

中华人民共和国国家标准
食品中双甲脒残留量的测定 GB/T 17329—1998
Determination of amitraz residues in foods

前 言

双甲脒[amitraz: N-甲基-双-(2,4-二甲苯亚氨基甲基)胺, 商品名 Mitac]属中等毒农药, 是一种广谱性杀螨剂, 用于防治果树、蔬菜等作物上多种害螨, 也可用于防治牛、羊等畜牧体外蜱螨。我国 1996 年 6 月 19 日发布的 GB 16333—1996《双甲脒等农药在食品中的最大残留限量》规定双甲脒在各类食品中的残留限量为: 果菜类蔬菜 ≤ 0.5 mg/kg, 梨果类水果 ≤ 0.5 mg/kg, 柑桔 ≤ 0.5 mg/kg, 棉籽油 ≤ 0.05 mg/kg。本标准提供检测食品(蔬菜、水果、食用油)中双甲脒残留量的方法。

本标准于 1998 年 4 月 20 日首次发布。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准由东北师范大学分析测试中心、吉林省进出口商品检验局、卫生部食品卫生监督检验所、白求恩医科大学负责起草。

本标准主要起草人: 王元鸿、荣会、张莹、胡秀丽、郭伊荇。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院负责解释。

1 范围

本标准规定了食品中双甲脒残留量的测定方法。

本标准适用于蔬菜、水果、食用油等食品中双甲脒(及代谢物)残留量的测定。

2 原理

试样中双甲脒(及代谢物)水解成 2,4-二甲基苯胺, 正己烷提取, 酸、碱反复液-液分配净化。用七氟丁酸酐将 2,4-二甲基苯胺衍生成 2,4-二甲基苯七氟丁酰胺, 用配有电子捕获检测器的气相色谱仪测定, 外标法定量。

3 试剂

除注明外, 使用试剂一般为分析纯, 水为蒸馏水。

3.1 正己烷: 优级纯。

3.2 七氟丁酸酐。

3.3 碳酸氢钠溶液: 饱和水溶液。

3.4 氢氧化钠溶液: 10 mol/L 和 1.0 mol/L 氢氧化钠水溶液。

3.5 盐酸溶液: 0.1 mol/L 和 2.0 mol/L 的盐酸水溶液。

3.6 2,4-二甲基苯胺(含量 $\geq 98\%$)标准溶液: 用正己烷将 2,4-二甲基苯胺标准品配成 1.00 mg/mL 的标准储备液, 根据需要用正己烷配成适当浓度的标准工作溶液。

3.7 无水硫酸钠: 650℃干燥 4h, 放密闭容器中备用。

3.8 双甲脒标准品: 纯度 $\geq 99\%$ 。

3.9 双甲脒标准溶液: 准确称取适量的双甲脒标准品, 用正己烷配制成浓度为 1.000 mg/mL

的标准储备液。根据需要再配成适当浓度的标准工作溶液。

4 仪器和设备

- 4.1 气相色谱仪: 配电子捕获检测器。
- 4.2 组织捣碎机。
- 4.3 移液管: 5 mL
- 4.4 全玻璃回流装置。
- 4.5 微量进样器: 10 μ L。
- 4.6 具塞离心管(20 mL), 具塞比色管(20 mL), 刻度分液漏斗(125 mL)。
- 4.7 恒温水浴。

5 分析步骤

5.1 水解、提取、净化

5.1.1 水果、蔬菜类食品

称取约 2.00 g(精确至 0.01 g)捣碎混匀的试样于 10 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 盐酸溶液(2.0 mol/L)于混匀器上混匀,接好回流装置于 120 $^{\circ}$ C 回流 2 h。冷却至室温后,将锥形瓶内的混合物移至 20 mL 具塞离心管中,并用 3 $\times$ 1 mL 蒸馏水冲洗锥形瓶并入离心管中,于混匀器上混匀后加入 3 mL 氢氧化钠溶液(10 mol/L),混匀并冷却后,用 3 $\times$ 3 mL 的正己烷在混匀器上提取 3 次,每次于 3 000 r/min 离心 2 min,将正己烷相用尖头吸管移入另一 20 mL 的具塞离心管中,然后用 3 $\times$ 1 mL 盐酸溶液(0.1 mol/L)在混匀器上提取正己烷 3 次,每次于 3 000 r/min 离心 1 min。将酸相移入另一 20 mL 离心试管中,再用 3 $\times$ 3 mL 正己烷在混匀器上洗涤酸相,每次于 3 000 r/min 离心 1 min 弃去正己烷相。加入 1 mL 氢氧化钠溶液(1.0 mol/L),混匀,用 2 $\times$ 2 mL 和 1 mL 正己烷在混匀器上提取水相 3 次,每次于 3 000 r/min 离心 2 min。将正己烷相移入 10 mL 具塞比色管中,并用正己烷定容至 5 mL。

注:每次提取时间不得少于 1.5 min。

5.1.2 食用油类

称取 20.0 g(精确至 0.1 g)食用油样品置于 100 mL 锥形瓶中,加 40 mL 2.0 mol/L 盐酸加热回流 1 h。冷却后移至分液漏斗中,并用少量蒸馏水冲洗锥形瓶并入分液漏斗中,加入 20 mL 正己烷振摇静置分层后弃去油相,向酸相中加入 10 mL 10.0 mol/L 氢氧化钠溶液,充分振摇后用 2 $\times$ 30 mL 正己烷萃取,合并萃取液,用 2 $\times$ 10 mL 1.0 mol/L 盐酸萃取,弃去正己烷相。酸相中加入 15 mL 正己烷,并用 10.0 mol/L 氢氧化钠溶液中和至碱性,振摇后分出正己烷相,再用 10 mL 正己烷提取水相一次,合并正己烷相,经无水硫酸钠干燥,将其浓缩后移至 10 mL 具塞比色管中并用正己烷定容至 5 mL。

5.2 衍生化

于上述正己烷溶液中加入 10 μ L 七氟丁酸酐,盖上塞,混匀后,于 50 $^{\circ}$ C 的恒温水浴中反映 1 h。冷却至室温,加入 3 mL 饱和碳酸氢钠溶液,混匀 1 min。分层后取有机相经无水硫酸钠干燥供测定。

5.3 测定

色谱条件:

色谱柱: 玻璃柱 2.0 m × 3 mm(内径) 填充物为 5% SE-30 涂于 Chromosorb W(80~100 目);

色谱柱温度: 135 °C;

进样口温度: 250 °C;

检测器温度: 300 °C;

载气: 氮气(≥99.999%), 30 mL/min。

5.4 测定

根据样液中 2,4-二甲基苯胺浓度, 选定峰高相近的 2,4-二甲基苯胺标准工作溶液。标准工作溶液和样液中七氟丁酰胺的相应值均应在仪器检测线性范围之内。取标准工作溶液 5 mL 按 5.2 方法进行衍生化。标准工作溶液和样液等体积参插进样。在上述色谱条件下, 2,4-二甲基苯七氟丁酰胺的保留时间约为 4.3 min。

6 结果

6.1 计算

用色谱数据处理机或按下式计算试样中双甲脒残留量:

$$X = \frac{h \cdot c \cdot V \times 1.21}{h_5 \cdot m}$$

式中: X ——试样中双甲脒残留量, mg/kg;

h ——样液中 2,4-二甲苯七氟丁酰胺的峰高, mm;

h_5 ——标准工作溶液中 2,4-二甲苯七氟丁酰胺的峰高, mm;

c ——标准工作溶液中 2,4-二甲基苯胺的浓度, μg/mL;

V ——样液最终定容的体积, mL;

m ——称取试样量, g;

1.21 ——2,4-二甲基苯胺计算成双甲脒的校正系数。

6.2 最低检出浓度限和回收率

本方法检出限为 0.008 ng, 方法线性范围为 0.05~1 ng。平均回收率为 92.6%; 取样量 2 g 时最低检出浓度为 0.02 mg/kg, 取样 20 g 时最低检出浓度为 0.002 mg/kg。相对偏差 ≤ 4%。

7 气相色谱参考图

见图 1。

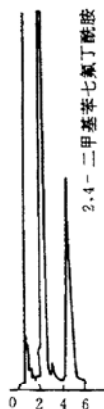


图 1 2,4-二甲苯七氟丁酰胺的标准色谱图

中华人民共和国卫生部 1998-04-20 发布

1999-01-01 实施