ICS 点击此处添加 ICS 号
CCS 点击此处添加 CCS 号

T/JAASS

团 体 标 准

T/JAASS XX—2023

粮谷中多氯联苯残留量的测定 气相色谱-质谱法

Determination of Polychlorinated Biphenyls Residues in Grains
Gas Chromatography-Mass Spectrometry

草案版次选择

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

2023－XX－XX 发布 2023－XX－XX 实施

江苏省农学会 发 布

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由苏州市农产品质量安全监测中心提出。

本文件由江苏省农学会归口。

本文件起草单位：苏州市农产品质量安全监测中心、江苏太湖地区农业科学研究所、苏州市职业大学、扬州市农产品质量监督检测中心、苏州市食品检验检测中心。

本文件主要起草人：周锋杰、刘腾飞、章雪明、黄芳、杨代凤、张丽、胡仁莉、吴红军、方强、杨剑波、沈林林、梁凤玲、陈旭晋、曹佳、胡文涛、姚菱一。

粮谷中多氯联苯残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了稻米、玉米、小麦中2,4,4′-三氯联苯、2,2′,5,5′-四氯联苯、2,2′,4,5,5′-五氯联苯、2,3′,4,4′,5-五氯联苯、2,2′,4,4′,5,5′-六氯联苯、2,2′,3,4,4′,5′-六氯联苯、2,2′,3,4,4′,5,5′-七氯联苯、3,4,4′,5-四氯联苯、3,3′,4,4′-四氯联苯、2′,3,4,4′,5-五氯联苯、2,3,4,4′,5-五氯联苯、2,3,3′,4,4′-五氯联苯、3,3′,4,4′,5-五氯联苯、2,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯、2,3,3′,4,4′,5-六氯联苯、2,3,3′,4,4′,5′-六氯联苯、3,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯、2,3,3′,4,4′,5,5′-七氯联苯18种多氯联苯残留量的气相色谱-质谱测定方法。

本文件适用于稻米、玉米、小麦中上述18种多氯联苯残留量的测定。其他粮谷通过验证也可以采用本方法测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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/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，ISO5725-1：1994，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，ISO5725-2：1994，IDT）

3 原理

试样中多氯联苯经丙酮-正己烷溶液提取，分散固相萃取净化，用气相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

4 试剂与材料

4.1 试剂

4.1.1 丙酮：色谱纯。

4.1.2 正己烷：色谱纯。

4.1.3 甲苯：分析纯。

4.1.4 无水硫酸镁（$MgSO_4$）：分析纯，在马弗炉中620℃烘4h后冷却，置于干燥器内玻璃瓶中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 丙酮-正己烷溶液（1+2，体积比）：用丙酮（4.1.1）和正己烷（4.1.2）按1:2的体积比混合。

4.3 多氯联苯混合标准溶液

购买有证18种多氯联苯混合标准溶液，参照标准溶液帧数进行保存，使用时恢复至室温并摇匀。18种多氯联苯化合物信息见附录A。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液：吸取一定量的多氯联苯混合标准溶液（4.3），用正己烷（4.1.2）稀释成浓度为1.0 mg/L的标准储备溶液，于-18℃及以下条件保存。

4.4.2 标准工作溶液：吸取一定量的标准储备溶液（4.4.1），用正己烷（4.1.2）稀释成为浓度分别为0.5、1、5、10、20、50 μg/L的标准工作溶液，现用现配。

4.5 材料

4.5.5 羧基化多壁碳纳米管（MWCNTs-COOH）：长度10～30 μm，外径10～20 nm。
4.5.6 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：粒径40～60 μm。
4.5.7 微孔滤膜（有机相）：13 mm×0.22 μm。

5 仪器

5.1 气相色谱-质谱联用仪：配有Xtr电子轰击离子源。
5.2 分析天平：感量0.001 g和0.01 g。
5.3 离心机：转速不低于9000 r/min。
5.4 超声波清洗器。
5.5 涡旋混合器。
5.6 氮吹浓缩仪。
5.7 食品粉碎机。

6 分析步骤

6.1 试样制备

粮谷样品随机取样500 g，粉碎后使其全部可通过425 μm的标准网筛，制成待测样，放入洁净的盛样容器中，备用。

6.2 试样前处理

准确称取2.00 g粮谷试样于50 mL塑料离心管中，加入10 mL丙酮-正己烷溶液（4.2.1），涡旋震荡1 min，用超声波萃取15 min（功率500 W）后，离心管于9000 r/min离心3 min。吸取5 mL上清液于10 mL试管中，于80 ℃水浴中氮吹浓缩至近干，加入4.0 mL甲苯，涡旋混匀，转移至内含0.01 g MWCNTs-COOH、0.12 g PSA和0.15 g无水$MgSO_4$的塑料离心管中，涡旋震荡2 min，离心管于9000 r/min离心4 min。吸取全部上清液于10 mL试管中，于80 ℃水浴中氮吹浓缩至近干，加入1.0 mL正己烷，充分溶解，过0.22 μm微孔滤膜（4.5.7），待测定。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱参考条件

a）色谱柱：石英毛细管柱，长30 m，内径0.25 mm，膜厚0.25 μm，固定相为5%-苯基-甲基聚硅氧烷，或等效的色谱柱；

b）进样口温度：250 ℃；

c）载气：氦气，纯度≥99.999%，流速1.2 mL/min；

d）进样方式：不分流进样；

e）进样量：1.0 μL；

f）升温程序：初温80 ℃，保持1 min；以20 ℃/min升温至180 ℃，保持2 min，以3 ℃/min升温至230 ℃，保持2 min，再以10 ℃/min升温至280 ℃，保持3 min；

g）或其他可满足本标准要求的条件。

6.3.2 质谱参考条件

a）电子轰击源：70 eV；

b）离子源温度：280 ℃；

c) 色谱与质谱接口温度：280 ℃；

d）四级杆温度：150 ℃；

e）溶剂延迟时间：5 min；

f）选择离子扫描监测：每种化合物分别选择1个定量离子，2~3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。每种待测物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与离子丰度的比值，见附录C；

g）或其他可满足本标准要求的条件。

6.3.3 定性及定量

6.3.3.1 定性

在同一实验条件下进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致（相对误差应在±2.5%之内），并且在扣除背景后的样品质谱图中，目标化合物的质谱定量和定性离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与质量浓度相当的标准溶液相比，其允许偏差不超过表1规定的范围，则可判断样品中存在目标化合物。

各多氯联苯的保留时间、定性离子和定量离子见附录B。各多氯联苯标准物质的GC-MS选择离子色谱图见附录C。

表1 定性时离子丰度比的最大允许偏差

单位：%

离子丰度比	＞50	＞20～50	＞10～20	≤10
允许相对偏差	±10	±15	±20	±50

6.3.3.2 定量

以各多氯联苯的标准溶液浓度为横坐标，对应定量离子的峰面积为纵坐标，建立标准工作曲线方程，根据待测样峰面积，外标法定量。

6.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

6.5 空白试验

除不称取试样外，均按上述步骤进行。

7 结果计算

试样中多氯联苯残留量以质量分数ω计，单位以毫克每千克（mg/kg）表示，按公式（1）计算。

$$\omega=\frac{\rho\times V\times f}{m} \qquad (1)$$

式中：ω——试样中被测物值残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

ρ——从标准工作曲线中得到的试样溶液中被测物质的质量浓度，单位为毫克每千克（mg/L）；

V——样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

m——试样质量，单位为克（g）；

f——稀释倍数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，保留两位有效数字，当含量超过1 mg/kg时保留三位有效数字。

8 精密度

8.1 在重复性条件下，获得的2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。
8.2 在再现性条件下，获得的2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E的要求。

9 准确度

对添加水平为0.5、5和10 μg/kg的粮谷试样进行测试，添加回收率见附录F。

10 其他

本方法对各被测物质的检出限为0.04～0.1 μg/kg，定量限为0.1～0.4 μg/kg（见附录G）。

附录A
（资料性附录）
多氯联苯化合物信息

表A.1 18种多氯联苯化合物信息表

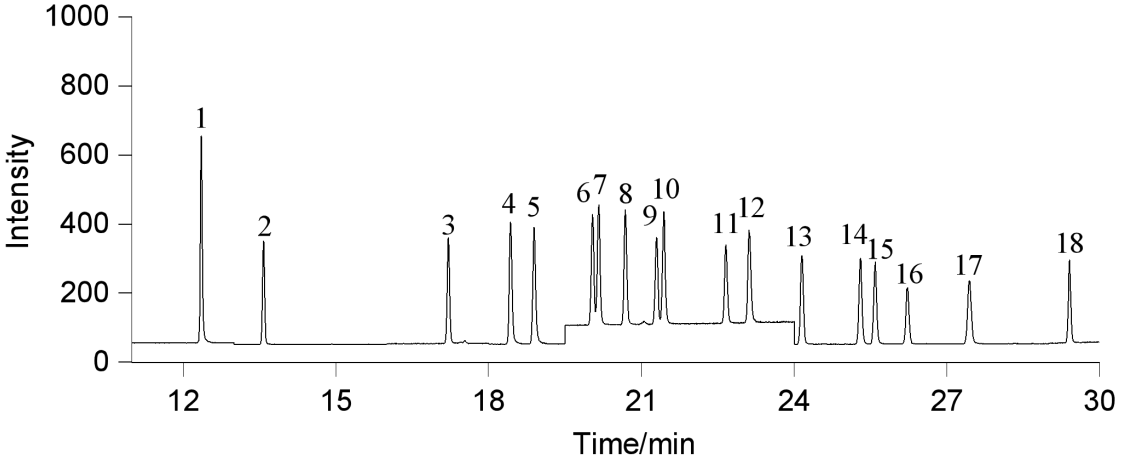
序号	中文名称	英文名称缩写	化学分子式	CAS No.
1	2,4,4′-三氯联苯	PCB28	$C_{12}H_7Cl_3$	7012-37-5
2	2,2′,5,5′-四氯联苯	PCB52	$C_{12}H_6Cl_4$	35693-99-3
3	2,2′,4,5,5′-五氯联苯	PCB101	$C_{12}H_5Cl_5$	37680-73-2
4	3,4,4′,5-四氯联苯	PCB81	$C_{12}H_6Cl_4$	70362-50-4
5	3,3′,4,4′-四氯联苯	PCB77	$C_{12}H_6Cl_4$	32598-13-3
6	2′,3,4,4′,5-五氯联苯	PCB123	$C_{12}H_5Cl_5$	65510-44-3
7	2,3′,4,4′,5-五氯联苯	PCB118	$C_{12}H_5Cl_5$	31508-00-6
8	2,3,4,4′,5-五氯联苯	PCB114	$C_{12}H_5Cl_5$	74472-37-0
9	2,2′,4,4′,5,5′-六氯联苯	PCB153	$C_{12}H_4Cl_6$	35065-27-1
10	2,3,3′,4,4′-五氯联苯	PCB105(	$C_{12}H_5Cl_5$	32598-14-4
11	2,2′,3,4,4′,5′-六氯联苯	PCB138	$C_{12}H_4Cl_6$	35065-28-2
12	3,3′,4,4′,5-五氯联苯	PCB126	$C_{12}H_5Cl_5$	57465-28-8
13	2,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯	PCB167	$C_{12}H_4Cl_6$	52663-72-6
14	2,3,3′,4,4′,5-六氯联苯	PCB156	$C_{12}H_4Cl_6$	38380-08-4
15	2,3,3′,4,4′,5′-六氯联苯	PCB157	$C_{12}H_4Cl_6$	69782-90-7
16	2,2′,3,4,4′,5,5′-七氯联苯	PCB180	$C_{12}H_3Cl_7$	35065-29-3
17	3,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯	PCB169	$C_{12}H_4Cl_6$	32774-16-6
18	2,3,3′,4,4′,5,5′-七氯联苯	PCB189	$C_{12}H_3Cl_7$	39635-31-9

附录 B
（资料性附录）
多氯联苯化合物的测定参考参数

表 B.1 18 种多氯联苯化合物的保留时间、定性离子和定量离子

英文名称缩写	保留时间 /min	定性离子	定量离子
PCB28	12.37	256,258,186	256
PCB52	13.59	292,220,290	292
PCB101	17.23	326,254,328	326
PCB81	18.44	292,289,294	292
PCB77	18.91	292,289,294	292
PCB123	20.06	326,328,324	326
PCB118	20.18	326,328,324	326
PCB114	20.71	326,328,324	326
PCB153	21.32	360,362,290	360
PCB105	21.46	326,328,324	326
PCB138	22.68	360,362,290	360
PCB126	23.13	326,328,324	326
PCB167	24.17	360,362,290	360
PCB156	25.32	360,362,358	360
PCB157	25.62	360,362,290	360
PCB180	26.25	394,396,323	394
PCB169	27.47	360,362,358	360
PCB189	29.42	394,396,324	394

附录C
（资料性附录）
多氯联苯标准物质GC-MS选择离子色谱图



图C.1 18种多氯联苯标准物质（10 μg/L）的GC-MS选择离子色谱图（化合物名称见附录A序号1-18）

附录D
（规范性附录）
实验室内重复性要求

表D.1 实验室内重复性要求

被测物质含量 mg/kg	精密度 %
≤0.001	36
＞0.001≤0.01	32
＞0.01≤0.1	22
＞0.1≤1	18
＞1	14

附录E
（规范性附录）
实验室间再现性要求

表E.1 实验室间再现性要求

被测物质含量 mg/kg	精密度 %
≤0.001	54
＞0.001≤0.01	46
＞0.01≤0.1	34
＞0.1≤1	25
＞1	19

附录F
（资料性附录）
方法准确度

表F.1 方法的准确度

单位：%

化合物名称	加标水平(μg/kg)	玉米		小麦		稻米	
		平均回收率	相对标准偏差（n=6）	平均回收率	相对标准偏差（n=6）	平均回收率	相对标准偏差（n=6）
PCB28	0.5	87.8	7.8	86.4	9.4	82.5	1.7
	5	93.5	4.8	96.5	5.0	98.1	4.1
	10	101.5	2.7	100.2	3.5	94.3	5.2
PCB52	0.5	103.7	6.4	84.2	3.7	85.4	4.5
	5	101.6	6.0	99.1	7.5	101.9	4.0
	10	109.1	8.2	100.7	3.3	97.7	6.4
PCB101	0.5	96.1	6.5	86.6	5.2	79.2	4.5
	5	96.1	4.3	98.6	5.5	99.3	3.6
	10	108.0	7.6	102.3	4.0	99.0	5.5
PCB81	0.5	95.7	9.7	93.9	5.2	87.9	5.3
	5	91.7	8.2	94.9	4.1	95.2	2.4
	10	101.7	5.3	98.9	2.4	91.6	8.0
PCB77	0.5	100.2	5.1	84.1	9.1	87.0	7.3
	5	92.3	4.5	97.8	8.1	96.0	4.1
	10	95.8	5.3	97.4	7.1	88.1	1.5
PCB123	0.5	107.4	5.5	89.9	9.4	85.5	3.6
	5	98.0	5.3	102.1	3.4	99.4	3.8
	10	104.7	6.3	103.7	5.4	110.5	1.5
PCB118	0.5	104.3	3.3	84.9	4.5	85.2	6.5
	5	93.4	5.8	101.7	6.0	99.9	2.4
	10	105.1	3.5	102.2	4.4	96.2	3.2
PCB114	0.5	102.6	4.5	89.0	6.0	86.8	4.2
	5	94.9	5.1	101.4	5.5	99.9	5.8
	10	103.2	2.7	100.6	3.5	98.1	8.6
PCB153	0.5	85.3	6.4	84.5	7.0	82.7	6.0
	5	100.3	6.0	100.2	5.9	99.8	4.7
	10	102.1	3.1	104.1	1.9	97.8	5.2
PCB105	0.5	84.6	10.3	83.7	6.0	84.1	5.4
	5	93.6	3.8	98.4	5.2	98.3	3.5
	10	100.2	2.7	99.3	3.3	93.9	4.2
PCB138	0.5	97.7	8.9	84.6	7.1	86.9	7.1
	5	97.8	2.5	96.4	4.6	95.8	2.1
	10	94.7	3.0	106.9	4.0	97..4	2.8
PCB126	0.5	106.5	8.5	82.9	7.1	82.8	7.5
	5	94.7	3.0	99.3	4.7	95.9	4.6

	10	99.5	2.5	96.6	4.1	94.7	2.0
PCB167	0.5	105.9	7.1	82.2	7.5	85.2	4.9
	5	96.7	3.0	101.4	5.0	99.3	3.6
	10	102.7	4.5	101.9	4.0	96.3	1.9
PCB156	0.5	105.2	7.6	89.3	5.6	88.5	4.9
	5	94.1	2.8	100.0	4.2	98.7	3.8
	10	99.4	2.5	102.6	2.2	96.1	3.2
PCB157	0.5	99.1	8.8	79.4	3.5	82.5	5.3
	5	91.9	3.5	98.5	4.3	99.9	5.4
	10	98.8	3.1	101.0	4.6	96.9	3.2
PCB180	0.5	98.5	9.7	83.2	2.7	92.4	7.4
	5	96.7	5.4	95.9	4.2	100.0	5.0
	10	103.5	5.5	105.4	2.0	100.4	2.2
PCB169	0.5	87.5	5.5	79.9	6.0	89.6	4.3
	5	95.9	5.2	99.0	4.3	98.9	3.9
	10	98.1	1.6	98.3	2.4	95.3	5.0
PCB189	0.5	93.0	9.0	80.1	8.5	88.1	2.0
	5	95.6	2.9	100.2	5.9	98.4	3.4
	10	98.2	2.3	105.5	4.0	98.0	3.7

附录G
（资料性附录）
方法的检出限和定量限

表G.1 方法检出限和定量限

单位：μg/kg

化合物	检出限			定量限		
	玉米	小麦	稻米	玉米	小麦	稻米
PCB28	0.04	0.05	0.04	0.1	0.2	0.1
PCB52	0.08	0.1	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB101	0.08	0.09	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB81	0.08	0.08	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB77	0.08	0.08	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB123	0.07	0.08	0.07	0.2	0.3	0.2
PCB118	0.07	0.07	0.07	0.2	0.2	0.2
PCB114	0.07	0.07	0.07	0.2	0.2	0.2
PCB153	0.09	0.09	0.09	0.3	0.3	0.3
PCB105	0.08	0.08	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB138	0.1	0.09	0.1	0.4	0.3	0.3
PCB126	0.08	0.09	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB167	0.09	0.09	0.09	0.3	0.3	0.3
PCB156	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
PCB157	0.1	0.1	0.1	0.3	0.4	0.3
PCB180	0.1	0.1	0.1	0.4	0.3	0.3
PCB169	0.09	0.1	0.1	0.3	0.4	0.3
PCB189	0.1	0.08	0.1	0.3	0.3	0.3