

中华人民共和国国家标准

GB 23200.91—2016

代替SN/T 1776—2006

食品安全国家标准
动物源性食品中 9 种有机磷农药残留量的
测定
气相色谱法

National food safety standards—

Determination of nine organophosphorus pesticides residues in animal-derived
foods

Gas chromatography

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
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替SN/T 1776-2006 《进出口动物源食品中九种有机磷农药残留量检测方法气相色谱法》。

本标准与SN/T 1776-2006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；
- 标准名称中“进出口动物源食品”改为“动物源食品”；
- 标准范围中增加“其它食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- SN/T 1776-2006。

食品安全国家标准

动物源性食品中9种有机磷农药残留量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了进出口火腿和腌制鱼干（鲞）中9种有机磷农药残留量检验的制样和气相色谱检测方法。

本标准适用于火腿和腌制鱼干（鲞）中敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、啶硫磷、杀扑磷、三唑磷农药残留量的检测，其它食品可参照执行。

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，仅所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

试样经乙腈振荡提取，以凝胶色谱柱净化，用配有火焰光度检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。

4 试剂和材料

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

4.1 试剂

4.1.1 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）：色谱纯。

4.1.2 乙腈（ C_2H_3N ）：色谱纯。

4.1.3 环己烷（ C_6H_{12} ）：色谱纯。

4.2 溶液配制

4.2.1 GPC洗脱液：乙酸乙酯+环己烷（1+1，体积比）：取100 mL乙酸乙酯，加入100 mL环己烷，摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 有机磷类标准品：敌敌畏（dichlorvos, CAS: 62-73-7），甲胺磷（methamidophos, CAS: 10265-92-6），乙酰甲胺磷（acephate, CAS: 30560-19-1），甲基对硫磷（parathion methyl, CAS: 298-00-0），马拉硫磷（malathion, CAS: 121-75-5），对硫磷（parathion, CAS: 56-38-2），啶硫磷（quinalphos, CAS: 1776-83-6），杀扑磷（methidathion, CAS: 950-37-8），三唑磷（triazophos, CAS: 24017-47-8），纯度均 $\geq 99\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、啶硫磷、杀扑磷、三唑磷标准储备溶液：分别称取适量标准品，分别用丙酮溶解定容至100 mL，溶液浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。临用前根据需要用丙酮稀释至适当浓度，作为混合标准工作液。保存于4℃冰箱内。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪，配有火焰光度检测器（磷滤光片 525 nm）。

5.2 分析天平：感量0.01 g和0.0001 g。

5.3 旋转蒸发器 5.4 凝胶净化成品柱（GPC）：25 mmID x 400 mm；填料：Bio-Beads, S-X3, 38 μm -75 μm （在使用前需先做淋洗曲线）。

5.5 恒温振荡器。

5.6 混匀器。

6 试样制备与保存

从所取全部火腿或腌制鱼干样品中取出有代表性样品约500 g，取样部位按GB 2763附录A执行，

用粉碎机粉碎，混合均匀，均分成两份，分别装入洁净容器作为试样。密封，并标明标记。

在抽样和制样的操作过程中，应防止样品污染或发生残留物含量的变化。将试样于存放于-18℃冰箱下保存。

7 分析步骤

7.1 提取

称取 20 g 粉碎的均匀试样(精确到 0.01 g)置于 100 mL 具塞三角瓶中，加入 50 mL 乙腈，在 30℃ ±2℃ 振荡器上，振摇 2 h，过滤，用乙腈少量多次洗涤残渣，合并滤液，置 40℃ 以下水浴减压浓缩至近干。

7.2 净化

残渣用 4.2.1 溶剂定容至 10 mL，混匀 2 min，离心 5 min，3000r/min。取 5.0 mL 上清液过 GPC 柱，流速 5 mL/min，用 4.2.1 溶剂洗脱，弃去前 100 mL 淋洗液，收集 100 mL 至 165 mL 的洗脱液，在 40℃ 以下水浴减压浓缩至近干，加入 8 mL 乙酸乙酯溶解，定量转移至 10 mL 离心管中，在 40℃ 以下水浴中用平缓氮气流吹至干，火腿样品准确加入 1.0 mL 丙酮，水产品（腌制品）准确加入 5.0 mL 丙酮，混匀，供气相色谱测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱参考条件

- 色谱柱：石英毛细管柱，DB-1701, 30 m × 0.53 mm (内径) × 1.0 μm (膜厚)，或相当者；
- 载气：氮气（纯度大于 99.999%）；载气流速 10 mL/min；尾吹气流速：30 mL/min；氢气流速：75 mL/min，空气流速：100 mL/min；
- 柱温：初始温度 150℃ 保持 2 min，以 8℃/min 升至 270℃ 保持 18 min；
- 进样口温度：250℃；
- 检测器温度：250℃；
- 进样方式：不分流进样；
- 进样量：2 μL；
- 开阀时间：1.5 min。

7.3.2 色谱测定与确证

根据样品中被测有机磷农药的含量，选定峰面积相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中各种有机磷的响应值均应在仪器的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下标准品的色谱图参见附录 A 中图 A.1。

7.4 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按下式（1）计算试样中有机磷类农药的含量：

$$X = \frac{A_i \times C_{si} \times V}{A_{si} \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X_i —— 试样中各有机磷类农药的残留含量，单位为毫克每千克，mg/kg；
 A_i —— 样液中各有机磷类农药的峰面积；
 V —— 样液最终定容体积，单位为毫升，mL；
 A_{si} —— 标准工作液中各有机磷农药的峰面积；
 C_{si} —— 标准工作液中有机磷农药的浓度，单位为微克每毫升，μg/mL；
 m —— 最终样液所代表的试样量，单位为克，g。

注：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，保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的两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两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

火腿样品：敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、啶硫磷、杀扑磷、三唑磷均为0.01 mg/kg。

腌制鱼干（鲞）样品：敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、啶硫磷、杀扑磷、三唑磷均为0.05 mg/kg。

10.2 回收率

回收率和精密度的实验数据（在不同添加浓度范围内）如下：

火腿样品：

a) 敌敌畏：

添加浓度在0.01 mg/kg、0.02mg/kg、0.1 mg/kg时回收率为74%~106%，精密度6.4%~11.7%。

b) 甲胺磷：

添加浓度在0.01 mg/kg、0.02mg/kg、0.1 mg/kg时回收率为74.5%~106%，精密度9.6%~11.1%。

c) 乙酰甲胺磷：

添加浓度在0.01 mg/kg、0.02mg/kg、0.1 mg/kg时回收率为74%~106%，精密度10.9%~11.7%。

d) 甲基对硫磷：

添加浓度在0.01 mg/kg、0.02mg/kg、0.1 mg/kg时回收率为74%~103%，精密度8.6%~11.5%

e) 马拉硫磷：

添加浓度在0.01 mg/kg、0.02mg/kg、0.1 mg/kg时回收率为72%~104%，精密度7.4%~10.9%。

f) 对硫磷：

添加浓度在0.01 mg/kg、0.02mg/kg、0.1 mg/kg时回收率为71%~105%，精密度6.5%~13.1%。

g) 啶硫磷：

添加浓度在0.01 mg/kg、0.02mg/kg、0.1 mg/kg时回收率为78%~105%，精密度8.0%~9.5%。

h) 杀扑磷：

添加浓度在0.01 mg/kg、0.02mg/kg、0.1 mg/kg时回收率为79%~105%，精密度7.5%~9.2%。

i) 三唑磷：

添加浓度在0.01 mg/kg、0.02mg/kg、0.1 mg/kg时回收率为78%~105%，精密度7.8%~9.5%。

水产品（腌制品）样品：

a) 敌敌畏：

添加浓度在0.05 mg/kg、0.1mg/kg、0.5 mg/kg时回收率为72%~103%，精密度9.8%~11.0%。

b) 甲胺磷：

添加浓度在0.05 mg/kg、0.1mg/kg、0.5 mg/kg时回收率为78%~108%，精密度7.0%~9.4%

c) 乙酰甲胺磷：

添加浓度在0.05 mg/kg、0.1mg/kg、0.5 mg/kg时回收率为70%~104%，精密度9.0%~9.8%

d) 甲基对硫磷：

添加浓度在0.05 mg/kg、0.1mg/kg、0.5 mg/kg时回收率为82%~106%，精密度7.3%~10.1%

e) 马拉硫磷：

添加浓度在0.05 mg/kg、0.1mg/kg、0.5 mg/kg时回收率为78%~104%，精密度8.4%~9.2%

f) 对硫磷：

添加浓度在0.05 mg/kg、0.1mg/kg、0.5 mg/kg时回收率为80%~109%，精密度7.2%~11.3%

g) 啶硫磷：

添加浓度在0.05 mg/kg、0.1mg/kg、0.5 mg/kg时回收率为74%~104%，精密度9.6%~11.4%

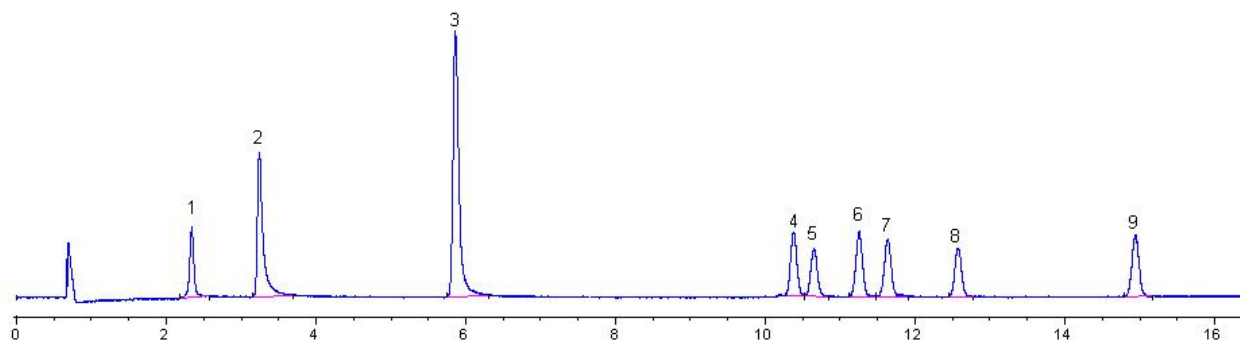
h) 杀扑磷：

添加浓度在0.05 mg/kg、0.1mg/kg、0.5 mg/kg时回收率为72%~105%，精密度9.6%~11.2%

i) 三唑磷：

添加浓度在0.05 mg/kg、0.1mg/kg、0.5 mg/kg时回收率为79%~105%，精密度7.4%~8.2%

附录 A
(资料性附录)
标准品色谱图



- 1—— 敌敌畏 (2.4 min)
- 2—— 甲胺磷 (3.3 min)
- 3—— 乙酰甲胺磷 (5.9 min)
- 4—— 甲基对硫磷 (10.4 min)
- 5—— 马拉硫磷 (10.7 min)
- 6—— 对硫磷 (11.3 min)
- 7—— 啶硫磷 (11.7 min)
- 8—— 杀扑磷 (12.6 min)
- 9—— 三唑磷 (14.9 min)

图A.1 9种有机磷标准品的气相色谱图

附 录 B
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表B.1 实验室内重复性要求

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

附 录 C
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表C.1 实验室间再现性要求

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