



中华人民共和国国家标准

GB 23200.86—2016

食品安全国家标准 乳及乳制品中多种有机氯农药残留量的测定 气相色谱—质谱/质谱法

National food safety standards—
Determination of multiple organochlorine pesticide residues in milk and dairy
products—
Gas chromatography—mass spectrometry

2016-12-18 发布

2017-06-18 实施



中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
中华人民共和国农业部 发布
国家食品药品监督管理总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SN/T 3036—2011《出口乳及乳制品中多种有机氯农药残留量的测定 气相色谱—质谱/质谱法》。与 SN/T 3036—2011 相比,主要变化如下:

- 标准文本格式修改为食品安全国家标准文本格式;
- 标准名称和范围中“出口乳及乳制品”改为“乳及乳制品”;
- 标准范围中增加“其他食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- SN/T 3036—2011。

食品安全国家标准

乳及乳制品中多种有机氯农药残留量的测定

气相色谱—质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了乳及乳制品中多种有机氯农药残留量气相色谱—质谱/质谱法。

本标准适用于液态奶、奶粉、酸奶(半固态)、冰激凌、奶糖等乳及乳制品中 α -六六六、 β -六六六、林丹、 δ -六六六、o,p'-滴滴涕、p,p'-滴滴涕、o,p'-滴滴伊、p,p'-滴滴伊、o,p'-滴滴滴、p,p'-滴滴滴、甲氧滴滴涕、七氯、环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、顺式—氯丹、反式—氯丹、氧化氯丹、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸盐、六氯苯、四氯硝基苯、五氯硝基苯、五氯苯胺、甲基五氯苯基硫酸酯、灭蚁灵 30 种有机氯农药残留量的测定和确证,其他食品可参照执行。

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 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试样中的有机氯农药残留用正己烷—丙酮(1+1,体积比)溶液提取,提取液经浓缩后,经凝胶渗透色谱和弗罗里硅土柱净化,用气相色谱—质谱/质谱仪测定和确证,外标峰面积法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

4.1.2 丙酮(C_3H_6O):色谱纯。

4.1.3 二氯甲烷($C_2H_2Cl_2$):色谱纯。

4.1.4 环己烷(C_6H_{12})。

4.1.5 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)。

4.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4):650℃灼烧 4 h,在干燥器内冷却至室温,储于密封瓶中备用。

4.1.7 氯化钠(NaCl)。

4.2 溶液配制

4.2.1 提取液:取适量正己烷和丙酮,按体积比 1:1 进行混合。

4.2.2 凝胶渗透色谱洗脱液:取适量环己烷和乙酸乙酯,按体积比 1:1 进行混合。

4.2.3 固相萃取洗脱液:取适量正己烷和二氯甲烷,按体积比 5:95 进行混合。

4.3 标准品

农药标准物质:纯度 $\geq 95\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液:准确称取适量的各标准物质,用正己烷配制成浓度为 $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。此溶液在 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

4.4.2 标准中间溶液:取适量的各种标准储备溶液,配制成 $2\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准工作溶液。此溶液在 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

4.4.3 标准工作溶液:取适量的各种标准储备溶液,配制成适当浓度的混合标准工作溶液。标准工作液现用现配。

4.5 材料

4.5.1 弗罗里硅土固相萃取小柱: $6\ \text{mL}/1\ \text{g}$,或相当者。使用前,用 $5\ \text{mL}$ 正己烷活化。

4.5.2 微孔滤膜: $0.45\ \mu\text{m}$,有机系。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱—质谱/质谱仪,配电子轰击源(ED)。

5.2 凝胶渗透色谱仪。

5.3 电子天平:感量 $0.01\ \text{g}$ 和 $0.0001\ \text{g}$ 。

5.4 涡旋振荡器。

5.5 离心机:最大转速可达 $5\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 。

5.6 旋转蒸发器。

5.7 氮吹仪。

5.8 具塞离心管:聚四氟乙烯, $50\ \text{mL}$ 。

6 试样制备与保存

液态奶、酸奶、冰激凌:取有代表性样约 $100\ \text{g}$,装入洁净容器作为试样,密封并做好标识,于 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存。

奶粉、奶糖:取有代表性样约 $100\ \text{g}$,装入洁净容器作为试样,密封并做好标识,于常温下干燥保存。

在制样操作过程中必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

样品取样部位按 GB 2763 的规定执行。

7 分析步骤

7.1 提取

准确称取 $10\ \text{g}$ 试样(精确到 $0.01\ \text{g}$)于 $50\ \text{mL}$ 具塞离心管中(奶粉、奶糖加 $10\ \text{mL}$ 水溶解),加入 $5\ \text{g}$ 氯化钠,再加入 $10\ \text{mL}$ 提取液。用涡旋振荡器振荡 $1\ \text{min}$, $4\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 离心 $3\ \text{min}$,将有机相转移至 $100\ \text{mL}$ 旋蒸瓶中。残渣再分别用 $10\ \text{mL}$ 提取液提取 2 次,离心合并有机相,在 40°C 下旋转蒸发浓缩至近干。用 $10\ \text{mL}$ 环己烷—乙酸乙酯混合溶液充分溶解残渣,过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜,待净化。

7.2 净化

7.2.1 将凝胶渗透色谱净化

7.2.1.1 参考条件

- 净化柱: $400\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}$ (内径),内装 Bio-Beads, S-X3, $38\ \mu\text{m}\sim 75\ \mu\text{m}$ 填料,或性能相当者;
- 流动相:环己烷—乙酸乙酯(1+1, 体积比);
- 流速: $5\ \text{mL}/\text{min}$;
- 进样量: $5\ \text{mL}$;

- e) 开始收集时间:10 min;
- f) 结束收集时间:22 min。

7.2.1.2 净化步骤

将待净化溶液转移至 10 mL 试管中,用凝胶渗透色谱仪净化,收集 10 min~22 min 的淋洗液,在 40℃ 下减压浓缩至约 2 mL,待弗罗里硅土固相萃取柱净化。

7.2.2 固相萃取净化

将上述样液转移到已活化的弗罗里硅土固相萃取柱内,收集流出液,用 8 mL 二氯甲烷—正己烷溶液洗脱。收集洗脱液于 40℃ 旋转蒸发浓缩至近干,用 1 mL 正己烷溶解残渣,过 0.45 μm 滤膜,供测定。

7.3 测定

7.3.1 仪器参考条件

- a) 色谱柱:TR-35 ms,30 m×0.25 mm,膜厚 0.25 μm,或性能相当者;
- b) 柱温:55℃ 保持 1 min,以 40℃/min 速率升至 140℃,保持 5 min,以 2℃/min 速率升至 210℃,以 10℃/min 速率升至 280℃,保持 10 min;
- c) 进样口温度:250℃;
- d) 离子源温度:250℃;
- e) 传输线温度:250℃;
- f) 离子源:电子轰击离子源;
- g) 测定方式:选择反应监测模式(SRM);
- h) 监测离子(m/z):各种有机氯农药的定性离子对、定量离子对、碰撞能量及离子丰度比参见表 A.1;
- i) 载气:氮气,纯度≥99.999%;
- j) 流速:1.2 mL/min;
- k) 进样方式:不分流;
- l) 进样量:1 μL;
- m) 电离能量:70 eV;

7.3.2 色谱测定与确证

按照 7.3.1 气相色谱—质谱/质谱条件测定样液和标准工作溶液,外标法测定样液中的有机氯农药残留量。样品中待测物残留量应在标准曲线范围之内,如果残留量超出标准曲线范围,应进行适当稀释。在上述色谱条件下,各种有机氯质量色谱峰保留时间见表 A.1。标准品的总离子流色谱图和多反应监测色谱图见图 A.1 和图 A.2。

在相同实验条件下,样品与标准工作液中待测物质的质量色谱峰相对保留时间在±2.5%以内,并且在扣除背景后的样品质量色谱图中,所选择的离子对均出现,同时与标准品的相对丰度允许偏差不超过表 1 规定的范围,则可判断样品中存在对应的被测物。

表 1 气相色谱—串联质谱定性时相对离子丰度最大容许误差

单位为百分率

相对丰度(基峰)	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤10
允许的相对偏差	±20	±25	±30	±50

7.4 空白试验

除不称取试样外,按 7.1~7.3 的规定执行。

8 结果计算和表述

用数据处理软件中的外标法或绘制标准曲线,按式(1)计算样品中有机氯农药的残留量。

$$X_i = \frac{c_i \times V \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X_i —— 试样中 i 组分农药的残留量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);
- c_i —— 由标准曲线得到的样液中 i 组分农药的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
- V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m —— 最终样液所代表的试样质量,单位为克(g);
- 1 000 —— 换算系数。

计算结果须扣除空白值,测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留 2 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率),应符合附录 B 的要求。

9.2 在再现性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率),应符合附录 C 的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法中各种有机氯农药的定量限均为 $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 回收率

方法的平均回收率为 62.2%~116.8%。



附录 A
(资料性附录)
参考质谱条件¹⁾和色谱图

A.1 参考质谱条件

- A.1.1 方法模式: EZ 方法。
 A.1.2 离子盒: CEI(Close ED)。
 A.1.3 离子源温度: 250℃。
 A.1.4 灯丝电流: 25 μA。
 A.1.5 Q1 峰宽: 0.7 FWHM。
 A.1.6 循环时间: 0.5 s。
 A.1.7 色谱过滤峰宽: 3.0 s。
 A.1.8 碰撞气: 氩气, 纯度 ≥ 99.999%。
 A.1.9 碰撞气压力: 1.5 mTorr。
 A.1.10 定性离子对、定量离子对、碰撞能量及离子丰度比见表 A.1。

表 A.1 30 种有机氯农药的保留时间、CAS 号、定性离子对、定量离子对及碰撞能量

时间窗口 min	化合物	保留时间 min	CAS 号	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	碰撞能量 eV	定性/定量离子 丰度比 %
13.0~25.0	四氯硝基苯	15.9	117-18-0	259	201	15	81
				261	203 ^a	15	
	六氯苯	19.6	608-73-1	284	214	20	96
				286	251 ^a	20	
	α-六六六	20.5	319-84-6	181	145 ^a	15	48
				219	183	15	
五氯硝基苯	23.2	82-68-8	237	143	25	22	
			295	237 ^a	20		
林丹	24.0	58-89-9	181	145 ^a	15	22	
			219	183	15		
25.0~33.0	β-六六六	26.3	319-85-7	181	145 ^a	15	67
				219	183	15	
	七氯	27.1	76-44-8	272	237 ^a	15	63
				274	239	15	
	五氯苯胺	27.8	527-20-8	265	158 ^a	30	74
				265	192	30	
	δ-六六六	28.8	319-86-8	181	145 ^a	15	85
				219	183	15	
艾氏剂	29.9	309-00-2	263	193 ^a	32	26	
			263	228	26		

1) 非商业性声明: 附录 A 所列参考质谱条件是在 thermo TSQ Quantum GC 型气相色谱—串联质谱仪上完成的。此处列出试验用仪器型号仅为提供参考, 并不涉及商业目的, 鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

表 A.1 (续)

时间窗口 min	化合物	保留时间 min	CAS号	母离子 m/z	子离子 m/z	碰撞能量 eV	定性/定量离子 丰度比 %
25.0~33.0	甲基五氯苯基硫酸酯	31.3	1825-19-0	296	263 ^a	20	61
				298	265	20	
	氧化氯丹	34.1	27304-13-8	387	263 ^a	15	74
				387	323	15	
	环氧七氯	35.2	28044-83-9	353	253 ^a	15	58
				353	289	15	
	反式一氯丹	37.2	5103-74-2	373	266 ^a	18	46
				375	268	18	
	顺式一氯丹	38.3	5103-71-9	373	266 ^a	18	41
				375	268	18	
	o,p'-滴滴伊	38.4	72-55-9	246	176 ^a	25	41
				248	176	20	
α -硫丹	38.4	959-98-8	241	206 ^a	20	74	
			272	237	18		
39.5~45.3	p,p'-滴滴伊	40.5	72-55-9	246	176 ^a	25	52
				248	176	20	
	狄氏剂	40.5	60-57-1	277	205	20	19
				263	193 ^a	26	
	o,p'-滴滴滴	41.1	53-19-0	235	165 ^a	20	64
				237	165	20	
	异狄氏剂	41.9	72-20-8	263	193 ^a	26	40
				281	245	12	
	o,p'-滴滴涕	42.6	789-02-6	235	165 ^a	20	66
				237	165	20	
	p,p'-滴滴滴	43.0	72-54-8	235	165 ^a	20	65
				237	165	20	
	β -硫丹	43.0	33213-65-9	241	206 ^a	20	97
				272	237	18	
	p,p'-滴滴涕	43.9	789-02-6	235	165 ^a	20	65
				237	165	20	
	异狄氏剂醛	43.9	7421-93-4	345	317 ^a	10	41
				347	319	10	
硫丹硫酸盐	44.5	1031-07-8	272	237 ^a	15	54	
			274	239	15		
45.3~48.0	甲氧滴滴涕	46.1	72-43-5	227	212	15	68
				227	169 ^a	20	
	异狄氏剂酮	46.2	53494-70-5	315	279	10	75
				317	281 ^a	10	
灭蚊灵	46.6	2385-85-5	270	235	15	60	
			272	237 ^a	15		

^a 定量离子。

A.2 色谱图

A.2.1 30种有机氯农药标准溶液的总离子流色谱图

见图 A.1。

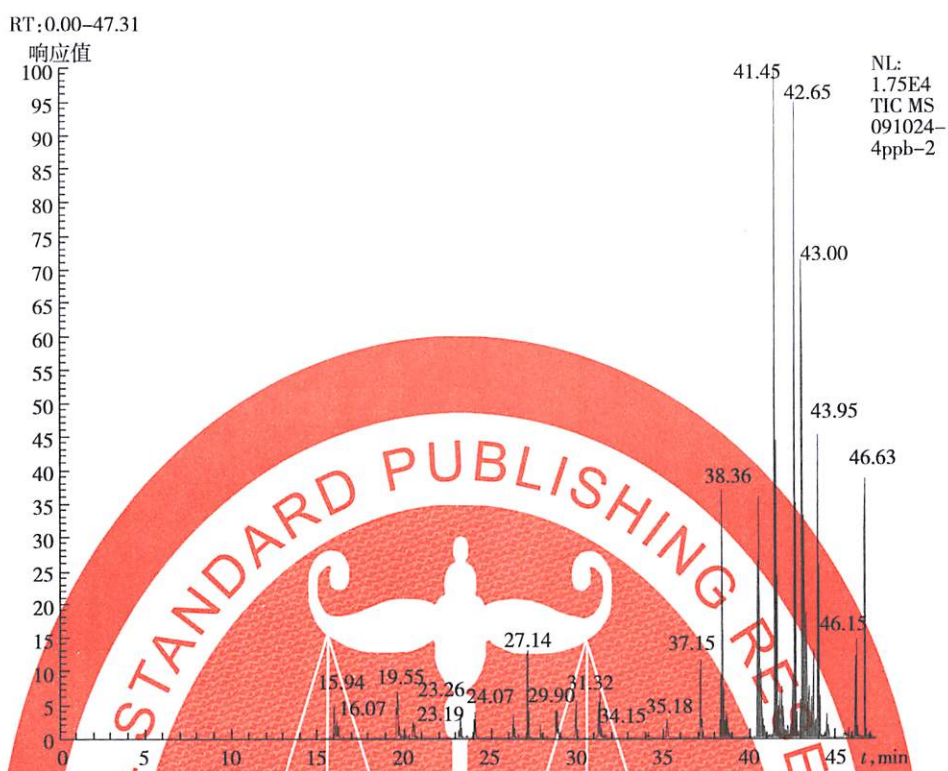


图 A.1 30 种有机氯农药标准溶液的总离子流色谱图(4 μg/L)

A.2.2 30 种有机氯农药标准溶液的选择反应监测(SRM)离子色谱图

见图 A.2。

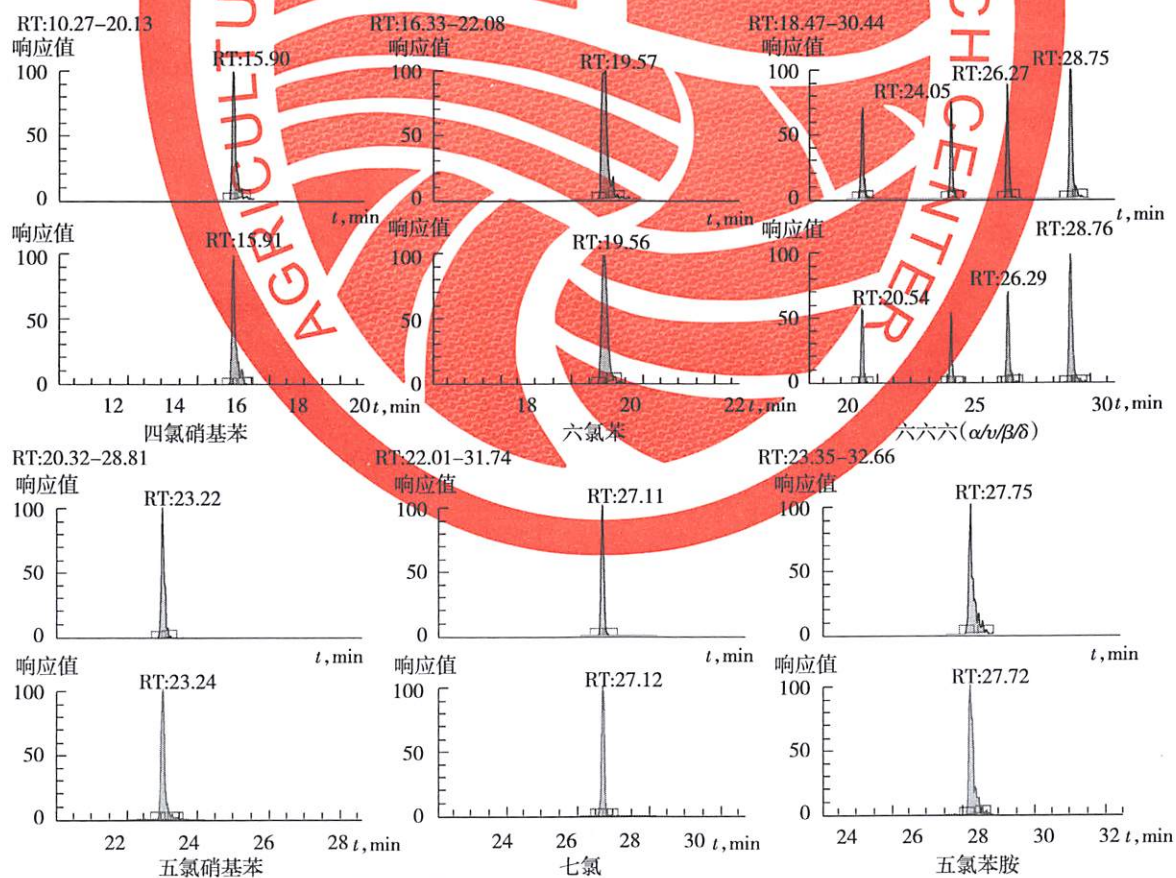


图 A.2 30 种有机氯农药标准溶液的选择反应监测(SRM)离子色谱图

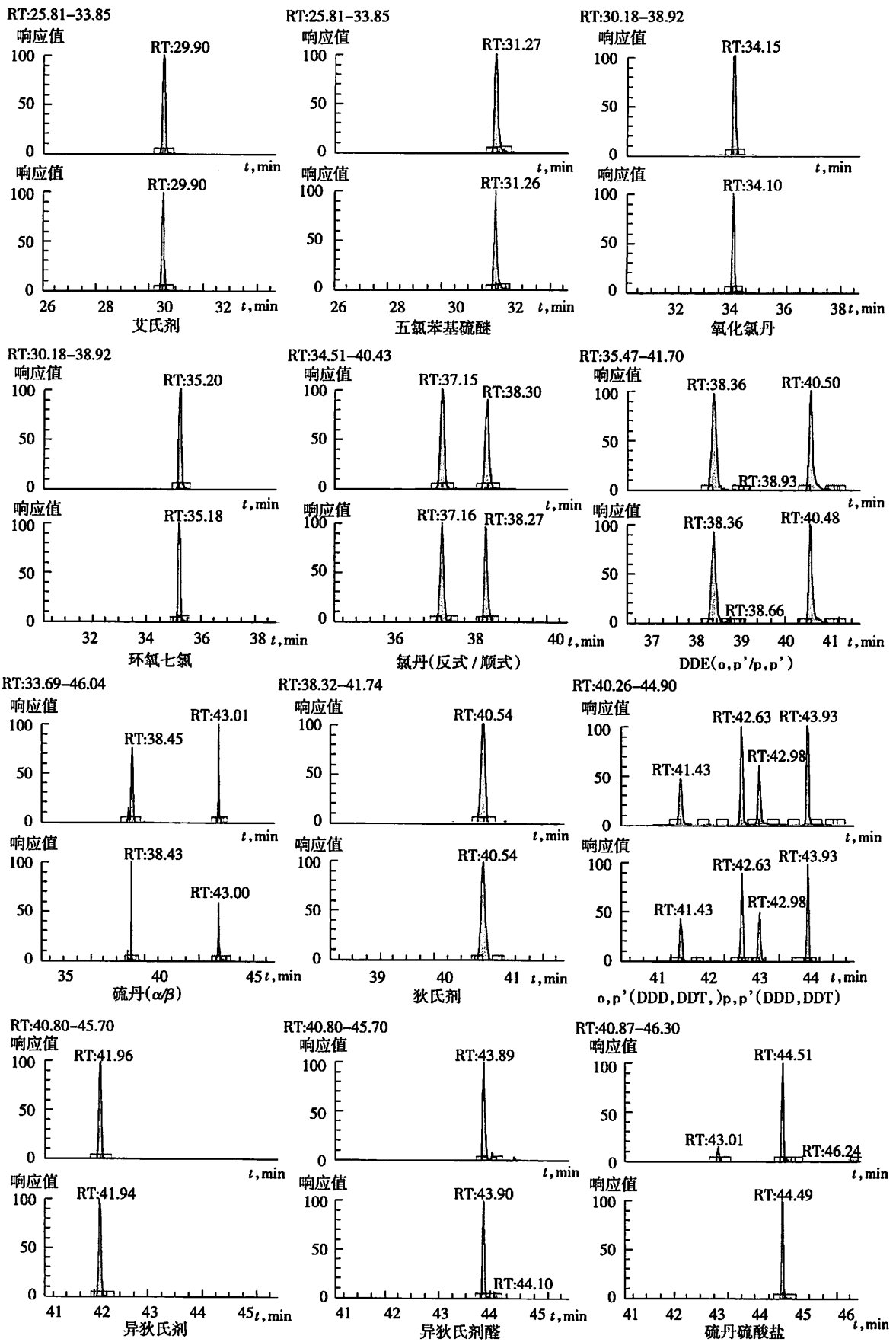


图 A.2 (续)

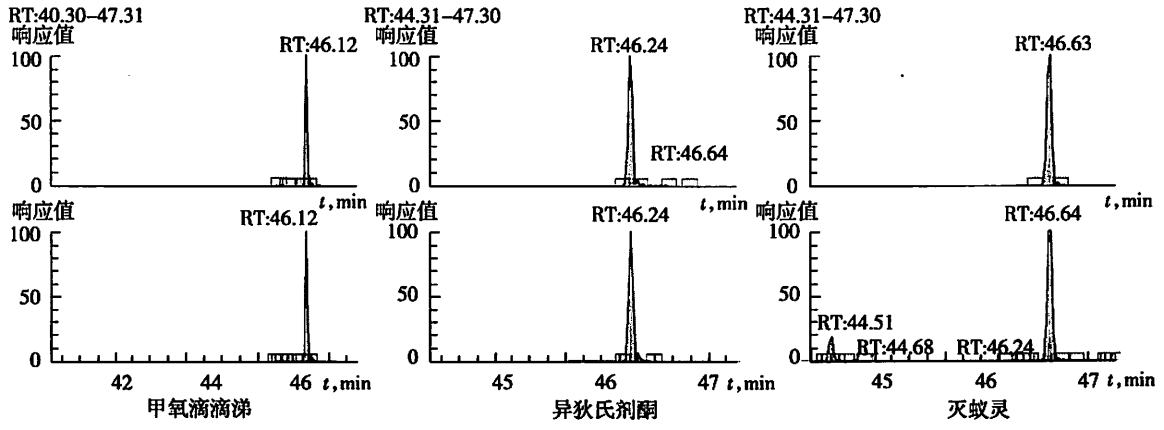


图 A.2 (续)

附录 B
(规范性附录)
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 B.1。

表 B.1 实验室内重复性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	36
$0.001 < C \leq 0.01$	32
$0.01 < C \leq 0.1$	22
$0.1 < C \leq 1$	18
$C > 1$	14

附录 C
(规范性附录)
实验室间再现性要求

实验室间再现性要求见表 C.1。

表 C.1 实验室间再现性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	54
$0.001 < C \leq 0.01$	46
$0.01 < C \leq 0.1$	34
$0.1 < C \leq 1$	25
$C > 1$	19

中华人民共和国
国家标准
食品安全国家标准
乳及乳制品中多种有机氯农药残留量的测定
气相色谱—质谱/质谱法
GB 23200.86—2016

* * *

中国农业出版社出版
(北京市朝阳区麦子店街18号楼)
(邮政编码: 100125 网址: www.ccap.com.cn)

北京印刷一厂印刷

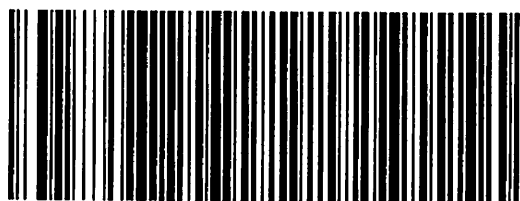
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 1 字数 20千字
2017年6月第1版 2017年6月北京第1次印刷
书号: 16109·4129
定价: 24.00元

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 65005894



GB 23200.86—2016