

中华人民共和国国家标准

GB 23200.86—2016

代替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

National food safety standards—

Determination of multiple residue of organochlorine pesticides 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 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》。

本标准与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 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/质谱检测方法。

本标准适用于液态奶、奶粉、酸奶（半固态）、冰淇淋、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、甲基五氯苯基硫醚、灭蚁灵等30种有机氯农药残留量的测定和确证，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GB/T 6682 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4h，在干燥器内冷却至室温，贮于密封瓶中备用。

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

4.3.1 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 $\mu g/mL$ 的标准储备液，此溶液在0℃~4℃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 μg/mL 的混合标准工作溶液，此溶液在 0 °C~4 °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：1 g/6 mL，或相当者，使用前用 5 mL 正己烷活化。

4.5.2 微孔滤膜：0.45 μm，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（EI）。

5.2 凝胶渗透色谱仪。

5.3 电子天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。

5.4 旋涡混匀器。

5.5 离心机：最大转速可达 5 000 r/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 mL。

6 试样制备与保存

液态奶、酸奶、冰淇淋：取有代表性样约 100 g，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识，于 0~4 °C 冰箱内保存。

奶粉、奶糖：取有代表性样约 100 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。

注：以上样品取样部位按 GB 2763 附录 A 执行。

7 分析步骤

7.1 提取

准确称取 10 g 试样（精确到 0.01 g）于 50 mL 具塞离心管中（奶粉、奶糖加 10 mL 水溶解），加入 5 g 氯化钠，再加入 10 mL 提取液，用旋涡混匀器振荡 1 min，4 000 r/min 离心 3 min，将有机相转移至 100 mL 旋蒸瓶中，残渣再分别用 10 mL 提取液提取两次，离心合并有机相，在 40 °C 下旋转蒸发浓缩至近干，用 10 mL 环己烷-乙酸乙酯混合溶液充分溶解残渣，过 0.45 μm 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

- a) 净化柱：400 mm×25 mm (i.d.)，内装 Bio-Beads, S-X3, 38 μm~75 μm 填料，或性能相当者。
- b) 流动相：环己烷-乙酸乙酯（1+1，体积比）；
- c) 流速：5 mL/min；
- d) 进样量：5 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×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见附录A中表A.1；
- i) 载气：氦气，纯度不低于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附录A中表A.1。标准品的总离子流色谱图和多反应监测色谱图见附录B中的图B.1和图B.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

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 %

7.4 空白试验

除不称取试样外，按上述测定步骤进行。

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，按照式（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（μg/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（μg/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）。

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

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

方法的平均回收率范围为62.2%~116.8%。

附录 A

(资料性附录)

参考质谱条件¹

质谱条件:

- a) 方法模式: EZ 方法
- b) 离子盒: CEI (Close EI)
- c) 离子源温度: 250 °C
- d) 灯丝电流: 25 μ A
- e) Q1 峰宽: 0.7 FWHM
- f) 循环时间: 0.5 s
- g) 色谱过滤峰宽: 3.0 s
- h) 碰撞气: 氦气, 纯度不低于 99.999%
- i) 碰撞气压力: 1.5 mTorr
- j) 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、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	母离子(m/z)	子离子 (m/z)	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*	15	
	六氯苯	19.6	608-73-1	284	214	20	96
				286	251*	20	
	α -六六六	20.5	319-84-6	181	145*	15	48
				219	183	15	
	五氯硝基苯	23.2	82-68-8	237	143	25	22
				295	237*	20	
	林丹	24.0	58-89-9	181	145*	15	22
				219	183	15	
25.0~33.0	β -六六六	26.3	319-85-7	181	145*	15	67
				219	183	15	
	七氯	27.1	76-44-8	272	237*	15	63
				274	239	15	
	五氯苯胺	27.8	527-20-8	265	158*	30	74
				265	192	30	
	δ -六六六	28.8	319-86-8	181	145*	15	85
				219	183	15	
	艾氏剂	29.9	309-00-2	263	193*	32	26
				263	228	26	
甲基五氯苯基硫醚	31.3	1825-19-0	296	263*	20	61	

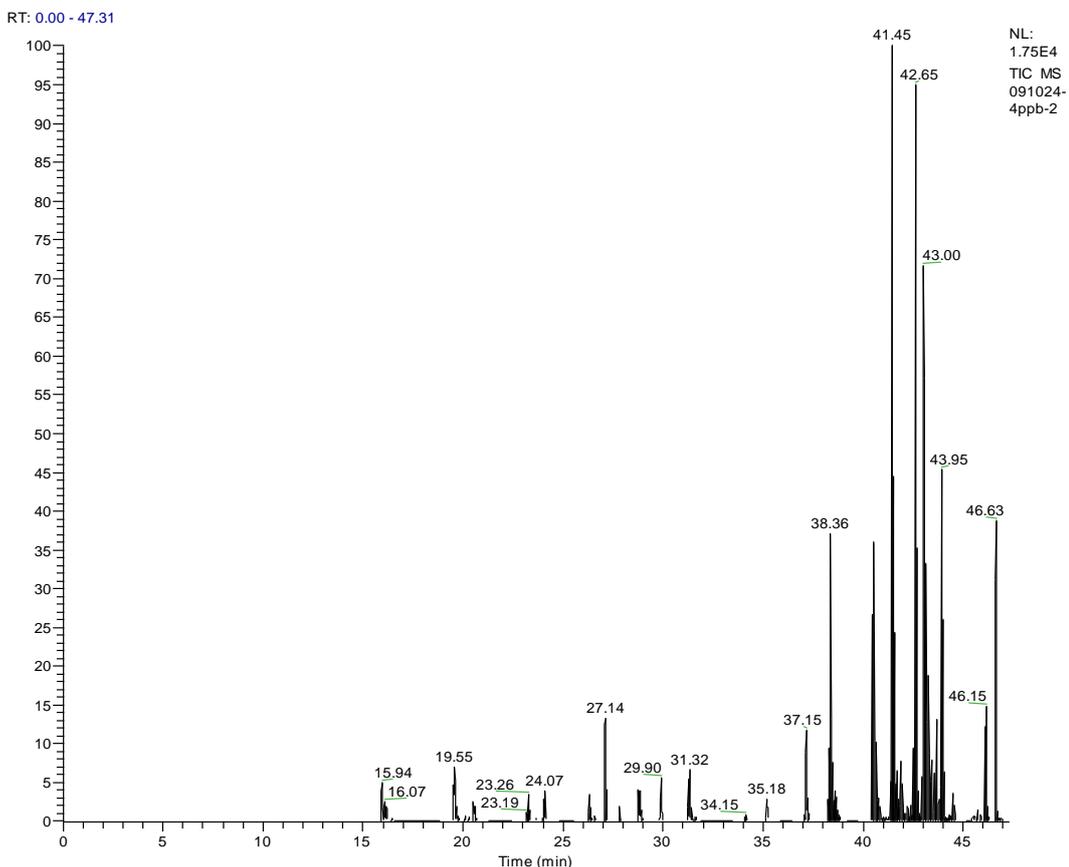
表 A.1 30 种有机氯农药的保留时间、CAS、定性离子对、定量离子对及碰撞能量 (续)

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。

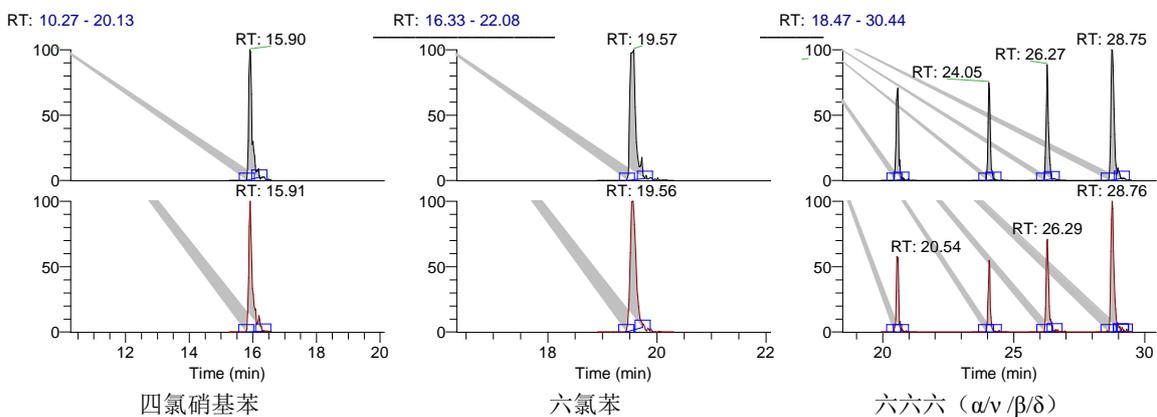
				298	265	20	
	氧化氯丹	34.1	27304-13-8	387	263*	15	74
	环氧七氯	35.2	28044-83-9	387	323	15	58
				353	253*	15	
	反式-氯丹	37.2	5103-74-2	373	266*	18	46
				375	268	18	
	顺式-氯丹	38.3	5103-71-9	373	266*	18	41
				375	268	18	
	<i>o,p'</i> -滴滴伊	38.4	72-55-9	246	176*	25	41
				248	176	20	
	α -硫丹	38.4	959-98-8	241	206*	20	74
				272	237	18	
39.5~45.3	<i>p,p'</i> -滴滴伊	40.5	72-55-9	246	176*	25	52
				248	176	20	
	狄氏剂	40.5	60-57-1	277	205	20	19
				263	193*	26	
	<i>o,p'</i> -滴滴滴	41.1	53-19-0	235	165*	20	64
				237	165	20	
	异狄氏剂	41.9	72-20-8	263	193*	26	40
				281	245	12	
	<i>o,p'</i> -滴滴涕	42.6	789-02-6	235	165*	20	66
				237	165	20	
	<i>p,p'</i> -滴滴滴	43.0	72-54-8	235	165*	20	65
				237	165	20	
β -硫丹	43.0	33213-65-9	241	206*	20	97	
			272	237	18		
<i>p,p'</i> -滴滴涕	43.9	789-02-6	235	165*	20	65	
			237	165	20		
异狄氏剂醛	43.9	7421-93-4	345	317*	10	41	
			347	319	10		
硫丹硫酸盐	44.5	1031-07-8	272	237*	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*	20	
	异狄氏剂酮	46.2	53494-70-5	315	279	10	75
				317	281*	10	
	灭蚁灵	46.6	2385-85-5	270	235	15	60
				272	237*	15	

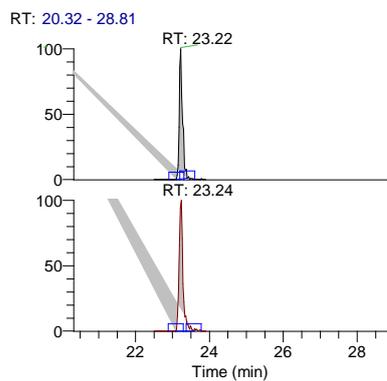
注：“*” 定量离子。

附录 A
(资料性附录)
色谱图

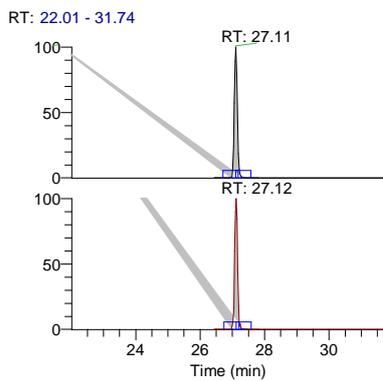


图B.1 30种有机氯农药标准溶液的总离子流色谱图 (4 μg/L)

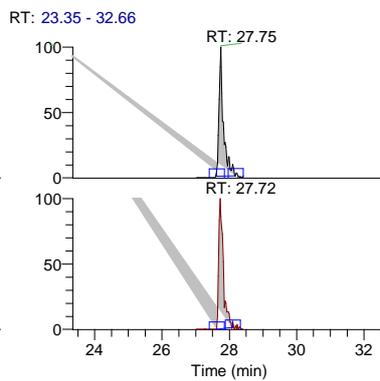




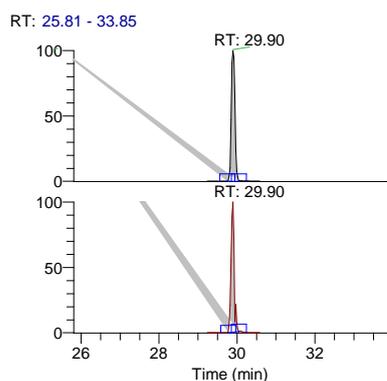
五氯硝基苯



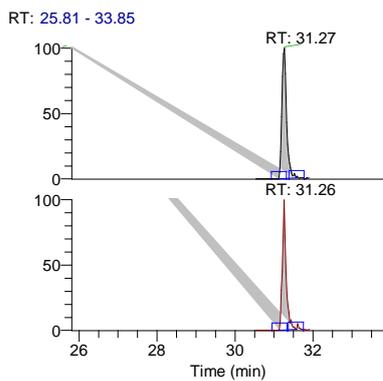
七氯



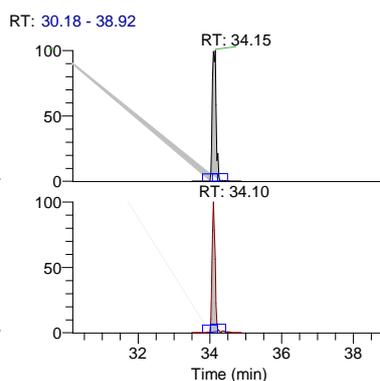
五氯苯胺



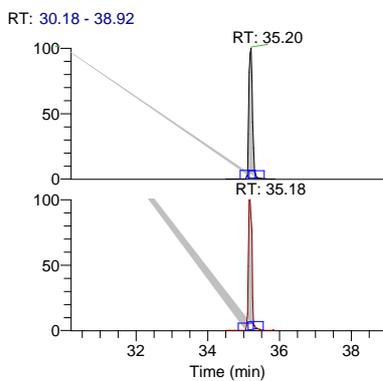
艾氏剂



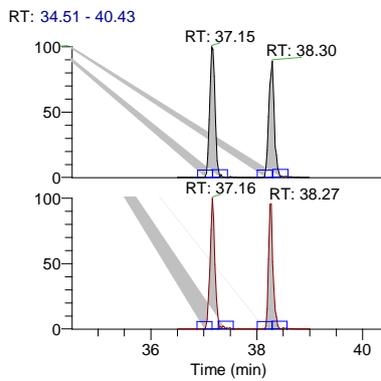
五氯苯基磺醚



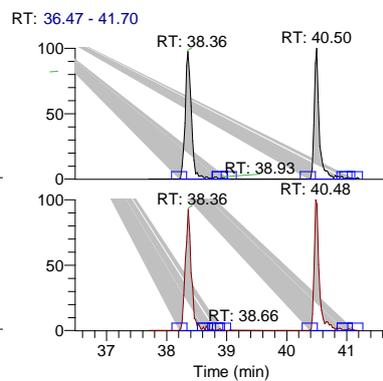
氧化氯丹



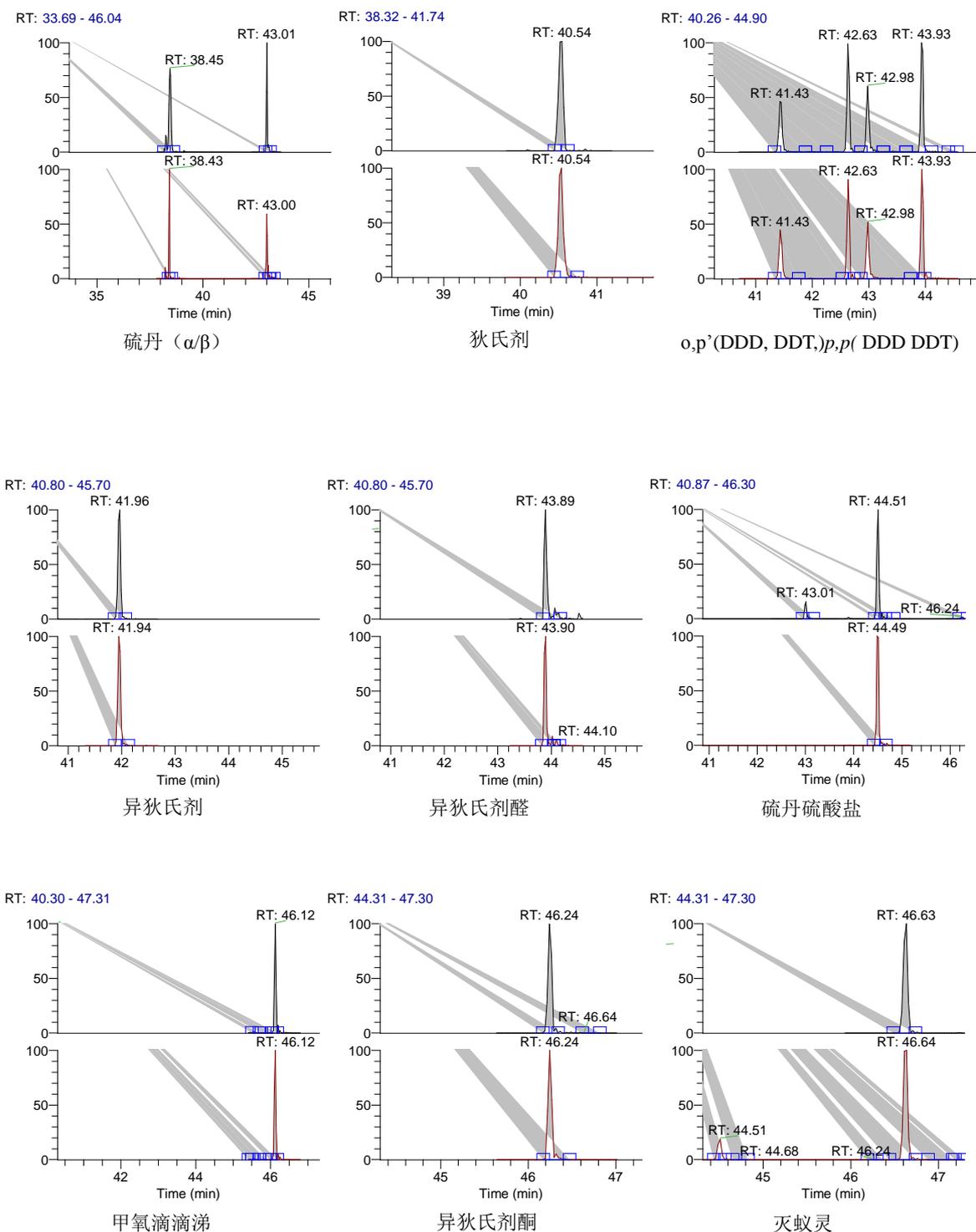
环氧七氯



氯丹 (反式/顺式)



DDE(op/pp)



图B.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

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