进行。

6.8 计算

试样中硫丹含量按式(1)计算,计算结果需扣除空白值,并保留3位有效数字。

$$X = \frac{A_1 \times C_{S1} \times V}{A_{S1} \times m} + \frac{A_2 \times C_{S2} \times V}{A_{S2} \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X ——试样中硫丹含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_1 ——试样溶液中 α -硫丹的峰面积,单位为赫兹·秒($\text{Hz}\cdot\text{s}$);
- A_2 ——试样溶液中 β -硫丹的峰面积,单位为赫兹·秒($\text{Hz}\cdot\text{s}$);
- C_{S1} ——标准溶液中 α -硫丹的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- C_{S2} ——标准溶液中 β -硫丹的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- A_{S1} ——标准溶液中 α -硫丹的峰面积,单位为赫兹·秒($\text{Hz}\cdot\text{s}$);
- A_{S2} ——标准溶液中 β -硫丹的峰面积,单位为赫兹·秒($\text{Hz}\cdot\text{s}$);
- V ——试样溶液定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样质量,单位为克(g)。

7 方法灵敏度、准确度和精密度

7.1 灵敏度

本方法最低检出限为 α -硫丹 $0.0003\text{ mg}/\text{kg}$ 、 β -硫丹 $0.0003\text{ mg}/\text{kg}$,最低定量限为 α -硫丹 $0.001\text{ mg}/\text{kg}$ 、 β -硫丹 $0.001\text{ mg}/\text{kg}$ 。

7.2 准确度

本方法 α -硫丹添加浓度为 0.001 mg/kg~0.05 mg/kg 时,回收率为 70%~120%;本方法 β -硫丹添加浓度为 0.001 mg/kg~0.05 mg/kg 时,回收率为 70%~120%。

7.3 精密度

本方法批内相对标准偏差 $<15\%$,批间相对标准偏差 $<10\%$ 。

附录 A
(资料性附录)
硫丹气相色谱图

A.1 硫丹标准溶液气相色谱图见图 A.1。

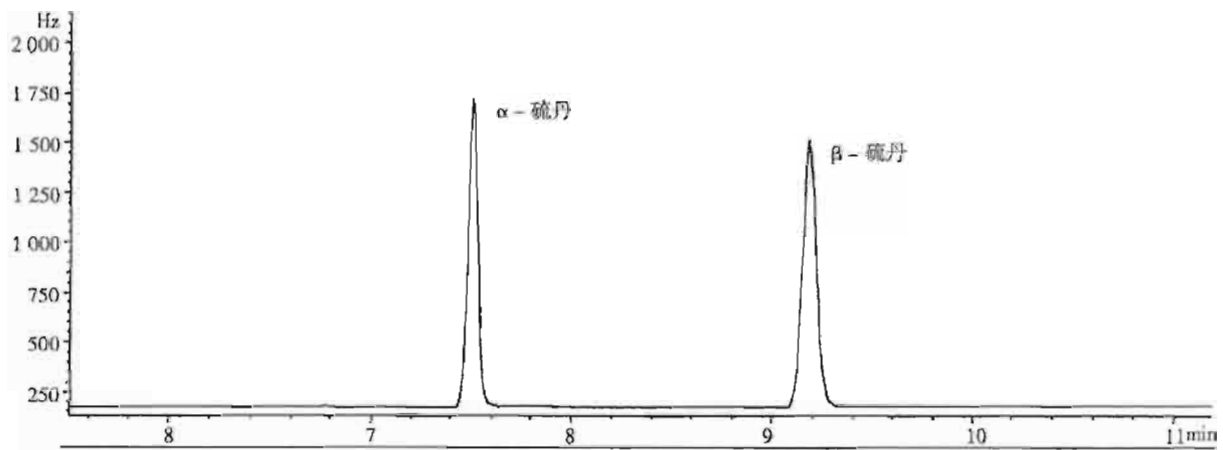


图 A.1 硫丹标准溶液气相色谱图

A.2 鳗鲡硫丹加标试样气相色谱图(α -硫丹、 β -硫丹添加量各为 0.001 mg/kg)见图 A.2。

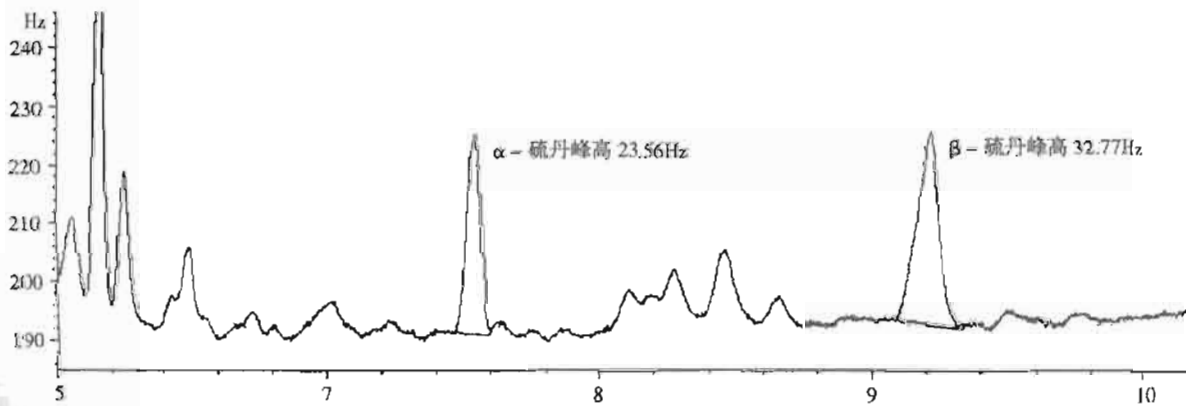


图 A.2 鳗鲡硫丹加标试样气相色谱图
(α -硫丹、 β -硫丹添加量各为 0.001 mg/kg)

A.3 鳗鲡试样气相色谱图见图 A.3。

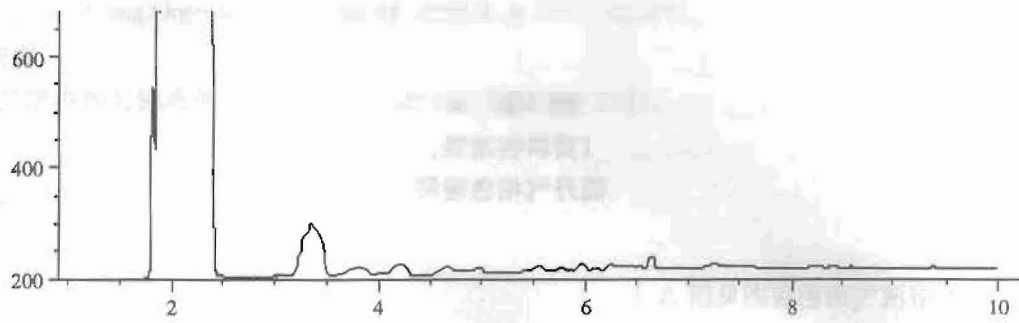


图 A.3 鳗鲡试样气相色谱图

—————