

GB

中华人民共和国国家标准

GB 23200.84—2016

代替 SN/T 0529—2013

食品安全国家标准 肉品中甲氧滴滴涕残留量的测定 气相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of methoxychlor residue in meat

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
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替 SN/T 0529-2013 《出口肉品中甲氧滴滴涕残留量检验方法 气相色谱/质谱法》。

本标准与 SN/T 0529-2013 相比，主要变化如下：

- 标准文本格式修改为食品安全标准文本格式；
- 标准名称和范围中“出口肉品”改为“肉品”；
- 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 0529-1996；
- SN/T 0529-2013。

食品安全国家标准

肉品中甲氧滴滴涕残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了肉品中甲氧滴滴涕残留量的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于鸡肉、鸭肉、猪肉中甲氧滴滴涕残留量的测定，其它食品可参照执行，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

样品中的甲氧滴滴涕经乙酸乙酯-环己烷(1+1, 体积比)提取, 提取液浓缩后经凝胶渗透色谱(GPC)系统净化, 用乙酸乙酯-环己烷(1+1, 体积比)洗脱, 洗脱液浓缩至干, 定容后, 气相色谱-质谱仪选择离子检测, 外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明, 所有试剂均为农残级, 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 ($C_4H_8O_2$)。

4.1.2 环己烷 (C_6H_{12})。

4.1.3 正己烷 (C_6H_{14})。

4.1.4 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 分析纯, 用前在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h, 储存于干燥器中, 冷却后备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸乙酯-环己烷溶液 (1+1, 体积比): 取 200 mL 乙酸乙酯, 加入 200 mL 环己烷, 摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 甲氧滴滴涕标准品 (Methoxychlor, $C_{16}H_{15}Cl_3O_2$, 相对分子量: 345.66, CAS 号: 72-43-5): 纯度 $\geq 99\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 甲氧滴滴涕标准储备溶液: 准确称取适量的甲氧滴滴涕标准品, 用正己烷配制成 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液, 避光于 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存, 保存期为 6 个月。

4.4.2 甲氧滴滴涕标准工作溶液: 根据检测要求, 吸取适量上述标准储备溶液于容量瓶中, 用正己烷稀释配成适当质量浓度的标准工作溶液, 避光于 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存, 保存期为 1 个月。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪: 配备电子轰击源 (EI)。

5.2 组织捣碎机。

- 5.3 均质器。
- 5.4 旋转蒸发器。
- 5.5 分析天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。
- 5.6 离心机。
- 5.7 凝胶渗透色谱系统（GPC）：内装 Biobeads S-X3 填料的净化柱。
- 5.8 涡旋混合器。

6 样品制备与保存

6.1 试样制备

从原始样品中取出部分有代表性样品，取样部位按 GB 2763 附录 A 执行，放入高速组织捣碎机中捣碎均匀。充分混匀，用四分法缩分出不少于 500 g 作为试样。装入清洁的容器中，加封后标明标记。

6.2 试样保存

将试样于 -18 °C 以下冷冻保存。

在试样制备与保存的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

称取 10 g（精确至 0.01 g）样品于 100 mL 具塞离心管中，加入 20 g 无水硫酸钠，加入乙酸乙酯-环己烷（1+1，体积比）40 mL，均质 2 min，4000 r/min 离心 5 min，上清液通过装有无水硫酸钠的漏斗，收集于 100 mL 旋蒸瓶中，残渣中再加入 20 mL 乙酸乙酯-环己烷（1+1，体积比），按上述步骤提取一次，合并提取液于 40 °C 下旋转蒸发浓缩至近干。

7.2 净化

7.2.1 凝胶渗透色谱条件

凝胶渗透色谱条件如下：

- a) 净化柱：200 mm×25 mm，内装 Bio-Beads S-X3 填料；
- b) 流动相：乙酸乙酯-环己烷混合溶剂（1+1，体积比）；
- c) 流速：4.7 mL/min；
- d) 进样量：5 mL；
- e) 开始收集时间：9.5 min；
- f) 结束收集时间：13 min。

7.2.2 凝胶渗透色谱净化

用 10 mL 乙酸乙酯-环己烷（1+1，体积比）溶解残渣并洗涤，转移入凝胶渗透色谱进样瓶中，充分混匀。如有颗粒状物质存在，则离心或过滤。5 mL 样液注入经校准的 GPC 进样管，通过凝胶渗透色谱系统进行净化。用乙酸乙酯-环己烷溶液（1+1，体积比）洗脱，洗脱液收集于 100 mL 梨形烧瓶中。于 40 °C 以下旋转蒸发至近干。用正己烷（或其他合适的溶剂）将其溶解并定容至 1.0 mL。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱：DB-35MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）石英毛细管柱或相当者。
- b) 色谱柱温度：80 °C 保持 1 min，然后以 20 °C/min 程序升温至 180 °C，保持 3 min，再以 20 °C/min 程序升温至 230 °C，保持 7 min，以 10 °C/min 程序升温至 290 °C，保持 10 min。
- c) 进样口温度：260 °C。
- d) 进样方式：不分流进样。
- e) 进样量：1 μL。

- f) 载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 流速 1.0 mL/min;
 g) 电子轰击源: 70 eV;
 h) 离子源温度: 230 °C;
 i) GC-MS 接口温度: 280 °C;
 j) 选择离子监测 (SIM): 定量离子: 227; 定性离子: 344, 274。

7.3.2 定性测定

分别等体积注入标准工作溶液及样品溶液于气相色谱-质谱仪中, 按上述条件进行分析, 甲氧滴滴涕出峰时间为 23.5 min。标准品色谱图见附录 A 中图 A.1、A.2、A.3。进行样品测定时, 如果检出的色谱峰保留时间与标准品的保留时间相一致, 并且所选择的离子的丰度与标准品对应离子的丰度相比, 偏差在表 1 允许的范围內, 则可判断样品中存在甲氧滴滴涕。

表 1 使用气相色谱-质谱定性时相对离子丰度最大允许误差

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

7.3.3 定量测定

定量采用单个离子定量, 配制系列浓度的标准溶液, 得到峰面积与浓度的关系, 外标法定量测定。

7.4 空白实验

除不称取试样外, 均按上述步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式 (1) 计算试样中甲氧滴滴涕残留含量:

$$X = \frac{A \cdot c \cdot v}{A_s \cdot m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中甲氧滴滴涕的残留含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

A ——样液中甲氧滴滴涕的色谱峰面积;

A_s ——标准工作溶液中甲氧滴滴涕的色谱峰面积;

c ——标准工作溶液中甲氧滴滴涕的质量浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

v ——样液最终定容体积, 单位为毫升 (mL);

m ——最终样液所代表的样品质量, 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 E 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 F 的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法甲氧滴滴涕的定量限为 0.005 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为 0.005 mg/kg、0.01 mg/kg、0.02 mg/kg 时，甲氧滴滴涕的添加回收率参见附录 D。

附录 A
(资料性附录)

甲氧滴滴涕农药的 CAS 号、保留时间和监测离子丰度比

A.1 甲氧滴滴涕农药的 CAS 号、保留时间和监测离子丰度比

见表 A.1。

表 A.1 甲氧滴滴涕农药的 CAS 号、保留时间和监测离子丰度比

序号	农药中文名称	农药英文名称	CAS 号	分子式	分子量	保留时间 min	监测离子丰度比
1	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	72-43-5	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	345.66	23.50	227 [*] (100), 228(18), 344(1)
注：“*” 标记离子为定量离子。							

附录 B
(资料性附录)
甲氧滴滴涕农药标准物质总离子流色谱图

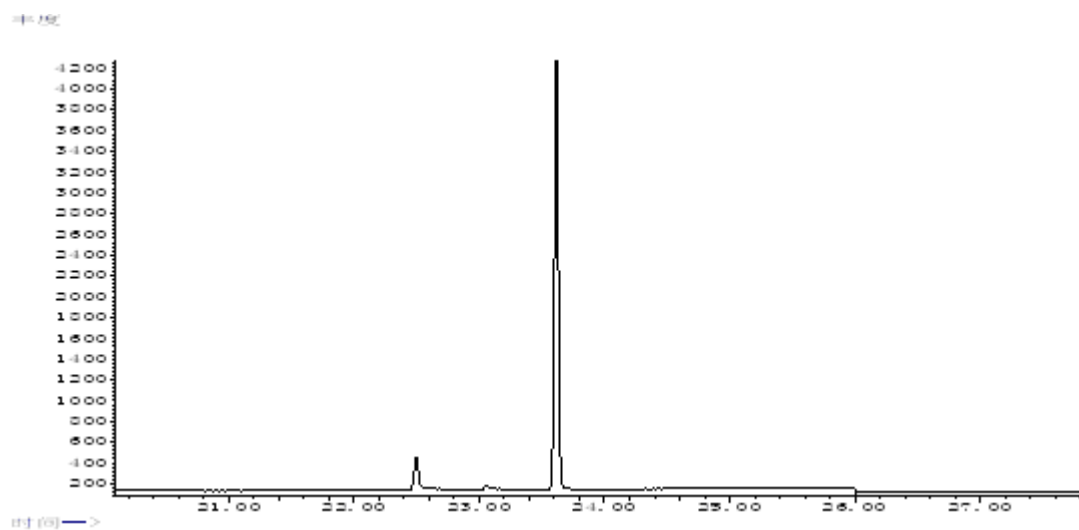


图 B.1 甲氧滴滴涕农药标准物质的总离子流色谱图

附录 C
(资料性附录)
甲氧滴滴涕农药标准品质谱图

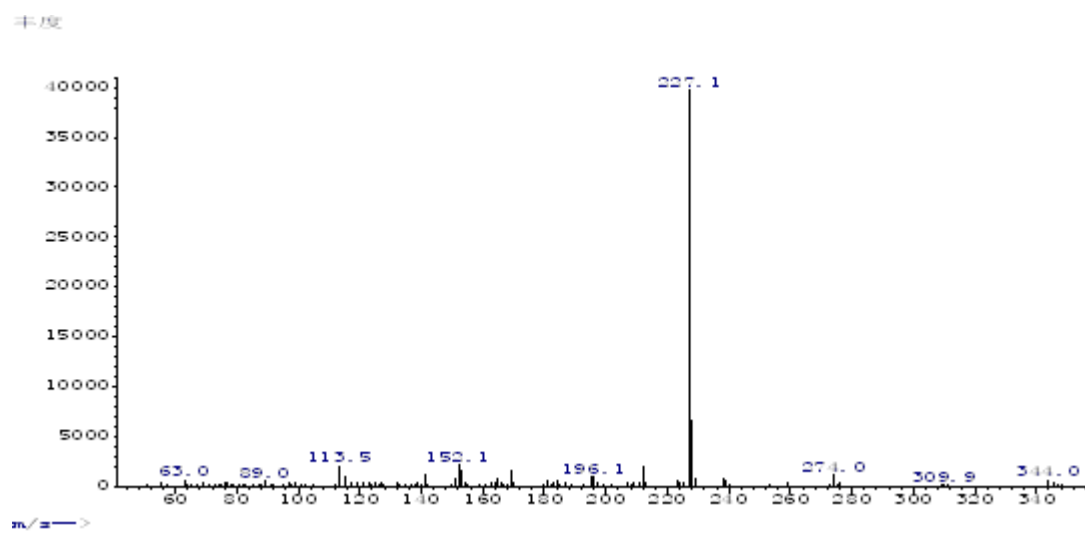


图 C.1 甲氧滴滴涕农药标准品质谱图

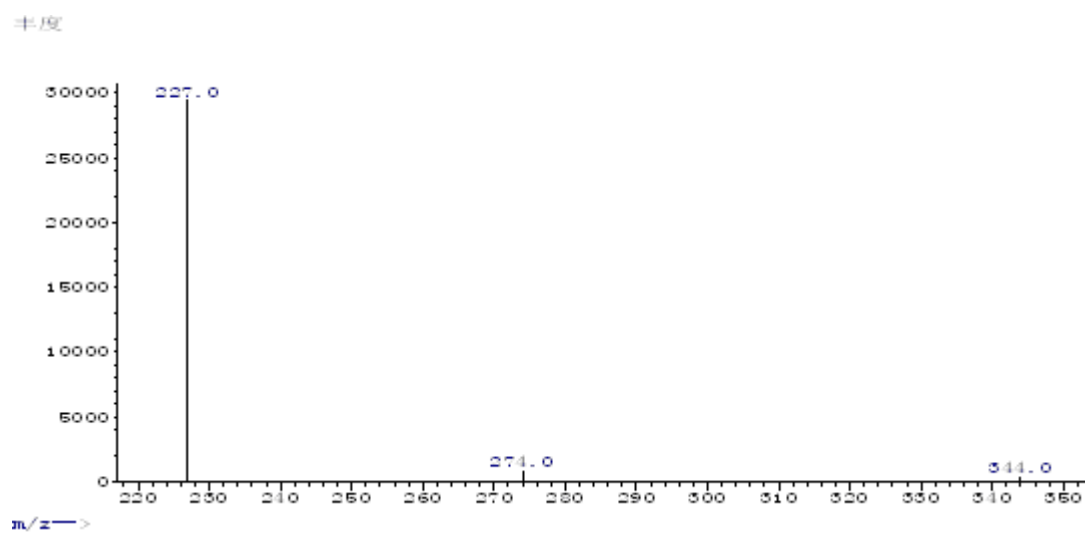


图 C.2 甲氧滴滴涕农药标准品选择离子质谱图

附录 D
(资料性附录)
不同基质中甲氧滴滴涕农药的添加回收率

表 D.1 不同基质中甲氧滴滴涕农药的添加回收率

样品名称	添加浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率%
鸡肉	5	82.8-89.6
	10	98.6-104.7
	20	100.9-103.2
鸭肉	5	97.4-102.8
	10	99.6-103.1
	20	101.9-102.7
牛肉	5	85.2-93.4
	10	95.8-97.5
	20	93.2-96.2

附 录 E
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 E.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 F
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 F.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
