



中华人民共和国国家标准

GB 23200.94—2016

食品安全国家标准 动物源性食品中敌百虫、敌敌畏、 蝇毒磷残留量的测定 液相色谱—质谱/质谱法

National food safety standards—
Determination of trichlorfon, dichlorvos and coumaphos residues in
animal-derived foods—
Liquid 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 1920—2007《进出口动物源性食品中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留量的检测方法 液相色谱—质谱/质谱法》。与 SN/T 1920—2007 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“进出口动物源性食品”改为“动物源性食品”;
- 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/T 1920—2007。

食品安全国家标准
动物源性食品中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留量的测定
液相色谱—质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了畜、禽分割肉、盐渍肠衣和蜂蜜中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留量的制样和液相色谱—质谱/质谱检验方法。

本标准适用于分割肉、盐渍肠衣和蜂蜜中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留量的测定,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

试样中的敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷用二氯甲烷或乙酸乙酯提取,提取液经浓缩、脱脂后,用液相色谱—质谱/质谱仪测定,外标峰面积法定量,子离子丰度比定性。

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 乙腈(CH_3CN):高效液相色谱级。

4.1.2 甲醇(CH_3OH):高效液相色谱级。

4.1.3 乙酸乙酯($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)。

4.1.4 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

4.1.5 环己烷(C_6H_{12})。

4.1.6 硫酸钠(Na_2SO_4):650℃灼烧4 h,在干燥器内冷却至室温,储于密封瓶中备用。

4.1.7 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$):优级纯或相当者。

4.2 溶液配制

50 mmol/L 乙酸铵溶液:称取 0.385 g 乙酸铵溶于 1 000 mL 水中。

4.3 标准品

4.3.1 敌百虫(Trichlorfon,CAS 号:52-68-6,分子式: $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$)标准品:纯度 $\geq 98.0\%$ 。

4.3.2 敌敌畏(Dichlorvos,CAS 号:62-73-7,分子式: $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$)标准品:纯度 $\geq 97.6\%$ 。

4.3.3 蝇毒磷(Coumaphos,CAS 号:56-72-4,分子式: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClO}_5\text{PS}$)标准品:纯度 $\geq 99.9\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备液:分别准确称取适量敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷标准品,用甲醇配制成浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准储备液。此溶液在 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 中避光保存,可使用 3 个月。

4.4.2 空白样品提取液:用不含敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留的样品,按照 7.1 制备空白样品提取液。

4.4.3 标准工作溶液:根据需要用空白样品提取液将标准储备液稀释成 50 ng/mL 、100 ng/mL 、200 ng/mL 、500 ng/mL 的混合标准工作溶液。置于 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 中避光保存,可使用 3 d。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱—质谱/质谱仪:三重四极杆质谱检测器,带电喷雾离子源(ESI)或相当者。

5.2 分析天平:感量 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.3 超声波清洗器。

5.4 涡旋振荡器。

5.5 旋转蒸发仪。

5.6 离心机:5 000 r/min。

5.7 均质器。

5.8 0.45 μm 微孔滤膜。

6 试样制备与保存

6.1 取样部位

样品取样部位按 GB 2763 的规定执行。在取样和制样的操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6.2 试样制备

6.2.1 分割肉

取有代表性样品 500 g,用组织捣碎机捣碎,装入洁净容器作为试样,密封并做好标识。

6.2.2 肠衣

取有代表性样品 100 g,用剪刀剪碎至 2 mm 以下,装入洁净容器作为试样,密封并做好标识。

6.2.3 蜂蜜

取有代表性样品 500 g,搅拌均匀后装入洁净容器内密封并做好标识。

6.3 试样保存

分割肉、肠衣、蜂蜜等试样于 -18°C 以下冷冻保存。

7 分析步骤

7.1 提取与净化

7.1.1 分割肉

7.1.1.1 准确称取 5 g 均匀试样(精确到 0.01 g)于 50 mL 具塞试管中,加入 5 g 无水硫酸钠混匀,再加入 15 mL 二氯甲烷,用均质器(10 000 r/min)均质 2 min,4 000 r/min 离心 3 min,将有机相转移至 100 mL 梨形蒸馏瓶中,残渣再用 10 mL 二氯甲烷均质提取 2 次。

7.1.1.2 离心合并有机相,于 40°C 旋转蒸发至 2 mL,将样液转移至 5 mL 刻度试管中,并用少量二氯甲烷洗涤梨形蒸馏瓶,合并洗涤液到刻度试管中,室温通氮浓缩至干。定量加入 1.0 mL 乙腈溶解残渣,加入 2 mL 环己烷涡旋混匀 2 min 后,2 500 r/min 离心 3 min,将下层乙腈相过 0.45 μm 微孔滤膜后,供液相色谱—质谱/质谱仪测定。

7.1.2 肠衣

准确称取 5 g 试样(精确到 0.01 g)于 50 mL 具塞离心瓶中,加入 2 g 无水硫酸钠混匀,再加入 15 mL 二氯甲烷,盖上盖混匀。置于超声波清洗器中超声 30 min,冷却后将有机相过滤转移至 100 mL 梨形蒸馏瓶中,残渣再用 10 mL 用二氯甲烷混匀超声提取 2 次,离心合并有机相。按照 7.1.1.2 的规定进行。

7.1.3 蜂蜜

称取 5 g 试样(精确到 0.01 g)置于 50 mL 具塞离心管中,加 10 mL 水、25 mL 乙酸乙酯,于涡旋振荡器上混匀 1 min,以 3 000 r/min 离心 5 min。将上层乙酸乙酯提取液收集于浓缩瓶中,残渣再加入 20 mL 乙酸乙酯。重复上述操作,合并乙酸乙酯提取溶液。在 50℃ 以下减压浓缩至约 3 mL 后转移至 10 mL 离心管中,用 5 mL 乙酸乙酯分 2 次洗涤浓缩瓶,合并洗涤液于离心管中,用氮气吹干。加 1.0 mL 乙腈溶解残渣,并过 0.45 μm 微孔滤膜后,供液相色谱—质谱/质谱仪测定。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱—质谱/质谱参考条件

- a) 色谱柱:柱填料为十八烷基硅烷键合相的色谱柱,4.6 mm×150 mm,膜厚 5 μm,或相当者;
- b) 流动相:甲醇:50 mmol/L 乙酸铵,梯度洗脱程序参见附录 A;
- c) 流速:0.50 mL/min 或根据仪器条件优化;
- d) 柱温:40℃;
- e) 进样量:10 μL;
- f) 离子源:电喷雾离子源;
- g) 扫描方式:正离子;
- h) 检测方式:多反应监测(MRM);
- i) 质谱/质谱参考条件参见附录 B。

7.2.2 色谱测定与确证

按照 7.2.1 液相色谱—质谱/质谱条件测定样液和标准工作溶液,外标标准曲线法测定样液中的敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留量。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,应用空白样品提取液进行适当稀释。在上述色谱条件下,敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷的质量色谱峰保留时间约为 13.2 min、14.1 min、15.9 min。标准品的多反应监测色谱图参见图 C.1。

在相同的实验条件下,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 使用定性液相色谱—质谱/质谱时相对离子丰度最大容许误差

单位为百分率				
相对离子丰度	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤10
允许的最大偏差	±20	±25	±30	±50

7.3 空白实验

除不加试样外,均按 7.1~7.3 的规定执行。

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,按式(1)计算样品中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留量。

$$x=\frac{C\times V}{m\times 1000} \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中:

x ——试样中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

- C ——由标准曲线而得的样液中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
 V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
 m ——最终样液所代表的试样质量,单位为克(g);
 1 000 ——换算系数。

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

本方法敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷的测定定量限均为 0.010 mg/kg。

10.2 回收率

10.2.1 肠衣中敌百虫添加浓度及其回收率

- 添加浓度为 0.010 mg/kg 时,回收率在 73.0%~94.0%之间;
- 添加浓度为 0.020 mg/kg 时,回收率在 78.0%~95.0%之间;
- 添加浓度为 0.040 mg/kg 时,回收率在 78.0%~95.0%之间。

10.2.2 肠衣中敌敌畏添加浓度及其回收率

- 添加浓度为 0.010 mg/kg 时,回收率在 76.0%~98.0%之间;
- 添加浓度为 0.020 mg/kg 时,回收率在 78.0%~98.0%之间;
- 添加浓度为 0.040 mg/kg 时,回收率在 86.0%~95.0%之间。

10.2.3 肠衣中蝇毒磷添加浓度及其回收率

- 添加浓度为 0.010 mg/kg 时,回收率在 75.0%~95.0%之间;
- 添加浓度为 0.020 mg/kg 时,回收率在 80.0%~96.0%之间;
- 添加浓度为 0.040 mg/kg 时,回收率在 77.0%~92.0%之间。

10.2.4 分割肉中敌百虫添加浓度及其回收率

- 添加浓度为 0.010 mg/kg 时,回收率在 92.0%~115%之间;
- 添加浓度为 0.020 mg/kg 时,回收率在 86.5%~113%之间;
- 添加浓度为 0.040 mg/kg 时,回收率在 80.8%~101%之间。

10.2.5 分割肉中敌敌畏添加浓度及其回收率

- 添加浓度为 0.010 mg/kg 时,回收率在 93.0%~110%之间;
- 添加浓度为 0.020 mg/kg 时,回收率在 88.5%~108%之间;
- 添加浓度为 0.040 mg/kg 时,回收率在 84.3%~110%之间。

10.2.6 分割肉中蝇毒磷添加浓度及其回收率

- 添加浓度为 0.010 mg/kg 时,回收率在 91.0%~112%之间;
- 添加浓度为 0.020 mg/kg 时,回收率在 79.0%~102%之间;
- 添加浓度为 0.040 mg/kg 时,回收率在 73.9%~95.3%之间。

10.2.7 蜂蜜中敌百虫添加浓度及其回收率

- 添加浓度为 0.010 mg/kg 时,回收率在 70.0%~110%之间;

- b) 添加浓度为 0.020 mg/kg 时,回收率在 79.0%~104%之间;
- c) 添加浓度为 0.040 mg/kg 时,回收率在 80.0%~107%之间。

10.2.8 蜂蜜敌敌畏添加浓度及其回收率

- a) 添加浓度为 0.010 mg/kg 时,回收率在 70.0%~92.0%之间;
- b) 添加浓度为 0.020 mg/kg 时,回收率在 71.0%~91.0%之间;
- c) 添加浓度为 0.040 mg/kg 时,回收率在 70.0%~96.0%之间。

10.2.9 蜂蜜中蝇毒磷添加浓度及其回收率

- a) 添加浓度为 0.010 mg/kg 时,回收率在 79.0%~110%之间;
- b) 添加浓度为 0.020 mg/kg 时,回收率在 74.0%~105%之间;
- c) 添加浓度为 0.040 mg/kg 时,回收率在 71.0%~104%之间。



附 录 A
(资料性附录)
梯度洗脱程序

流动相梯度洗脱程序见表 A.1。

表 A.1 流动相梯度洗脱程序

时间 min	甲醇 %	50 mmol/L 乙酸铵 %
0	10.0	90.0
5.00	10.0	90.0
10.00	95.0	5.0
18.00	95.0	5.0
18.01	10.0	90.0
25.00	10.0	90.0

附录 B
(资料性附录)

API 4000 LC-MS/MS 系统检测敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷参考条件¹⁾

- B.1 窗帘气(CUR):15.00 Pa。
- B.2 雾化气(GS1):40.00 Pa。
- B.3 辅助加热气(GS2):45.00 L/min。
- B.4 碰撞气(CAD):7.00 Pa。
- B.5 离子源喷雾器电压(IS):5 000.00 V。
- B.6 喷雾针温度:(TEM):550.00℃。
- B.7 定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞能量、碰撞室出口电压见表 B.1。

表 B.1 待测物定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞能量和碰撞室出口电压

待测物	母离子 m/z	子离子 m/z	去簇电压 V	碰撞能量 V	碰撞室出口电压 V
敌百虫	259.0 ^a	109.2	63.0	26.5	19.0
Trichlorfon	256.9	221.2	63.0	16.0	13.0
敌敌畏	221.8	109.2	63.0	25.5	19.0
Dichlorvos	223.3	109.2	63.0	25.0	18.0
蝇毒磷	363.3 ^a	307.0	96.0	25.0	20.0
Coumafos	363.3	227.0	96.0	36.0	13.0

^a 为定量离子对。

1) 非商业性声明:本标准所采用仪器设备及型号不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

附 录 C
(资料性附录)

敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷标准溶液多反应监测色谱图

敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷标准溶液多反应监测色谱图见图 C.1。

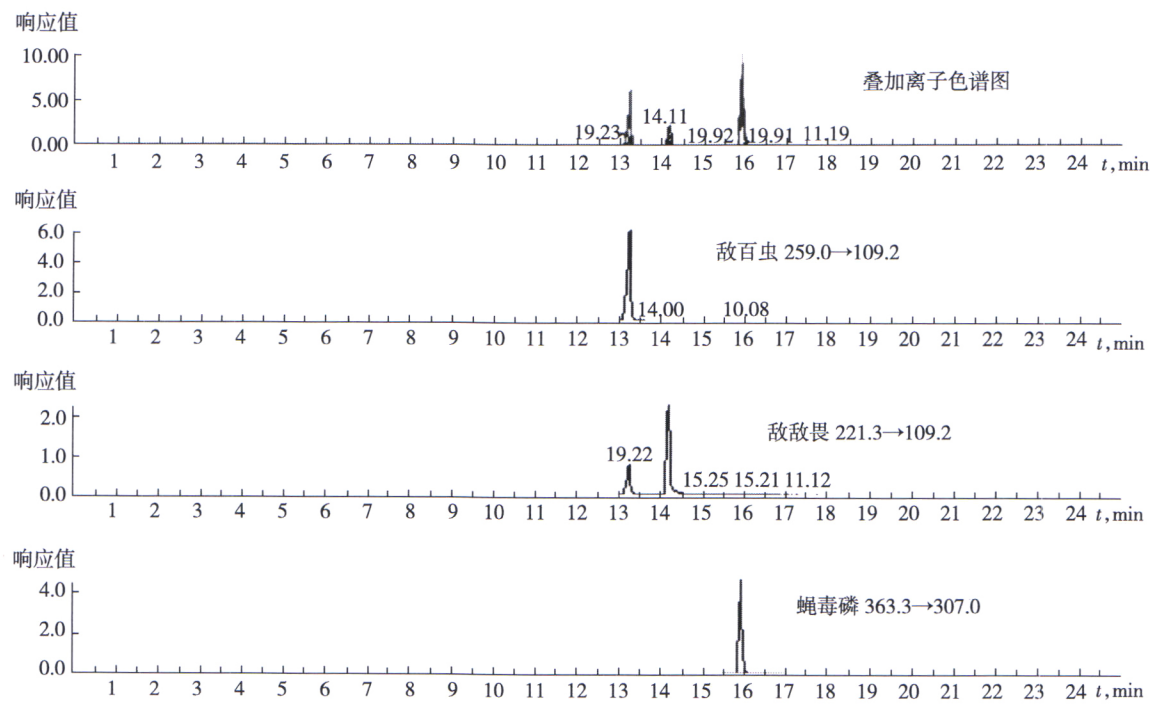


图 C.1 敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷标准溶液多反应监测色谱图

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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
动 物 源 性 食 品 中 敌 百 虫、敌 敌 畏、
蝇 毒 磷 残 留 量 的 测 定
液 相 色 谱—质 谱/质 谱 法

GB 23200.94—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: 16109·4135
定 价: 24.00 元



GB 23200.94—2016

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