

中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.162—2008
代替 GB/T 5009.162—2003

动物性食品中有机氯农药和拟除虫菊酯 农药多组分残留量的测定

Determination of organochlorine pesticide and pyrethroid pesticide
multiresidues in animal original foods

2008-12-03 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
第一法 气相色谱-质谱法	
2 原理	1
3 试剂	1
4 仪器	3
5 分析步骤	3
6 结果计算	5
7 精密度	5
第二法 气相色谱-电子捕获检测器法(GC-ECD)	
8 原理	5
9 试剂	5
10 仪器	6
11 分析步骤	6
12 结果计算	8
13 精密度	8
附录 A (资料性附录) 第一法(GC-MS)中各目标化合物时间窗口及定量离子	9
附录 B (资料性附录) 色谱图	11
附录 C (资料性附录) 方法的不确定度	16

前 言

本标准代替 GB/T 5009.162—2003《动物性食品中有机氯农药和拟除虫菊酯农药多组分残留量的测定》。

本标准与 GB/T 5009.162—2003 相比主要修改如下：

——将 GB/T 5009.162—2003 方法作为本标准的第二法。

——增加以稳定性同位素六氯苯和灭蚁灵为内标的气相色谱-质谱法(GC-MS)作为阳性样品的确证方法(第一法),且增加六氯苯,灭蚁灵,氯丹的异构体顺氯丹、反氯丹及其代谢产物氧氯丹,硫丹的异构体 α -硫丹、 β -硫丹和硫丹硫酸盐,异狄氏剂及其裂解产物异狄氏剂醛和光解产物异狄氏剂酮,五氯硝基苯及其代谢产物五氯苯基硫醚和五氯苯胺,丙烯菊酯,杀螨蟥及甲氰菊酯组分的检测。

——提供全自动凝胶渗透色谱系统进行净化的方法,供选择使用。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准由中华人民共和国卫生部负责解释。

本标准负责起草单位:中国疾病预防控制中心营养与食品安全所。

本标准主要起草人:第一法,吴永宁、王绪卿、赵云峰、陈惠京、杨欣、杨大进;第二法,王绪卿、陈惠京、林媛真。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 5009.162—2003。

动物性食品中有机氯农药和拟除虫菊酯 农药多组分残留量的测定

1 范围

本标准第一法规定了动物性食品中六六六、滴滴涕、六氯苯、七氯、环氧七氯、氯丹、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、灭蚁灵、五氯硝基苯、硫丹、除螨酯、丙烯菊酯、杀螨酯、杀螨酯、胺菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的气相色谱-质谱(GC-MS)测定方法。

本标准第二法规定了动物性食品中六六六、滴滴涕、五氯硝基苯、七氯、环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、除螨酯、杀螨酯、胺菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、 α -氰戊菊酯、溴氰菊酯的气相色谱-电子捕获器(GC-ECD)测定方法。

本标准第一法适用于肉类、蛋类、乳类食品及油脂(含植物油)中 α -六六六、六氯苯、 β -六六六、 γ -六六六、五氯硝基苯、 δ -六六六、五氯苯胺、七氯、五氯苯基硫醚、艾氏剂、氧氯丹、环氧七氯、反氯丹、 α -硫丹、顺氯丹、 p,p' -滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、 β -硫丹、 p,p' -滴滴涕、 o,p' -滴滴涕、异狄氏剂醛、硫丹硫酸盐、 p,p' -滴滴涕、异狄氏剂酮、灭蚁灵、除螨酯、丙烯菊酯、杀螨酯、杀螨酯、胺菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的确证分析。

本标准第二法适用于肉类、蛋类及乳类动物性食品中 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、五氯硝基苯、七氯、环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、除螨酯、杀螨酯、 p,p' -滴滴涕、 p,p' -滴滴涕、 o,p' -滴滴涕、 p,p' -滴滴涕、胺菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、 α -氰戊菊酯、溴氰菊酯等20种常用有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留量分析。

本标准第一法的各种农药检出限($\mu\text{g/kg}$)为: α -六六六 0.20;六氯苯 0.20; β -六六六 0.20; γ -六六六 0.20;五氯硝基苯 0.50; δ -六六六 0.20;五氯苯胺 0.50;七氯 0.50;五氯苯基硫醚 0.50;艾氏剂 0.50;氧氯丹 0.20;环氧七氯 0.50;反氯丹 0.20; α -硫丹 0.50;顺氯丹 0.20; p,p' -滴滴涕 0.20;狄氏剂 0.20;异狄氏剂 0.50; β -硫丹 0.50; p,p' -滴滴涕 0.20; o,p' -滴滴涕 0.20;异狄氏剂醛 0.50;硫丹硫酸盐 0.50; p,p' -滴滴涕 0.20;异狄氏剂酮 0.50;灭蚁灵 0.20;除螨酯 0.50;丙烯菊酯 0.50;杀螨酯 0.50;杀螨酯 0.50;胺菊酯 1.00;甲氰菊酯 1.00;氯菊酯 1.00;氯氰菊酯 2.00;氰戊菊酯 2.00;溴氰菊酯 2.00。

本标准第二法的各种农药检出限($\mu\text{g/kg}$)为: α -六六六 0.25; β -六六六 0.50; γ -六六六 0.25; δ -六六六 0.25;五氯硝基苯 0.25;七氯 0.50;环氧七氯 0.50;艾氏剂 0.25;狄氏剂 0.50;除螨酯 1.25;杀螨酯 1.25; p,p' -滴滴涕 0.50; o,p' -滴滴涕 0.50; p,p' -滴滴涕 0.60; p,p' -滴滴涕 0.75;胺菊酯 12.50;氯菊酯 7.50;氯氰菊酯 2.00; α -氰戊菊酯 2.50;溴氰菊酯 2.50。

第一法 气相色谱-质谱法

2 原理

在均匀的试样溶液中定量加入 ^{13}C -六氯苯和 ^{13}C -灭蚁灵稳定性同位素内标,经有机溶剂振荡提取、凝胶色谱层析净化,采用选择离子监测的气相色谱-质谱法(GC-MS)测定,以内标法定量。

3 试剂

3.1 丙酮(CH_3COCH_3):分析纯,重蒸。

3.2 石油醚:沸程 $30\text{ }^\circ\text{C}\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$,分析纯,重蒸。

3.3 乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$):分析纯,重蒸。

3.4 环己烷(C_6H_{12}):分析纯,重蒸。

3.5 正己烷($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$):分析纯,重蒸。

3.6 氯化钠(NaCl):分析纯。

3.7 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,将无水硫酸钠置于干燥箱中,于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h,冷却后,密闭保存。

3.8 凝胶:Bio-Beads S-X3 200 目~400 目。

3.9 农药标准品:见表 1。

表 1 农药标准品

序号	农药组分	英文名称	农药纯度
有机氯农药			
1	α -六六六	α -benzenehexachloride (α -HCH)	>99%
2	六氯苯	Hexachlorobenzene(HCB)	>99%
3	β -六六六	β -benzenehexachloride(β -HCH)	>99%
4	γ -六六六	γ -benzenehexachloride(γ -HCH)	>99%
5	五氯硝基苯	Pentachloronitrobenzene(PCNB)	>99%
6	δ -六六六	δ -benzenehexachloride(δ -HCH)	>99%
7	五氯苯胺	Pentachloraniline(PCA)	>99%
8	七氯	Heptachlor(HEPT)	>99%
9	五氯苯基硫醚	Pentachlorophenyl sulfide (PCPs)	>99%
10	艾氏剂	Aldrin(ALD)	>99%
11	氧氯丹	Oxychlordane	>99%
12	环氧七氯	Heptachlor epoxide(HCE)	>99%
13	反氯丹	<i>trans</i> -chlordane	>99%
14	α -硫丹	α -endosulfan	>99%
15	顺氯丹	<i>cis</i> -chlordane	>99%
16	p,p' -滴滴伊	p,p' -DDE	>99%
17	狄氏剂	Dieldrin(DIE)	>99%
18	异狄氏剂	Endrin	>99%
19	β -硫丹	β -endosulfan	>99%
20	p,p' -滴滴滴	p,p' -DDD	>99%
21	o,p' -滴滴涕	o,p' -DDT	>99%
22	异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	>99%
23	硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	>99%
24	p,p' -滴滴涕	p,p' -DDT	>99%
25	异狄氏剂酮	Endrin ketone	>99%
26	灭蚁灵	Mirex	>99%

表 1 (续)

序号	农药组分	英文名称	农药纯度
拟除虫菊酯			
27	除螨酯	Fenson	>99%
28	丙烯菊酯	Allethrin	>99%
29	杀螨蟥	2,4-dichlorophenyl benzensulfonate	>99%
30	杀螨酯	Ovex	>99%
31	胺菊酯	Tetramethrin	>99%
32	甲氰菊酯	Fenpropathrin	>99%
33	氯菊酯	Permethrin	>99%
34	氯氰菊酯	Cypermethrin	>99%
35	氰戊菊酯	Fenraterate	>99%
36	溴氰菊酯	Deltamethrin	>99%
同位素内标			
37	$^{13}\text{C}_6$ -六氯苯	$^{13}\text{C}_6$ -hexachlorobenzene($^{13}\text{C}_6$ -HCB)	>99%
38	$^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚊灵	$^{13}\text{C}_{10}$ -mirex ($^{13}\text{C}_{13}$ -mirex)	>99%

3.10 标准溶液:分别准确称取上述农药标准品适量,用少量苯溶解,再用正己烷稀释成一定浓度的标准储备溶液。量取适量标准储备溶液,用正己烷稀释为系列混合标准溶液。

3.11 内标溶液:将浓度为 1 000 mg/L、体积为 1 mL 的 $^{13}\text{C}_6$ -六氯苯和 $^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚊灵稳定性同位素内标溶液转移至容量瓶中,分别用正己烷定容至 10.00 mL,配制成 100 mg/L 的标准储备液, -20 °C 冰箱保存。取此标准储备液 0.6 mL, 分别用正己烷定容至 10.00 mL, 配制成 6.0 mg/L 的标准工作液。

4 仪器

4.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

4.2 凝胶净化柱:长 30 cm、内径 2.3 cm~2.5 cm 具活塞玻璃层析柱,柱底垫少许玻璃棉。用洗脱剂乙酸乙酯-环己烷(1+1)浸泡的凝胶,以湿法装入柱中,柱高约 26 cm,使凝胶始终保持在洗脱剂中。

4.3 全自动凝胶色谱系统,带有固定波长(254 nm)紫外检测器,供选择使用。

4.4 旋转蒸发仪。

4.5 组织匀浆器。

4.6 振荡器。

4.7 氮气浓缩器。

5 分析步骤

5.1 试样制备

蛋品去壳,制成匀浆;肉品去筋后,切成小块,制成肉糜;乳品混匀待用。

5.2 提取与分配

5.2.1 蛋类:称取试样 20 g(精确到 0.01 g),置于 200 mL 具塞三角瓶中,加水 5 mL(视试样水分含量加水,使总含水量约 20 g。通常鲜蛋水分含量约 75%,加水 5 mL 即可),加入 $^{13}\text{C}_6$ -六氯苯(6 mg/L)和

$^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚁灵 (6 mg/L) 各 5 μL , 加入 40 mL 丙酮, 振摇 30 min 后, 加入氯化钠 6 g, 充分摇匀, 再加入 30 mL 石油醚, 振摇 30 min。静置分层后, 将有机相全部转移至 100 mL 具塞三角瓶中经无水硫酸钠干燥, 并量取 35 mL 于旋转蒸发瓶中, 浓缩至约 1 mL, 加 2 mL 乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液再浓缩, 如此重复 3 次, 浓缩至约 1 mL, 供凝胶色谱层析净化使用, 或将浓缩液转移至全自动凝胶渗透色谱系统配套的进样试管中, 用乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗涤旋转蒸发瓶数次, 将洗涤液合并至试管中, 定容至 10 mL。

5.2.2 肉类: 称取试样 20 g (精确到 0.01 g), 加水 6 mL (视试样水分含量加水, 使总含水量约为 20 g。通常鲜肉水分含量约 70%, 加水 6 mL 即可), 加入 $^{13}\text{C}_6$ -六氯苯 (6 mg/L) 和 $^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚁灵 (6 mg/L) 各 5 μL , 再加入 40 mL 丙酮, 振摇 30 min。其余操作与 5.2.1 从“加入氯化钠 6 g”开始的蛋类操作相同, 按照执行。

5.2.3 乳类: 称取试样 20 g (精确到 0.01 g)。鲜乳不需加水, 直接加丙酮提取, 加入 $^{13}\text{C}_6$ -六氯苯 (6 mg/L) 和 $^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚁灵 (6 mg/L) 各 5 μL , 再加入 40 mL 丙酮, 振摇 30 min。其余操作与 5.2.1 从“加入氯化钠 6 g”开始的蛋类操作相同, 按照执行。

5.2.4 油脂: 称取 1 g (精确到 0.01 g), 加 $^{13}\text{C}_6$ -六氯苯 (6 mg/L) 和 $^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚁灵 (6 mg/L) 各 5 μL , 加入 30 mL 石油醚振摇 30 min 后, 将有机相全部转移至旋转蒸发瓶中, 浓缩至约 1 mL, 加入 2 mL 乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液再浓缩, 如此重复 3 次, 浓缩至约 1 mL, 供凝胶色谱层析净化使用, 或将浓缩液转移至全自动凝胶渗透色谱系统配套的进样试管中, 用乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗涤旋转蒸发瓶数次, 将洗涤液合并至试管中, 定容至 10 mL。

5.3 净化

选择手动或全自动净化方法的任何一种进行。

5.3.1 手动凝胶色谱柱净化: 将试样浓缩液经凝胶柱以乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗脱, 弃去 0 mL~35 mL 流分, 收集 35 mL~70 mL 流分。将其旋转蒸发浓缩至约 1 mL, 再重复上述步骤, 收集 35 mL~70 mL 流分, 蒸发浓缩, 用氮气吹除溶剂, 再用正己烷定容至 1 mL, 留待 GC-MS 分析。

5.3.2 全自动凝胶渗透色谱系统(GPC)净化: 试样由 5 mL 试样环注入 GPC 柱, 泵流速 5.0 mL/min, 用乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗脱, 时间程序为: 弃去 0 min~7.5 min 流分, 收集 7.5 min~15 min 流分, 15 min~20 min 冲洗 GPC 柱。将收集的流分旋转蒸发浓缩至约 1 mL, 用氮气吹至近干, 以正己烷定容至 1 mL, 留待 GC-MS 分析。

5.4 测定

5.4.1 气相色谱参考条件

5.4.1.1 色谱柱: CP-sil 8 毛细管柱或等效柱, 柱长 30 m, 膜厚 0.25 μm , 内径 0.25 mm。

5.4.1.2 进样口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.1.3 柱温程序: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 185 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min。

5.4.1.4 进样方式: 不分流进样, 不分流阀关闭时间 1 min。

5.4.1.5 进样量: 1 μL 。

5.4.1.6 载气: 使用高纯氮气 (纯度 > 99.999%), 柱前压为 41.4 kPa (相当于 6 psi)。

5.4.2 质谱参数

5.4.2.1 离子化方式: 电子轰击源(EI), 能量为 70 eV。

5.4.2.2 离子检测方式: 选择离子监测(SIM), 各组分选择的特征离子参见附录 A。

5.4.2.3 离子源温度: 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.2.4 接口温度: 285 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.2.5 分析器电压:450 V。

5.4.2.6 扫描质量范围:50 u~450 u。

5.4.2.7 溶剂延迟:9 min。

5.4.2.8 扫描速度:每秒扫描 1 次。

5.4.3 测定

吸取试样溶液 1 μL 进样,记录色谱图(参见附录 B)及各目标化合物和内标的峰面积,计算目标化合物与相应内标的峰面积比。

6 结果计算

试样中各农药组分的含量按式(1)进行计算:

$$X = \frac{A \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中各农药组分的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

A ——试样色谱峰与内标色谱峰的峰面积比值对应的目标化合物质量,单位为纳克(ng);

f ——试样溶液的稀释因子;

m ——试样的取样量,单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%,方法测定不确定度参见附录 C。

第二法 气相色谱-电子捕获检测器法(GC-ECD)

8 原理

样品经提取、净化、浓缩、定容,用毛细管柱气相色谱分离,电子捕获检测器检测,以保留时间定性,外标法定量。出峰顺序: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、五氯硝基苯、 δ -HCH、七氯、艾氏剂、除螨酯、环氧七氯、杀螨酯、狄氏剂、 p, p' -DDE、 p, p' -DDD、 o, p' -DDT、 p, p' -DDT、胺菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、 α -氰戊菊酯、溴氰菊酯。

9 试剂

9.1 丙酮:重蒸。

9.2 二氯甲烷:重蒸。

9.3 乙酸乙酯:重蒸。

9.4 环己烷:重蒸。

9.5 正己烷:重蒸。

9.6 石油醚:沸程 30℃~60℃,分析纯,重蒸。

9.7 氯化钠。

9.8 无水硫酸钠。

9.9 凝胶:Bio-Beads S-X3 200 目~400 目。

9.10 农药标准品:见表 2。

表 2 农药标准品一览表

序号	农药组分	英文名称	纯度
1	α -六六六	α -HCH	>99%
2	β -六六六	β -HCH	>99%
3	γ -六六六	γ -HCH	>99%
4	δ -六六六	δ -HCH	>99%
5	p, p' -滴滴涕	p, p' -DDT	>99%
6	o, p' -滴滴涕	o, p' -DDT	>99%
7	p, p' -滴滴伊	p, p' -DDE	>99%
8	p, p' -滴滴滴	p, p' -DDD	>99%
9	五氯硝基苯	Quintozene	>99%
10	七氯	Heptachlor	>99%
11	环氧七氯	Heptachlor epoxide	>99%
12	艾氏剂	Aldrin	>99%
13	狄氏剂	Dieldrin	>99%
14	除磷酯	Fenson	>99%
15	杀磷酯	Chlorfenson	>99%
16	胺菊酯	Phthalthrin	>99%
17	氯菊酯	Permethrin	>99%
18	氰菊酯	Cypermethrin	>99%
19	α -氰戊菊酯	α -fenvalerate	>99%
20	溴氰菊酯	Deltamethrin	>99%

9.11 标准溶液：分别准确称取表 2 中标准品，用少量苯溶解，再以正己烷稀释成一定浓度的储备液。根据各农药在仪器上的响应情况，以正己烷配制混合标准应用液。

10 仪器

10.1 气相色谱仪：具电子捕获检测器，毛细管色谱柱。

10.2 旋转蒸发仪。

10.3 凝胶净化柱：长 30 cm、内径 2.5 cm 具活塞玻璃层析柱，柱底垫少许玻璃棉。用洗脱剂乙酸乙酯-环己烷（1+1）浸泡的凝胶以湿法装入柱中，柱高约 26 cm，使凝胶始终保持在洗脱液中。

11 分析步骤

11.1 试样制备

蛋品去壳，制成匀浆；肉品去筋后，切成小块，制成肉糜；乳品混匀待用。

11.2 提取与分配

11.2.1 称取蛋类样品 20 g（精确至 0.01 g），于 100 mL 具塞三角瓶中，加水 5 mL（视样品水分含量加水，使总水量约 20 g。通常鲜蛋水分含量约 75%，加水 5 mL 即可），加 40 mL 丙酮，振摇 30 min，加氯化钠 6 g，充分摇匀，再加 30 mL 石油醚，振摇 30 min。取 35 mL 上清液，经无水硫酸钠滤于旋转蒸发瓶中，浓缩至约 1 mL，加 2 mL 乙酸乙酯-环己烷（1+1）溶液再浓缩，如此重复 3 次，浓缩至约 1 mL。

11.2.2 称取肉类样品 20 g（精确至 0.01 g），加水 6 mL（视样品水分含量加水，使总水量约 20 g。通常鲜肉水分含量约 70%，加水 6 mL 即可），以下按照 11.2.1 蛋类样品的提取、分配步骤处理。

11.2.3 称取乳类样品 20 g(精确至 0.01 g。鲜乳不需加水,直接加丙酮提取),以下按照 11.2.1 蛋类样品的提取、分配步骤处理。

11.3 净化

将此浓缩液经凝胶柱以乙酸乙酯-环己烷(1+1)溶液洗脱,弃去 0 mL~35 mL 流分,收集 35 mL~70 mL 流分。将其旋转蒸发浓缩至约 1 mL,再经凝胶柱净化收集 35 mL~70 mL 流分,蒸发浓缩,用氮气吹除溶剂,以石油醚定容至 1 mL,留待 GC 分析。

11.4 测定

11.4.1 气相色谱参考条件

11.4.1.1 色谱柱:涂以 OV-101 0.25 μm , 30 m $\times$ 0.32 mm(内径)石英弹性毛细管柱。

11.4.1.2 柱温:程序升温

60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 170 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 235 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)。

11.4.1.3 进样口温度:270 $^{\circ}\text{C}$ 。

11.4.1.4 检测器:电子捕获检测器(ECD),300 $^{\circ}\text{C}$ 。

11.4.1.5 载气流速:氮气(N_2)1 mL/min,尾吹 50 mL/min。

11.4.2 色谱分析

分别量取 1 L 混合标准液及试样净化液注入气相色谱仪中,以保留时间定性,以试样和标准的峰高或峰面积比较定量。

11.4.3 色谱图

见图 1。

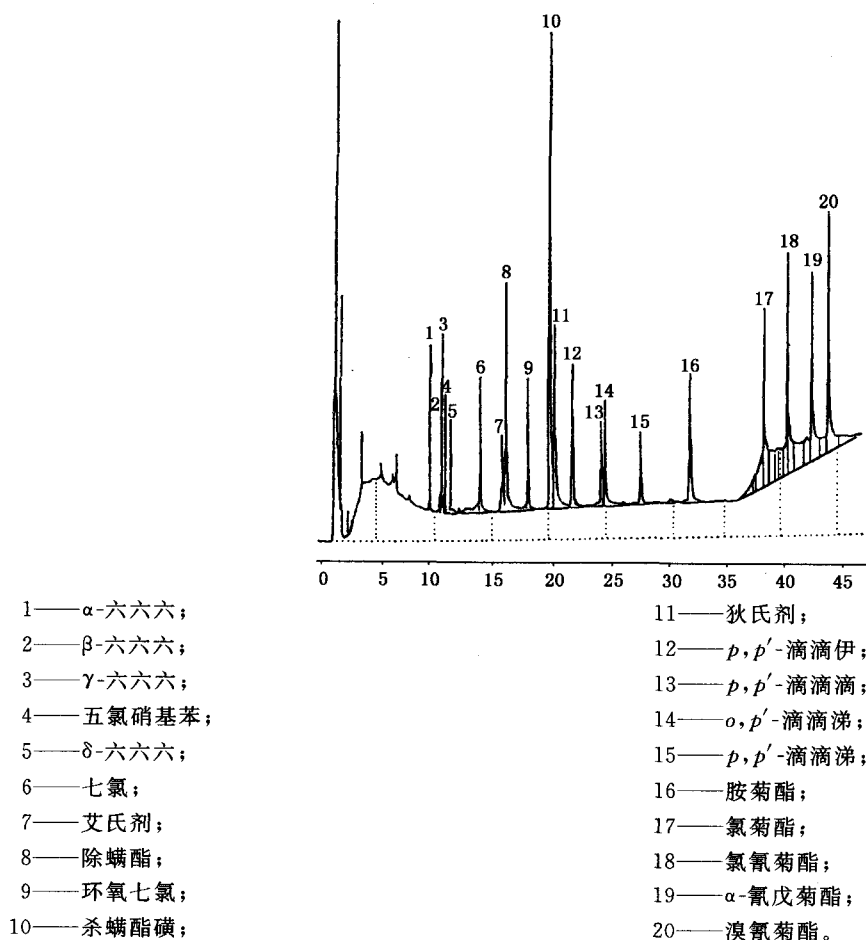


图 1 色谱图

12 结果计算

试样中各农药的含量按式(2)进行计算:

$$X = \frac{m_1 \times V_2 \times 1\,000}{m \times V_1 \times 1\,000}$$

.....(2)

式中:

X——样品中各农药的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m₁——被测样液中各农药的含量,单位为纳克(ng);

V₂——样液最后定容体积,单位为毫升(mL);

m——试样质量,单位为克(g);

V₁——样液进样体积,单位为微升(μL)。

计算结果保留两位有效数字。

13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

附录 A

(资料性附录)

第一法(GC-MS)中各目标化合物时间窗口及定量离子

第一法(GC-MS)中各目标化合物时间窗口及定量离子,见表 A.1。

表 A.1 第一法(GC-MS)中各目标化合物时间窗口及定量离子

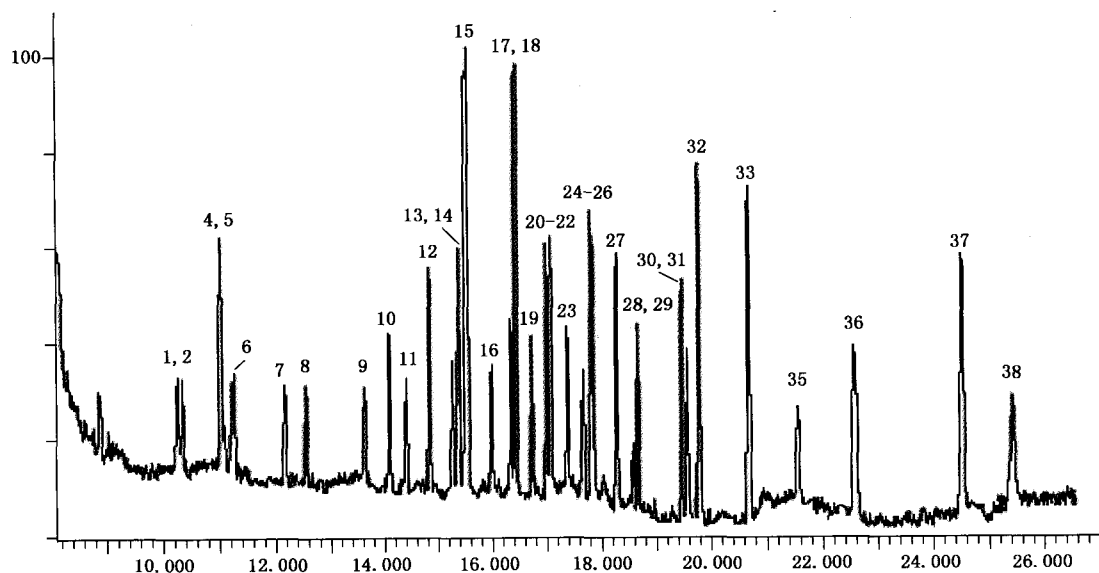
离子通道	农药组分	时间窗口/min	定量离子(m/z)
1	α -六六六 β -六六六 γ -六六六 δ -六六六	9.0~12.9	181,183
2	六氯苯	9.0~12.9	284,282
3	$^{13}\text{C}_6$ -六氯苯	9.0~12.9	290,292
4	五氯硝基苯	9.0~12.9	295,293
5	五氯苯胺	9.0~12.9	265,267
6	七氯 五氯苯基硫酸酯 艾氏剂	12.9~14.5	272,274 296,298 263,265
7	除磷酯	14.5~15.0	77,141
8	氧氯丹 环氧七氯	15.0~15.7	185,187 353,351
9	丙烯菊酯	15.0~15.7	136,123
10	反式氯丹 顺式氯丹	15.7~17.1	373,375
11	α -硫丹	15.7~17.1	195,197
12	杀螨蟥	15.7~17.1	141,77
13	杀螨酯 p,p' -DDE	15.7~17.1	175,111 316,318
14	狄氏剂	15.7~17.1	263,265
15	异狄氏剂 β -硫丹 异狄氏剂醛	17.1~19.0	317,315 195,193 345,347
16	p,p' -DDD o,p' -DDT p,p' -DDT	17.1~19.0	235,237
17	硫丹硫酸酯	17.1~19.0	272,274
18	异狄氏剂酮	19.0~20.1	317,319

表 A.1 (续)

离子通道	农药组分	时间窗口/min	定量离子(m/z)
19	胺菊酯	19.0~20.1	164、123
20	甲氰菊酯	19.0~20.1	181、97
21	灭蚊灵	20.1~21.1	272、274
22	¹³ C ₁₀ -灭蚊灵	20.1~21.1	277、279
23	氯菊酯	21.1~22.1	183、163
24	氯氰菊酯	22.1~23.1	181、163
25	氰戊菊酯	23.1~24.8	167、125
26	溴氰菊酯	24.8~26.5	181、253

附 录 B
(资料性附录)
色 谱 图

第一法(GC-MS)测定的混合标准溶液全扫描总离子流图及选择离子扫描的质量色谱图,见图 B.1 和图 B.2。



出峰顺序: α -六六六、六氯苯、 $^{13}\text{C}_6$ -六氯苯、 β -六六六、五氯硝基苯、 γ -六六六、 δ -六六六、五氯苯胺、七氯、五氯苯基硫醚、艾氏剂、除虫酯、氧氯丹、环氧七氯、丙烯菊酯、反式氯丹、顺式氯丹、 α -硫丹、杀螨蟥、杀螨酯、 p, p' -DDE、狄氏剂、异氏试剂、 β -硫丹、 p, p' -DDD、 o, p' -DDT、异狄氏剂醛、硫丹硫酸酯、 p, p' -DDT、异狄氏剂酮、胺菊酯、甲氰菊酯、灭蚊灵、 $^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚊灵、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。

图 B.1 第一法(GC-MS)测定的混合标准溶液全扫描总离子流图

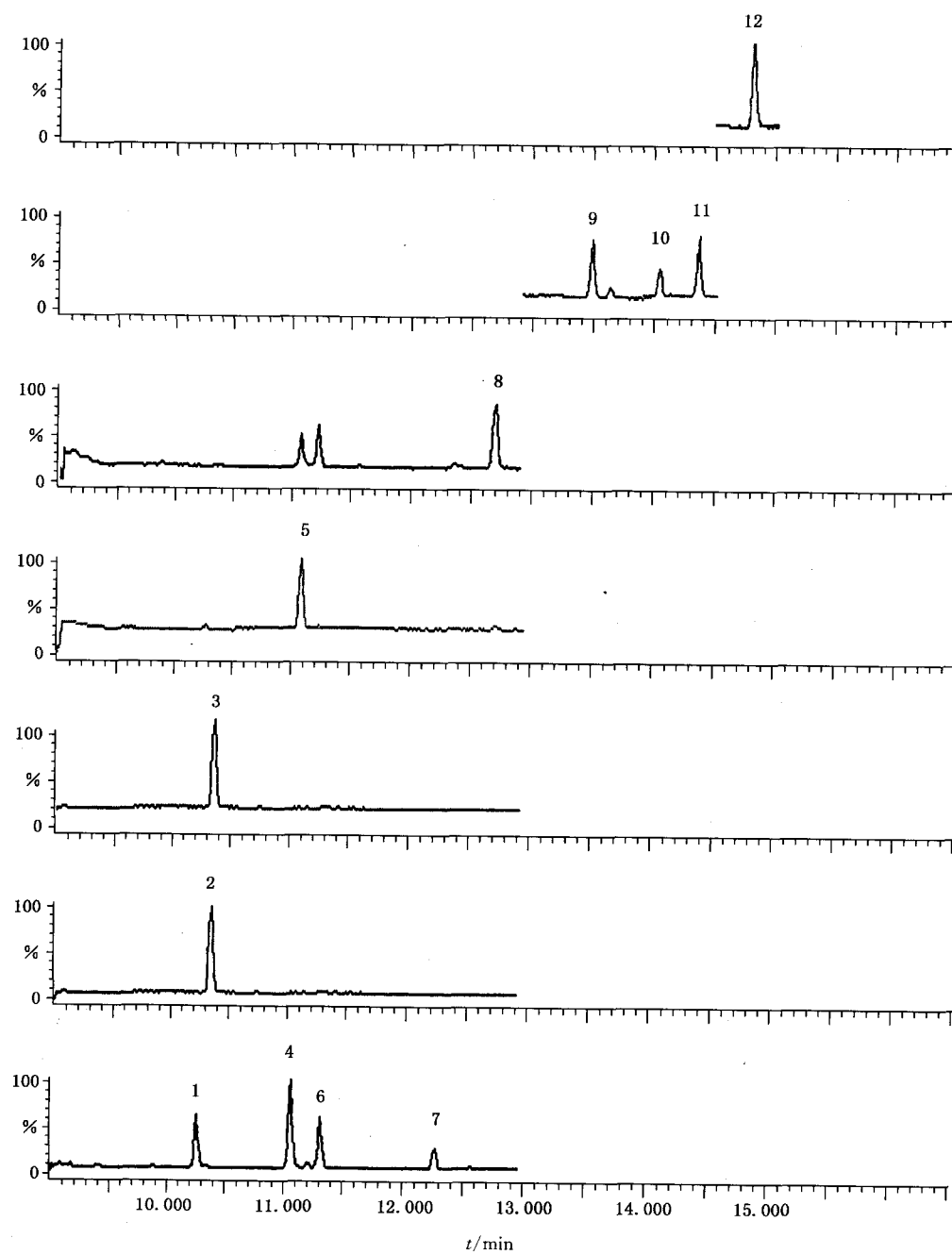


图 B.2 混合标准溶液的 SIM 扫描的质量色谱图

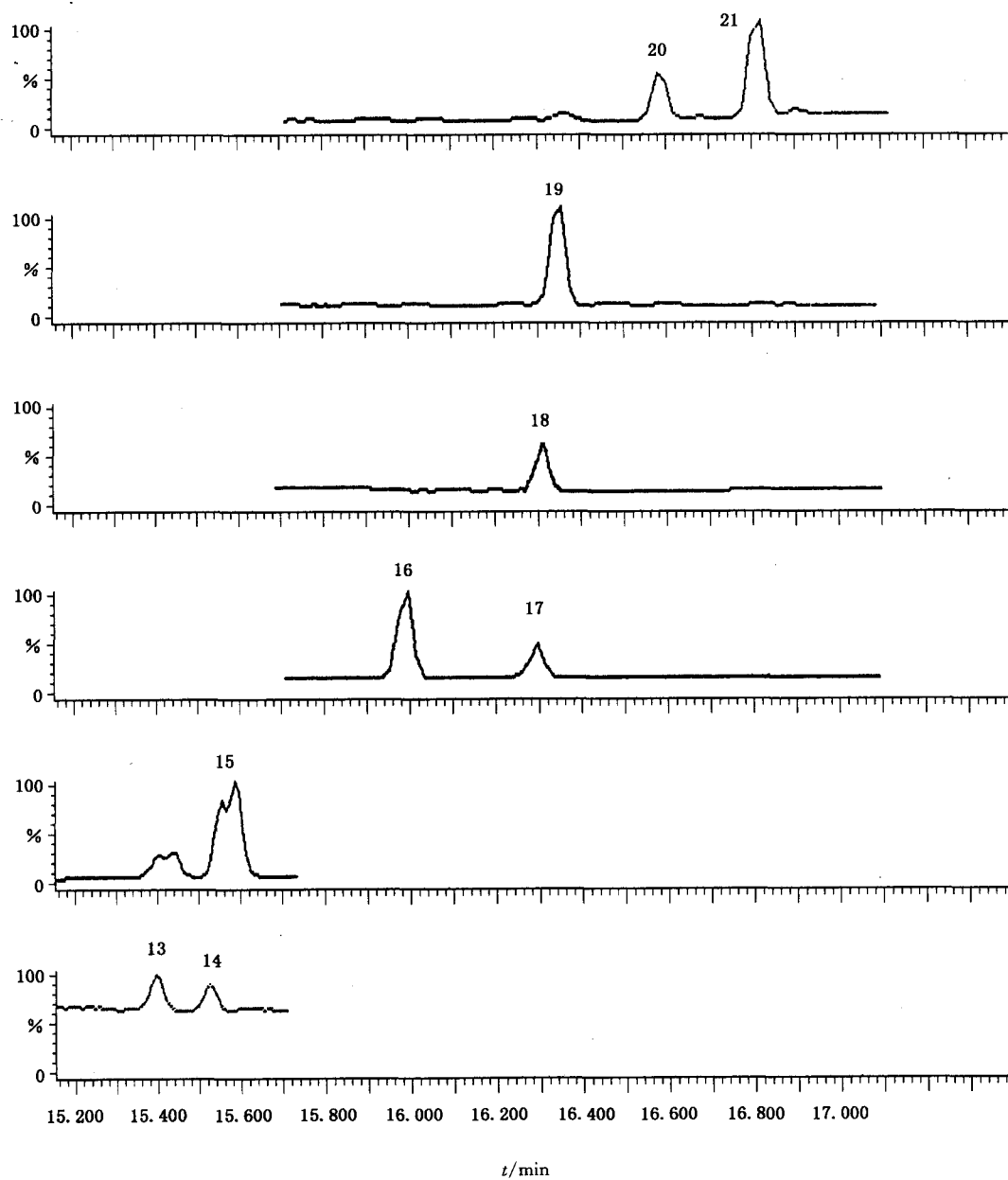


图 B.2 (续)

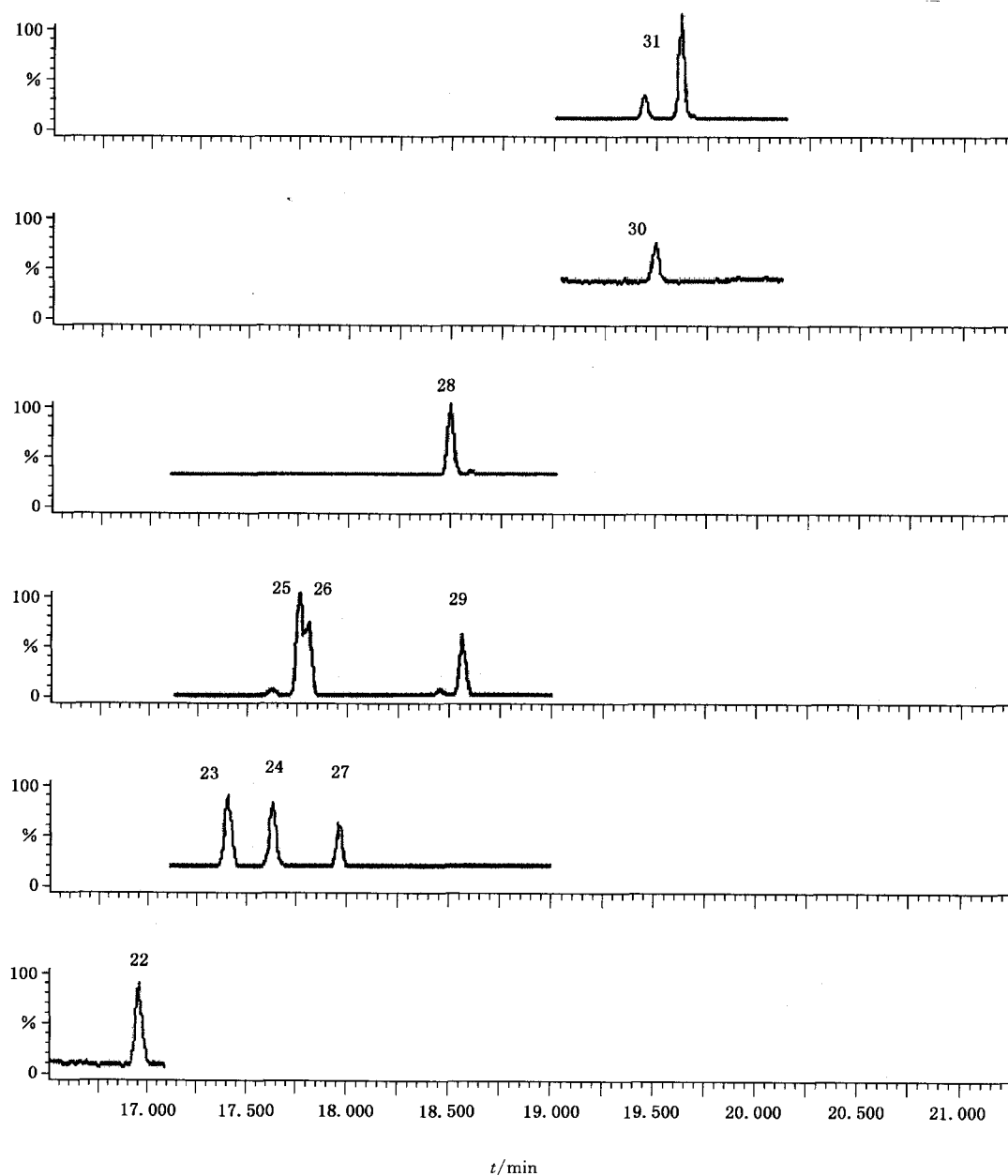
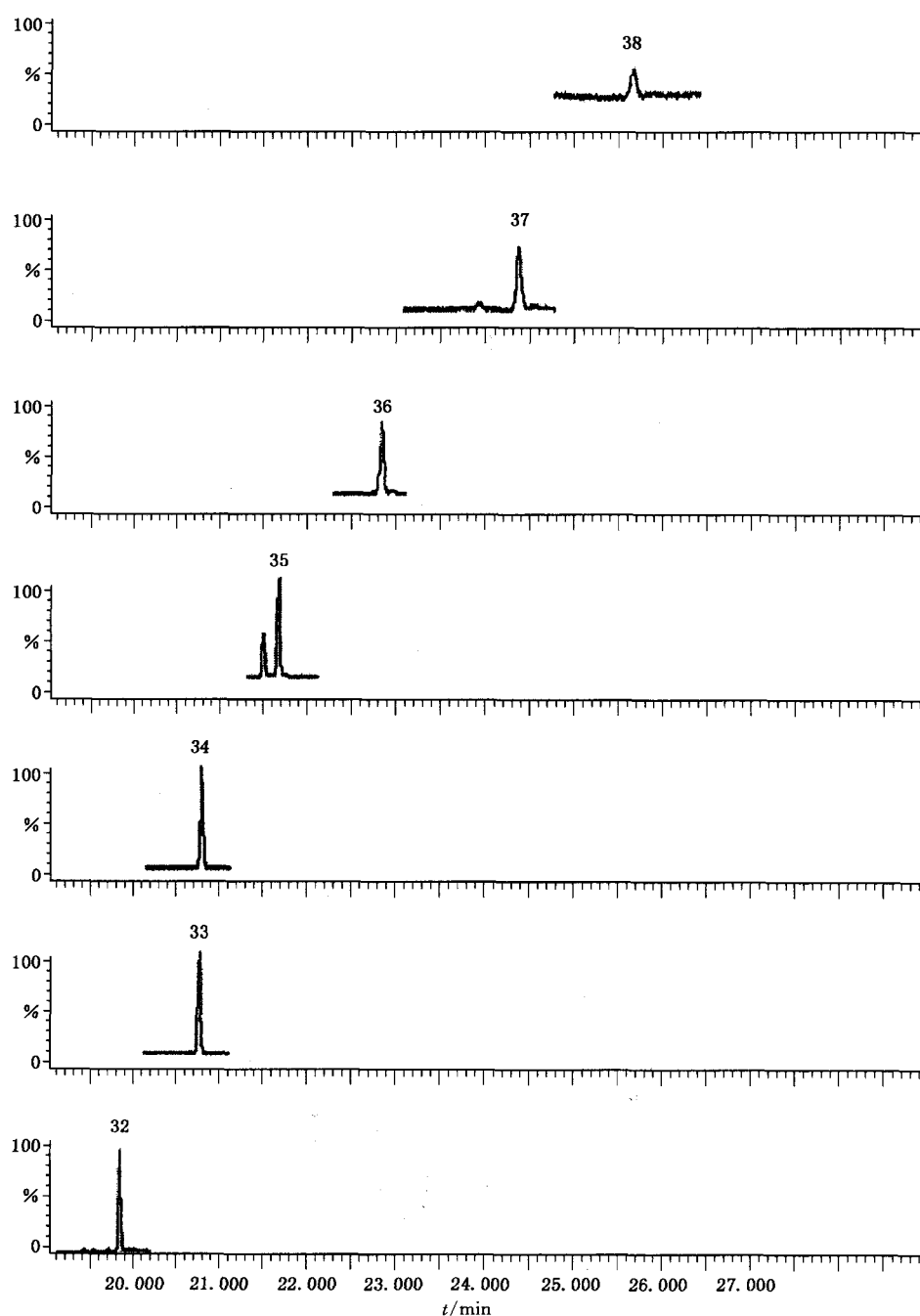


图 B. 2 (续)



- | | | | |
|----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|
| 1— α -六六六; | 11—艾氏剂; | 21— p, p' -DDE; | 30—异狄氏剂酮; |
| 2—六氯苯; | 12—除磷酯; | 22—狄氏剂; | 31—胺菊酯; |
| 3— $^{13}\text{C}_6$ -六氯苯; | 13—氧氯丹; | 23—异氏试剂; | 32—甲氰菊酯; |
| 4— β -六六六; | 14—环氧七氯; | 24— β -硫丹; | 33—灭蚊灵; |
| 5—五氯硝基苯; | 15—丙烯菊酯; | 25— p, p' -DDD; | 34— $^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚊灵; |
| 6— γ -六六六; | 16—反式氯丹; | 26— o, p' -DDT; | 35—氯菊酯; |
| 7— δ -六六六; | 17—顺式氯丹; | 27—异狄氏剂醛; | 36—氯氰菊酯; |
| 8—五氯苯胺; | 18— α -硫丹; | 28—硫丹硫酸酯; | 37—氰戊菊酯; |
| 9—七氯; | 19—杀螨蟥; | 29— p, p' -DDT; | 38—溴氰菊酯。 |
| 10—五氯苯基硫醚; | 20—杀螨酯; | | |

图 B.2 (续)

附 录 C
(资料性附录)
方法的不确定度

以六氯苯和灭蚁灵为目标化合物,采用本标准第一法测定的不确定度结果见表 C.1。

表 C.1 第一法的不确定度结果

农药组分	量值/($\mu\text{g/L}$)	相对标准不确定度	扩展不确定度
六氯苯	3.33	0.028 2	0.056 4
灭蚁灵	3.20	0.032 2	0.064 4