

AOAC

(美国公职分析家协会)

分析方法手册

译自 1984年版

下册



中国光学学会光谱专业委员会

1986年12月

AOAC 分析方法手册

下 册

译自《Official
Methods of Analysis
Of The
Association of Official
Analytical Chemists》

1984年第14版

218550 / 28

下 册 译 校 者:

李述信	孟广政	曲善慈	胡延吉
陈先安	李美桐	刘震凤	单庆昌
张克荣	赵霖	方荣	庞国芳
沈治平	余兴华	王中柱	李章万
王国钦	罗永义	王光建	沈福庆
仲锋	潘蕴慈	丘惠琛	王志
孟宪厚	关品三	阎立荣	鲍善芬
王永泰	郭文林	张雪	鲁连胜



·中国光学学会光谱专业委员会·1986年12月·

目 录

29. 农药残留物和工业药品残留物	(1)
有机氯与有机磷多元农药残留物	(1)
有机氯多元残留物	(15)
有机磷多元残留物	(20)
熏蒸剂多元残留物	(28)
氨基甲酸酯类多元残留物	(29)
单一残留物	(31)
本章所述农药的俗名和学名	(56)
30. 香料及其它调味品	(58)
31. 糖和糖的产品	(75)
糖和糖浆	(75)
糖蜜和糖蜜产品	(94)
糖食	(98)
蜂蜜	(101)
槭树产品	(114)
玉米糖浆和糖	(122)
32. 加工过的蔬菜产品	(130)
蔬菜罐头	(130)
干菜	(141)
速冻蔬菜	(142)
33. 水和盐	(149)
水	(149)
盐	(186)
34. 色素添加剂	(189)
食品、药物和化妆品中色素添加剂的分离和鉴定	(189)
商品人工合成有机色素添加剂的分析	(192)
中间产物	(202)
辅助染料和低磺化的染料	(213)
金属和其它元素	(214)
纯色素中的卤素	(218)
混杂物	(220)

35. 化妆品	(222)
一般方法	(222)
除臭剂和抗汗剂	(225)
脱毛剂	(233)
香粉	(233)
整发剂	(234)
晒黑剂	(236)
雪花膏	(237)
36. 药物: 一般成分	(239)
药物中溶剂的分析	(240)
卤代药物	(243)
无机药物	(245)
抗组胺类药物	(264)
链烷醇胺	(274)
苯胺类	(282)
氨基苯甲酸盐类	(284)
合成药物	(291)
微量化学试验	(305)
显微镜检查	(308)
37. 药物: 酸类	(325)
酸类	(325)
酚类药品	(326)
镇痛药与解热药	(334)
安眠药和镇静剂	(340)
抗凝剂	(351)
磺胺类药物	(354)
噻嗪类药物	(357)
其它含硫药品	(361)
38. 药物: 生物碱及其有关碱	(370)
罂粟碱	(370)
莨菪烷生物碱	(376)
黄嘌呤生物碱	(377)
吐根碱	(378)
麻黄碱	(381)
麦角碱	(385)
毒扁豆碱	(387)

金鸡纳皮生物碱.....	(391)
萝芙藤碱.....	(393)
其它生物碱.....	(401)
洋地黄.....	(403)
其它天然产物.....	(407)
39. 药物:类固醇和激素.....	(417)
天然雌激素.....	(417)
合成雌激素.....	(421)
孕前期的类固醇.....	(426)
肾上腺皮质类固醇.....	(428)
甲状腺.....	(432)
40. 药物:违禁药品.....	(435)
41. 动物组织中的药物和饲料添加剂.....	(440)
42. 饲料中的药物.....	(461)
化学法.....	(461)
抗生素.....	(508)
抗生素的微生物测定法.....	(508)
抗生素的化学分析方法.....	(535)
43. 维生素和其它营养物.....	(543)
化学方法.....	(543)
微生物法.....	(601)
生物测定法.....	(619)
与营养有关的组分.....	(633)
婴儿食品配方.....	(639)
14. 外来杂质:分离.....	(642)
概述.....	(642)
轻、重污物.....	(647)
饮料和饮料所用的原料.....	(649)
乳制品.....	(653)
坚果类和坚果制品.....	(659)
谷物及其制品.....	(661)
烘烤食品.....	(668)
甲餐用谷物食品.....	(671)
蛋和蛋制品.....	(673)

家禽、肉、鱼和其它海产品.....	(675)
水果和水果制品.....	(678)
点心制品.....	(682)
糖和糖制品.....	(682)
蔬菜和蔬菜制品.....	(683)
香料和其它调味品.....	(689)
其它各种物质.....	(701)
动物排泄物.....	(703)
霉菌和腐败物.....	(715)
45.法检技术.....	(727)
46.微生物.....	(732)
蛋和蛋产品.....	(733)
冰冻或冷藏食品、预煮或加工好的食品.....	(737)
罐装低酸性食品的灭菌性.....	(760)
梭状芽胞杆菌属.....	(766)
芽胞杆菌属.....	(774)
沙门氏菌属.....	(780)
葡萄球菌属.....	(798)
菌体细胞.....	(805)
47.微量化学法.....	(816)
48.放射性.....	(835)
49.兽医分析毒物学.....	(848)
50.标准溶液和保证标准物质.....	(850)
51.实验室安全.....	(866)

29. 农药残留物与工业药品残留物

有机氯与有机 磷农药残留物

测定有机氯与有机磷 农药多元残留 物的通用方法

29.001

原理

将完全混匀的样品用乙腈 CH_3CN （对多水食物）或乙腈水溶液（对低水或高糖食物）提取。从含脂肪食物中提出脂肪并在石油醚和乙腈之间分配。将乙腈溶液之一部（无脂肪样品）或全部（含脂肪样品）用水稀释，农药残留物被萃入石油醚内。经色谱法在Florisorb层析柱上净化，用石油醚与乙醚的混合液洗脱。浓缩的洗出液中各残留物用气相色谱法进行测定，并综合运用气相色谱、薄层色谱或纸色谱加以鉴定。

检测前，应弄清化验人员确有掌握痕量残留物分析方法的能力。全过程的加入回收率不得低于80%。

还应通过对试剂空白作规定属性的考查，保证确无来自实验室本身或试剂污染的干扰。特别是溶剂，如果未充分提纯会在方法的操作过程中被浓缩从而带来重大的干扰。纯度合适的溶剂，作为商品虽可从某些厂家购得，但是每批仍必须置于所用方法的条件下予以复查。

其他试剂和器材（橡胶、塑料、玻璃棉等等）也是潜在的干扰源。请看联合研究、确证研究所得回收率的有关文献和已批准

应用的物品表29:01，并阅第29.008节引言

表 29:01 通用方法所适用的药物与商品

药 物 (美国化学文摘登记号)	正式最后方案
狄 氏 剂 (CAS-60-57-1)	第 I 组无脂肪食品，奶制品，鱼，植物油，全蛋
环 氧 七 氯 (CAS-1024-57-3)	
六 六 六 (CAS-608-73-1)	第 I 组无脂肪食品，奶制品，鱼，全蛋
滴滴伊 (CAS-72-55-9)	
滴滴涕 (CAS-8017-34-3)	
涕 滴 伊 (CAS-72-54-8)	第 I 组无脂肪食品，奶制品，全蛋
林 丹 (CAS-58-89-9)	
甲氧滴滴涕 (CAS-72-43-5)	
乙 滴 涕 (CAS-72-56-0)	第 I 组无脂肪食品，全蛋
艾 氏 剂 (CAS-309-00-2)	
异狄氏剂 (CAS-72-20-8)	
七 氯 (CAS-76-44-8)	第 I 组无脂肪食品，奶制品
灭 蚊 灵 (CAS-2385-85-5)	
O,P'-滴滴涕 (CAS-8017-34-3)	第 II 组无脂肪食品
地 亚 农 (CAS-333-41-5)	
乙 硫 磷 (CAS-563-12-2)	
马拉硫磷 (CAS-121-75-5)	
甲基对硫磷 (CAS-298-00-0)	
对 硫 磷 (CAS-56-38-2)	
皮 蝇 硫 磷 (CAS-299-84-2)	多氯联苯(CAS-12767-79-2) 家禽脂肪，鱼，奶制品
多 氯 联 苯 (CAS-12767-79-2)	

I 组无脂肪食品：苹果^{*}，杏，大枣^{*}，甜菜根，甜椒，硬花甘蓝^{*}，卷心菜^{*}，甜瓜，花椰菜^{*}，芹菜，羽衣甘蓝，玉米片，黄瓜^{*}，茄子，菊苣，葡萄^{*}，青豆，乾草，无头甘蓝^{*}，芥菜叶^{*}，燕麦^{*}，桃，梨，豌豆，李，炒玉米花，马铃薯^{*}，萝卜，萝卜菜，菠菜，南瓜^{*}，草莓，甜菜，甘薯，西红柿^{*}，芜菁^{*}，芜菁叶^{*}，小麦^{*}

II 组无脂肪食品：I 组中用^{*}号标注的无脂肪食品，再加上胡萝卜，鲜胡椒和莴苣

及29.008(c)中对气相色谱灵敏度、分辨率和线性等的要求。JAOAC61, 640(1978)一文中刊有二百多种农药与工业药品分析性能的数据。

29.002

通用试剂

溶剂必须提纯并导入全玻璃装置中最后

蒸馏, 见29.001。请阅 51.011, 51.039, 51.040, 51.043, 51.054, 51.061和 51.073)

溶剂纯度试验 电子捕获气相色谱要求按下述试验证实不存在使检测器有响应的物质: 在装有三球式斯奈德 (Snyder) 柱与刻度收集管的库德拉—丹尼希 (Kuderna-Danish) 浓缩器中, 放入300毫升溶剂, 蒸发浓缩至5毫升。用10微升针筒注入5微升这种浓缩液到气相色谱系统。按29.008(c) 所述的条件操作, 注入后2—60分钟内, 该浓缩液读数一定不应偏离基线1毫米。

(a) 乙腈 见溶剂纯度试验。将工业乙腈精制如下: 4升 CH_3CN 加1毫升 H_3PO_4 , 30克 P_2O_5 和一些均沸片, 在全玻璃装置中于81~82°C下蒸馏。务必不要超过82°C。

某些批量试剂级乙腈不纯, 亦需精馏。通常, 这种乙腈散发的蒸汽会使置于贮器口上湿润的红色石蕊试纸变蓝, 可嗅出明显的胺味。

(b) 用石油醚饱和的乙腈 用重蒸馏的石油醚(m)使乙腈(a)饱和。

(c) 乙醇 美国药典, 试剂纯。或符合美国化学会规定的甲醇。

(d) 碱的醇溶液 2%。2克KOH溶于乙醇中, 稀释至100毫升。

(e) 6%洗脱溶剂 60毫升乙醚(h)用重蒸馏的石油醚(m)溶解并稀释至1升。

(f) 15%洗脱溶剂 取150毫升乙醚, 照(e)配制。

(g) 50%洗脱溶剂 取500毫升乙醚, 照(e)配制。

(h) 乙醚 见溶剂纯度试验。在34~35°C重蒸馏, 于氮气下贮存。加2%乙醇。按“专用词语的含义与注释”第(3)条进行试验, 必须无过氧化物。

(i) Florisil 60/100实验试剂级, 经675°C(1250°F)活化。可用Floridin公司

产品。成批得到的这种已活化硅酸镁载体, 开封后应立即分装入约500毫升的玻璃罐或玻璃瓶内, 用玻塞或衬箔螺旋盖封紧, 存于暗处。用前, 于130°C下加热至少五小时, 在玻塞瓶内此温度下贮存。或于室温下存入气密的干燥器中, 两天后在130°C再加热。

配制混合农药标准溶液: 每毫升己烷中含皮蝇硫磷, 乙硫磷, 环氧七氯, 对硫磷, 狄氏剂, 异狄氏剂和马拉硫磷分别为1, 4, 1, 2, 1, 2和4微克。

检查每批已活化的硅酸镁载体: 把1毫升混合农药标准溶液注入制备的Florisil柱, 按29.015净化程序进行洗脱。将各洗出液浓缩至10毫升。从每种洗出液中取样(见29.008)注入气相色谱, 然后照29.018中的方法定量测定各农药的回收率。如果能用6%洗脱剂e从柱上定量洗脱环氧七氯, 皮蝇硫磷和乙硫磷; 用15%洗脱剂f从柱上定量洗脱狄氏剂, 异狄氏剂和对硫磷; 用50%洗脱剂g从柱上定量洗脱马拉硫磷, 这样的Florisil就是令人满意的。

成批Florisil的吸附性可以用月桂酸来检定, 然后调整柱的尺寸, 对吸附性间的变异加以补偿。(JAOAC 51, 29 (1968))。使用前, 进行上述洗脱试验, 检查调整后的Florisil柱。

(j) 己烷 见溶剂纯度试验。试剂级, 在全玻璃装置中重蒸馏。

(k) 氧化镁 吸附氧化镁 (Fisher Scientific 公司, 订货号No.S-120)。处理如下: 取500克左右用水调和, 在蒸汽浴上加热约半小时后抽滤。于105~130°C干燥一夜, 磨碎至通过60号筛, 放入入密封瓶中。

(l) 氧化镁-硅藻土混合物 处理过的 MgO (k), 与Celite 545按重量1+1混合而成。Celite的石油醚提取液, 应无电子捕获物。

(m) 石油醚 见溶剂纯度试验。试

剂级，于30~60℃下全玻璃装置重蒸馏。

(n) 硫酸钠 粒状无水物。

29.003 薄层色谱用试剂

(a) 氧化铝 中性 Al_2O_3 G。(E型，MC/B Manufacturing Chemists公司，订货号No.1090)，或薄层色谱用的同等物品。

(b) 有机氯农药用的展开溶剂 (1) 正庚烷，商品级。(2) 含2%试剂级丙酮的正庚烷。

(c) 有机氯农药用的显色试剂 0.100克 $AgNO_3$ 溶于1毫升水中，加20毫升2-苯氧基乙醇(实验级，Easiman Kodak公司)，用丙酮稀释至200毫升，加一小滴30% H_2O_2 混匀，置于暗处。次日倾析入喷雾瓶内，限四天内使用。

(d) 有机磷农药用的展开溶剂 (1) 固定液：15%或20%N，N-二甲基甲酰胺(DMF)的乙醚溶液。75或100毫升DMF，用乙醚稀释至500毫升，混匀而成。(2) 展开液：甲基环己烷。

(e) 有机磷农药用的显色试剂 (1) 染色贮备溶液：1克四溴苯酚酞乙酯(Eas-tman产品，订货号No. 6810)溶于100毫升丙酮而得。(2) 染色溶液：10毫升染色贮备溶液[(1)]用丙酮稀释至50毫升。(3) 硝酸银溶液：0.5克 $AgNO_3$ 溶于25毫升水中，用丙酮稀释至100毫升。(4) 柠檬酸溶液：5克粒状柠檬酸溶于50毫升水中，用丙酮稀释至100毫升。

29.004 纸色谱用的试剂

见第十三版的29.004。

29.005 通用设备

(a) 高速食品搅和器 韦林氏(Wa-ring)搅合器，或同等物。

(b) 色谱管 带聚四氟乙烯活塞与粗多孔板或玻璃棉塞，22毫米内径×300毫米。

(c) 无活塞色谱管 22毫米内径×

300或400毫米。

(d) 滤管 约22毫米内径×200毫米，有短导出管及粗多孔板或玻璃棉塞。

(e) 库-丹氏(Kuderna-Danish)浓缩器 500毫升与100毫升。带斯奈德柱及有5或10毫升平滑空间的刻度收集瓶。(Kontes Glass公司，订货号No.K-570000，K-621400，和K-570050，或同等物品)。

(f) 分离器 1000毫升与125毫升，带聚四氟乙烯活塞。

(g) 微型斯奈德柱 双球式(Kontes Glass公司，订货号No. K-569001，或同等物品)。

(h) 微型维格罗(Vigreux)分馏柱 Kontes Glass公司，订货号No.K-569251，或同等物品。

29.006 薄层色谱用器材

(a) Desaga/Brinkmann标准型涂板器，或同等物品。

(b) Desaga/Brinkmann标准固定台，或类似物。

(c) Desaga/Brinkmann干燥架，或相当物 可容纳十块8×8英寸薄板。

(d) Desaga/Brinkmann 51型不锈钢干燥室，或类似物。

(e) 窗玻璃 8×8英寸、宽厚均一的高强度窗玻璃板，用锉刀或其他工具倒角，使边缘光滑。

(f) 色谱罐及其附件 Arthur H. Thomas公司制品，订货号No.2749-F05，或带金属槽而非玻璃槽的同类产品。

(g) 浸渍缸及其附件 不锈钢制， $8\frac{1}{2} \times 8\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{4}$ 英寸内宽，带金属支座及约 $9 \times 1\frac{1}{2}$ 英寸的紧配合U形盖。容积300毫升左右(Arthur H. Thomas公司，订货号No.2749-H50，或同类物)。

(h) 点样管 1微升(Kontes Glass公司，订货号No.K-422520)

(i) 喷瓶 8盎司(Arthur H.

Thomas公司订货号 No. 2753-J 10或SGA Scientific公司, 订货号No. JC 2850, 250毫升)。

(j) 色谱喷雾瓶 250毫升 (Microchemical Specialties公司制品, 订货号No. S-4530-D)

(k) 色谱罐衬垫 从白色或彩色吸水纸上剪下 $12\frac{1}{4} \times 8\frac{3}{4}$ 英寸的两块, 折成L形, 同罐体相配。

(l) 强紫外光源 诸如杀菌灯 (General Electric公司产品), 既可用(1)两只30瓦、36英寸的灯管, 订货号No. G30T8, 装在离纸高约20厘米的标准30瓦反射镜架内; 也可用(2): 两只15瓦、18英寸的灯管, 订货号No. G15T8, 装在离纸高约10厘米的标准15瓦台灯固定架内。整个使用期中, 都应屏蔽, 保护眼睛和皮肤。

29.007 纸色谱用装置

见第十三版的29.007。

29.008 气相色谱用装置

[另见JAOAC47, 326-342(1964), 49, 8-21(1966)]

采用柱(b)并以接近29.018的气相色谱条件工作, 用电子捕获检测1ng环氧七氯和用氯化钾热离子检测2ng对硫磷时, 气相色谱系统应能产生大约1/2满刻度偏转, 并能从七氯、艾氏剂、环氧七氯、乙硫磷和三硫磷的混合物中分辨出各自的峰。艾氏剂的保留时间应是4.5分钟左右。各待测物必须不被该系统任何部分所降解。

(a) 气相色谱仪 具有柱上进样装置, 可控至 $\pm 0.1^\circ$ 的恒温器内之全玻璃柱, 各带单独电源、静电计和适当毫伏记录仪的电子捕获检测器与热离子检测器。

(b) 柱 玻璃制, 1.85米 $\times$ 4毫米内径, 内装涂有10%DC-200(W/W)的下列担体: (1)80-100目Chromosorb W HP (Johns-Manville Products公司制品, 但可从许多有关厂商购得); (2)80-100目 Gas-

Chrom Q (Applied Science Laboratories公司); (3)80-90目Anakrom ABS (Analabs公司)。固定液DC-200可用OV-101 (许多色谱厂商均有) 代替。

称取2克DC-200硅酮流质 (粘度12500厘泊) 或OV-101于烧杯中, 用 CHCl_3 溶解后转入300毫升摩顿(Morton)型烧瓶, 共用 CHCl_3 约100毫升。加18克担体(1), (2)或(3)到烧瓶内, 摇动, 静置约10分钟。把烧瓶放到旋转式汽化器上, 用50℃水浴, 稍稍减压 (最初可能起泡), 间歇转动使溶剂慢慢除去。固体显得湿润时, 提高真空度。停止旋转或借空气风干, 除去最后的痕量 CHCl_3 。只能用能自由流动的颗粒物装柱。制备柱子的每一步骤, 都要十分小心, 防止载体碎裂。然后于250~260℃、氮气流速约100毫升/分下, 把柱处理至少48小时, 或至异狄氏剂出现单峰为止。

(c) 电子捕获检测器 (ECD) 同心型设计, 便于使用直流电源和 ^3H 放射源 (约150毫居里, 需有美国核规范委员会许可证)。

测定检测器的工作特性如下: 加直流电压于检测器上, 待系统稳定 (过夜) 后, 测定0~200伏之间不同电压处的电流~电压关系曲线 (在电压为200, 150, 100, 75, 50, 40, 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2和1伏等处测量电流, 得到平滑曲线的各点)。检测器处于工作温度下若干小时后, 可能得到稍低的稳定电流。这或许是因某种易失的放射性物质逸出所致。于灵敏度为1ng环氧七氯能产生 1×10^{-9} 安培满刻度条件下, 用测绘电流~电压曲线时同样的电压, 测量并绘制响应~电压关系图。选定环氧七氯使记录仪偏转约40~50%满刻度时的电压作为工作电压。检查此系统在0.2~2.0ng环氧七氯范围内的直线性。

直流电压、同心型设计的 ^3H 检测器无售, 可用其他电子捕获检测器代替。可采用恒流、变频的 ^{63}Ni 电子捕获检测器, 在稳

定、能重复、线性响应等条件下工作。它的灵敏度，在最佳条件下比 ^3H 检测器还高。若保持与 ^3H 检测器相同的定量极限， ^{63}Ni 检测器系统的进样量相应地要少。它还为农药分析提供比 ^3H 检测器更特异的相关响应。只是推荐为多数 ^{63}Ni 检测器使用的 $\text{Ar}-\text{CH}_4$ 载气，却妨碍了氯化钾热离子(KClTD)双检出系统(d)，(h)-(i)的应用。

(d) 氯化钾热离子检测器(KCLTD) 火焰离子化检测器经改进，与下述(1)或(2)中制备的有 KCl 涂层的线圈结合起来。检测器电压为300伏直流。用于同电子捕获检测器的两种并用方案中。

所列双检测器系统都具有类似的特性。不过，因操作简易，以(h)所述的串联排列更好。

(1) 串联双检测器用的氯化钾涂层线圈——见图29:01(可与各种检测器组合方式联用)。

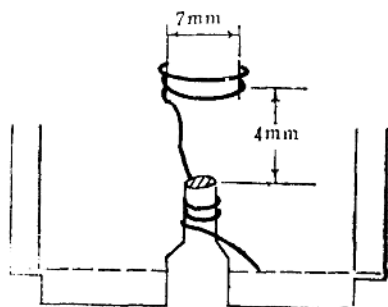


图 29:01 串联双检测系统用的
 KCl 热离子检测器线圈

将铂-铱线(美国线规26)在直径7毫米的棒上绕成紧挨着的2匝螺旋形。在螺线下方约5毫米处，继续把线绕在3毫米的园棒或外径与此相同的火焰喷嘴上，做成3匝螺旋形。使7毫米螺旋支撑于火焰喷口上方4毫米，让3毫米螺旋滑过喷嘴，把线剪断。将氯化钾(美国化学会标准)倒入30毫升高形铂坩埚内，约至四分之一体积。用梅克尔灯加热到全部熔融，继续加热至坩埚

底发红，熔质呈淡红色辉光为止。移开热源，于熔质渐凉的5秒钟内，将2匝螺旋线圈开始浸入熔质内。(务必只让2匝螺旋接触熔质，且线圈不升出坩埚顶)。当熔质降至适当温度，盐便粘附线圈。取出，趁钾盐还未凝固把探针插入线圈中心，使其沿针尖周围结晶。将线圈中间的熔盐移去后，在灯焰中置一秒钟，以消除线圈涂层的毛边；适当涂好的线圈内径为5毫米。然后在火焰喷嘴上定位)。

(2) 并联和串联分流双检测器用的氯化钾涂层线圈——见图29:02。将铂-铱线(美国线规26)在直径5毫米的棒上绕成5匝螺旋形，使螺线相互靠紧或接触。然后在3毫

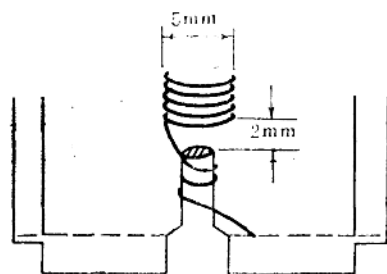


图 29:02 并联与串联分流双检测系统用 KCl 热离子检测器线圈

米园棒或同样外径的火焰喷嘴继续绕个3匝螺旋形。使5毫米螺旋支撑在离火焰喷口上方2毫米处，让3毫米螺旋滑过喷嘴后把线剪断。用镊子夹住5毫米螺旋对面的线头，将5毫米螺旋浸入氯化钾(曾经水中重结晶两次)饱和溶液内，或用滴管涂加 KCl 溶液。于火焰中熔合(当心：发生飞溅。戴上安全镜)。反复浸涂 KCl 溶液三至四次，直到该螺旋被熔融 KCl 覆盖为止。涂层应显得近乎晶莹清澈，然后在火焰喷嘴上定位。

(e) 氘气 可来自氢气发生器或压缩氢气钢瓶(以钢瓶最好)。将不锈钢降压毛细管(内径0.020英寸)装配到钢瓶上，使氢气输出压力为20磅时，其流量限制到约30

毫升/分。氢气源放在检测器附近，并采用死体积最小的气体管路，以减少线内除气时间。（为了精确控制氢气流量，在降压毛细管出口与检测器氢气管路入口之间，插入“S”系列的Nupro型精密计量阀（Nupro公司件号B-1S）。注意：不可用Nupro阀作关闭阀。反复拧紧会损坏顶针。）全部连接处均用套管接头。

(f) 空气 热离子检测器的最低空气需要量是300毫升/分。建议使用压缩空气钢瓶，或池式空气泵。

(g) 毛细T形管 （见图29:03和图29:04）制作供并联和串联分流双检测系统用的1:1气体分流器（图中B）：把两节长4.5厘米、内径0.010英寸、外径16/1英寸的不锈钢毛细管，装配到长1厘米、标准壁厚的1/8英寸不锈钢管中。将1英寸长的16号皮下注射针管垂直插进1/8英寸管上的钻孔内。用银钎焊所有的接口。制作向并联系统引入氮气的毛细T形管（图中E）：把两段长2.5厘米的16号皮下注射针管装入长1厘米、标准壁厚的1/8英寸不锈钢管内。将1厘米长的16号注射针管垂直插在1/8英寸管件上的钻孔内。用银钎焊全部接口。

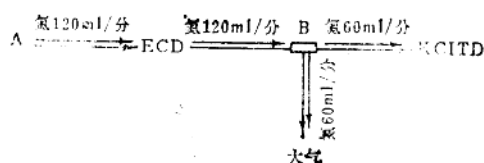


图 29:03 串联分流双检测系统

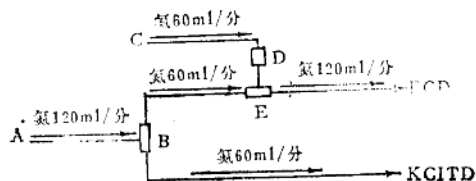


图 29:04 并联双检测系统

(h) 组装串联双检测系统 如图29:05。用16号标准壁厚的聚四氟乙烯管件，把120毫升/分的柱流出物（图中A）直

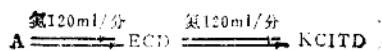


图 29:05 串联双检测系统

接导向电子捕获检测器入口，将电子俘获检测器出口直接联到氯化钾热离子检测器的入口。

注意：使用串联〔h〕或串联分流双检测系统〔i〕都要彻底检查电子捕获检测器，特别是聚四氟乙烯绝缘体有无漏气。

(i) 组装串联分流双检测系统 如图29:03所示。把120毫升/分的柱流出物（图中A）直接导往电子捕获检测器入口。在电子捕获检测器出口与氯化钾热离子检测器入口之间，接上1:1气体分流器（图中B），从而每分钟只有60毫升氮气进入氯化钾热离子检测器，其余60毫升氮则流出到大气中。用16号标准壁厚的聚四氟乙烯管作全部连接件。请看(h)内注意事项。

(j) 组装并联双检测系统 装配如图29:04。120毫升/分的柱流出物，经1:1分流器（图中B）分流，使两个检测器各接受60毫升/分的流出物。再通过毛细T形管（图中E），从另一氮气源（图中C）引入60毫升/分的氮气，以增加到电子捕获检测器的流量。从C处来的氮气通过一不锈钢毛细管（图中D）（内径0.040英寸）时被预热。该毛细管延伸进柱恒温器内120厘米，然后转入检测器恒温器内，盘成长35厘米的小螺旋形。用16号标准壁厚的聚四氟乙烯管，把各毛细管和分流器与各检测器相接。测量分流器（B）每端的流量，确保其分流正好为1:1。

(k) 操作氯化钾热离子检测器 点燃检测器火焰前（无任何信号），先用零控

制钮将记录仪调零。开通氢气(大约30毫升/分),点燃火焰,调节氢气浓度至基线电流(BLC)为 $0.2-0.8 \times 10^{-8}$ 安培。(含磷化合物的灵敏度直接与KCl的温度有关,而这又取决于火焰中氢的浓度)选择静电计的工作位置,把氢浓度调到2ng对硫磷进入检测器时,记录仪能偏转40—50%满刻度。待基线持续稳定后,于量程为 1×10^{-8} 安培的静电计置位下,精确测出基线电流值。然后回到静电计工作位置,并借电流平衡控制钮“消除”由检测器产生的电流,将记录笔调至零位。在0.4—4.0ng对硫磷范围内,检查系统的线性。操作中,不断监测基线电流。如发生飘移,重调氢气浓度使基线电流保持相同值。在样品与标准的色谱分析过程中,要准确定量,基线电流必须是确定的。

浓缩技术

29.009

已净化的提取液

(绝不可把净化的提取液蒸干)

(a) 浓缩到约5毫升或多于5毫升——在装有三球式斯奈德柱和容量瓶或刻度收集管的库-丹氏浓缩器内,于蒸汽浴上汽化。其中加些20目均沸片是必要的。

(b) 浓缩到5毫升以下 先按照(a)蒸发至约5毫升。从浓缩器取下收集管,把它同双球式微型斯奈德柱或微型维格罗柱衔接。蒸至略少于所需体积,让冷凝液流入管内,脱离柱。可得的最小体积是0.2—0.4毫升。

29.010

含油脂或植物抽提物的提取液

(a) 库—丹氏浓缩器 装有三球式斯奈德柱和容量瓶或刻度收集管。在蒸汽浴上使用。

(b) 闪蒸器 烧瓶保持在室温水浴中。

(c) 烧杯 放在35—40°水浴内的烧杯,于干燥的清洁空气流下蒸发。一俟溶剂

蒸发殆尽,即脱离热源与气流让残余的水分自然挥发。也可短时间、短时间地在蒸汽浴上把溶剂从脂肪中蒸去。

试样的制备与提取

29.011

无脂肪食品

(见51.004, 51.011, 51.039, 51.040, 51.043和51.073)

软质水果必要时去核。将多叶或菜类作物、去核软质水果、硬质水果和根等有代表性样品切碎或掺合。缩分前,彻底混匀成均一的试样。干的或低水分物品,例如乾草,要研碎通过20号筛,充分混匀。然后按(a)、(b)、(c)或(d)处理。

(a) 含糖不到5%的多水(>75%)食品——(1)非蛋产品:称取100克已切碎或掺合的样品,放入高速搅和器罐内,加200毫升 CH_3CN 和约10克硅藻土,高速掺合两分钟。经过放有鲨鱼呢纸的12厘米布氏漏斗,抽滤入500毫升吸滤瓶内。滤液转入250毫升量筒,记下体积(F)。把已计量的滤液倒进1升的分离器中,然后照(e)继续下去。(2)全蛋:去壳。将合在一起的蛋黄与蛋白低速搅拌至少5分钟,至试样均一为止。低速搅拌,会使样品起泡最少。称取 ≤ 25 克彻底混匀的蛋黄和蛋白,放入高速搅和器罐内,照(1)加入 CH_3CN 继续进行。

(b) 含糖5—15%的多水(>75%)食品 加200毫升 CH_3CN 和50毫升水到盛有100克样品的搅和器内,按(a)进行处理。转移 ≤ 250 毫升滤过的提取液(记下体积(F))至1升分离器内,照(e)继续进行。

(c) 含糖15—30%的多水(>75%)食品,例如葡萄 把200毫升 CH_3CN 与50毫升水的混合液加热至75°后,倒进搅和器内的100克样品中,立即按(a)进行处理。不待滤出的提取液冷却,便转移 ≤ 250 毫升(记下体积(F))到1升分离器内,让其冷至室

温。然后照(e)继续进行。

(d)干的或低水分物品,如乾草 加350毫升35% $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ (350毫升 H_2O 用 CH_3CN 稀释至1升)到搅和器内的20—50克磨细样品中。(如果样品量需要较多,可另加足量的提取混合液,使其浸湿且充分掺合)。高速搅和5分钟后,按照(a),自“经过…抽滤入…”起,继续进行。然后转移 ≤ 250 毫升滤过的提取液(记下体积(F))至1升分离器内,再按(e)处理。

(e)残留物转入石油醚 仔细量出100毫升石油醚,倒入盛着滤液的分离器内。剧烈摇动1—2分钟,加10毫升饱和 NaCl 溶液及600毫升水。分离器在水平位置上剧烈混合30—45秒钟后,让其分离,弃去水层。然后用水徐徐清洗溶剂层两次,每次100毫升。弃去洗液,把溶剂层转到100毫升玻塞量筒内,记下体积(P)。加约15克无水 Na_2SO_4 ,急剧摇动。别让提取液同 Na_2SO_4 一起滞留超过1小时,否则可能会因吸附作用造成有机氯农药的损失。溶液直接移入Florasil柱,29.015,或在库-丹氏浓缩器内先浓缩至5—10毫升后再移入。

(f)对水果与蔬菜的计算 按下式计算实测试样的克数:

$$S \times (F/T) \times (P/100)$$

式中, S代表所取样品的克数; F代表所取溶液的毫升数; T为总体积数(它是样品中水分的毫升数+加入的 CH_3CN 毫升数-用毫升表示的体积缩小校正数); P代表所得石油醚抽提液的毫升数; 而100表示抽提各残留物所用的石油醚毫升数。提取高糖食物时,另加了50毫升水到 CH_3CN 中,总体积T增加了45。也就是说对含水85%的样品, $T=325$,而不是280。

例如: 100克样品含85克水,加入200毫升 CH_3CN ; 体积缩小5毫升。总体积T是280毫升。如果滤液体积为235毫升,石油醚抽提液体积是85毫升,而残留物系转入到

100毫升的石油醚内,则:

$$100 \times (235/280) \times (85/100) = 71 \text{克试样}$$

关于水分的平均含量,请阅食品构成方面的参考文献。大多数新鲜水果与蔬菜的含水量,可认为是85%。对于25克全蛋和200毫升 CH_3CN ,可用215作为T。

(g)对干的或低水分产品,例如干草的计算——按水果与蔬菜(f)内的公式,计算实测试样的克数,但T表示的总体积数稍有不同(它等于样品中水分的毫升数+加入的35% $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{CN}$ 的毫升数-以毫升表示的体积缩小校正数)。如果样品的含水量 $\leq 10\%$,则可忽略不计,而把提取混合液的体积数用作T。

29.012

含脂肪食品

(分离脂肪后,按29.014乙腈分配一节进行)

(a)动、植物油脂 若系固体,加热液化后,经干滤器过滤。

(b)黄油 加热至 50° 左右,待脂肪分出后,倾析通过干滤器。

(c)乳类 (安全事项: 见51.011, 51.039, 51.054与51.073)。把100毫升奶液(炼乳须先用水按1+1稀释)倒入500毫升离心瓶中,加100毫升乙醇或甲醇,及约1克草酸钠或草酸钾。混合后,加50毫升乙醚,剧烈振摇1分钟;再加50毫升石油醚,剧烈振摇1分钟。然后在约1500转/分下离心分离5分钟左右。用16.246内的洗瓶装置把溶剂层吹出,转至盛有500—600毫升水、30毫升饱和 NaCl 溶液的1升分离器中。再提取水中残留物两次,每次用50毫升乙醚-石油醚(1+1),并强烈摇动。每次提取后离心分离,吹出溶剂层合并到分离器中。全部提取液与水细心混合后,排出、弃去水层。再用水洗溶剂层两次,每次用水100毫升,洗水均弃去。(假如形成乳浊,则往溶剂层加入5毫升左右的饱和 NaCl 溶液,或将其包括在水洗步骤中)。让乙醚溶液通过 $50 \times$

25毫米外径的无水 Na_2SO_4 柱，流出液收集到400毫升烧杯中，用少量石油醚洗柱。吹送空气，在蒸汽浴上把合并的提取液中的溶剂蒸发掉，就得到脂肪。

(d) 干酪 把25—100克（可提出3克脂肪）切小的样品，2克左右草酸钠或草酸钾，100毫升乙醇或甲醇，放入高速搅和器内掺合2—3分钟。（如果经验表明离心作用不能消除乳浊，可按每2克样品加1毫升水后，再搅和）。然后倒入500毫升离心瓶，加50毫升乙醚，剧烈振摇1分钟；再加50毫升石油醚，剧烈振摇1分钟。（或者分置两个250毫升离心瓶内，各用25毫升乙醚提取，剧烈振摇1分钟）。以下按(c)节从“在约1500转/分下离心分离5分钟左右”起，继续进行。

(e) 鱼 （请阅51.004，51.011，51.039和51.073）

称取25—50克完全磨细、混匀的样品，放入高速搅和器内。（如已经知道或能估计出脂肪含量，可把称样量调整至使提取出的脂肪量最多3克左右）加100克无水 Na_2SO_4 ，使样品失水裂解。搅和与用刮勺调拌交替进行，使样品与 Na_2SO_4 充分混匀。用刮勺刮下搅和器罐四周的结块物，打散后，加150毫升石油醚，高速掺和两分钟。把浮在上面的石油醚倾析入置有双层鲨鱼皮呢纸的12厘米布氏漏斗内，抽滤入500毫升吸滤瓶。用勺刮下搅和器罐内壁的结块，打散，再用两份各100毫升石油醚，反复萃取罐内的残渣，每次搅和两分钟。（先搅动一分钟，停下，用勺刮下搅和器罐内结块，打散后再搅合一分钟）两次抽提之间，也要刮下并打散罐内结块物。倾出反复掺合后浮在上面的石油醚，经布氏漏斗，与第一次提取液合并。把最后搅和所剩的残渣，从罐内转入布氏漏斗中，用三份各约25—50毫升石油醚，洗涤搅和器罐及漏斗内的滤饼。最后一次洗毕，立即用烧杯底部紧压漏斗内的残余物，挤出剩

下的石油醚。将合在一起的提取液流经 40×25 毫米外径的无水 Na_2SO_4 柱，用带光滑管的500或1000毫升库-丹氏浓缩器收集流出液。以少量石油醚清洗吸滤瓶和柱子。在库-丹氏浓缩器内，蒸发出提取液和洗液中的大部分石油醚。用少量石油醚将脂肪溶液转入配衡烧杯，在干燥的空气流下，于蒸汽浴温蒸去石油醚，以得到脂肪。石油醚完全除尽后，称量并记录提取的脂肪重。

记下取出供净化的脂肪重量（净化用的脂肪重量/提取出的脂肪重量 $\times$ 原始样品的重量=所分析的试样重量）。如已知某样品提取不出多于3克的脂肪，便无须在 CH_3CN 分配前分离称量脂肪重了。这时，就以原始样品的重量为基础进行测定。

29.013

土壤(2)

（用作艾氏剂，p,p'-DDE，o,p'-DDT，p,p'-DDT，狄氏剂，异狄氏剂，七氯，环氧七氯，林丹，及p,p'-TDE（DDD）的正式最后方案）

将未烘干的土壤通过2毫米筛网，完全混匀后称取10.0克放入250毫升锥瓶内。加7毫升0.2M NH_4Cl 溶液（10.7克/升），静置一刻钟。加100毫升己烷-丙酮（1+1），拧紧活塞。在往复式或曲柄式摇动器上，以180转/分摇荡过夜（ ≥ 12 小时）。

小心避开含水粘土相，将上部清液倾入、通过2—3厘米（内径22毫米）的Florisil柱，29.002(i)，流出液收集到1升分离器内。用己烷-丙酮洗涤锥瓶和土壤两次，每次用25毫升，洗液倾析经柱流出。再用10毫升己烷-丙酮洗涤柱。

加200毫升水到分离器内，轻轻摇动约半分钟。水相排入另一分离器，用50毫升己烷提取。将各己烷层都并入头一个分离器内，用100毫升水洗涤，然后把水排出弃去。将己烷流经2厘米 Na_2SO_4 柱（内径22毫米），浓缩到100毫升后，取5—10微升注入到气相色谱仪中，作为预备性进样。要是在DDE或

狄氏剂的保留时间出峰,便在库-丹氏浓缩器〔29.010(a)〕内浓缩至10毫升。然后照29.015所述,分离DDE或狄氏剂(这种净化对来自有机质含量很高的土壤提取液,也可能是必不可少的)。以下按29.018,使用电子捕获检测器(b)继续进行。如要以干基计算,可另取10克分选样品,于 105°C 下烘约16小时,便得到固体物的百分率。

参考文献: JAOAC 56, 728(1973); 57, 604(1974)

净化技术

29.014

乙腈分配

(见51.011, 51.039和51.073。各种油脂可呈现不同的乳化趋势)

称取 ≤ 3 克脂肪到125毫升分离器内,加适量的石油醚,使脂肪与石油醚的总体积为15毫升。再加30毫升饱和石油醚的 CH_3CN 〔29.002(b)〕剧烈振摇一分钟。待分层后,把 CH_3CN 泄入盛有650毫升水、40毫升饱和 NaCl 溶液、100毫升石油醚的1升分离器内。另用三份各30毫升饱和石油醚的 CH_3CN 洗提125毫升分离器内的石油醚溶液,每次都剧烈振摇一分钟。全部提取液合并到1升分离器内。

假如对特定样品(例如鱼)的实践表明,净化可能不充分,则按下述进行分配:把初次分配后的 CH_3CN 相先转入盛有15毫升石油醚的第二个125毫升分离器内,剧烈振摇一分钟。待分层后,才将 CH_3CN 排入有650毫升水、40毫升饱和 NaCl 溶液和100毫升石油醚的1升分离器。三次洗提分离后的 CH_3CN 相也逐一通过第二个125毫升分离器内的15毫升石油醚,每次都剧烈振摇。乙腈提取液一一并入1升分离器内。

平置分离器,充分混合30—45秒钟。待分层后,水层排入第二个1升的分离器,其

中加100毫升石油醚,剧烈摇动15秒钟。分层后,弃去水层。将石油醚与原分离器的石油醚合并,用水洗两次,每次100毫升。洗水弃去。石油醚层经 50×25 毫米外径的无水 Na_2SO_4 柱,流入500毫升库-丹氏浓缩器。然后顺序清洗分离器和柱三次,每次约用石油醚10毫升。在库-丹氏浓缩器内把合并的提取液与清洗液蒸至约10毫升,以备转入Florisil柱。

29.015

Florisil净化

(见51.011, 51.039, 51.040, 51.054, 和51.073。)

制备22毫米内径的Florisil柱〔29.00(b)〕。装好后,柱内应有10厘米高(或由月桂酸试验确定的数量)的已活化硅酸镁载体,其上盖约1厘米厚的无水 Na_2SO_4 。用40—50毫升石油醚把柱预润湿。带有容量瓶或刻度收集瓶的库-丹氏浓缩器置于柱下,接收流出物。将石油醚提取液或其浓缩液转至柱中,使其以 ≤ 5 毫升/分的速度流过。用石油醚清洗容器和 Na_2SO_4 ,每次用石油醚约5毫升。另用少量石油醚清洗管壁。然后,用200毫升6%的洗脱溶剂〔29.002(e)〕,以约5毫升/分流速进行洗脱。更换接受器,继续用200毫升15%的洗脱溶剂〔29.00(f)〕以约5毫升/分流速洗脱。再更换接受器,最后用200毫升50%的洗脱溶剂〔29.00(g)〕以约5毫升/分的流速洗脱。

在库-丹氏浓缩器内,把各种洗出液浓缩至规定的适当体积。必需 < 5 毫升时,采用双球微型斯奈德柱或微型维格罗柱。

第一种洗出液(6%)含有机氯农药(艾氏剂,六六六,滴滴伊,涕滴伊, o,p'-DDT与p,p'-DDT,七氯,环氧七氯,林丹,甲氧滴滴涕,灭蚁灵和L滴滴涕),工业药品(各种多氯联苯),及有机磷农药(乙硫磷与皮蝇硫磷)。且这种洗出液通常适合于直接作气相色谱测定。如需进一步提纯,可用新柱,重复Florisil净化操作。第二种洗出液

(15%)含有机氯农药(狄氏剂与异狄氏剂),和有机磷农药(地亚农,甲基对硫磷与对硫磷)。如需进一步提纯,可先用气相色谱与薄层色谱测定有机磷农药,然后再分别或同时采用氧化镁净化〔29.016〕与皂化29.017。但这两种手段只适用于15%洗出液中的有机氯农药。第三种洗出液(50%)含有机磷农药马拉硫磷。

29.016 氧化镁净化

(只适用于15%洗出液中的有机氯农药且有必要进行补充净化时)

用减压填充法,把约10克 MgO-Celite混合物〔29.002 (I)〕装入无活塞色谱管〔29.005(c)〕。用40毫升左右石油醚进行预洗。弃掉预洗液,将库-丹氏浓缩器置于管柱下。将已浓缩到约5毫升的15% Florisil洗出液导入柱中,并用少量石油醚清洗。稍稍减压或加压,迫使石油醚进入柱内。然后用100毫升石油醚洗脱。洗出液浓缩至适当体积后,继续测定或必要时进行皂化。

29.017 皂化

(只适用于耐热碱处理的化学药物。当15%洗出液或MgO-Celite洗出液实际上未消除油质时,作补充净化之用。)

吹送空气,把石油醚-乙醚(85+15)馏分继续浓缩到2毫升。加1毫升2%KOH的乙醇溶液,装上微型斯奈德柱,在蒸汽浴上再细心蒸至最多1毫升。让试样回流加热一刻钟,取下冷却后,加2毫升乙醇-水(1+1),5毫升己烷,摇动一分钟。经离心分层,用巴斯德(Pasteur)移液管把尽可能多的己烷转入另一管中。再用5毫升己烷重复提取,将合到一起的己烷浓缩至相应体积,供气相色谱分析。

检测方法

29.018 气相色谱法初步鉴别与定量测定

(可用于有机氯农药,有机磷农药及多氯联

苯(PCB)。但对多氯联苯残留物,本法反在其单独存在于试样中时才适用。如果在PCB残留物色谱分析中,发现有农药或其他化合物存在,必须在PCB定量前,先采取别的理、化操作,将这些组分的干扰消除或减至最低限度。)

用10微升注射器,吸取适量(3—8微升)浓缩的Florisil或MgO-Celite柱洗出液,注入气相色谱仪中(29.008)。进样中的待测物含量应在线性范围以内。以保留时间为基础,初步鉴别各残留物峰。测量残留物峰面积或峰高,与对应的已知量参照物所得峰面积或峰高相比较,确定残留物含量。为保证有效地测定残留物量,残留物与参照标准的峰形大小应在±25%以内,参照物色谱应紧随样品之后。

通过各残留物峰的总面积或总高度,与对应的Aroclors(多氯联苯)参照物(Analabs公司)峰的总面积或总高相比较,测出总的PCB残留物。从全部峰下的共同基线,测量总面积或总高。仅仅只用能归之于多氯联苯的那部分样品峰。这些峰还必须存在于参照物的色谱中。要得到最佳匹配的样品与参照物气相色谱图,可能需要Aroclors的某种混合物。

此外,还可运用表29:02中的Aroclor参照物重量因数,进行各个峰面积比较,来确定各PCB残留物。对照具有严格相同绝对保留值的各相应参照物峰,以计算各个PCB峰。各峰值的总和,就是全部PCB的ppm数。(对其色谱图与任一Aroclor参照物色谱差别较大的PCB多残留物,推荐采用这个方法)

(a)10%DC-200或OV-101柱的推荐工作条件 玻璃柱,1.8米(6英尺)×4毫米内径。温度(°C):注入器,225°;柱,200°;³H电子捕获检测器,最高210°。载气流量,120毫升氮/分。

(b)电子捕获检测器(ECD) (用于