



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 19650—2006  
部分代替 GB/T 19650—2005

## 动物肌肉中 478 种农药及相关化学品 残留量的测定 气相色谱-质谱法

Method for determination of 478 pesticides and related chemicals  
residues in animal muscles—  
GC-MS method

2006-12-31 发布

2007-03-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布  
中国国家标准化管理委员会

## 前 言

本标准是对 GB/T 19650—2005《动物组织中 437 种农药多残留测定方法 气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法》中气相色谱-质谱法部分的修订。修订的主要内容是：

- 气相色谱-质谱法可测定的农药品种由 368 种扩大为 478 种；
- 把液相色谱-串联质谱法从本标准中分离出去，修订为 GB/T 20772—2006《动物肌肉中 380 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》；
- 修改了标准名称。

本标准代替 GB/T 19650—2005 中关于气相色谱-质谱法的内容。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 和附录 F 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局提出。

本标准由中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局归口。

本标准起草单位：中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局、山东农业大学。

本标准主要起草人：庞国芳、曹彦忠、刘永明、范春林、张进杰、李学民、贾光群、郑锋、石玉秋、吴艳萍。

原标准于 2005 年首次发布，本标准和 GB/T 20772—2006 共同代替 GB/T 19650—2005。

# 动物肌肉中 478 种农药及相关化学品残留量的测定

## 气相色谱-质谱法

### 1 范围

本标准规定了猪肉、牛肉、羊肉、兔肉、鸡肉中 478 种农药及相关化学品(参见附录 A)残留量气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于猪肉、牛肉、羊肉、兔肉、鸡肉中 478 种农药及相关化学品残留量的测定。

本标准的方法检出限为 0.002 5 mg/kg~0.300 0 mg/kg(参见附录 A)。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义(GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 9695.19 肉与肉制品 取样方法(GB/T 9695.19—1988,neq ISO/DIS 3100-1:1984)

### 3 原理

试样用环己烷+乙酸乙酯(1+1)均质提取,提取液浓缩定容后,用凝胶渗透色谱净化,供气相色谱-质谱仪检测。

### 4 试剂和材料

4.1 乙腈:色谱纯。

4.2 环己烷:色谱纯。

4.3 乙酸乙酯:色谱纯。

4.4 正己烷:色谱纯。

4.5 无水硫酸钠:分析纯。用前在 650℃灼烧 4 h,贮于干燥器中,冷却后备用。

4.6 环己烷+乙酸乙酯混合溶剂:1+1。

4.7 农药及相关化学品标准物质:纯度≥95%。

4.8 农药及相关化学品标准溶液

4.8.1 标准储备溶液

准确称取 5 mg~10 mg(精确至 0.1 mg)农药及相关化学品各标准物分别放入 10 mL 容量瓶中,根据标准物的溶解性和测定的需要选甲苯、甲苯+丙酮混合液、二氯甲烷等溶剂溶解并定容至刻度(溶剂选择参见附录 A)。

4.8.2 混合标准溶液(混合标准溶液 A、B、C、D 和 E)

按照农药及相关化学品的性质和保留时间,将 478 种农药及相关化学品分成 A、B、C、D、E 五个组,并根据每种农药及相关化学品在仪器上的响应灵敏度,确定其在混合标准溶液中的浓度。本标准对

478 种农药及相关化学品的分组及其混合标准溶液浓度参见附录 A。

依据每种农药及相关化学品的分组号、混合标准溶液浓度及其标准储备液的浓度,移取一定量的单个农药及相关化学品标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用甲苯定容至刻度。混合标准溶液避光 4℃ 保存,可使用一个月。

#### 4.8.3 内标溶液

准确称取 3.5 mg 环氧七氯于 100 mL 容量瓶中,用甲苯定容至刻度。

#### 4.8.4 基质混合标准工作溶液

A、B、C、D、E 组农药及相关化学品基质混合标准工作溶液是将 40 μL 内标溶液和一定体积的 A、B、C、D、E 组混合标准溶液分别加到 1.0 mL 的样品空白基质提取液中,混匀,配成基质混合标准工作溶液 A、B、C、D 和 E。基质混合标准工作溶液应现用现配。

### 5 仪器

5.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击源(EI)。

5.2 凝胶渗透色谱仪:配有 400 mm×25 mm,内装 BIO-Beads S-X3 填料的净化柱或相当者。

5.3 分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 均质器:最大转速为 24 000 r/min。

5.6 离心机:最大转速为 4 200 r/min。

5.7 氮气吹干仪。

5.8 鸡心瓶。

5.9 移液器:1 mL。

### 6 试样制备与保存

#### 6.1 试样的制备

按 GB/T 9695.19 抽取的样品用绞肉机绞碎,充分混匀,用四分法缩分至不少于 500 g,作为试样,装入清洁容器内,密封后,标明标记。

#### 6.2 试样的保存

将试样于 -18℃ 冷冻保存。

### 7 测定步骤

#### 7.1 提取

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g),放入盛有 20 g 无水硫酸钠的 50 mL 离心管中,加入 35 mL 环己烷+乙酸乙酯混合溶剂。用均质器在 15 000 r/min 均质提取 1.5 min,把离心管放在离心机中,在 3 000 r/min 离心 3 min。上清液通过装有无水硫酸钠的筒形漏斗,收集于 100 mL 鸡心瓶中,残渣用 35 mL 环己烷+乙酸乙酯混合溶剂重复提取一次,经离心过滤后,合并二次提取液,将提取液于 40℃ 水浴用旋转蒸发器旋转蒸发至约 5 mL,待净化。若以脂肪计,将提取液收集于已称量的鸡心瓶中,用旋转蒸发器在 40℃ 水浴蒸发至 5 mL,然后再用氮气吹干仪吹干残存的溶剂,鸡心瓶称量后,记下脂肪质量,待净化。

#### 7.2 凝胶渗透色谱净化

##### 7.2.1 条件

- 净化柱:400 mm×25 mm,内装 BIO-Beads S-X3 填料或相当者;
- 检测波长:254 nm;
- 流动相:乙酸乙酯+环己烷(1+1);

- d) 流速:5 mL/min;
- e) 进样量:5 mL;
- f) 开始收集时间:22 min;
- g) 结束收集时间:40 min。

### 7.2.2 净化

将浓缩的提取液或脂肪用乙酸乙酯+环己烷混合溶剂(1+1)溶解转移至10 mL容量瓶中,用5 mL环己烷+乙酸乙酯混合溶剂分两次洗涤鸡心瓶,并转移至上述10 mL容量瓶中,再用环己烷+乙酸乙酯混合溶剂定容至刻度,摇匀。用0.45 μm滤膜,将样液过滤入10 mL试管中,用凝胶渗透色谱仪净化,收集22 min~40 min的馏分于100 mL鸡心瓶中,并在40℃水浴旋转蒸发至约0.5 mL。加入2×5 mL正己烷在40℃用旋转蒸发器进行溶剂交换两次,使最终样液体积约为1 mL,加入40 μL内标溶液,混匀,供气相色谱-质谱仪测定。

同时取不含农药及相关化学品的肌肉样品,按7.1和7.2步骤制备样品空白提取液,用于配制基质混合标准工作溶液。

## 7.3 气相色谱-质谱法测定

### 7.3.1 条件

- a) 色谱柱:DB-1701(30 m×0.25 mm×0.25 μm)石英毛细管柱或相当者;
- b) 色谱柱温度:40℃保持1 min,然后以30℃/min程序升温至130℃,再以5℃/min升温至250℃,再以10℃/min升温至300℃,保持5 min;
- c) 载气:氮气,纯度≥99.999%,流速:1.2 mL/min;
- d) 进样口温度:290℃;
- e) 进样量:1 μL;
- f) 进样方式:无分流进样,1.5 min后打开分流阀和隔垫吹扫阀;
- 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:每种化合物分别选择一个定量离子,2个~3个定性离子。每组所有需要检测的离子按照出峰顺序,分时段分别检测。每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值,参见附录B。每组检测离子的开始时间和驻留时间参见附录C。

### 7.3.2 定性测定

进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选择的离子均出现,而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比相一致(相对丰度>50%,允许±10%偏差;相对丰度>20%~50%,允许±15%偏差;相对丰度>10%~20%,允许±20%偏差;相对丰度≤10%,允许±50%偏差),则可判断样品中存在这种农药或相关化学品。如果不能确证,应重新进样,以扫描方式(有足够灵敏度)或采用增加其他确证离子的方式或用其他灵敏度更高的分析仪器来确证。

### 7.3.3 定量测定

本方法采用内标法单离子定量测定。内标物为环氧七氯。为减少基质的影响,定量用标准应采用空白样品液配制混合标准工作溶液。标准溶液的浓度应与待测化合物的浓度相近。本方法的A、B、C、D、E五组标准物质在鸡肉基质中选择离子监测GC-MS图参见附录D。

## 7.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

## 7.5 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

## 8 结果计算

气相色谱-质谱测定结果可由计算机按内标法自动计算,也可按式(1)计算:

$$X = c_s \times \frac{A}{A_s} \times \frac{c_i}{c_{si}} \times \frac{A_{si}}{A_i} \times \frac{V}{m} \times \frac{1\,000}{1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$X$ ——试样中被测物残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$c_s$ ——基质标准工作溶液中被测物的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$A$ ——试样溶液中被测物的色谱峰面积;

$A_s$ ——基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积;

$c_i$ ——试样溶液中内标物的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$c_{si}$ ——基质标准工作溶液中内标物的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$A_{si}$ ——基质标准工作溶液中内标物的色谱峰面积;

$A_i$ ——试样溶液中内标物的色谱峰面积;

$V$ ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

$m$ ——试样溶液所代表试样的质量,单位为克(g)。

注:计算结果应扣除空白值。

## 9 精密度

本标准精密度数据是按照 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 的规定确定的,获得重复性和再现性的值以 95% 的可信度来计算。本标准方法的精密度数据参见附录 E。