



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 2795—2008  
代替 GB/T 2795—1981

---

## 冻兔肉中有机氯及拟除虫菊酯类农药 残留的测定方法 气相色谱/质谱法

Method for determination of organochlorine and pyrethroid Pesticide  
multiresidues in rabbit tissues—GC-MS method

2008-09-10 发布

2009-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 前 言

本标准代替 GB/T 2795—1981《出口冻兔肉六六六、滴滴涕残留量检验方法》。

本标准与 GB/T 2795—1981 相比主要区别如下：

- 将原方法中的被分析物六六六、滴滴涕 8 种扩大到 24 种有机氯、3 种杀螨剂和 14 种拟除虫菊酯类农药；
- 将填充柱更换为毛细柱；
- 气相色谱-质谱同时确证和测定代替气相色谱-电子捕获检测器测定；
- 方法的样品净化处理采用凝胶渗透色谱和固相萃取代替原方法的磺化处理法。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 均为资料性附录。

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：中华人民共和国天津出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王云凤、葛宝坤、陈其勇、常春艳、高建会、王伟、宓捷波、刘有序、彭杨思、刘咏、赵孔祥。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 2795—1981。

# 冻兔肉中有机氯及拟除虫菊酯类农药 残留的测定方法 气相色谱/质谱法

## 1 范围

本标准规定了冻兔肉中 41 种有机氯及拟除虫菊酯类农药残留量气相色谱/质谱的测定方法。

本标准适用于冻兔肉中  $\alpha$ -666、 $\beta$ -666、林丹、 $\delta$ -666、*o*, *p*'-滴滴涕、*p*, *p*'-滴滴伊、*p*, *p*'-滴滴涕、*o*, *p*'-滴滴涕、七氯、环氧七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹、四氯硝基苯、五氯硝基苯、 $\alpha$ -硫丹、 $\beta$ -硫丹、硫丹硫酸盐、六氯苯、甲氧滴滴涕、氯菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、S-氰戊菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、氯氰菊酯、胺菊酯、三氟氯氰菊酯、醚菊酯、氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、苯醚菊酯、生物芞夫菊酯、乙酯杀螨醇、三氯杀螨醇、三氯杀螨砜、氯杀螨、杀螨特、溴螨酯 41 种农药残留量的测定。

## 2 原理

试样用环己烷+乙酸乙酯混合溶剂均质提取，提取液浓缩后经凝胶渗透色谱和固相萃取净化，浓缩，气相色谱-质谱仪检测，外标法定量。

## 3 试剂和材料

所有试剂除另有说明外，均为色谱纯，水为二次蒸馏水。

- 3.1 乙腈。
- 3.2 环己烷。
- 3.3 乙酸乙酯。
- 3.4 环己烷+乙酸乙酯混合溶剂(1+1, 体积比)。
- 3.5 正己烷。
- 3.6 正己烷饱和的乙腈: 向 100 mL 乙腈中加入 100 mL 正己烷, 充分振摇后, 静置分层, 取下层乙腈备用。
- 3.7 甲苯。
- 3.8 丙酮。
- 3.9 无水硫酸钠, 分析纯: 用前在 650 °C 灼烧 4 h, 储存于干燥器中, 冷却后备用。
- 3.10 中性氧化铝固相萃取小柱, 500 mg, 3 mL 或相当者: 用前使用 2 mL 正己烷饱和的乙腈活化。
- 3.11 农药标准物质: 纯度 $\geq$ 95%。
- 3.12 标准储备溶液。
- 3.13 准确称取 10 mg(精确至 0.1 mg)各农药标准物, 分别置于 10 mL 容量瓶中, 用甲苯溶解并定容至刻度。
- 3.14 混合标准溶液

按照农药的性质和保留时间, 将 41 种农药按照附录 A 中表 A.1 所规定的浓度分成四组, 用甲苯配制成混合标准溶液。混合标准溶液避光 4 °C 保存, 可使用 1 个月。

### 3.15 基质混合标准工作溶液

按照附录 A 中表 A.1 所规定的浓度, 分别取四组混合标准溶液 0、0.05、0.10、0.25、0.5 mL, 加样品空白基质提取液并定容至 1.0 mL, 混匀, 配成四组基质混合标准工作溶液, 用于绘制标准工作曲线。基质混合标准工作溶液使用前配制。

## 4 仪器

- 4.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击源(EI)。
- 4.2 凝胶渗透色谱仪:内装 Bio-Beads S-X3 填料的净化柱。
- 4.3 分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g 各一台。
- 4.4 旋转蒸发器。
- 4.5 均质器:最大转速为 24 000 r/min。
- 4.6 离心机:最大转速为 5 000 r/min。
- 4.7 氮气吹干仪。

## 5 试样制备与保存

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,装入清洁器内,加封后,标明标记。试样于-18℃冷冻保存。

## 6 测定步骤

### 6.1 提取

称取约 10 g 试样,精确到 0.01 g,放入装有 20 g 无水硫酸钠(3.9)的 50 mL 离心管中,加 35 mL 乙酸乙酯-环己烷混合溶剂(3.4),均质 1 min,把离心管放入离心机中,在 4 000 r/min 离心 5 min,上清液通过装有无水硫酸钠的漏斗,收集于 100 mL 鸡心瓶中,离心管中的组织残渣再用 35 mL 乙酸乙酯-环己烷混合溶液(3.4)提取一次,离心后上清液过装有无水硫酸钠的漏斗到上述鸡心瓶中,于 40℃水浴将提取液旋转蒸发至约 1 mL,浓缩液转移至 GPC 自动进样系统的样品管中,用乙酸乙酯-环己烷混合溶剂(3.4)洗涤旋转蒸发瓶两次,洗涤液合并至样品管中并定容至 10 mL。

### 6.2 凝胶渗透色谱净化

#### 6.2.1 条件

- a) 净化柱:200 mm×25 mm,内装 Bio-Beads S-X3 填料;
- b) 检测波长:254 nm;
- c) 流动相:乙酸乙酯-环己烷混合溶剂(3.4);
- d) 流速:4.7 mL/min;
- e) 进样量:5 mL;
- f) 开始收集时间:7.5 min;
- g) 结束收集时间:15 min。

#### 6.2.2 净化

样液过滤后通过 5 mL 样品环注入 GPC 柱,收集 7.5 min~15 min 馏分于 100 mL 鸡心瓶中,并在 40℃水浴旋转蒸发至约 1 mL,待过氧化铝固相萃取柱(3.10)。

### 6.3 固相萃取净化

将上述样液加到已活化的氧化铝固相萃取柱内,用 5 mL 正己烷饱和的乙腈(3.6)洗脱,收集洗脱液于 40℃氮气吹至近干,用 1.0 mL 丙酮溶解残渣,供 GC-MS 测定。

### 6.4 测定

#### 6.4.1 气相色谱-质谱条件

- a) 色谱柱:DB-1701(30 m×0.25 mm×0.15 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%,流速为 1.0 mL/min;

- d) 进样口温度:280℃;
- e) 进样量:1 μL;
- f) 进样方式:不分流进样,0.75 min 后打开分流阀;
- g) 电子轰击源:70 eV;
- h) 离子源温度:180℃;
- i) GC-MS 接口温度:280℃;
- j) 选择离子监测:按附录 A 选择每种化合物的定量离子和定性离子,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 A,每组检测离子的开始时间和驻留时间参见附录 B。

#### 6.4.2 定性测定

四组样品溶液按照气相色谱-质谱测定条件分别测定。进行样品测定时,如果检出的色谱峰保留时间与标准品的保留时间相一致,并且在扣除背景后样品质谱中,所选择的离子均出现,经过对比所选择离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比,其值在表 1 允许的范围内,则可判断样品中存在对应的被测物。四组标准物质的选择离子监测质谱图参见附录 C。

表 1 使用气相色谱-质谱定性时相对离子丰度最大允许误差

相对丰度/%	>50	>20~50	>10~20	<10
GC/MS 定性时相对离子丰度 最大允许误差/%	±10	±15	±20	±50

#### 6.4.3 定量测定

定量应采用基质混合标准工作溶液,标准溶液的浓度应与待测化合物的浓度相近,并且保证所测样品中农药的响应值均在仪器的线性范围内,外标法定量测定。

### 7 结果计算

按式(1)计算试样中每种农药的残留量,计算结果需扣除空白。

$$X = \frac{A \times c_s \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X——试样中每种农药的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A——试样中每种农药的色谱峰面积;
- $c_s$ ——标准工作溶液中每种农药的浓度,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);
- $A_s$ ——标准工作溶液中每种农药的色谱峰面积;
- m——最终试样体积所代表的试样量,单位为克(g)。

### 8 测定低限

本标准方法的测定低限参见附录 A。

### 9 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)

41 种农药分组、中英文名称、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、混合标准溶液浓度和方法测定低限

表 A.1 41 种农药分组、中英文名称、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、混合标准溶液浓度和方法测定低限

分 组	序 号	中 文 名 称	英 文 名 称	保 留 时 间/ min	定 量 离 子	定 性 离 子	定 性 离 子	混 合 标 准 溶 液 浓 度/ (mg/L)	测 定 低 限/ (mg/kg)
1	1	六氯苯	Hexachlorobenzene	14.28	282(49)	284(100)	286(78)	1.0	0.01
	2	五氯硝基苯	quintozene	16.31	237(100)	249(56)	295(36)	1.0	0.01
	3	<i>p,p'</i> -滴滴伊	4,4'-DDE	24.15	246(100)	318(27)	176(71)	1.0	0.01
	4	<i>o,p'</i> -滴滴滴	2,4'-DDD	27.12	235(100)	199(14)	237(63)	1.0	0.01
	5	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	29.91	227(100)	228(18)	274(3.5)	1.0	0.01
	6	甲氰菊酯	Fenpropathrin	30.27	181(100)	265(36)	349(3.5)	5.0	0.05
	7	三氯杀螨砜	Tetradifon	31.38	159(100)	227(67)	356(75)	5.0	0.05
	8	氯氰菊酯	Cypermethrin	34.13 34.39 34.47 34.62	181(100)	152(13)	180(15)	5.0	0.05
2	9	$\alpha$ -666	Alpha-HCH	16.11	219(82)	183(100)	221(39)	1.0	0.01
	10	林丹	Gamma-HCH	17.74	181(100)	219(78)	254(15)	1.0	0.01
	11	七氯	Heptachlor	18.46	272(100)	237(59)	337(24)	1.0	0.01
	12	$\beta$ -666	Beta-HCH	20.86	181(100)	217(78)	219(95)	1.0	0.01
	13	$\delta$ -666	Delta-HCH	21.66	181(100)	217(86)	219(93)	1.0	0.01
	14	$\alpha$ -硫丹	Alpha-Endosulfan	23.23	339(36)	265(54)	241(100)	1.0	0.01
	15	$\beta$ -硫丹	Beta-Endosulfan	27.26	339(37)	265(56)	241(100)	1.0	0.01
	16	联苯菊酯	Bifenthrin	29.09	181(100)	166(18)	165(21)	5.0	0.05
	17	胺菊酯	Tetramethrin	30.29	164(100)	123(35)	165(10)	5.0	0.05
	18	三氟氯氰菊酯	Cyhalothrin	32.05	181(100)	197(67)	208(35)	2.0	0.02
	19	醚菊酯	Etofenprox	33.59	163(100)	183(8)	376(5)	5.0	0.05
	20	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	33.92 34.17 34.24 34.39	163(100)	206(81)	199(44)	5.0	0.05

表 A.1 (续)

分组	序号	中文名称	英文名称	保留 时间/ min	定量离子	定性离子	定性离子	混合标准 溶液浓度/ (mg/L)	测定 低限/ (mg/kg)
3	21	四氯硝基苯	Tecnazene	13.19	203(100)	261(84)	215(89)	1.0	0.01
	22	艾氏剂	Aldrin	19.46	263(100)	265(70)	293(40)	1.0	0.05
	23	三氯杀螨醇	Dicofol	21.55	139(100)	141(35)	250(26)	5.0	0.05
	24	氯杀螨	Chlorbenside	23.19	125(100)	267(8)	269(8)	5.0	0.05
	25	狄氏剂	Dieldrin	24.65	263(100)	277(64)	380(26)	1.0	0.01
	26	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	26.59	251(100)	255(12)	152(8)	5.0	0.05
	27	生物苜夫菊酯	Resmethrin	28.00	123(100)	171(38)	143(52)	5.0	0.05
	28	硫丹硫酸盐	Endosulfan-Sulfate	29.82	272(100)	387(58)	389(33)	1.0	0.01
	29	氯菊酯	Permethrin	32.04 32.34	163(100)	165(82)	184(45)	5.0	0.05
	30	溴氰菊酯	Deltamethrin	37.27	181(100)	172(30)	174(28)	5.0	0.05
4	31	环氧七氯	Heptachlor epoxide	22.26	353(100)	351(59)	355(76)	5.0	0.01
	32	氯丹	Chlordane	23.48 23.78	373(100)	375(86)	377(43)	5.0	0.05
	33	异狄氏剂	Endrin	25.40	263(100)	345(28)	317(36)	1.0	0.01
	34	杀螨特	Aramite	25.79 26.21	185(100)	319(47)	334(30)	1.0	0.01
	35	<i>o,p'</i> -滴滴涕	2,4'-DDT	27.10	235(100)	246(3)	237(64)	1.0	0.01
	36	<i>p,p'</i> -滴滴涕	4,4'-DDT	27.70	235(100)	199(12)	237(66)	1.0	0.01
	37	苯醚菊酯	Phenothrin	29.85	183(47)	123(100)	350(4)	5.0	0.05
	38	溴螨酯	Bromopropylate	29.68 29.85	183(100)	155(5)	339(0.6)	5.0	0.05
	39	氟氰戊菊酯	Flucythrinate	34.85 35.19	199(100)	157(99)	451(20)	5.0	0.05
	40	S-氰戊菊酯	Esfenvalerate	35.67	125(100)	167(61)	225(40)	1.0	0.01
	41	氰戊菊酯	Fenvalerate	36.09	125(100)	167(61)	225(40)	1.0	0.01

附 录 B  
(资料性附录)

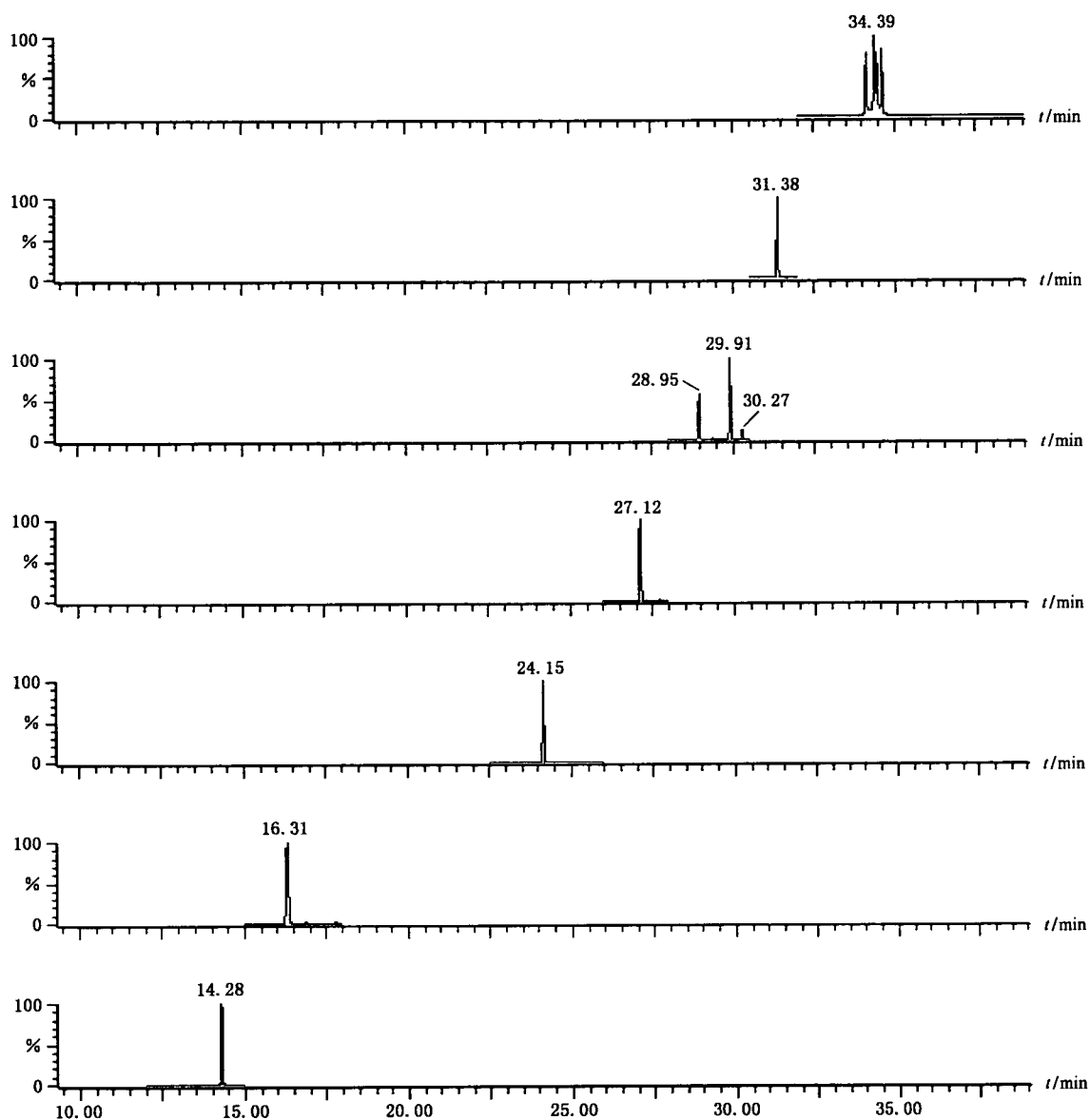
41 种农药的分组、农药监测的起始时间和驻留时间

表 B.1 41 种农药的分组、农药监测的起始时间和驻留时间

分组	序号	农药名称	时间/min	离子/amu	驻留时间/ms
1	1	六氯苯	13.00	282,284,286	200
	2	五氯硝基苯	15.50	237,249,295	200
	3	<i>p,p'</i> -滴滴伊	22.00	176,246,318,	200
	4	<i>o,p'</i> -滴滴涕	26.00	199,235,237	200
	5	甲氧滴滴涕,甲氧菊酯	28.50	227,228,274,181,265,349	100
	6	三氯杀螨砜	30.50	159,227,356	120
	7	氯氰菊酯	32.00	152,180,181	100
2	8	$\alpha$ -666	14.00	183,219,221	200
	9	林丹	17.00	181,219,254	100
	10	七氯	18.00	237,272,337	100
	11	$\beta$ -666, $\delta$ -666	19.50	181,217,219	100
	12	$\alpha$ -硫丹, $\beta$ -硫丹	22.50	241,265,339	200
	13	联苯菊酯	28.00	165,166,181	100
	14	胺菊酯,三氯氯氰菊酯	29.50	123,164,165,181,197,208	200
	15	醚菊酯,氯氯氰菊酯	33.00	163,183,376,199,206,226	200
3	16	四氯硝基苯	12.00	203,215,261	200
	17	艾氏剂	16.00	263,265,293	200
	18	三氯杀螨醇,氯杀螨	20.50	125,139,141,250,267,269	200
	19	狄氏剂,乙酯杀螨醇	24.00	152,251,255,263,277,380	100
	20	生物芊夫菊酯	27.20	123,143,171	100
	21	硫丹硫酸盐	29.00	272,387,389	200
	22	氯菊酯	31.00	163,165,184	200
	23	溴氰菊酯	36.30	172,174,181	200
4	24	环氧七氯,氯丹	18.00	351,353,355,373,375,377	200
	25	异狄氏剂,杀螨特	24.50	263,317,345,185,319,334	100
	26	<i>o,p'</i> -滴滴涕, <i>p,p'</i> -滴滴涕	26.70	199,235,237,246,	100
	27	溴螨酯	28.00	183,339,155	200
	28	苯醚菊酯	28.00	123,183,350	200
	29	氟氰戊菊酯	32.00	157,199,451	200
	30	S-氟戊菊酯,氟戊菊酯	35.00	125,167,225,419	100

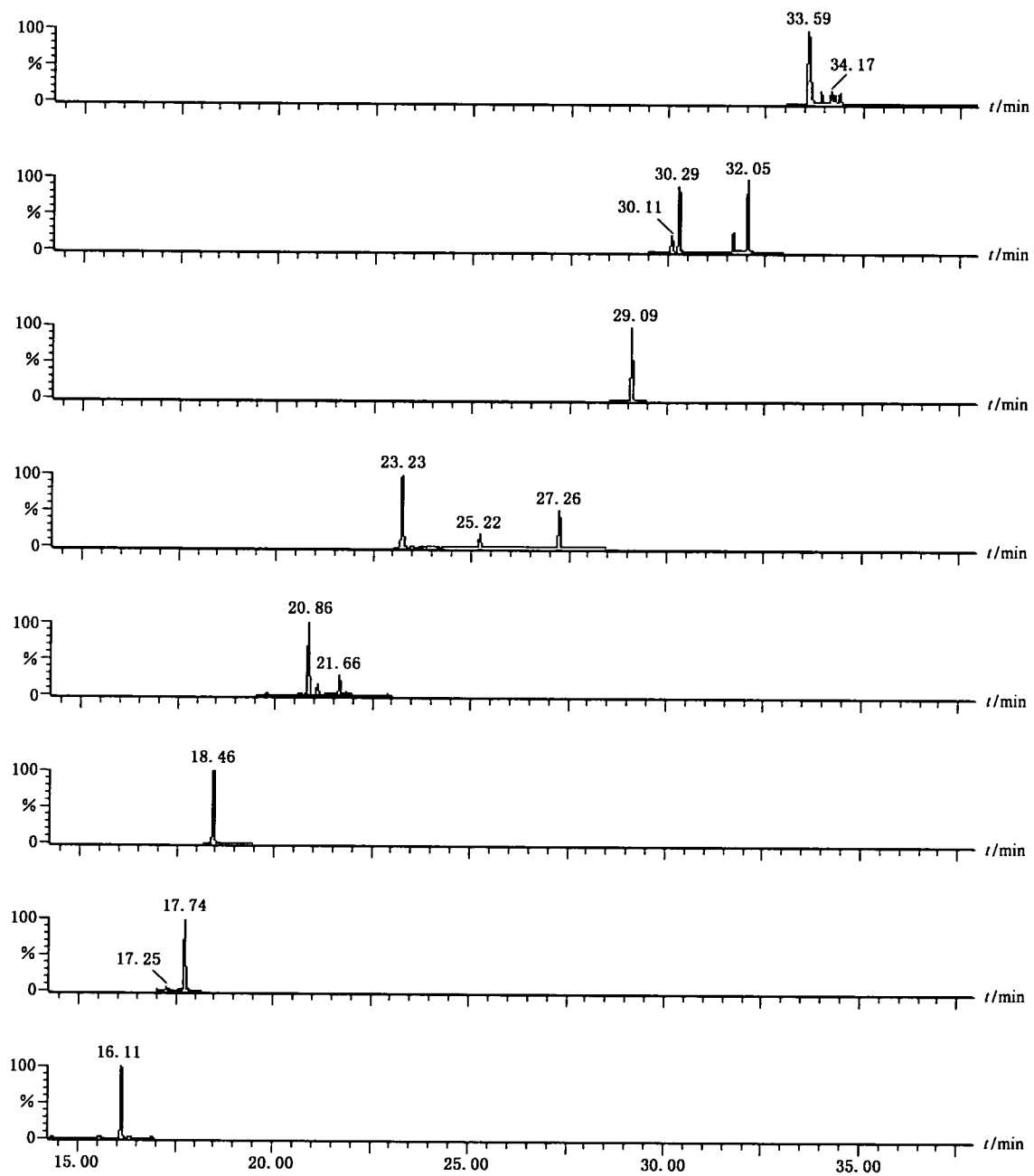


附录 C  
(资料性附录)  
标准物质的选择离子监测 GC-MS 图



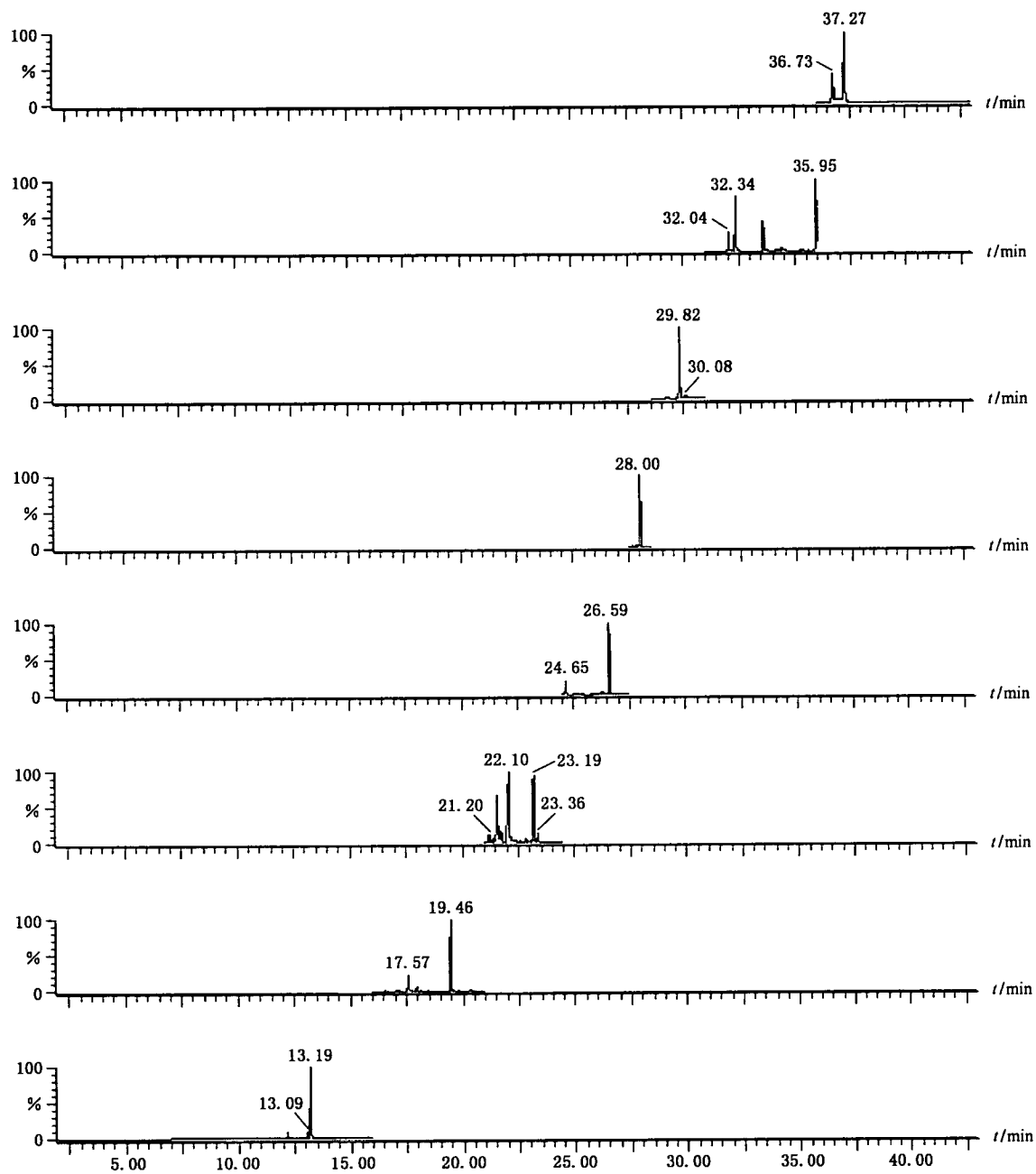
注：8 种农药的出峰时间分别为六氯苯(14.28)、五氯硝基苯(16.31)、*p,p'*-滴滴伊(24.15)、*o,p'*-滴滴滴(27.12)、甲氧滴滴涕(29.91)、甲氧菊酯(30.27)、三氯杀螨砒(31.38)、氯氰菊酯(34.13,34.39,34.47,34.62)。

图 C.1 第一组标准物质的选择离子监测 GC-MS 图



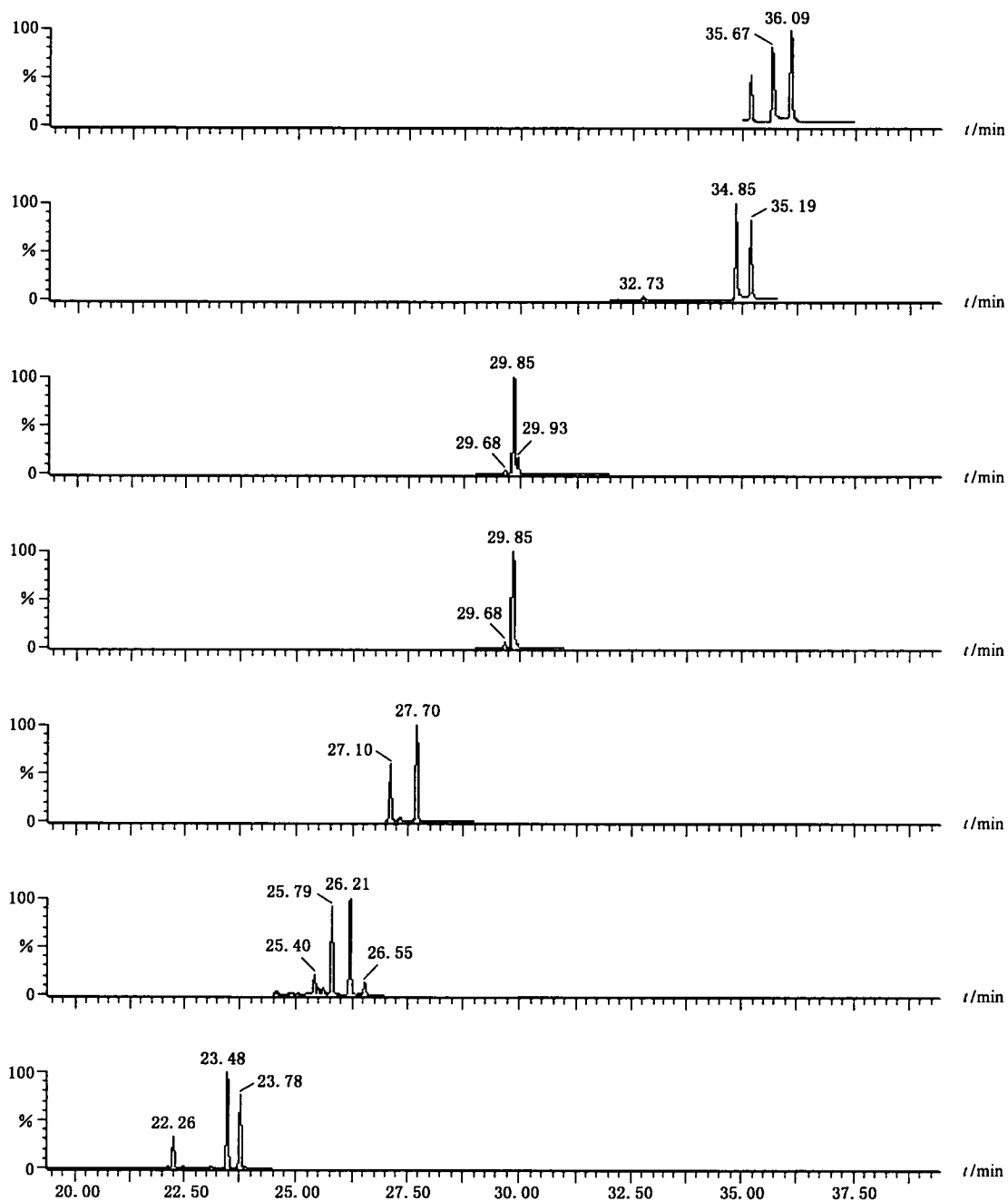
注：11种农药的出峰时间分别为 $\alpha$ -666(16.11)、林丹(17.74)、七氯(18.46)、 $\beta$ -666(20.86)、 $\delta$ -666(21.66)、 $\alpha$ -硫丹(23.23)、 $\beta$ -硫丹(27.26)、联苯菊酯(29.09)、胺菊酯(30.29)、三氟氯氰菊酯(32.05)、醚菊酯(33.59)、氟氯氰菊酯(33.92,34.17,34.24,34.39)。

图 C.2 第二组标准物质的选择离子监测 GC-MS 图



注：9种农药的出峰时间分别为四氯硝基苯(13.19)、艾氏剂(19.46)、三氯杀螨醇(21.55)、氯杀螨(23.19)、狄氏剂(24.65)、乙酯杀螨醇(26.59)、生物苄夫菊酯(28.00)、硫丹硫酸盐(29.82)、氯菊酯(32.04,32.34)、溴氰菊酯(37.27)。

图 C.3 第三组标准物质的选择离子监测 GC-MS 图



注：11种农药的出峰时间分别为环氧七氯(22.26)、氯丹(23.48,23.78)、异狄氏剂(25.40)、杀螨特(25.79,26.21)、*o,p'*-滴滴涕(27.10)、*p,p'*-滴滴涕(27.70)、苯醚菊酯(29.85)、溴螨酯(29.68,29.85)、氟氰戊菊酯(34.85,35.19)、S-氰戊菊酯(35.67)、氰戊菊酯(36.09)。

图 C.4 第四组标准物质的选择离子监测 GC-MS 图