

中华人民共和国国家标准

GB 23200.78—2016

代替SN/T 0641—2011

食品安全国家标准 肉及肉制品中巴毒磷残留量的测定 气相色谱法

National food safety standards—

Determination of crotoxyphos residues in meats and meat products

Gas chromatography

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 0641-2011 《进出口肉及肉制品中巴毒磷残留量的测定方法》。

本标准与SN/T 0641-2011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“进出口肉及肉制品”改为“肉及肉制品”；
- 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 0641-1997。

食品安全国家标准

肉及肉制品中巴毒磷残留量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了肉及肉制品中巴毒磷残留量的测定方法

本标准适用于猪肉、香肠和午餐肉等肉及肉制品中巴毒磷残留量的测定，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

试样中残留的巴毒磷经环己烷—乙酸乙酯混合溶剂提取，提取液经凝胶渗透色谱净化，用配有火焰光度检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。如有必要可用气相色谱-质谱法确证。

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 丙酮（ C_7H_6O ）：色谱纯。

4.1.2 环己烷（ C_6H_{12} ）：色谱纯。

4.1.3 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）：色谱纯。

4.2 溶液配制

4.2.1 环己烷—乙酸乙酯（1+1，体积比）：取100 mL环己烷，加入100 mL乙酸乙酯，摇匀备用。。

4.2.2 无水硫酸钠：650℃灼烧4 h，贮于密封容器中备用。

4.3 标准品

4.3.1 巴毒磷标准品（Crotoxyphos， $C_{14}H_{19}O_6P$ ，CAS：7700-17-6）：纯度 $\geq 99\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 巴毒磷标准溶液：准确称取适量的巴毒磷标准品，用丙酮配制成浓度约为1.0 mg/mL的标准储备液，再根据需要用丙酮稀释成适当浓度的标准工作溶液。标准储备液在0~4℃冰箱中保存，有效期为12个月，标准工作液在0~4℃冰箱中保存，有效期为6个月。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：火焰光度检测器，配有磷滤光片（526nm）。

5.2 凝胶渗透色谱仪：配有单元泵、馏份收集器。

5.3 离心机：转速大于3000 r/min。

5.4 电子天平：感量精确至0.0001 g。

5.5 均质器。

5.6 旋转蒸发器。

5.7 浓缩瓶：100 mL。

5.8 有机相微孔滤膜：0.45 μm 。

5.9 无水硫酸钠柱：柱长7 cm，内径2 cm的桶形漏斗内装约3 cm无水硫酸钠。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

将所取全部样品，缩分出具有代表性样品不少于 500g，取样部位按 GB 2763 附录 A 执行，经捣碎机充分捣碎均匀，均分成两份，分别装入洁净容器，密封，标明标记。

6.2 试样保存

将试样于-18℃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。

7 分析步骤

7.1 提取

称取试样约 10.0 g（精确至 0.1 g）于 50mL 离心管中，加入 10 g 无水硫酸钠，用玻璃棒搅拌使之与样品充分混合，然后加入 20 mL 环己烷-乙酸乙酯（1+1，体积比），均质 2min，以 3000r/min 离心 3 min，吸取上层有机相过无水硫酸钠柱，收集于 100 mL 浓缩瓶中，残渣再用 40 mL 环己烷-乙酸乙酯（1+1，体积比）按上述步骤分两次提取，合并提取液。于 40℃ 下浓缩至约 5 mL，将提取液转移至 10 mL 刻度试管中，并用 3 mL 环己烷-乙酸乙酯（1+1，体积比）分三次洗涤浓缩瓶，合并洗涤液于刻度试管中，用环己烷-乙酸乙酯（1+1，体积比）定容至 10 mL，过 0.45 μm 滤膜，待凝胶渗透色谱（GPC）净化。

7.2 净化

7.2.1 凝胶渗透色谱（GPC）净化

7.2.2 凝胶渗透色谱条件

- a) 凝胶净化柱：柱长 400 mm，内径 25 mm，Bio Beads S-X3，或相当者；
 - b) 流动相：环己烷-乙酸乙酯（1+1，体积比）；
 - c) 流速：5.0mL/min；
 - d) 样品定量环：5.0mL；
 - e) 预淋洗时间：17 min；
 - f) 凝胶渗透色谱仪平衡时间：5min；
- 收集时间：17~30 min。

7.2.3 凝胶渗透色谱净化步骤

将 10 mL 待净化液按 7.2.2 规定的条件进行净化，将所收集的组分于室温下氮吹浓缩近干，加入 1.0mL 丙酮溶解定容，供气相色谱测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱：HP-5，柱长 30 m，内径 250 μm，膜厚 0.25 μm，或相当者；
- b) 载气：氮气，纯度 ≥99.99%，1.5mL/min；
- c) 尾吹气：氮气，纯度 ≥99.99%，60mL/min；
- d) 氢气：75mL/min；
- e) 空气：100mL/min；
- f) 色谱柱温度：初始温度为 180℃，保持 1 min，以 10℃/min 的速率升高到 280℃，保持 5min；
- g) 进样口温度：250℃；
- h) 检测器温度：200℃；
- i) 进样量：1 μL；
- j) 进样方式：不分流进样。

7.3.2 色谱测定

根据样液中巴毒磷含量情况，选定峰面积与样液相近的标准工作溶液。标准工作液和样液中巴毒磷的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准工作液与样液应等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，巴毒磷的保留时间约为 6.67 min。巴毒磷标准物质的气相色谱图见附录 A，外标法定量。

7.4 气相色谱-质谱确证

7.4.1 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱：Rtx-5MS，柱长 30 m，内径 250 μm，膜厚 0.25 μm，或相当者；
- b) 载气：氮气，纯度 ≥99.99%，1.5mL/min；
- c) 色谱柱温度：
- d) 程序升温：初始温度为 180℃，保持 1 min，以 10℃/min 的速率升高到 280℃，保持 5 min；

- e) 进样口温度：250℃；
- f) 色谱-质谱接口温度：280℃；
- g) 进样量：1 μL；
- h) 进样方式：无分流，1min 后开阀；
- i) 电离能量：70eV；
- j) 电离方式：EI；
- k) 测定方式：离子监测方式；
- l) 监测离子 (m/z)：193、166、127、105；
- m) 溶剂延迟：3 min。

7.4.2 质谱确证

如果样液与标准品溶液的气相色谱图中，在相同保留时间有峰出现，则可用质谱对其确证。对标准溶液及样液均按 7.4.1 规定的条件进行测定。

7.5 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按下式 (1) 计算试样中巴毒磷的含量：

$$X = \frac{A_i \times C_i \times V}{A_{is} \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——试样中巴毒磷残留量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

A_i ——样液中巴毒磷的峰高或峰面积；

C_i ——标准工作液中巴毒磷的浓度，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

V ——样液最终定容体积，单位为毫升 (mL)；

A_{is} ——标准工作液中巴毒磷的峰高或峰面积；

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 C 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 D 的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法巴毒磷的定量限为 0.01mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为 0.01 mg/kg、0.05 mg/kg、0.1 mg/kg 时，巴毒磷的添加回收率参见附录 B。

附录 A
(资料性附录)
标准品气相色谱图

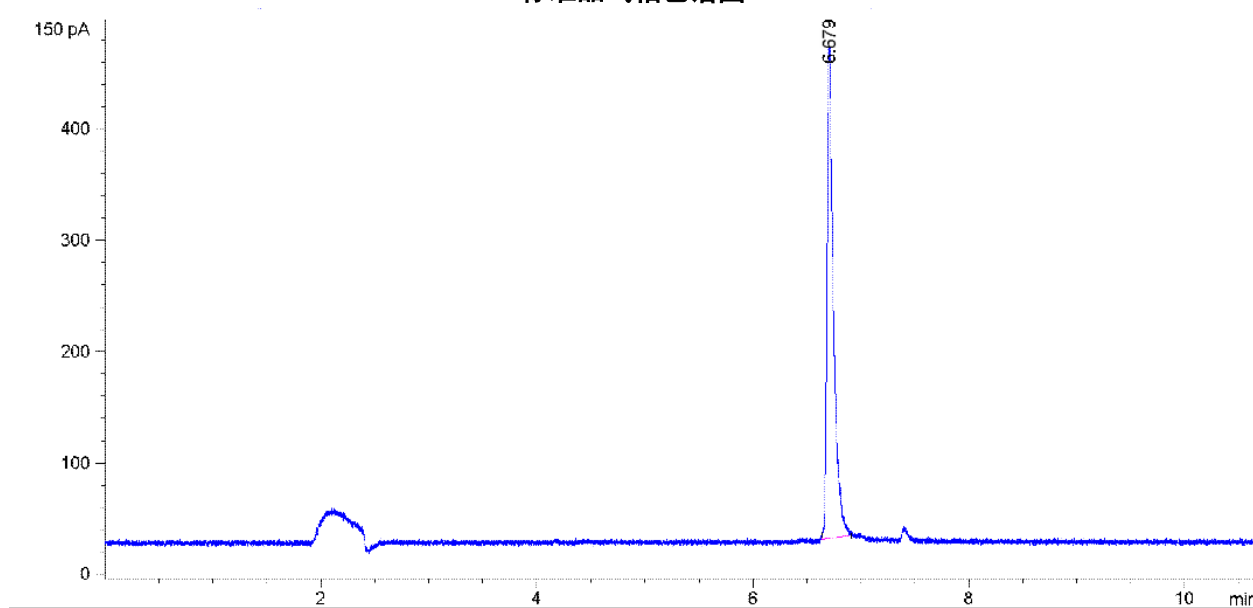


图 A.1 巴毒磷标准品气相色谱图

附录 B
(资料性附录)
本方法添加浓度及回收率范围

表 B.1 本方法添加浓度及回收率范围

样品名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)	变异系数 (%)
猪肉	0.010	73.0~96.0	9.02
	0.050	79.4~98.8	7.22
	0.100	89.5~101.3	4.11
香肠	0.010	71.0~86.0	7.02
	0.050	81.0~94.0	4.89
	0.100	84.5~103.3	7.23
罐装午餐肉	0.010	71.0~101.0	10.47
	0.050	74.6~99.5	9.65
	0.100	75.6~94.6	6.96

附 录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 C.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 D
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 D.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