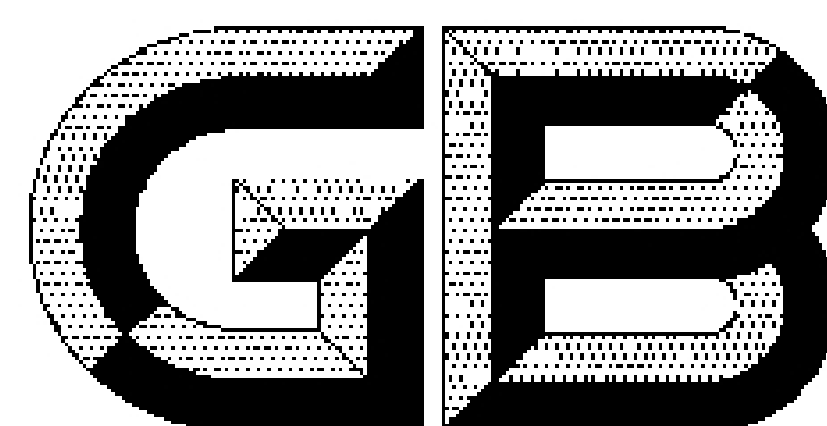




中华人民共和国国家标准

GB/T 34270—2017

饲料中多氯联苯与六氯苯的测定 气相色谱法

Determination of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene in feeds—
Gas chromatography

2017-09-07 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。
本标准由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)提出并归口。
本标准起草单位:中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所。
本标准主要起草人:范理、邱静、徐宏达、宋荣、肖志明、杨曙明。



饲料中多氯联苯与六氯苯的测定

气相色谱法

1 范围

本标准规定了饲料中指示性多氯联苯和六氯苯含量测定的气相色谱法。

本标准适用于配合饲料、浓缩饲料、添加剂预混饲料、饲料原料(油脂除外)和饲料添加剂硫酸铜中指示性多氯联苯(PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180)和六氯苯(HCB)单个或多个含量的测定。

本标准指示性多氯联苯和六氯苯的检出限均为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限均为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

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/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14699.1 饲料 采样

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备

3 原理

试样中的指示性多氯联苯与六氯苯经正己烷丙酮溶液提取、浓硫酸磺化后,用气相色谱-电子捕获检测器(ECD)测定,外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明,所有试剂均为分析纯和符合 GB/T 6682 中规定的二级水。试验中所用制剂按 GB/T 603 的规定制备。在分析中均使用农残级(pesticide residue)高纯试剂,并进行空白试验。有机试剂浓缩 10 000 倍不得检出多氯联苯和六氯苯。

4.1 正己烷:农残级。

4.2 丙酮:农残级。

4.3 无水硫酸钠:在 660 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤至少 6 h,于干燥器中密封保存,一个月内使用。

4.4 饱和硫酸钠溶液。

4.5 浓硫酸:优级纯。

4.6 正己烷丙酮溶液:1+1。取 500 mL 正己烷与 500 mL 丙酮混合均匀。

4.7 指示性多氯联苯(PCB28,PCB52,PCB101,PCB118,PCB138,PCB153,PCB180)和六氯苯标准品,纯度 $\geq 98.0\%$ 。物质的中文名称、英文名称、分子式及 CAS 号参见表 A.1。

4.8 标准贮备溶液:称取六氯苯标准品,用正己烷配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准贮备溶液。多氯联苯为液态标准品,用正己烷稀释成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准贮备溶液。 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期 6 个月。

4.9 混合标准贮备溶液：分别吸取适量六氯苯与其中指示性多氯联苯标准贮备溶液(4.8)，用正己烷稀释至浓度均为 $1\ \mu\text{g/mL}$ 的混合标准贮备溶液， $-20\ ^\circ\text{C}$ 保存，有效期 3 个月。

4.10 硅藻土。

4.11 微孔滤膜： $0.22\ \mu\text{m}$ ，有机相。

警示——多氯联苯为致癌物，需在有安全防护的设备的条件下操作。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪，配有电子捕获检测器(ECD)。

5.2 分析天平：感量为 $0.1\ \text{mg}$ 和 $0.01\ \text{mg}$ 。

5.3 索式提取器。

5.4 快速溶剂萃取仪(ASE)：配备 $34\ \text{mL}$ 萃取池。

5.5 研钵。

5.6 离心机：转速 $>10\ 000\ \text{r/min}$ 。

5.7 氮气吹干仪。

5.8 涡旋仪。

5.9 超声波清洗器。

5.10 旋转蒸发仪。

6 采样和试样制备

按照 GB/T 14699.1 抽取有代表的样品，四分法缩减取样。按 GB/T 20195 制备试样，磨碎，通过 $0.45\ \text{mm}$ 孔筛，混匀，装入密闭容器中，避光低温保存备用。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 方法一：索式提取

称取约 $5\ \text{g}$ (精确至 $0.001\ \text{g}$) 试样，加入无水硫酸钠(4.3) $10\ \text{g}$ ，用滤纸包好置于索式提取器中，加入正己烷(4.1) $100\ \text{mL}$ ，提取 $10\ \text{h}$ (回流速度每小时 10 次~12 次)，冷却后，提取液转入 $100\ \text{mL}$ 鸡心瓶中，在 $35\ ^\circ\text{C}$ 减压旋转蒸发至近干，以 $5\ \text{mL}$ 正己烷溶解待净化。

7.1.2 方法二：快速溶剂萃取仪提取

称取约 $10\ \text{g}$ (精确至 $0.001\ \text{g}$) 试样于研钵中，加入 $1\ \text{g}$ 硅藻土(4.10)，研磨均匀后转至 $34\ \text{mL}$ ASE 萃取池中。以正己烷丙酮溶液(4.6)为提取剂，温度 $100\ ^\circ\text{C}$ ，压力 $10.3\ \text{MPa}$ ，预热 $5\ \text{min}$ ，静态提取 $10\ \text{min}$ ，以 60% 萃取池体积的提取剂快速冲洗样品，氮气吹扫 $90\ \text{s}$ 的条件下进行快速溶剂萃取。收集全部萃取液转入 $100\ \text{mL}$ 鸡心瓶中，在 $35\ ^\circ\text{C}$ 减压旋转蒸发至近干，以 $5\ \text{mL}$ 正己烷溶解。

7.2 净化

加入 $1\ \text{mL}$ 浓硫酸(4.5)磺化，涡旋 $30\ \text{s}$ ，离心 $5\ \text{min}$ ，弃掉下部硫酸层，重复上述操作直至有机相无色，加入 $15\ \text{mL}$ 饱和硫酸钠水溶液(4.4)，振荡，静置，弃掉水相，重复洗涤直至水相 pH 为 7。取有机相于 $35\ ^\circ\text{C}$ 氮气吹干，正己烷定容 $1\ \text{mL}$ ，涡旋 $30\ \text{s}$ ，滤膜过滤后上气相色谱测定。

7.3 测定

7.3.1 标准曲线绘制

准确量取指示性多氯联苯或六氯苯混合标准贮备溶液(4.9)适量,用正己烷稀释成浓度 0.01 μg/mL、0.02 μg/mL、0.10 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL 的混合标准工作溶液,供气相色谱测定。以上述溶液中各目标物的浓度为横坐标,相应的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

7.3.2 气相色谱参考条件

色谱柱:50%苯基 50%甲基聚硅氧烷毛细管气相色谱柱(DB-17MS),规格 30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者。

柱温:60 ℃保持 1 min,以 10 ℃/min 的速率升温到 180 ℃,再以 4 ℃/min 的速率升温到 280 ℃保持 10 min。

进样口温度:300 ℃;不分流进样,1 min 后分流。

检测器(ECD)温度:300 ℃。

柱流速:1.0 mL/min。

7.3.3 定性定量测定

分别取适量的 7.3.1 中指示性多氯联苯和六氯苯混合标准工作溶液及 7.2 净化后的试样溶液测定,以色谱峰保留时间定性,样品与标准品保留时间的相对偏差不大于 0.5%,要求多氯联苯(PCBs)色谱峰信噪比(S/N)大于 3。

以色谱峰面积响应值作单点或多点校准定量。指示性多氯联苯和六氯苯混合标准工作溶液的色谱图参见附录 B。

8 结果计算

试样中指示性多氯联苯和六氯苯的含量 X_i 以质量分数计,单位为 mg/kg,单点校正法按式(1),多点校正法按式(2)计算:

单点校正法:



$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V \times 1\,000}{A_{si} \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- m ——试样质量,单位为克(g);
- A_i ——试样中待测指示性多氯联苯或六氯苯的峰面积;
- A_{si} ——标准工作液中指示性多氯联苯或六氯苯的峰面积;
- c_i ——标准工作液中指示性多氯联苯或六氯苯的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——上机前定容体积,单位为毫升(mL)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示,结果保留三位有效数字。

多点校正法:

$$X = \frac{c \times V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- m ——试样质量,单位为克(g);

c ——用标准曲线计算样液中指示性多氯联苯或六氯苯的峰面积对应的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——上机前定容体积,单位为毫升(mL)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示,结果保留三位有效数字。

9 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%。



附 录 A
(资料性附录)

指示性多氯联苯与六氯苯中英文名称以及分子式和 CAS 号

指示性多氯联苯与六氯苯中英文名称以及分子式和 CAS 号见表 A.1。

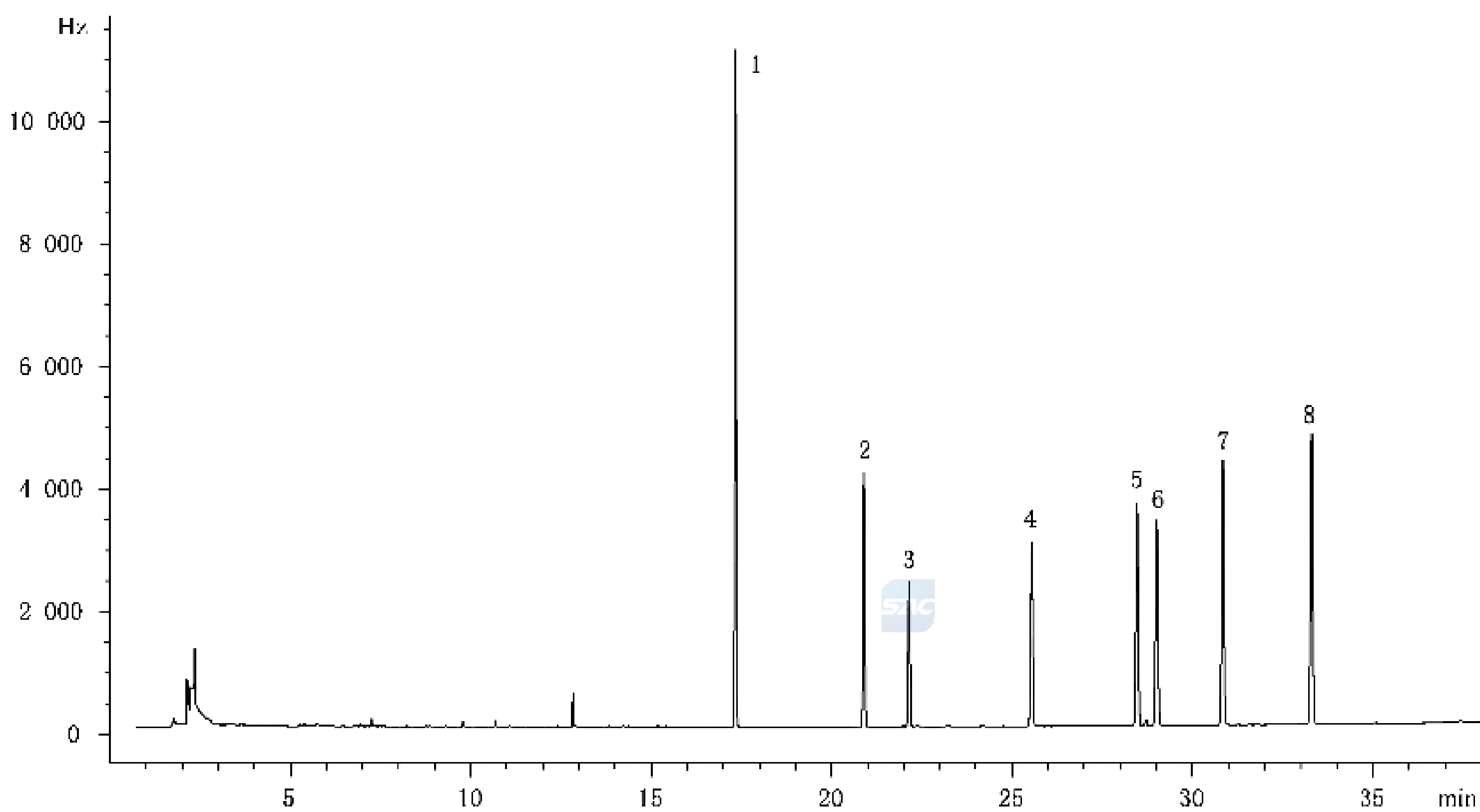
表 A.1 指示性多氯联苯与六氯苯中英文名称以及分子式和 CAS 号

序号	中文名称	英文名称	分子式	CAS 号
1	六氯苯	Hexachlorobenzene(HCB)	C ₆ Cl ₆	118-74-1
2	2,4,4'-三氯联苯	2,4,4'-Trichlorobiphenyl(PCB 28)	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	7012-37-5
3	2,2',5,5'-四氯联苯	2,2',5,5'-Tetrachloro-biphenyl(PCB 52)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	35693-99-3
4	2,2',4,5,5'-五氯联苯	2,2',4,5,5'-Pentachloro-biphenyl(PCB 101)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	37680-73-2
5	2,3,4,4',5-五氯联苯	2,3,4,4',5-Pentachloro-biphenyl(PCB 118)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	31508-00-6
6	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	2,2',3,4,4',5'-Hexachloro-biphenyl(PCB 138)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	35693-99-3
7	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	2,2',4,4',5,5'-Hexachloro-biphenyl(PCB 153)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	35065-27-1
8	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	2,2',3,4,4',5,5'-Peptachloro-biphenyl(PCB 180)	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	35065-29-3

附 录 B
(资料性附录)

指示性多氯联苯与六氯苯标准工作溶液色谱图

指示性多氯联苯与六氯苯标准工作溶液色谱图见图 B.1。



- 说明：
- 1——六氯苯；
 - 2——PCB 28；
 - 3——PCB 52；
 - 4——PCB 101；
 - 5——PCB 118；
 - 6——PCB 138；
 - 7——PCB 153；
 - 8——PCB 180。

图 B.1 指示性多氯联苯与六氯苯标准溶液(0.1 µg/mL)色谱图