



中华人民共和国国家标准

GB 23200.84—2016

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 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 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》。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 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

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 $650^{\circ}C$ 灼烧 4 h,储存于干燥器中,冷却后备用。

4.2 溶液配制

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

甲氧滴滴涕标准品(Methoxychlor, $C_{16}H_{15}Cl_3O_2$, 相对分子质量: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 $100\ \mu g/mL$ 的标准储备溶液。避光于 $0^{\circ}C \sim 4^{\circ}C$ 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 $0^{\circ}C \sim 4^{\circ}C$ 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 旋转蒸发仪。
- 5.5 分析天平:感量 0.01 g 和 0.000 1 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 涡旋振荡器。

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 的规定执行,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,4 000 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 $\times$ 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℃保持1 min,然后以20℃/min程序升温至180℃,保持3 min,再以20℃/min程序升温至230℃,保持7 min,以10℃/min程序升温至290℃,保持10 min。
- c) 进样口温度:260℃。
- d) 进样方式:不分流进样。
- e) 进样量:1 μL。
- f) 载气:氦气,纯度≥99.999%,流速1.0 mL/min;
- g) 电子轰击源:70 eV;
- h) 离子源温度:230℃;
- i) GC-MS接口温度:280℃;
- 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。甲氧滴滴涕农药的CAS号、保留时间和监测离子丰度比参见附录A,甲氧滴滴涕农药标准物质的总离子流色谱图参见附录B,甲氧滴滴涕农药标准品质谱图和选择离子质谱图参见附录C。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允许范围内,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

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

7.3.3 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7.1~7.3的规定执行。

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。

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

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(μg/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)。

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D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 E 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 F。



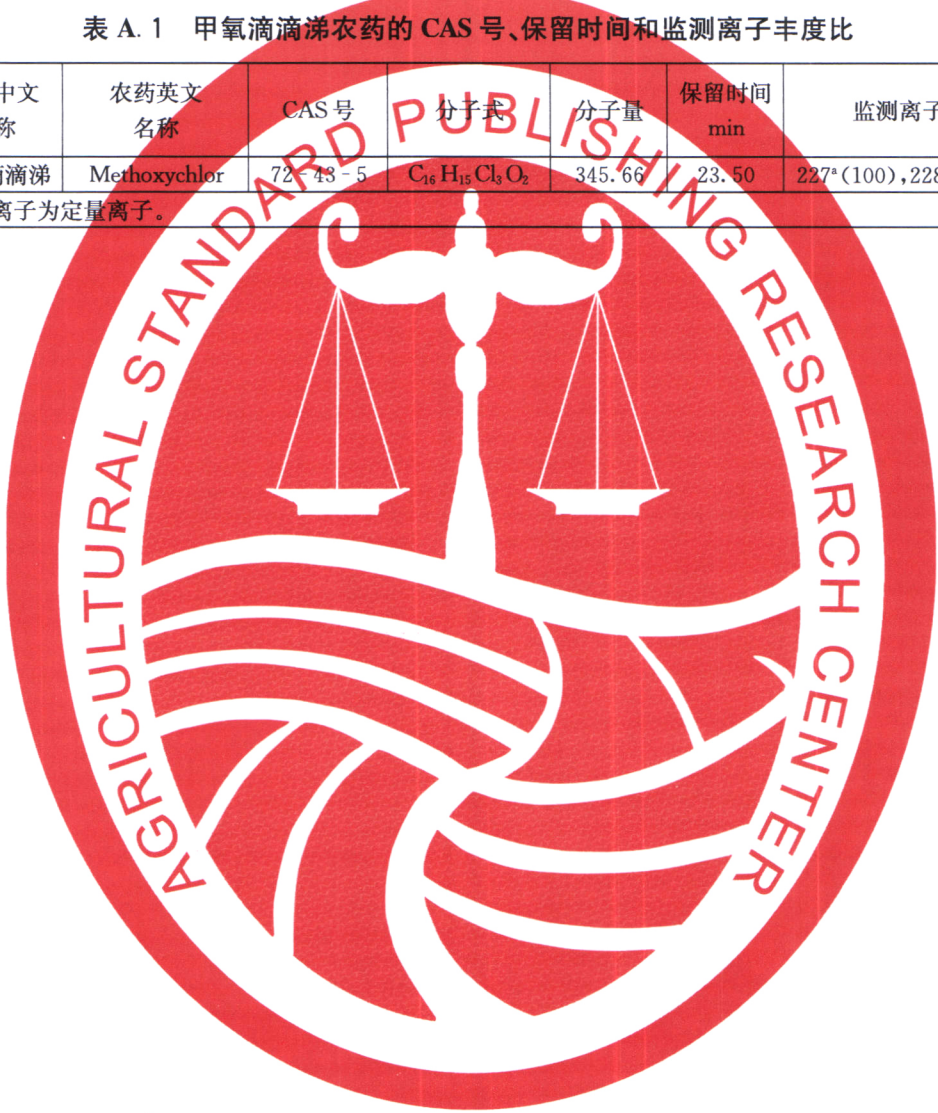
附 录 A
(资料性附录)

甲氧滴滴涕农药的 CAS 号、保留时间和监测离子丰度比

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	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	345.66	23.50	227 ^a (100),228(18),344(1)
^a 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

甲氧滴滴涕农药标准物质总离子流色谱见图 B.1。

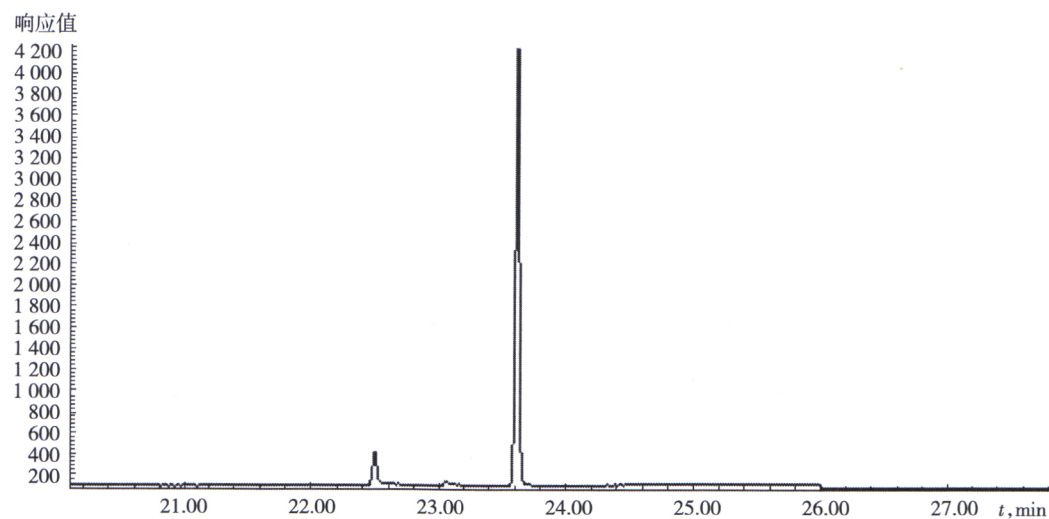


图 B.1 甲氧滴滴涕农药标准物质的总离子流色谱图

附录 C

(资料性附录)

甲氧滴滴涕农药标准品质谱图

C.1 甲氧滴滴涕农药标准品质谱图

见图 C.1。

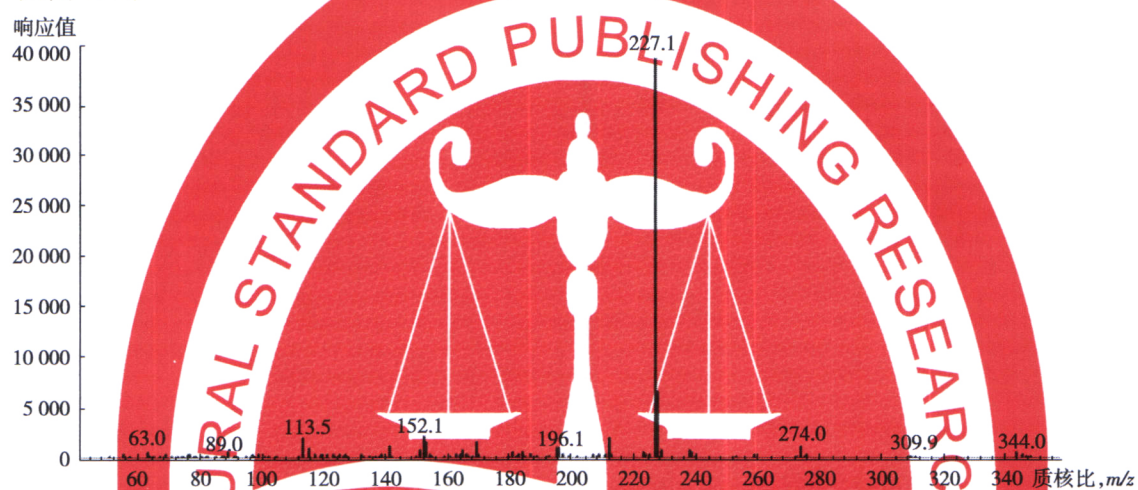


图 C.1 甲氧滴滴涕农药标准品质谱图

C.2 甲氧滴滴涕农药标准品选择离子质谱图

见图 C.2。

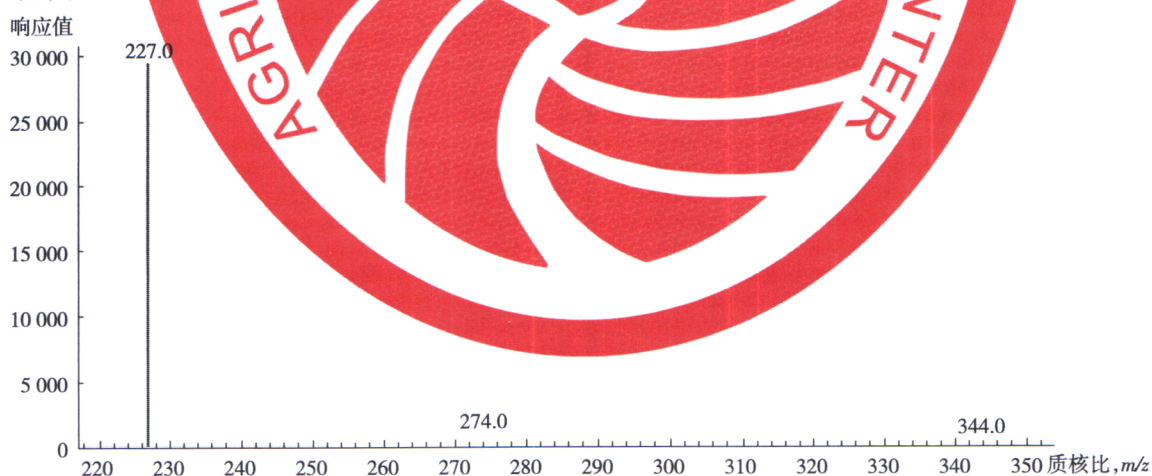


图 C.2 甲氧滴滴涕农药标准品选择离子质谱图

附 录 D
(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 D. 1。

表 D. 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 E
(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 E.1。

表 E.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

附 录 F
(资料性附录)

不同基质中甲氧滴滴涕农药的添加回收率

不同基质中甲氧滴滴涕农药的添加回收率见表 F.1。

表 F.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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
肉 品 中 甲 氧 滴 涕 残 留 量 的 测 定
气 相 色 谱 — 质 谱 法
GB 23200.84—2016

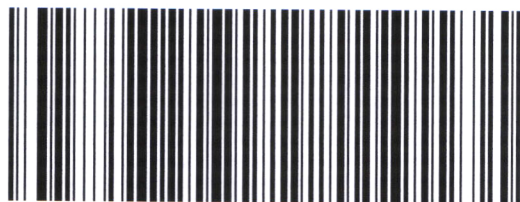
* * *

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: 16109·4127
定 价: 24.00 元



GB 23200.84—2016

版 权 专 有 侵 权 必 究
举 报 电 话: (010) 65005894