

出入境 检验检疫行业标准 汇编

The Standards on
Entry-Exit Inspection and Quarantine

食品、化妆品检验卷
兽药残留检测方法 (上)

国家认证认可监督管理委员会 编



中国质检出版社
中国标准出版社

出入境检验检疫行业标准汇编

食品、化妆品检验卷

兽药残留检测方法（上）

国家认证认可监督管理委员会 编



中国质检出版社
中国标准出版社

北京

图书在版编目(CIP)数据

出入境检验检疫行业标准汇编. 食品、化妆品检验卷.
兽药残留检测方法. 上/国家认证认可监督管理委员会
编. —北京: 中国标准出版社, 2012

ISBN 978-7-5066-6686-2

I. ①出… II. ①国… III. ①国境检疫: 卫生检疫-
行业标准-汇编-中国②动物性食品-兽用药-残留量测定-
行业标准-汇编-中国③化妆品-兽用药-残留量测定-行业
标准-汇编-中国 IV. ①R185.3-65②S859.79-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 020322 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址: www.spc.net.cn

总编室: (010)64275323 发行中心: (010)51780235

读者服务部: (010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 40.75 字数 1 103 千字

2012 年 6 月第一版 2012 年 6 月第一次印刷

*

定价 209.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010)68510107

《出入境检验检疫行业标准汇编》

总 编 委 会

主 任 孙大伟

副主任 王大宁 陈洪俊 史小卫

编 委 (按姓氏笔画排序)

马吉湘 马 萍 冯增健 刘仲书 孙颖杰 朱韦静

毕玉国 江 丽 汤礼军 吴 彤 张志华 张顺合

杜 飞 杨锡全 邹兴伟 陈冬东 周 超 郑自强

郑建国 桂家祥 梁 均 戴建平

《出入境检验检疫行业标准汇编 食品、化妆品检验卷》

编 委 会

主 编 郑自强 唐英章

副主编 黄志强 蒋 原 储晓刚

编 者 (按姓氏笔画排序)

王凤池 王国民 王俊苏 代汉慧 朱 坚 牟 峻

吴 斌 李卫华 李晓娟 杨 方 邹志飞 陈冬东

陈笑梅 陈 颖 岳振峰 郑文杰 康庆贺 黄晓蓉

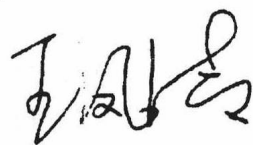
彭 涛 曾 静 温志海 鲍晓霞 戴 华

序

检验检疫标准化工作始于上世纪二十年代末,由于进出口贸易的需要,品质检验机构开始制定部分商品的品质和检测方法标准。新中国成立后,为促进和规范我国商品进出口工作,国家规定进出口商品检验部门可制定外贸标准。1992年,为配合《中华人民共和国标准化法》的实施,进出口商品检验部门将原外贸标准和专业标准调整为进出口商品检验行业标准,代号SN。1998年,原国家进出口商品检验局、动植物检疫局和卫生检疫局“三检”合并,进出口商品检验行业标准随之更名为检验检疫行业标准。2001年底,国家质量监督检验检疫总局成立,检验检疫标准化工作整体划归国家认证认可监督管理委员会管理,由此开启了检验检疫标准化工作新篇章。

时光荏苒,不知不觉中检验检疫标准化工作已经走过了八十多个年头。2003年我曾主持编写了《出入境检验检疫行业标准汇编》,八年来,检验检疫标准化工作又有了长足的发展:行业标准数量从当初的1484项发展到现在的3181项;标准的质量也稳步提升,方法标准验证要求已比肩国际权威机构,规程标准也已开始向国际通行的合格评定程序靠拢;国际地位显著提升;标准制修订各个环节管理更加科学系统;与检验检疫业务和科技工作的联动机制逐渐成熟;检验检疫标准对检验检疫业务的覆盖日趋完善,检验检疫标准体系不断健全。今天,我非常高兴地看到检验检疫标准化工作不断推进,检验检疫行业标准再次修订汇编成册,作为检验检疫行政执法的技术依据,行业标准多年来在保国安民、服务外贸、服务质检事业发展等方面发挥着越来越重要的作用,成为检验检疫业务工作不可或缺的技术支撑。

作为一个在检验检疫部门工作了几十年的老兵,我衷心希望检验检疫标准化工作能够在继承和发扬老一辈优良作风和传统的基础上,站在国家和社会的高度,开拓创新,不断进取,持之以恒,再创辉煌;也祝愿检验检疫行业标准进一步提升国际地位,更好地为检验检疫业务工作服务,在严把国门、促进外贸,推动检验检疫事业科学发展方面做出更大贡献。



2011年9月

前 言

出入境检验检疫行业标准是检验检疫系统技术执法的主要依据,自 1992 年起,检验检疫系统已发布的行业标准达 3753 项,现行有效的 3181 项。一直以来,检验检疫行业标准受到了系统内外相关部门的普遍关注和使用。为了便于检验检疫技术执法,更好地服务外贸,也便于生产部门和相关单位的人员在工作中及时掌握、查找和使用检验检疫行业标准,组织出版《出入境检验检疫行业标准汇编》丛书,它在一定程度上反映了检验检疫行业标准化事业发展的基本情况和主要成就。

《出入境检验检疫行业标准汇编》是我国检验检疫行业标准化方面的一套大型丛书,按专业分类分别立卷。本套丛书收录了截至 2011 年 7 月 1 日前发布并有效的出入境检验检疫行业标准 3181 项,其中有 36 项标准因各种原因仅收录了标准名称。本套丛书由中国标准出版社陆续出版,分卷情况如下:

- 动物检疫卷;
- 纺织检验卷;
- 化工品、矿产品及金属材料卷;
- 机电卷;
- 鉴定卷;
- 轻工检验卷;
- 食品、化妆品检验卷;
- 卫生检疫卷;
- 危险品包装检验卷;
- 植物检疫卷;
- 管理卷。

本卷为食品、化妆品检验卷,收集了截至 2011 年 7 月 1 日批准发布的食品、化妆品检验方面行业标准 1030 项。食品、化妆品检验卷分为食品检验规程分册,食品检测通用方法、感官评审和一般理化检测方法分册,农药残留检测方法分册,兽药残留检测方法分册,生物毒素和有机污染物残留检测方法分册,生物污染物检测方法分册,无机元素和放射性元素及其他检测方法分册,化妆品检验方法分册。

兽药残留检测方法分册分为(上)和(下)。本书为兽药残留检测方法(上)。

本汇编可供出入境检验检疫行业管理部门、科研机构、技术部门、出口企业的技术人员,各级出入境检验检疫局、检验机构、检测机构的相关人员使用。

编 者

2011 年 9 月

目 录

SN/T 0127—2011	进出口动物源性食品中六六六、滴滴涕和六氯苯残留量的检测方法 气相色谱-质谱法	1
SN 0197—1993	出口肉中喹乙醇残留量检验方法	9
SN 0199—1993	出口肉中甲砒霉素残留量检验方法	12
SN 0207—1993	出口肉中丙硫咪唑残留量检验方法	15
SN 0208—1993	出口肉中十种磺胺残留量检验方法	20
SN/T 0212.1—1993	出口禽肉中二氯二甲吡啶酚残留量检验方法 液相色谱法	24
SN/T 0212.2—1993	出口禽肉中二氯二甲吡啶酚残留量检验方法 甲基化-气相色谱法	28
SN/T 0212.3—1993	出口禽肉中二氯二甲吡啶酚残留量检验方法 丙酰化-气相色谱法	32
SN 0216—1993	出口禽肉中尼卡巴嗪残留量检验方法	36
SN 0221—1993	出口禽肉中磺胺甲氧嘧啶、磺胺喹噁啉残留量检验方法	39
SN 0276—1993	出口禽肉中氨丙嘧啶残留量检验方法 薄层色谱法	43
SN 0282—1993	出口禽肉中乙氧喹残留量检验方法 荧光光度法	47
SN 0283—1993	出口禽肉中二氯二甲吡啶酚残留量检验方法 乙酰化-气相色谱法	50
SN 0284—1993	出口禽肉中癸氧喹酯残留量检验方法 荧光法	54
SN 0289—1993	出口禽肉中二甲硝咪唑残留量检验方法	57
SN 0295—1993	出口禽肉中杆菌肽残留量检验方法 杯碟法	60
SN 0335—1995	出口鳗鱼中吡咯嘧啶酸残留量检验方法	66
SN 0349—1995	出口肉及肉制品中左旋咪唑残留量检验方法 气相色谱法	69
SN 0498—1995	出口肉类中磺胺间二甲氧嘧啶残留量检验方法	72
SN 0501—1995	出口禽肉中拉沙里菌素残留量检验方法	76
SN 0531—1996	出口肉品中育畜磷残留量检验方法	79
SN 0536—1996	出口肉品中卡那霉素残留量检验方法 杯碟法	84
SN/T 0538—2010	进出口肉品中螺旋霉素残留量检测方法 杯碟法	91
SN 0540—1996	出口肉品中柱晶白霉素残留量检验方法 杯碟法	98
SN 0607—1996	出口肉及肉制品中噻苯哒唑残留量检验方法	103
SN 0638—1997	出口肉及肉制品中苯硫苯咪唑残留量检验方法	108
SN 0641—1997	出口肉及肉制品中丁烯磷残留量检验方法	113
SN 0643—1997	出口肉及肉制品中溴氯常山酮残留量检验方法	119
SN 0646—1997	出口肉及肉制品中新霉素残留量检验方法 液相色谱法	125
SN 0650—1997	出口肉及肉制品中伊维菌素残留量检验方法 液相色谱法	130
SN 0664—1997	出口肉及肉制品中雌二醇残留量检验方法 放射免疫法	136
SN 0665—1997	出口肉及肉制品中雌三醇残留量检验方法 放射免疫法	141
SN 0666—1997	出口肉及肉制品中竹桃霉素残留量检验方法 杯碟法	145
SN 0668—1997	出口肉及肉制品中粘菌素残留量检验方法 杯碟法	151

注：本汇编收集的标准年代号用四位数字表示。

SN/T 0669—2011	出口肉及肉制品中庆大霉素残留检测方法	杯碟法	159
SN 0670—1997	出口禽蛋中泰乐菌素残留量检验方法	杯碟法	165
SN 0672—1997	出口肉及肉制品中己烯雌酚残留量检验方法	放射免疫法	171
SN/T 0673—2011	进出口肉及肉制品中盐霉素残留量检测方法	酶联免疫法	177
SN 0674—1997	出口肉及肉制品中新生霉素残留量检验方法	滤纸片法	183
SN 0684—1997	出口肉及肉制品中奥芬达唑残留量检验方法		190
SN 0689—1997	出口肉及肉制品中磺胺甲氧哒嗪残留量检验方法		196
SN 0690—1997	出口禽肉中乙胺嘧啶残留量检验方法		202
SN 0694—1997	出口肉及肉制品中壮观霉素残留量检验方法	液相色谱法	207
SN 0698—1997	出口肉及肉制品中莫能菌素残留量检验方法	液相色谱法	212
SN 0699—1997	出口肉及肉制品中黄体酮残留量检验方法		217
SN 0700—1997	出口乳及乳制品中氢化可的松残留量检验方法		222
SN/T 1005—2010	进出口肉品中富拉磷残留量检测方法	杯碟法	227
SN/T 1016.1—2001	出口肉及肉制品中卡巴氧残留量检验方法	气相色谱法	233
SN/T 1016.2—2001	出口肉及肉制品中甲酚残留量检验方法		239
SN/T 1133—2002	进出口肉及肉制品中持久霉素残留量检验方法	打孔法	245
SN/T 1479—2004	进出口水产品中孔雀石绿残留量检验方法		251
SN/T 1544—2005	进出口动物源性食品中玉米赤霉醇残留量的检验方法	高效液相色谱- 质谱/质谱法	261
SN/T 1604—2005	进出口动物源性食品中氯霉素残留量的检验方法	酶联免疫法	269
SN/T 1625—2005	进出口动物源性食品中甲羟孕酮和醋酸甲羟孕酮残留量的检测方法		275
SN/T 1626—2005	进出口肉及肉制品中甲硝唑、替硝唑、奥硝唑、罗硝唑、二甲硝咪唑、塞克硝唑残留量测定方法	高效液相色谱法	283
SN/T 1627—2005	进出口动物源食品中硝基咪唑类代谢物残留量测定方法	高效液相色谱串联 质谱法	289
SN/T 1628—2005	进出口肉及肉制品中氯氰碘柳胺残留量测定方法	高效液相色谱法	297
SN/T 1750—2006	动物源性食品中抗尘素类药物残留检测方法	微生物抑制法	303
SN/T 1751.1—2006	动物源性食品中喹诺酮类药物残留检测方法	第1部分:微生物抑制法	313
SN/T 1751.2—2007	进出口动物源食品中喹诺酮类药物残留量检测方法	第2部分:液相色谱- 质谱/质谱法	319
SN/T 1751.3—2011	进出口动物源性食品中喹诺酮类药物残留量的测定	第3部分:高效液 相色谱法	331
SN/T 1752—2006	进出口动物源性食品中二苯乙烯类激素残留量检验方法	液相色谱串联 质谱法	341
SN/T 1765—2006	动物组织中磺胺类抗生素残留量检测方法	放射免疫受体筛选方法	351
SN/T 1768—2006	水产品中孔雀石绿和结晶紫及其代谢产物的快速测定方法		359
SN/T 1769—2006	进出口肉及肉制品中甲氧苄氨嘧啶残留量测定方法	液相色谱法	369
SN/T 1775—2006	进出口蜂王浆及蜂王浆冻干粉中链霉素残留量检测方法	液相色谱法	375
SN/T 1777.1—2006	动物源性食品中大环内酯类抗生素残留测定方法	第1部分:放射受体 分析法	381
SN/T 1777.2—2007	动物源性食品中大环内酯类抗生素残留测定方法	第2部分:高效液相 色谱串联质谱法	387
SN/T 1777.3—2008	动物源食品中大环内酯类抗生素残留检测方法	第3部分:微生物抑制法	397

SN/T 1826—2006	进出口动物源食品中19-去甲睾酮残留量的测定方法 气相色谱-质谱法	405
SN/T 1864—2007	进出口动物源食品中氯霉素残留量的检测方法 液相色谱-串联质谱法	413
SN/T 1865—2007	进出口动物源食品中甲砒霉素、氟甲砒霉素残留量的检测方法 液相色谱-串联质谱法	421
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	429
SN/T 1921—2007	进出口动物源性食品中氟甲喹残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	437
SN/T 1922—2007	进出口动物源性食品中对乙酰氨基酚、邻乙酰水杨酸残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	445
SN/T 1924—2007	进出口动物源食品中克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇、特布他林残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	453
SN/T 1925—2007	进出口蜂产品中链霉素、双氢链霉素残留量的检测方法 液相色谱-串联质谱法	463
SN/T 1926—2007	进出口动物源食品中敌菌净残留量检测方法	471
SN/T 1927—2007	进出口水产品中喹赛多残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	479
SN/T 1928—2007	进出口动物源性食品中硝基咪唑残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	487
SN/T 1951—2007	进出口保健食品中伐地那非、西地那非、他达那非的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	497
SN/T 1954—2007	进出口冰鲜肉中二氧化氯残留量的检验方法 分光光度法	505
SN/T 1955—2007	动物源性食品中二苯乙烯类激素残留量检测方法 酶联免疫法	511
SN/T 1956—2007	肉及肉制品中己烯雌酚残留量检测方法 酶联免疫法	519
SN/T 1959—2007	动物源性食品中醋酸甲羟孕酮残留量的检测方法 酶联免疫法	527
SN/T 1960—2007	进出口动物源性食品中磺胺类药物残留量的检测方法 酶联免疫吸附法	535
SN/T 1965—2007	鳗鱼及其制品中磺胺类药物残留量测定方法 高效液相色谱法	543
SN/T 1966—2007	水产品中氯霉素残留检测方法 放射受体分析法	553
SN/T 1970—2007	进出口动物源性食品中地塞米松、倍他米松、氟羟泼尼松龙和双氟美松残留量测定方法 酶联免疫法	559
SN/T 1973—2007	进出口食品中阿维菌素残留量的检测方法 高效液相色谱-质谱/质谱法	569
SN/T 1974—2007	进出口水产品中亚甲基蓝残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法和高效液相色谱法	577
SN/T 1979—2007	进出口动物源性食品中吡喹酮残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	587
SN/T 1980—2007	进出口动物源性食品中孕激素类药物残留量的检测方法 高效液相色谱-质谱/质谱法	595
SN/T 1985—2007	进出口动物源性食品中吩噻嗪类药物残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	605
SN/T 1987—2007	动物源食品中雷复尼特残留量的检测方法 高效液相色谱法	613
SN/T 1988—2007	进出口动物源食品中头孢氨苄、头孢匹林和头孢唑啉残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	619
SN/T 2050—2008	进出口动物源食品中14种 β -内酰胺类抗生素残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法	627

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 0127—2011

代替 SN 0127—1992、SN 0128—1992、SN 0129—1992、SN 0130—1992

进出口动物源性食品中六六六、 滴滴涕和六氯苯残留量的检测方法 气相色谱-质谱法

Determination of BHCs, DDTs and HCB residues in foods of animal origin for
import and export—GC-MS method

2011-02-25 发布

2011-07-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

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 0127—1992《出口乳及乳制品中六六六、滴滴涕残留量检验方法》、SN 0128—1992《出口蛋及蛋制品中六六六、滴滴涕的残留量检验方法》、SN 0129—1992《出口水产品中六六六、滴滴涕残留量的检验方法》、SN 0130—1992《出口蜂产品中六六六、滴滴涕残留量检验方法》。

本标准整合 SN/T 0127、SN/T 0128、SN/T 0129 和 SN/T 0130 等行业标准。

本标准与 SN 0127—1992、SN 0128—1992、SN 0129—1992 和 SN 0130—1992 相比，主要技术变化如下：

- 扩大标准检测的适用基质范围；
- 改进了样品前处理技术；
- 用气相色谱-质谱法替代气相色谱法，并改用负化学电离(GC-MS/NCI)技术确证。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国江苏出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：沈崇钰、沈伟健、赵增运、柳茵、吴斌、余可垚、桂茜雯、龚玉霞。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- SN 0127—1992；
- SN 0128—1992；
- SN 0129—1992；
- SN 0130—1992。

进出口动物源性食品中六六六、滴滴涕和六氯苯残留量的检测方法

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了鸡蛋、牛奶、芝士粉、鸡肝、鸡腿肉、牛肉、鲑鱼、河虾、蜂王浆和蜂蜜等动物源性食品中六六六、滴滴涕和六氯苯残留量的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于鸡蛋、牛奶、芝士粉、鸡肝、鸡腿肉、牛肉、鲑鱼、河虾、蜂王浆和蜂蜜等食品中六六六、滴滴涕和六氯苯残留量的测定和确证。

2 方法提要

试样经正己烷或丙酮溶剂提取，磺化法净化，气相色谱-负化学离子源质谱法进行测定与确证，外标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

3.1 正己烷：色谱纯。

3.2 丙酮：色谱纯。

3.3 浓硫酸。

3.4 无水硫酸钠：经 650 °C 灼烧 4 h，置于密闭容器中备用。

3.5 氯化钠。

3.6 硫酸钠水溶液(20 g/L)：将 20 g 无水硫酸钠溶于 1 000 mL 蒸馏水中。

3.7 农药标准品：六六六(α -BHC, CAS 编号: 319-84-6; β -BHC, CAS 编号: 319-85-7; γ -BHC, CAS 编号: 58-89-9; δ -BHC, CAS 编号: 319-86-8)、滴滴涕(p, p' -滴滴涕, p, p' -DDD, CAS 编号: 1022-22-6; p, p' -滴滴伊, p, p' -DDE, CAS 编号: 72-55-9; o, p' -滴滴涕, o, p' -DDT, CAS 编号: 789-02-6 和 p, p' -滴滴涕, p, p' -DDT, CAS 编号: 50-29-3)和六氯苯(hexachlorobenzene, CAS 编号: 118-74-1)标准物质：纯度大于等于 98.0%。

3.8 各农药标准储备溶液：分别准确称取适量的农药标准品，用丙酮稀释配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液，4 °C 下保存(有效期为 6 个月)。

3.9 农药混合标准工作液：根据需要，分别量取上述各标准储备液于同一容量瓶中，用正己烷稀释到刻度，配制成适当浓度的标准工作溶液，4 °C 下保存(有效期为 3 周)。

3.10 微孔滤膜：0.45 μm ，有机相。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱仪：配置负化学离子源(NCI)。

- 4.2 分析天平:感量为 0.1 mg 和 0.01 g。
- 4.3 旋转蒸发器。
- 4.4 组织捣碎机。
- 4.5 绞碎机。
- 4.6 均质器。
- 4.7 振荡器。
- 4.8 离心机,最大转速为 5 000 r/min。
- 4.9 涡旋器。

5 试样制备与保存

5.1 试样制备

5.1.1 鸡肝、鸡腿肉、牛肉、鲑鱼或河虾

取代表性样品 500 g,将其切碎后,依次用绞碎机将样品绞碎,混匀,均分成两份,分装入洁净容器内,密封并标明标记。

5.1.2 鸡蛋、芝士粉、牛奶、蜂王浆和蜂蜜

将样品搅拌均匀,分出 500 g 作为试样。制备好的试样均分成两份,分别装入样品瓶中,密封,并标明标记。

鸡蛋样品制备时应去壳。

对无结晶的蜂蜜样品将其搅拌均匀;对有结晶析出的蜂蜜样品,在密闭情况下,将样品瓶置于不超过 60 °C 的水浴中温热,振荡,待样品全部融化后搅匀,迅速冷却至室温,在融化时应注意防止水分挥发。

5.2 试样的保存

牛奶、芝士粉和蜂蜜于 0 °C ~ 4 °C 保存;鸡蛋、鸡肝、鸡腿肉、牛肉、鲑鱼、河虾和蜂王浆等试样于 -18 °C 以下冷冻保存。

在制样的操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6 测定步骤

6.1 提取

6.1.1 牛奶、鸡蛋、蜂蜜和蜂王浆等液态或半液态试样

称取 5 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 的离心管中,(分析蜂蜜和蜂王浆时应加入 3 mL 水溶解或稀释混匀)加 10 mL 丙酮,加入 6 g 氯化钠和 20 mL 正己烷,加盖涡旋 30 s,超声 15 min,2 000 r/min 离心 5 min,移取上清液于 125 mL 分液漏斗中,用 20 mL 正己烷按照上述步骤重复提取一次,合并提取液,待净化。

6.1.2 鸡肝、鸡腿肉、牛肉、鲑鱼、河虾和芝士粉等固态试样

称取 5 g 试样(精确至 0.01 g)于 250 mL 的具塞锥形瓶中,加入 30 mL 正己烷,加入 20 g 无水硫酸

钠,振荡提取 40 min 或静置过夜,过滤于 125 mL 分液漏斗中。再加入 20 mL 正己烷重复提取一次,合并提取液,待净化。

6.2 磺化净化

加 5 mL 浓硫酸于有提取液的分液漏斗内,轻轻地振摇。静置分层后,弃去酸液层。再按上述操作重复净化 2 次至酸液呈无色或淡黄色。静置分层后,弃去酸液。然后用硫酸钠水溶液 50 mL 洗涤提取溶液,振摇 1 min,静置分层。弃去水层,再重复洗涤一次。然后将有机相通过无水硫酸钠柱脱水,收集于 150 mL 平底烧瓶内,40 °C 下旋转蒸发至干,准确加入 1 mL 正己烷,待测定。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱-质谱条件

6.3.1.1 色谱柱:DB-17ms 毛细管柱,30 m×0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm,或相当者。

6.3.1.2 色谱柱温度:100 °C $\xrightarrow{30\text{ °C/min}}$ 210 °C $\xrightarrow{15\text{ °C/min}}$ 300 °C(4.33 min)。

6.3.1.3 进样口温度:300 °C。

6.3.1.4 色谱-质谱接口温度:250 °C。

6.3.1.5 载气:氦气,纯度大于等于 99.999%;流速,1.0 mL/min。

6.3.1.6 进样量:1 μL。

6.3.1.7 进样方式:不分流进样,1.5 min 后开阀。

6.3.1.8 电离方式:NCI。

6.3.1.9 离子源温度:150 °C。

6.3.1.10 电子能量:70 eV。

6.3.1.11 反应气:甲烷,纯度大于等于 99.99%,反应气流速:2 mL/min。

6.3.1.12 检测方式:分时段选择离子监测方式(SIM);详见表 1。

表 1 目标农药的保留时间(窗口)和监测离子

农药	时间窗口 min	保留时间 min	STM 监测离子
六氯苯	4.50~7.00	5.16	250,282,284 ^a ,286
α-666		5.29	
γ-666		5.73	
β-666		5.95	253,255 ^a ,257,325
δ-666		6.31	
<i>p,p'</i> -DDE	7.00~END	7.74	281,316,318 ^a ,320
<i>o,p'</i> -DDT		8.40	35,246 ^a ,248,281
<i>p,p'</i> -DDD		8.46	248,250,318 ^a ,320
<i>p,p'</i> -DDT		8.81	35,248,281 ^a ,283

^a 该离子为待测物的定量离子。

6.3.1.13 溶剂延迟时间:4.50 min。

6.3.2 气相色谱-质谱检测及确证

根据样液中待测物含量的情况,选定峰面积相近的标准工作溶液,对标准工作液和样液等体积参插进样。标准工作溶液和样液中待测农药的响应值均应在仪器的线性范围内。

进行样品测定时,如果检出的质量色谱峰保留时间与标准样品一致,并且在扣除背景后的样品谱图中,各定性离子的相对丰度与浓度接近的同样条件下得到的标准溶液谱图相比,最大允许相对偏差不超过表2中规定的范围,则可判断样品中存在对应的被测农药。在上述色谱条件下,每种农药的保留时间参见表1。混合标准溶液的气相色谱-质谱总离子流色谱图参见图A.1。

表2 使用定性气相色谱-质谱时相对离子丰度最大容许误差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

6.4 空白试验

除不加试样外,均按上述测定步骤进行。

6.5 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中待测农药的残留量:

$$X_i = \frac{A_{xi} \times c_{si} \times V_x}{A_{si} \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i —— 试样中待测农药残留量的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_{xi} —— 样液中待测农药定量离子的峰面积;

c_{si} —— 标准工作液中待测农药的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_x —— 样液最后定容体积,单位为毫升(mL);

A_{si} —— 标准工作液中待测农药定量离子的峰面积;

m —— 最终样液所代表的试样质量,单位为克(g)。

注:计算结果需将空白值扣除。

7 测定低限和回收率

7.1 测定低限

本方法各种基质的六六六、滴滴涕和六氯苯检测限和定量限均分别为0.002 mg/kg和0.010 mg/kg。

7.2 回收率

不同基质中添加浓度水平下的回收率范围参见表3。

表3 三个添加水平下食品中六六六、滴滴涕和六氯苯的回收率数据

%

样品名称	不同添加水平下所有农药的平均回收率范围		
	0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	0.04 mg/kg
鸡蛋	103.7~120.0	96.3~110.9	94.4~120.3
牛奶	77.2~100.8	97.4~111.9	93.9~111.4
芝士粉	82.2~113.7	87.3~113.9	94.8~114.5
鸡肝	86.0~104.2	86.1~107.5	89.4~109.7
鸡腿肉	91.3~105.8	86.1~94.3	88.3~110.6
牛肉	82.7~93.8	83.3~94.0	88.6~99.6
鲷鱼	96.2~112.0	95.8~112.3	98.1~115.5
河虾	73.5~97.2	87.6~110.1	88.8~113.7
蜂王浆	81.7~103.7	74.8~102.6	79.5~104.3
蜂蜜	105.0~112.0	90.0~110.1	90.9~108.1