

中华人民共和国国家标准

GB 23200.93—2016

代替SN/T 0123—2010

食品安全国家标准
食品中有机磷农药残留量的测定
气相色谱—质谱法

National food safety standards—

Determination of organophosphorus multi pesticides residue in foods

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 0123-2010 《进出口动物源食品中有机磷农药残留量检测方法气相色谱-质谱法》。

本标准与SN/T 0123-2010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“出口食品”改为“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 0123-2010。

食品安全国家标准

食品中有机磷农药残留量的测定 气相色谱—质谱法

1 范围

本标准规定了进出口动物源食品中 10 种有机磷农药残留量（敌敌畏、二嗪磷、皮蝇磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、倍硫磷、对硫磷、乙硫磷、蝇毒磷）的气相色谱—质谱检测方法。

本标准适用于清蒸猪肉罐头、猪肉、鸡肉、牛肉、鱼肉中有机磷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

试样用水-丙酮溶液均质提取，二氯甲烷液-液分配，凝胶色谱柱净化，再经石墨化炭黑固相萃取柱净化，气相色谱-质谱检测，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为 GB/T6682-1992 规定的一级水。

4.1 试剂

- 4.1.1 丙酮（ C_3H_6O ）：残留级。
- 4.1.2 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：残留级。
- 4.1.3 环己烷（ C_6H_{12} ）：残留级。
- 4.1.4 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）：残留级。
- 4.1.5 正己烷（ C_6H_{14} ）：残留级。
- 4.1.6 氯化钠（ $NaCl$ ）。

4.2 溶液配制

- 4.2.1 无水硫酸钠：650℃灼烧 4 h，贮于密封容器中备用。
- 4.2.2 氯化钠水溶液（5%）：称取 5.0g 氯化钠，用水溶解，并定容至 100 mL。
- 4.2.3 乙酸乙酯-正己烷（1+1，V/V）：量取 100 mL 乙酸乙酯和 100 mL 正己烷，混匀。
- 4.2.4 环己烷-乙酸乙酯（1+1，V/V）：量取 100 mL 环己烷和 100 mL 正己烷，混匀。

4.3 标准品

- 4.3.1 10 种有机磷农药标准品：纯度均 $\geq 95\%$ 。

4.4 标准溶液配制

- 4.4.1 标准储备溶液：分别准确称取适量的每种农药标准品（见附录 A），用丙酮分别配制成浓度为 100-1000 $\mu g/mL$ 的标准储备溶液。
- 4.4.2 混合标准工作溶液：根据需要再用丙酮逐级稀释成适用浓度的系列混合标准工作溶液。保存于 4℃冰箱内。

4.5 材料

- 4.5.1 氟罗里硅土固相萃取柱：Florisil，500 mg，6 mL，或相当者。
- 4.5.2 石墨化炭黑固相萃取柱：ENVI-Carb，250 mg，6 mL，或相当者，使用前用 6 mL 乙酸乙酯-正己预淋洗。
- 4.5.3 有机相微孔滤膜：0.45 μm 。
- 4.5.4 石墨化炭黑：60-80 目。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源（EI）。
- 5.2 电子天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。
- 5.3 凝胶色谱仪：配有单元泵、馏份收集器。
- 5.4 均质器。
- 5.5 旋转蒸发器。
- 5.6 具塞锥形瓶：250 mL。
- 5.7 分液漏斗：250 mL。
- 5.8 浓缩瓶：250 mL。
- 5.9 离心机：4000r/min 以上。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

取代表性样品约 1 kg 样品取样部位按 GB 2763 附录 A 执行，经捣碎机充分捣碎均匀，装入洁净容器，密封，标明标记。

6.2 试样保存

试样于 -18℃ 保存。在抽样及制样的操作过程中，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

称取解冻后的试样 20g（精确到 0.01g）于 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 20 mL 水和 100 mL 丙酮，均质提取 3min。将提取液过滤，残渣再用 50mL 丙酮重复提取一次，合并滤液于 250mL 浓缩瓶中，于 40℃ 水浴中浓缩至约 20 mL。

将浓缩提取液转移至 250 mL 分液漏斗中，加入 150 mL 氯化钠水溶液和 50 mL 二氯甲烷，振摇 3 min，静置分层，收集二氯甲烷相。水相再用 50 mL 二氯甲烷重复提取两次，合并二氯甲烷相。经无水硫酸钠脱水，收集于 250 mL 浓缩瓶中，于 40℃ 水浴中浓缩至近干。加入 10 mL 环己烷-乙酸乙酯溶解残渣，用 0.45 μm 滤膜过滤，待凝胶色谱（GPC）净化。

7.2 净化

7.2.1 凝胶色谱（GPC）净化

7.2.1.1 凝胶色谱条件

- a) 凝胶净化柱：Bio Beads S-X3，700 mm×25 mm（i.d.），或相当者；
- b) 流动相：乙酸乙酯-环己烷（1+1,V/V）；
- c) 流速：4.7 mL/min；
- d) 样品定量环：10 mL；
- e) 预淋洗时间：10 min；
- f) 凝胶色谱平衡时间：5 min；
- g) 收集时间：23 ~31 min。

7.2.1.2 凝胶色谱净化步骤

将 10mL 待净化液按 6.2.1.1 规定的条件进行净化，收集 23 ~31 min 区间的组分，于 40℃ 下浓缩至近干，并用 2mL 乙酸乙酯-正己烷溶解残渣，待固相萃取净化。

7.2.2 固相萃取（SPE）净化

将石墨化炭黑固相萃取柱（对于色素较深试样，在石墨化炭黑固相萃取柱上加 1.5cm 高的石墨化炭黑）用 6mL 乙酸乙酯-正己烷预淋洗，弃去淋洗液；将 2mL 待净化液倾入上述连接柱中，并用 3mL 乙酸乙酯-正己烷分 3 次洗涤浓缩瓶，将洗涤液倾入石墨化炭黑固相萃取柱中，再用 12 mL 乙酸乙酯-正己烷洗脱，收集上述洗脱液至浓缩瓶中，于 40℃ 水浴中旋转蒸发至近干，用乙酸乙酯溶解并定容至 1.0mL，供气相色谱-质谱测定和确证。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱: 30 m×0.25 mm (i.d.), 膜厚 0.25 μm, DB-5 MS 石英毛细管柱, 或相当者;
- b) 色谱柱温度: 50℃ (2 min) 30℃/min 180℃ (10 min) 30℃/min 270℃ (10 min);
- c) 进样口温度: 280℃;
- d) 色谱-质谱接口温度: 270℃;
- e) 载气: 氦气, 纯度≥99.999%, 流速 1.2 mL/min;
- f) 进样量: 1 μL;
- g) 进样方式: 无分流进样, 1.5 min 后开阀;
- h) 电离方式: EI;
- i) 电离能量: 70 eV;
- j) 测定方式: 选择离子监测方式;
- k) 选择监测离子(*m/z*): 参见表 1 和附录 B;
- l) 溶剂延迟: 5 min;
- m) 离子源温度: 150℃;
- n) 四级杆温度: 200℃。

表 1 选择离子监测方式的质谱参数表

通道	时间 (<i>t_R</i> /min)	选择离子 (<i>amu</i>)
1	5.00	109, 125, 137, 145, 179, 185, 199, 220, 270, 285, 304
2	17.00	109, 127, 158, 169, 214, 235, 245, 247, 258, 260, 261, 263, 285, 286, 314
3	19.00	153, 125, 384, 226, 210, 334

7.3.2 气相色谱-质谱测定与确证

根据样液中被测物含量情况, 选定浓度相近的标准工作溶液, 对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定, 标准工作溶液和待测样液中每种有机磷农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中, 在相同保留时间有色谱峰出现, 则根据附录 B 中每种有机磷农药选择离子的种类及其丰度比进行确证。在上述气相色谱-质谱条件下, 10 种有机磷农药标准物的参考保留时间和气相色谱-质谱选择离子色谱图见附录 B 和附录 C 中图 C.1。

8 结果计算和表述

试样中每种有机磷农药残留量按下式计算:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m}$$

式中: X_i —— 试样中每种有机磷农药残留量, mg/kg;

A_i —— 样液中每种有机磷农药的峰面积 (或峰高);

A_{is} —— 标准工作液中每种有机磷农药的峰面积 (或峰高);

c_i —— 标准工作液中每种有机磷农药的浓度, μg/mL;

V —— 样液最终定容体积, mL;

m —— 最终样液代表的试样质量, 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 D 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E的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法对食品中 10 种有机磷农药残留量的定量限见附录 B。

10.2 回收率

- 10.2.1 清蒸猪肉罐头中 10 种有机磷农药在 0.02-1.00 mg/kg 时，回收率为 70.0-94.9%。
- 10.2.2 猪肉中 10 种有机磷农药在 0.02-1.00 mg/kg 时，回收率为 71.2-97.1%。
- 10.2.3 鸡肉中 10 种有机磷农药在 0.02-1.00 mg/kg 时，回收率为 74.3-94.8%。
- 10.2.4 牛肉中 10 种有机磷农药在 0.02-1.00 mg/kg 时，回收率为 70.6-96.9%。
- 10.2.5 鱼肉中 10 种有机磷农药在 0.02-1.00 mg/kg 时，回收率为 76.3-93.3%。

附 录 A
(资料性附录)

表 A.1 10 种有机磷农药种类表

序号	农药名称	英文名称	CAS.No	化学分子式
1	敌敌畏	Dichlorvos	000062-73-7	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P
2	二嗪磷	Diazinon	000333-41-5	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS
3	皮蝇磷	Fenclorphos	000299-84-3	C ₈ H ₈ Cl ₃ O ₃ PS
4	杀螟硫磷	Fenitrothion	000122-14-5	C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS
5	马拉硫磷	Malathion	000121-75-5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂
6	毒死蜱	Chlorpyrifos	002921-88-2	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
7	倍硫磷	Fenthion	000055-38-9	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂
8	对硫磷	Parathion	000056-38-2	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS
9	乙硫磷	Ethion	000563-12-2	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄
10	蝇毒磷	Coumaphos	000056-72-4	C ₁₄ H ₁₆ ClO ₅ PS

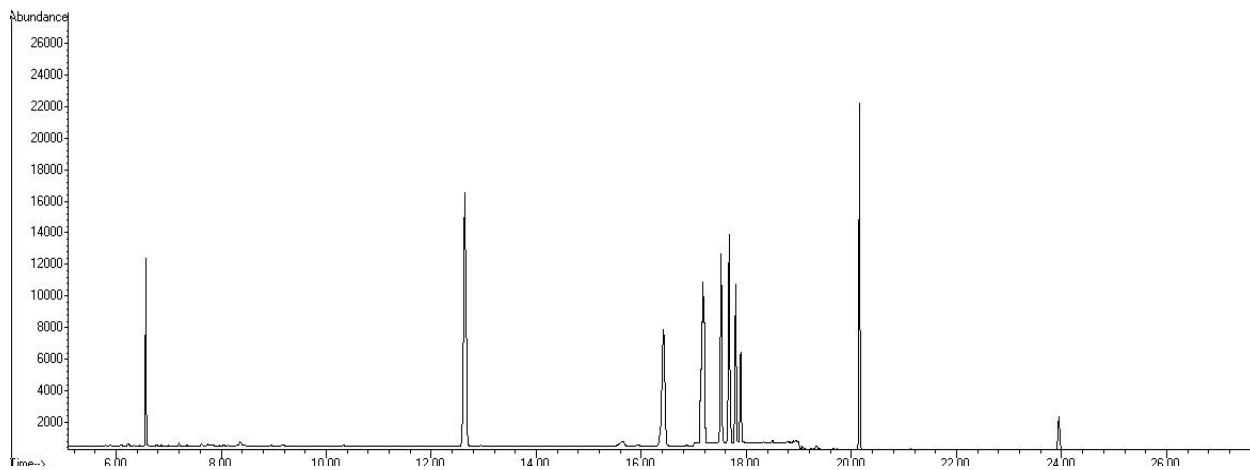
附 录 B
(资料性附录)

10 种有机磷农药的保留时间、定量和定性选择离子及定量限表

序号	农药名称	保留时间 (min)	特征碎片离子 (amu)			定量限 (μg/g)
			定量	定性	丰度比	
1	敌敌畏	6.57	109	185, 145, 220	37:100:12:07	0.02
2	二嗪磷	12.64	179	137, 199, 304	62:100:29:11	0.02
3	皮蝇磷	16.43	285	125, 109, 270	100:38:56:68	0.02
4	杀螟硫磷	17.15	277	260, 247, 214	100:10:06:54	0.02
5	马拉硫磷	17.53	173	127, 158, 285	07:40:100:10	0.02
6	毒死蜱	17.68	197	314, 258, 286	63:68:34:100	0.01
7	倍硫磷	17.80	278	169, 263, 245	100:18:08:06	0.02
8	对硫磷	17.90	291	109, 261, 235	25:22:16:100	0.02
9	乙硫磷	20.16	231	153, 125, 384	16:10:100:06	0.02
10	蝇毒磷	23.96	362	226, 210, 334	100:53:11:15	0.10

附录 C
(资料性附录)

10种有机磷农药标准物质的气相色谱-质谱图



- | | | | |
|---------|---------|--------|---------|
| 1. 敌敌畏 | 2. 二嗪磷 | 3. 皮蝇磷 | 4. 杀螟硫磷 |
| 5. 马拉硫磷 | 6. 毒死蜱 | 7. 倍硫磷 | 8. 对硫磷 |
| 9. 乙硫磷 | 10. 蝇毒磷 | | |

图 C.1 10种有机磷农药标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图 (GC-MSD)

附 录 D
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表D.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≤0.01	32
>0.01≤0.1	22
>0.1≤1	18
>1	14

附 录 E
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表E.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