

GC检测苹果汁中三唑锡的残留

三唑锡 (Azocytotin) 和三环锡 (Cyhexatin), 属于有机金属类农药。2006年5月29日实施的“日本肯定列表制度”规定所有食品中均不得检出三唑锡和三环锡, 并规定其定量限为0.02mg/kg。国家质检总局2006年发布的2006[308]号文件规定果汁需要检测这两种农药残留。

液相色谱紫外检测可以直接检测食品中

的三唑锡和三环锡, 但二者在220nm波长下容易受基体杂质干扰, 检测的灵敏度较低, 并且在紫外光下易分解。气相色谱测定需要衍生化后才能测定。

本文建立了正己烷提取, 用四乙基硼化钠衍生三唑锡和三环锡, 衍生化后, 用气相色谱-火焰光度法 (锡滤光片) 测定果汁中三唑锡和三环锡的方法。

■ 仪器与试剂

GC-2010气相色谱仪, 配火焰光度检测器 (锡滤光片610nm), 分流/不分流进样口, AOC自动进样器。离心机, 快速混匀器。真空旋转蒸发器。

四乙基硼化钠溶液 (2%): 使用时取0.2g

四乙基硼化钠($\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)溶于水中, 定容至10mL。

醋酸缓冲溶液: pH值=4.50。其它试剂为分析纯。

■ 提取和衍生化

称取10.0g样品, 加入1mL氢溴酸, 20mL蒸馏水, 20mL正己烷, 震荡提取2次, 离心分层, 合并提取液, 旋转蒸发至近干, 氮气吹干, 1mL甲醇溶解后, 加入2mL乙基化试剂 (2%四

乙基硼化钠溶液) 及2mL缓冲液, 超声衍生15min, 准确加入1mL正己烷提取衍生产物, 离心后取上清液, 进行气相色谱分析。

■ 标准工作液的衍生化

分别取不同浓度、相同体积标准工作液于棕色离心管中, 加入5mL醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 加入2mL四乙基硼化钠溶液, 超声衍生反

应15min, 准确加入1mL正己烷提取衍生产物, 混匀, 离心后取上清液, 进行气相色谱分析。

■ 色谱条件

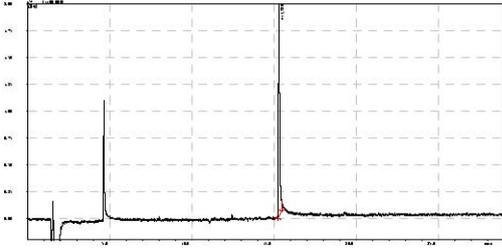
锡滤光片, 610nm, 石英毛细管色谱柱: DB-1701, 30m \times 0.32mm \times 1 μ m; 氮气: 纯度 \geq 99.99%, 总流速122.3mL/min。柱流速: 氮气, 2.34mL/min, 空气: 120mL/min, 氢气:

80mL/min, 不分流进样, 1min开阀。柱温: 70 $^\circ$ C(2min)-15 $^\circ$ C/min-260 $^\circ$ C(15min)。进样口温度: 250 $^\circ$ C, 检测器温度: 300 $^\circ$ C。

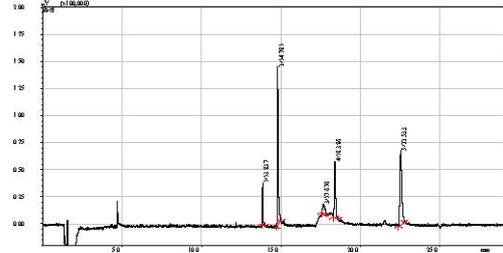
■ 分析结果

在空白苹果汁添加浓度为20、40、80ng/g进行6次测定, 平均回收率为80%-90%, 相对标准偏差4.1%-8.9%。以10倍信噪比计算, 定

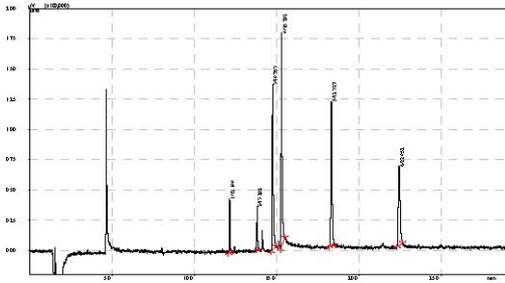
量限10ng/g。低于日本要求的定量限。GC-FPD测定的色谱图见图1。



(a) 40ng/g 标准色谱图



(b) 空白样品色谱图



(c) 添加样品色谱图

图1 气相色谱图

注：数据出自山东省商品进出口检验检疫局