

ICS 67.040  
C 53



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.190—2006  
代替 GB/T 5009.190—2003

## 食品中指示性多氯联苯含量的测定

Determination of indicator polychlorinated biphenyls in foods

2006-09-14 发布

2007-01-01 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

## 前 言

本标准代替 GB/T 5009.190—2003《海产食品中多氯联苯的测定》。

本标准与 GB/T 5009.190—2003 相比主要变化如下：

- 修改了标准的中文名称,改为《食品中指示性多氯联苯含量的测定》;
- 修改采用加拿大环境保护局和国际乳品联盟的相关方法。

本标准第一法为气相色谱-质谱法,修改采用加拿大环境保护局 1997 年 3 月发布的《多氯联苯含量测定的推荐方法》(Environmental Protection Series: Reference method for the analysis of polychlorinated biphenyls),方法编号为 EPS 1/RM/31。与 EPS 1/RM/31 方法的不同之处如下：

- 增加了离子阱串联质谱的测定条件;
- 增加了方法的重现性限和再现性限。

本标准第二法为气相色谱法,修改采用国际乳品联盟(IDF)1991 年发布的《奶及其制品中多氯联苯含量的测定方法》(Determination of polychlorinated biphenyls in milk and milk products),方法编号为 IDF 130A:1991。与 IDF130A:1991 方法的不同之处如下：

- 增加适用范围,扩大到动物源性产品;
- 本标准以 PCB198 为内标,采用浓硫酸和碱性氧化铝的净化处理,按相对响应因子进行定量计算;
- 增加了方法的准确度和精密度结果。

本标准的附录 A、附录 B 为规范性附录,附录 C、附录 D 和附录 E 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。

本标准参加起草单位:中国科学院生态环境研究中心、沈阳市疾病预防控制中心、福建省疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心、北京大学。

本标准第一法主要起草人:李敬光、吴永宁、赵云峰、郑明辉、栾燕、傅武胜、邵兵、马永建、陈左生。

本标准第二法主要起草人:赵云峰、吴永宁、刘浩、李敬光、栾燕、郑明辉、邵兵、马永建。

本标准于 1988 年首次发布,2003 年第一次修订,本次为第二次修订。

## 引 言

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是斯德哥尔摩公约中优先控制的 12 类持久性有机污染物之一。PCBs 理论上有 209 个同系物异构体,目前已在商品中鉴定出 130 种同系物异构体单体,其中大多数为非平面化合物。PCBs 化学性质极为稳定,难于被生物体降解,能够通过食物链富集,通常在生物样品和环境样品中同时存在。PCBs 对免疫系统、生殖系统、神经系统和内分泌系统均会产生不良影响,并且是导致与之接触过的人群发生癌症的一个可疑因素。1997 年 WHO 重新评估二噁英类化合物的毒性当量因子时将二噁英样 PCBs 也包括在内。由于二噁英样 PCBs 的测定需要采用高分辨质谱法,难以在普通实验室推广,为此联合国 GEMS/Food 中规定了 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180 作为 PCBs 污染状况的指示性单体(indicator PCBs)进行替代性监测。除职业暴露外,食物摄入是人类接触 PCBs 的主要途径,超过了人体接触量的 90%,动物性食品是其主要来源,因此监测食品中 PCBs 对于控制其危害十分重要。

我国颁布的 GB 2762—2005《食品中污染物限量》也是以指示性 PCBs 单体 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180 的总和作为 PCBs 的指标,并特别规定了 PCB138 和 PCB153 单体的允许限量。而我国原有的 GB/T 5009.190—2003《海产食品中多氯联苯的测定》已不能适应食品中 PCBs 痕量分析技术的发展要求,需要发展与 GB 2762—2005 配套的食品中指示性 PCBs 的标准化测定方法,以满足日常监测的需要。

本标准第一法修改采用加拿大环境保护局 1997 年 3 月发布的多氯联苯含量测定方法(编号为 EPS 1/RM/31),根据实验研究资料和验证性试验结果提出,适用于 20 种指示性 PCBs 单体的测定,包括 GEMS/Food 中规定的 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180。第二法是在参考 IDF 130A:1991 方法的基础上,根据实验研究资料和验证性试验结果提出,适用于 GEMS/Food 中规定的指示性 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153 和 PCB180 的测定。

## 食品中指示性多氯联苯含量的测定

### 1 范围

本标准第一法规定了食品中包括全球环境监测系统/食品规划部分(GEMS/Food)中规定的PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153和PCB180在内的20种指示性PCBs含量的测定方法,第二法规定了GEMS/Food中规定的PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153和PCB180的测定方法。

本标准适用于鱼类、贝类、蛋类、肉类、奶类等动物源性食品及其制品和油脂类样品中指示性PCBs的测定。

本标准中的各指示性PCBs的定量限为0.5 μg/kg。

### 第一法 稳定性同位素稀释的气相色谱-质谱法

### 2 原理

应用稳定性同位素稀释技术,在试样中加入<sup>13</sup>C<sub>12</sub>标记的PCBs作为定量标准,索氏提取18 h~24 h,提取后的试样溶液经柱色谱层析净化、分离,浓缩后加入回收率内标,使用气相色谱-低分辨质谱联用仪,以四极杆质谱选择离子监测(SIM)或离子阱串联质谱多反应监测(MRM)模式进行分析,内标法定量。

### 3 试剂和材料

#### 3.1 溶剂和柱填料

3.1.1 正己烷,农残级。

3.1.2 二氯甲烷,农残级。

3.1.3 丙酮,农残级。

3.1.4 甲醇,农残级。

3.1.5 异辛烷,农残级。

3.1.6 无水硫酸钠,优级纯。将市售无水硫酸钠装入玻璃色谱柱,依次用正己烷和二氯甲烷淋洗两次,每次使用的溶剂体积约为无水硫酸钠体积的两倍。淋洗后,将无水硫酸钠转移至烧瓶中,在50℃下烘烤至干,然后在225℃烘烤8 h~12 h,冷却后干燥器中保存。

3.1.7 浓硫酸,优级纯。

3.1.8 氢氧化钠,优级纯。

3.1.9 硝酸银,优级纯。

3.1.10 色谱用硅胶(100目~200目)。将市售硅胶装入玻璃色谱柱中,依次用正己烷和二氯甲烷淋洗两次,每次使用的溶剂体积约为硅胶体积的两倍。淋洗后,将硅胶转移到烧瓶中,以铝箔盖住瓶口置于烘箱中50℃烘烤至干,然后升温至180℃烘烤8 h~12 h,冷却后装入磨口试剂瓶中,干燥器中保存。

3.1.11 44%酸化硅胶:称取活化好的硅胶100 g,逐滴加入78.6 g浓硫酸,振摇至无块状物后,装入磨口试剂瓶中,干燥器中保存。

3.1.12 33%碱性硅胶:称取活化好的硅胶100 g,逐滴加入49.2 g 1mol/L的氢氧化钠溶液,振摇至无块状物后,装入磨口试剂瓶中,干燥器中保存。

3.1.13 10%硝酸银硅胶:将5.6 g硝酸银溶解在21.5 mL去离子水中,逐滴加入50 g活化硅胶中,振

摇至无块状物后,装入棕色磨口试剂瓶中,干燥器中保存。

3.1.14 碱性氧化铝:色谱层析用碱性氧化铝,660℃烘烤 6 h 后,装入磨口试剂瓶中,干燥器中保存。

### 3.2 标准溶液

3.2.1 时间窗口确定标准溶液:见附录 A 中的表 A.1。

3.2.2 定量内标标准溶液:见附录 A 中的表 A.2。

3.2.3 回收率内标标准溶液:见附录 A 中的表 A.3。

3.2.4 校正标准溶液:见附录 A 中的表 A.4。

3.2.5 精密度和准确度实验标准溶液:见附录 A 中的表 A.5。

## 4 仪器

4.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)或气相色谱-离子阱串联质谱联用仪(GC-MS/MS)。

4.2 色谱柱:DB-5ms 柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm,或等效色谱柱。

4.3 组织匀浆器。

4.4 绞肉机。

4.5 旋转蒸发器。

4.6 氮气浓缩器。

4.7 超声波清洗器。

4.8 振荡器。

4.9 分析天平。

4.10 玻璃器皿:所有需重复使用的玻璃器皿应在使用后尽快认真清洗,推荐的清洗过程如下:

- a) 用该器皿最后接触的溶剂洗涤;
- b) 依次用己烷和丙酮洗涤;
- c) 用含碱性洗涤剂的热热水清洗;
- d) 依次用热水和去离子水冲洗;
- e) 依次用丙酮、己烷和二氯甲烷洗涤。

采用超声波清洗设备,加入碱性洗涤剂的热热水有很好的清洗效果。如果使用刷子清洗,需特别注意不要划损玻璃器皿的表面。

## 5 试样制备

### 5.1 预处理

5.1.1 用避光材料如铝箔、棕色玻璃瓶等包装现场采集的试样,并放入小型冷冻箱中运输到实验室,−10℃以下低温冰箱保存。

5.1.2 固体试样如鱼、肉等可使用冷冻干燥或无水硫酸钠干燥并充分混匀。油脂类可直接溶于正己烷中进行净化处理。

### 5.2 提取

5.2.1 提取前,将一空纤维素或玻璃纤维提取套筒装入索氏提取器中,以正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)为提取溶剂,预提取 8 h 后取出晾干。

5.2.2 将预处理试样装入 5.2.1 处理的提取套筒中,加入<sup>13</sup>C<sub>12</sub> 标记的定量内标(3.2.2),用玻璃棉盖住试样,平衡 30 min 后装入索氏提取器,以适量正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)为提取溶剂,提取 18 h~24 h,回流速度控制在 3 次/h~4 次/h。

5.2.3 提取完成后,将提取液转移到茄形瓶中,旋转蒸发浓缩至近干。如分析结果以脂肪计则需要测定试样的脂肪含量。

5.2.4 脂肪含量的测定:浓缩前准确称重茄型瓶,将溶剂浓缩至干后准确称重茄型瓶,两次称重结果的

差值为试样的脂肪含量。测定脂肪含量后,加入少量正己烷溶解瓶中残渣。

### 5.3 净化

#### 5.3.1 酸性硅胶柱净化

净化柱装填:玻璃柱底端用玻璃棉封堵后依次填入 4 g 活化硅胶、10 g 酸化硅胶、2 g 活化硅胶、4 g 无水硫酸钠(参见附录 D 中的图 D.1)。然后用 100 mL 正己烷预淋洗。

净化:将浓缩的提取液全部转移至柱上,用约 5 mL 正己烷冲洗茄型瓶 3 次~4 次,洗液转移至柱上。待液面降至无水硫酸钠层时加入 180 mL 正己烷洗脱,洗脱液浓缩至约 1 mL。

如果酸化硅胶层全部变色,表明试样中脂肪量超过了柱子的负载极限。洗脱液浓缩后,制备一根新的酸性硅胶净化柱,重复上述操作,直至硫酸硅胶层不再全部变色。

#### 5.3.2 复合硅胶柱净化

净化柱装填:玻璃柱底端用玻璃棉封堵后依次填入 1.5 g 硝酸银硅胶、1 g 活化硅胶、2 g 碱性硅胶、1 g 活化硅胶、4 g 酸化硅胶、2 g 活化硅胶、2 g 无水硫酸钠(参见附录 D 中的图 D.1)。然后用 30 mL 正己烷:二氯甲烷(97:3,体积比)预淋洗。

净化:将经过 5.3.1 净化后浓缩洗脱液全部转移至柱上,用约 5 mL 正己烷冲洗茄型瓶 3 次~4 次,洗液转移至柱上。待液面降至无水硫酸钠层时加入 50 mL 正己烷:二氯甲烷(97:3,体积比)洗脱,洗脱液浓缩至约 1 mL。

#### 5.3.3 碱性氧化铝柱净化

净化柱装填:玻璃柱底端用玻璃棉封堵后依次填入 2.5 g 活化碱性氧化铝、2 g 无水硫酸钠(参见附录 D 中的图 D.1)。15 mL 正己烷预淋洗。

净化:将经过 5.3.2 净化后浓缩洗脱液全部转移至柱上,用约 5 mL 正己烷冲洗茄型瓶 3 次~4 次,洗液转移至柱上。当液面降至无水硫酸钠层时加入 30 mL 正己烷(2×15 mL)洗脱柱子,待液面降至无水硫酸钠层时加入 25 mL 二氯甲烷:正己烷(5:95,体积比)洗脱。洗脱液浓缩至近干。

### 5.4 上机分析前的处理

将净化后的试样溶液转移至进样小管中,在氮气流下浓缩,用少量正己烷洗涤茄型瓶 3 次~4 次,洗涤液也转移至进样小管中,氮气浓缩至约 50  $\mu$ L,加入适量回收率内标(3.2.3),然后封盖待上机分析。

## 6 测定

### 6.1 色谱条件

6.1.1 色谱柱:以 30 m 的 DB-5(或相当于 DB-5 的其他类型)石英毛细管柱进行色谱分离,膜厚为 0.25  $\mu$ m,内径为 0.25 mm。

6.1.2 不分流方式进样,进样口温度为 300 $^{\circ}$ C。

6.1.3 色谱柱升温程序如下:开始温度为 100 $^{\circ}$ C,保持 2 min;15 $^{\circ}$ C/min 升温至 180 $^{\circ}$ C;3 $^{\circ}$ C/min 升温至 240 $^{\circ}$ C;10 $^{\circ}$ C/min 升温至 285 $^{\circ}$ C 并保持 10 min。

6.1.4 使用高纯氮气(纯度>99.999%)作为载气。

### 6.2 质谱参数

#### 6.2.1 四极杆质谱仪

6.2.1.1 离子化方式为电子轰击(EI),能量为 70 eV。

6.2.1.2 离子检测方式:选择离子监测(SIM),检测 PCBs 时选择的特征离子为分子离子,见附录 B 中的表 B.1。

6.2.1.3 离子源温度为 250 $^{\circ}$ C,传输线温度为 280 $^{\circ}$ C,溶剂延迟时间为 10 min。

#### 6.2.2 离子阱质谱仪

6.2.2.1 电离模式:电子轰击源(EI),能量为 70 eV。

6.2.2.2 离子检测方式:多反应监测(MRM),检测 PCBs 时选择的母离子为分子离子(M+2 或 M+4),子离子为分子离子丢掉两个氯原子后形成的碎片离子(M-2Cl),见附录 B 中的表 B.2。

6.2.2.3 离子阱温度:220℃;传输线温度 280℃,歧盒(manifold)温度 40℃。

6.3 灵敏度检查

进样 1 μL(20 pg)CS1 溶液,检查 GC-MS 灵敏度。要求 3 至 7 氯取代的各化合物检测离子的信噪比必须达到 3 以上;否则,必须重新进行仪器调谐,直至符合规定。

6.4 PCBs 的定性和定量

6.4.1 PCBs 色谱峰的确认要求:所检测的色谱峰信噪比必须在 3 以上(参见附录 C 中的图 C.1 或图 C.3)。

6.4.2 监测的两个特征离子的丰度比必须在理论范围之内,分别见附录 B 中的表 B.1、表 B.2。

6.4.3 检查色谱峰对应的质谱图(参见附录 C 中的图 C.2 或图 C.4),当浓度足够大时,必须存在丢掉两个氯原子的碎片离子(M-70),见附录 B 中的表 B.1。

6.4.4 检查色谱峰对应的质谱图(参见附录 C 中的图 C.2 或图 C.4),对于三氯联苯至七氯联苯色谱峰中,不能存在分子离子加两个氯原子的碎片离子(M+70),见附录 B 中的表 B.1。

6.4.5 被确认的 PCBs 保留时间必须处在通过分析窗口确定标准溶液预先确定的时间窗口内。时间窗口确定标准溶液由各种 PCBs 在 DB5 色谱柱上第一个出峰和最后一个出峰的同族化合物组成。使用确定的色谱条件、采用全扫描质谱采集模式对窗口确定标准溶液进行分析(1 μL),根据各族 PCBs 所在的保留时间段确定时间窗口。由于在 DB5 色谱柱上存在三族 PCBs 的保留时间段重叠的现象,因此在单一时间窗口内需要对不同族 PCBs 的特征离子进行检测。为保证分析的选择性和灵敏度要求,在确定时间窗口时使一个窗口中检测的特征离子尽可能少。

6.5 定量

本标准中对于 PCB28、PCB52、PCB118、PCB153、PCB180、PCB206、PCB209 使用同位素稀释技术进行定量,对其他 PCBs 采用内标法定量;对于定量内标的回收率计算使用内标法。本标准所测定的 20 种目标化合物包括了 PCBs 工业产品中的大部分种类。从三氯联苯到八氯联苯每族三个化合物,九氯联苯和十氯联苯各一个,见附录 A 中的表 A.4。每族使用一个<sup>13</sup>C<sub>12</sub>标记化合物作为定量内标,见附录 A 中的表 A.2。计算定量内标回收率的回收率内标为两个,见附录 A 中的表 A.3。在计算定量内标的回收率时,<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB101 为<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB28、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB52、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB118 和<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB153 的回收率内标,<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB194 为<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB180、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB 202、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB 206 和<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PCB 209 的回收率内标。

6.5.1 相对响应因子(RRF)

本标准采用 RRF 进行定量计算,使用校正标准溶液计算 RRF 值,计算公式见式(1)和式(2):

$$RRF_n = \frac{A_n \times c_s}{A_s \times c_n} \dots\dots\dots(1)$$

$$RRF_r = \frac{A_s \times c_r}{A_r \times c_s} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

RRF<sub>n</sub>——目标化合物对定量内标的相对响应因子;

A<sub>n</sub>——目标化合物的峰面积;

c<sub>s</sub>——定量内标的浓度,单位为微克每升(μg/L);

A<sub>s</sub>——定量内标的峰面积;

c<sub>n</sub>——目标化合物的浓度,单位为微克每升(μg/L);

RRF<sub>r</sub>——定量内标对回收率内标的相对响应因子;

c<sub>r</sub>——回收率内标的浓度,单位为微克每升(μg/L);

A<sub>r</sub>——回收率内标的峰面积。

各化合物五个浓度水平的 RRF 值的相对标准偏差(RSD)应小于 20%。达到这个标准后,使用平均 RRF<sub>n</sub> 和平均 RRF<sub>r</sub> 进行定量计算。

### 6.5.2 含量计算

试样中 PCB<sub>i</sub> 含量的计算公式见式(3):

$$c_n = \frac{A_n \times m_r}{A_r \times \text{RRF}_n \times m} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$c_n$ ——试样中 PCB<sub>i</sub> 的含量,单位为微克每千克( $\mu\text{g}/\text{kg}$ );

$A_n$ ——目标化合物的峰面积;

$m_r$ ——试样中加入定量内标的量,单位为纳克( $\text{ng}$ );

$A_r$ ——定量内标的峰面积;

$\text{RRF}_n$ ——目标化合物对定量内标的相对响应因子;

$m$ ——取样量,单位为克( $\text{g}$ )。

### 6.5.3 定量内标回收率计算

按式(4)计算定量内标回收率( $R$ ),其数值以%表示:

$$R = \frac{A_r \times m_r}{A_r \times \text{RRF}_r \times m_s} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$R$ ——定量内标回收率,%;

$A_r$ ——定量内标的峰面积;

$m_r$ ——试样中加入回收率内标的量,单位为纳克( $\text{ng}$ );

$A_r$ ——回收率内标的峰面积;

$\text{RRF}_r$ ——定量内标对回收率内标的相对响应因子;

$m_s$ ——试样中加入定量内标的量,单位为纳克( $\text{ng}$ )。

定量结果保留小数点后两位数字。

### 6.5.4 检测限

本标准的试样检测限规定为当信噪比为 3 时,同位素丰度比符合要求的响应所对应的试样浓度。检测限的计算公式见式(5):

$$\text{DL} = \frac{3 \times N \times m_r}{H \times \text{RRF}_n \times m} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$\text{DL}$ ——检测限,单位为微克每千克( $\mu\text{g}/\text{kg}$ );

$N$ ——噪声峰高;

$m_r$ ——加入定量内标的量,单位为纳克( $\text{ng}$ );

$H$ ——定量内标的峰高;

$m$ ——试样量,单位为克( $\text{g}$ )。

试样基质、取样量、进样量、定量内标的回收率、色谱分离状况、电噪声水平以及仪器灵敏度均可能对试样检测限造成影响,因此噪声水平必须从实际试样谱图中获取。当某目标化合物的结果报告未检出时必须同时报告试样检测限。

## 7 质量控制和质量保证

### 7.1 精密度和准确度试验

在分析实际试样前实验室必须达到可接受的精密度和准确度水平。通过对加标试样的分析,验证



分析方法的可靠性。

取不少于 3 份基质与实际试样相似的空白试样,分别加入精密度准确度实验标准溶液,见附录 A 中的表 A.5,再分别加入定量内标标准溶液。将制备好的加标试样按与实际试样相同的方法进行分析,计算目标化合物的回收率和定量内标的回收率。每份试样的目标 PCBs 的测定值应在加入量的 75%~120%范围之内,RSD<30%。定量内标的平均回收率应在 50%~120%之间,并且单个试样的定量内标回收率在 30%~130%之间。

注:方法起草单位的方法精密度试验结果参见附录 E 中的表 E.1。

在进行实际试样分析之前,必须达到上述标准。当试样的提取、净化方法进行修改后以及更换分析操作人员后,必须重复上述试验并直至达到上述标准。实验室每 6 个月应进行上述试验并直至达到上述标准要求。

如果可以获得与试样具有相似基质的标准参考物,则可以用标准参考物代替加标试样进行精密度和准确度试验。

## 7.2 定量内标回收率

试样提取前加入定量内标以校正试样提取、净化过程中目标化合物的损失。定量内标的回收率应在 30%~130%之间,如果试样分析结果的定量内标回收率没有达到上述要求则该试样必须重新进行提取、净化和上机分析。

## 7.3 方法空白

每个批次最多每 15 个试样后,需做一次方法空白试验。

## 7.4 质控样品

每个批次最多每 15 个试样后,需带一个质控样品。质控样品可以是标准参考物也可以是已知浓度的加标样品。目标化合物的测定值应在标准值的 75%~125%之间。

## 7.5 保留时间窗口

每周进行时间窗口确定标准溶液的分析,确定保留时间窗口的正确。当更换色谱柱、切割色谱柱或改变色谱参数后均必须使用时间窗口确定标准溶液对保留时间窗口进行校准。

## 7.6 校准标准溶液

初始校准使用 5 个浓度水平的校准标准溶液。RRF 的 RSD 小于 20%表明校准成功。在分析过程中,每 12 h 必须进行一次确证试验。使用校正标准溶液中的 CS3 上机分析,分析结果必须在其定值的 ±20%范围之内,定量内标的回收率应在 75%~125%之间。

# 第二法 气相色谱法

## 8 原理

以 PCB198 为定量内标,在试样中加入 PCB198,水浴加热振荡提取后,经硫酸处理、色谱柱层析净化,采用气相色谱-电子捕获检测器法测定,以保留时间定性,内标法定量。

## 9 试剂与材料

9.1.1 正己烷,农残级。

9.1.2 二氯甲烷,农残级。

9.1.3 丙酮,农残级。

9.1.4 无水硫酸钠,优级纯。将市售无水硫酸钠装入玻璃色谱柱,依次用正己烷和二氯甲烷淋洗两次,每次使用的溶剂体积约为无水硫酸钠体积的两倍。淋洗后,将无水硫酸钠转移至烧瓶中,在 50℃下烘烤至干,并在 225℃烘烤过夜,冷却后干燥器中保存。

9.1.5 浓硫酸,优级纯。

9.1.6 碱性氧化铝,色谱层析用碱性氧化铝。将市售色谱填料在 660℃ 中烘烤 6 h,冷却后于干燥器中保存。

9.1.7 指示性多氯联苯的系列标准溶液,见附录 A 中的表 A.6。

## 10 仪器

10.1 气相色谱仪,配电子捕获检测器(ECD)。

10.2 色谱柱:DB-5ms 柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm 或等效色谱柱。

10.3 组织匀浆器。

10.4 绞肉机。

10.5 旋转蒸发仪。

10.6 氮气浓缩器。

10.7 超声波清洗器。

10.8 漩涡振荡器。

10.9 分析天平。

10.10 水浴振荡器。

10.11 离心机。

10.12 层析柱。

## 11 分析步骤

### 11.1 试样提取

11.1.1 固体试样:称取试样 5.00 g~10.00 g,置具塞锥形瓶中,加入定量内标 PCB198 后,以适量正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)为提取溶液,于水浴振荡器上提取 2 h,水浴温度为 40℃,振荡速度为 200 r/min。

11.1.2 液体试样(不包括油脂类样品):称取试样 10.00 g,置具塞离心管中,加入定量内标 PCB198 和草酸钠 0.5 g,加甲醇 10 mL 摇匀,加 20 mL 乙醚:正己烷(1:3,体积比)振荡提取 20 min,以 3 000 r/min 离心 5 min,取上清液过装有 5 g 无水硫酸钠的玻璃柱;残渣加 20 mL 乙醚:正己烷(1:3,体积比)重复以上过程,合并提取液。

11.1.3 将提取液转移到茄型瓶中,旋转蒸发浓缩至近干。如分析结果以脂肪计,则需要测定试样脂肪含量。

11.1.4 试样脂肪的测定:浓缩前准确称取茄型瓶质量,将溶剂浓缩至干后,再次准确称取茄型瓶及残渣质量,两次称重结果的差值即为试样的脂肪含量。

### 11.2 净化

#### 11.2.1 硫酸净化

将浓缩的提取液转移至 5 mL 试管中,用正己烷洗涤茄型瓶 3 次~4 次,洗液并入浓缩液中,用正己烷定容至刻度,并加入 0.5 mL 浓硫酸,振摇 1 min,以 3 000 r/min 的转速离心 5 min,使硫酸层和有机层分离。如果上层溶液仍然有颜色,表明脂肪未完全除去,再加入 0.5 mL 浓硫酸,重复操作,直至上层溶液呈无色。

#### 11.2.2 碱性氧化铝柱净化

净化柱装填:玻璃柱底端加入少量玻璃棉后,从底部开始,依此装入 2.5 g 活化碱性氧化铝、2 g 无水硫酸钠,用 15 mL 正己烷预淋洗。

净化:将 11.2.1 的浓缩液转移至层析柱上,用约 5 mL 正己烷洗涤茄型瓶 3 次~4 次,洗液一并转移至层析柱中。当液面降至无水硫酸钠层时,加入 30 mL 正己烷(2×15 mL)洗脱;当液面降至无水硫酸钠层时,用 25 mL 二氯甲烷:正己烷(5:95,体积比)洗脱。洗脱液旋转蒸发浓缩至近干。

11.3 试样溶液浓缩

将 5.2.2 试样溶液转移至进样瓶中,用少量正己烷洗茄型瓶 3 次~4 次,洗液并入进样瓶中,在氮气流下浓缩至 1 mL,待 GC 分析。

12 测定

12.1 色谱条件

12.1.1 色谱柱:DB-5 柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm 或等效色谱柱。

12.1.2 进样口温度:290℃。

12.1.3 升温程序:开始温度 90℃,保持 0.5 min;以 15℃/min 升温至 200℃,保持 5 min;以 2.5℃/min 升温至 250℃,保持 2 min;以 20℃/min 升温至 265℃,保持 5 min。

12.1.4 载气:高纯氮气(纯度>99.999%),柱前压 67 kPa,相当于 10 psi。

12.1.5 进样量:不分流进样 1 μL。

12.1.6 色谱分析:以保留时间定性,以试样和标准的峰高或峰面积比较定量。

12.2 PCBs 的定性分析

以保留时间或相对保留时间进行定性分析,要求 PCBs 色谱峰信噪比(S/N)大于 3。

12.3 PCBs 的定量测定

采用内标法,以相对响应因子(RRF)进行定量计算。

12.3.1 RRF

以校正标准溶液进样,按式(6)计算 RRF 值:

$$RRF = \frac{A_n \times c_s}{A_s \times c_n} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

RRF——目标化合物对定量内标的相对响应因子;

$A_n$ ——目标化合物的峰面积;

$c_s$ ——定量内标的浓度,单位为微克每升(μg/L);

$A_s$ ——定量内标的峰面积;

$c_n$ ——目标化合物的浓度,单位为微克每升(μg/L)。

在系列标准溶液中,各目标化合物的 RRF 值相对标准偏差(RSD)应小于 20%。

12.3.2 含量计算

按式(7)计算试样中 PCBs 的含量:

$$X_n = \frac{A_n \times m_s}{A_s \times RRF \times m} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

$X_n$ ——目标化合物的含量,单位为微克每千克(μg/kg);

$A_n$ ——目标化合物的峰面积;

$m_s$ ——试样中加入定量内标的量,单位为纳克(ng);

$A_s$ ——定量内标的峰面积;

RRF——目标化合物对定量内标的相对响应因子;

$m$ ——取样量,单位为克(g)。

12.3.3 检测限(DL)

本方法的检测限规定为具有 3 倍信噪比、相对保留时间符合要求的响应所对应的试样浓度。计算公式见式(8):

$$DL = \frac{3 \times N \times m_s}{H \times RRF \times m} \dots\dots\dots(8)$$

式中：

DL——检测限,单位为微克每千克( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )；

$N$ ——噪声峰高；

$m_s$ ——加入定量内标的量,单位为纳克( $\text{ng}$ )；

$H$ ——定量内标的峰高；

RRF——目标化合物对定量内标的相对响应因子；

$m$ ——试样量,单位为克( $\text{g}$ )。

试样基质、取样量、进样量、色谱分离状况、电噪声水平以及仪器灵敏度均可能对试样检测限造成影响,因此噪声水平必须从实际试样谱图中获取。当某目标化合物的结果报告未检出时必须同时报告试样检测限。

### 13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

注：方法起草单位进行的方法精密度试验结果参见附录 E 中的表 E. 2。

附 录 A  
(规范性附录)

指示性多氯联苯用标准溶液

表 A.1~表 A.6 规定了食品中多氯联苯含量测定时需要使用的时间窗口确定、定量内标、进样内标、标准系列、精密度和准确度检查的标准溶液。

表 A.1 GC-MS 方法中指示性多氯联苯的时间窗口确定标准溶液

化合物	氯原子数	浓度/(mg/L)	化合物	氯原子数	浓度/(mg/L)
Biphenyl	0	2.5±0.25	PCB126	5	2.5±0.25
PCB1	1	2.5±0.25	PCB155	6	2.5±0.25
PCB3	1	2.5±0.25	PCB169	6	2.5±0.25
PCB10	2	2.5±0.25	PCB188	7	2.5±0.25
PCB15	2	2.5±0.25	PCB189	7	2.5±0.25
PCB30	3	2.5±0.25	PCB194	8	2.5±0.25
PCB37	3	2.5±0.25	PCB202	8	2.5±0.25
PCB54	4	2.5±0.25	PCB206	9	2.5±0.25
PCB77	4	2.5±0.25	PCB208	9	2.5±0.25
PCB104	5	2.5±0.25	PCB209	10	2.5±0.25

表 A.2 GC-MS 方法中指示性多氯联苯定量内标的标准溶液

化合物	氯原子数	浓度/(mg/L)	化合物	氯原子数	浓度/(mg/L)
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB28	3	2.0	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB180	7	2.0
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB52	4	2.0	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB202	8	2.0
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB118	5	2.0	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB206	9	2.0
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB153	6	2.0	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB209	10	2.0

表 A.3 GC-MS 方法中指示性多氯联苯回收率内标的标准溶液

化合物	氯原子数	浓度/(mg/L)
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB101	5	2.0
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PCB194	8	2.0

表 A.4 GC-MS 方法中指示性多氯联苯校正标准溶液

目标化合物		浓度/( $\mu\text{g/L}$ )					目标化合物		浓度/( $\mu\text{g/L}$ )				
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5			CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
天然 化合物	PCB18	20	50	200	800	2 000	天然 化合物	PCB138	20	50	200	800	2 000
	PCB28	20	50	200	800	2 000		PCB128	20	50	200	800	2 000
	PCB33	20	50	200	800	2 000		PCB187	20	50	200	800	2 000
	PCB52	20	50	200	800	2 000		PCB180	20	50	200	800	2 000
	PCB44	20	50	200	800	2 000		PCB170	20	50	200	800	2 000
	PCB70	20	50	200	800	2 000		PCB199	20	50	200	800	2 000
	PCB101	20	50	200	800	2 000		PCB195	20	50	200	800	2 000
	PCB118	20	50	200	800	2 000		PCB194	20	50	200	800	2 000
	PCB105	20	50	200	800	2 000		PCB206	20	50	200	800	2 000
	PCB153	20	50	200	800	2 000		PCB209	20	50	200	800	2 000
同位素标 记的定量 内标	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB28	400	400	400	400	400	同位素标 记的定量 内标	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB180	400	400	400	400	400
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52	400	400	400	400	400		$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB202	400	400	400	400	400
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB118	400	400	400	400	400		$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB206	400	400	400	400	400
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB153	400	400	400	400	400		$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB209	400	400	400	400	400
同位素标 记的回收 率内标	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB101	400	400	400	400	400	同位素标 记的回收 率内标	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB194	400	400	400	400	400

表 A.5 GC-MS 方法中指示性多氯联苯精密度和准确度试验标准溶液

化合物	浓度/( $\mu\text{g/L}$ )	化合物	浓度/( $\mu\text{g/L}$ )
PCB18	100	PCB138	100
PCB28	100	PCB128	100
PCB33	100	PCB187	100
PCB52	100	PCB180	100
PCB44	100	PCB170	100
PCB70	100	PCB199	100
PCB101	100	PCB195	100
PCB118	100	PCB194	100
PCB105	100	PCB206	100
PCB153	100	PCB209	100

表 A.6 GC-ECD 方法中指示性多氯联苯的系列标准溶液

化合物	浓度/( $\mu\text{g/L}$ )				
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
PCB28	5	20	50	200	800
PCB52	5	20	50	200	800
PCB101	5	20	50	200	800
PCB118	5	20	50	200	800
PCB138	5	20	50	200	800
PCB153	5	20	50	200	800
PCB180	5	20	50	200	800
PCB198(定量内标)	50	50	50	50	50

**附录 B**  
(规范性附录)  
**特征离子及同位素丰度比**

表 B.1 和表 B.2 分别规定了采用四极杆质谱仪和离子阱质谱仪测定食品中指示性多氯联苯的特征离子及同位素丰度比的要求。

**表 B.1 四极杆质谱仪选择离子监测(SIM)的特征离子及同位素丰度比**

同族物	特征离子(m/z)	离子类型	理论丰度比	确证离子
T <sub>3</sub> CB	256/258	M/M+2	1.03	188 <sup>a</sup> 326 <sup>b</sup>
T <sub>4</sub> CB	290/292	M/M+2	0.78	222 <sup>a</sup> 360 <sup>b</sup> 326 <sup>c</sup>
P <sub>5</sub> CB	324/326	M/M+2	0.62	256 <sup>a</sup> 396 <sup>b</sup> 360 <sup>c</sup>
H <sub>6</sub> CB	358/360	M/M+2	0.52	290 <sup>a</sup> 430 <sup>b</sup> 394 <sup>c</sup>
H <sub>7</sub> CB	394/396	M+2/M+4	1.04	324 <sup>a</sup> 464 <sup>b</sup> 430 <sup>c</sup>
O <sub>8</sub> CB	428/430	M+2/M+4	0.89	358 <sup>a</sup> 464 <sup>c</sup>
N <sub>9</sub> CB	462/464	M+2/M+4	0.78	394 <sup>a</sup>
D <sub>10</sub> CB	498/500	M+4/M+6	1.17	428 <sup>a</sup>
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>3</sub> CB	270	M+2	1.03	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>4</sub> CB	304	M+2	0.78	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -P <sub>5</sub> CB	338	M+2	0.62	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>6</sub> CB	372	M+2	0.52	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>7</sub> CB	406	M+2	1.04	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CB	442	M+4	0.89	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -N <sub>9</sub> CB	476	M+4	0.78	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -D <sub>10</sub> CB	510	M+4	1.17	—
<p><sup>a</sup> 存在的碎片离子。</p> <p><sup>b</sup> 不能存在的碎片离子。</p> <p><sup>c</sup> 这些离子为分子离子加一个氯的碎片离子(M+35),出现这些离子表明可能存在来自相邻族 PCBs 的干扰。</p>				



表 B.2 串联离子阱质谱仪多重反应离子监测(MRM)的特征离子及同位素丰度比

同族化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	理论丰度比
T <sub>3</sub> CB	258	186/188	2.00
T <sub>4</sub> CB	292	220/222	1.00
P <sub>5</sub> CB	326	254/256	0.67
H <sub>6</sub> CB	360	288/290	0.50
H <sub>7</sub> CB	396	324/326	1.00
O <sub>8</sub> CB	430	358/360	0.80
N <sub>9</sub> CB	464	392/394	0.67
D <sub>10</sub> CB	498	426/428	0.55
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>3</sub> CB	270	198/200	2.00
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>4</sub> CB	304	232/234	1.00
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -P <sub>5</sub> CB	338	266/268	0.67
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>6</sub> CB	372	300/302	0.50
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>7</sub> CB	408	336/338	1.00
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CB	442	370/372	0.80
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -N <sub>9</sub> CB	476	404/406	0.67
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -D <sub>10</sub> CB	510	438/440	0.55

附录 C  
(资料性附录)

GC-MS 测定的 PCBs 质量色谱图和质谱图

图 C.1 和图 C.2 为采用四极杆质谱仪测定多氯联苯的 SIM 色谱图和质谱图,图 C.3 和图 C.4 为离子阱质谱仪测定多氯联苯的 MRM 色谱图和质谱图。

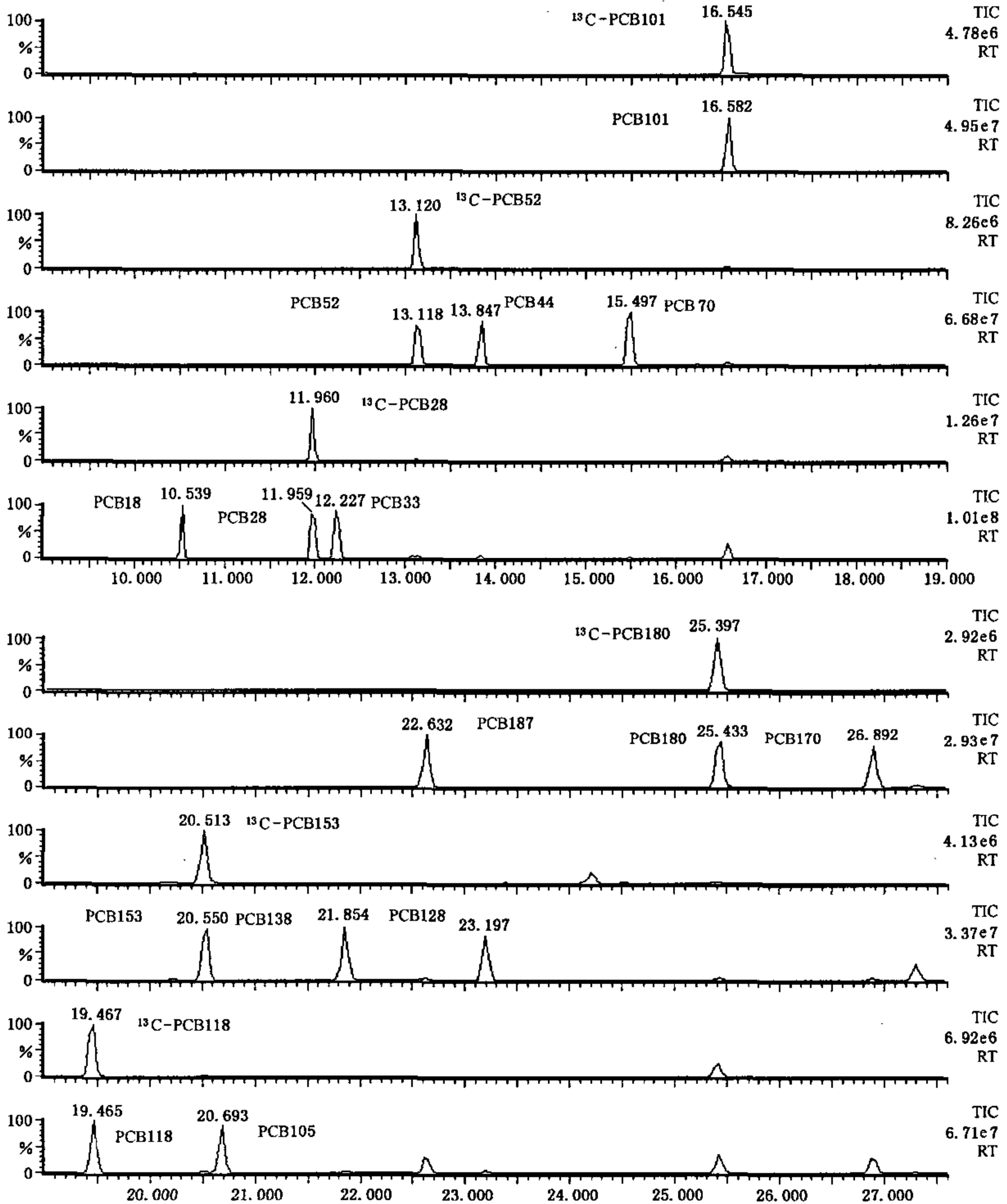


图 C.1 SIM 检测的目标 PCBs 特征离子的质量色谱图

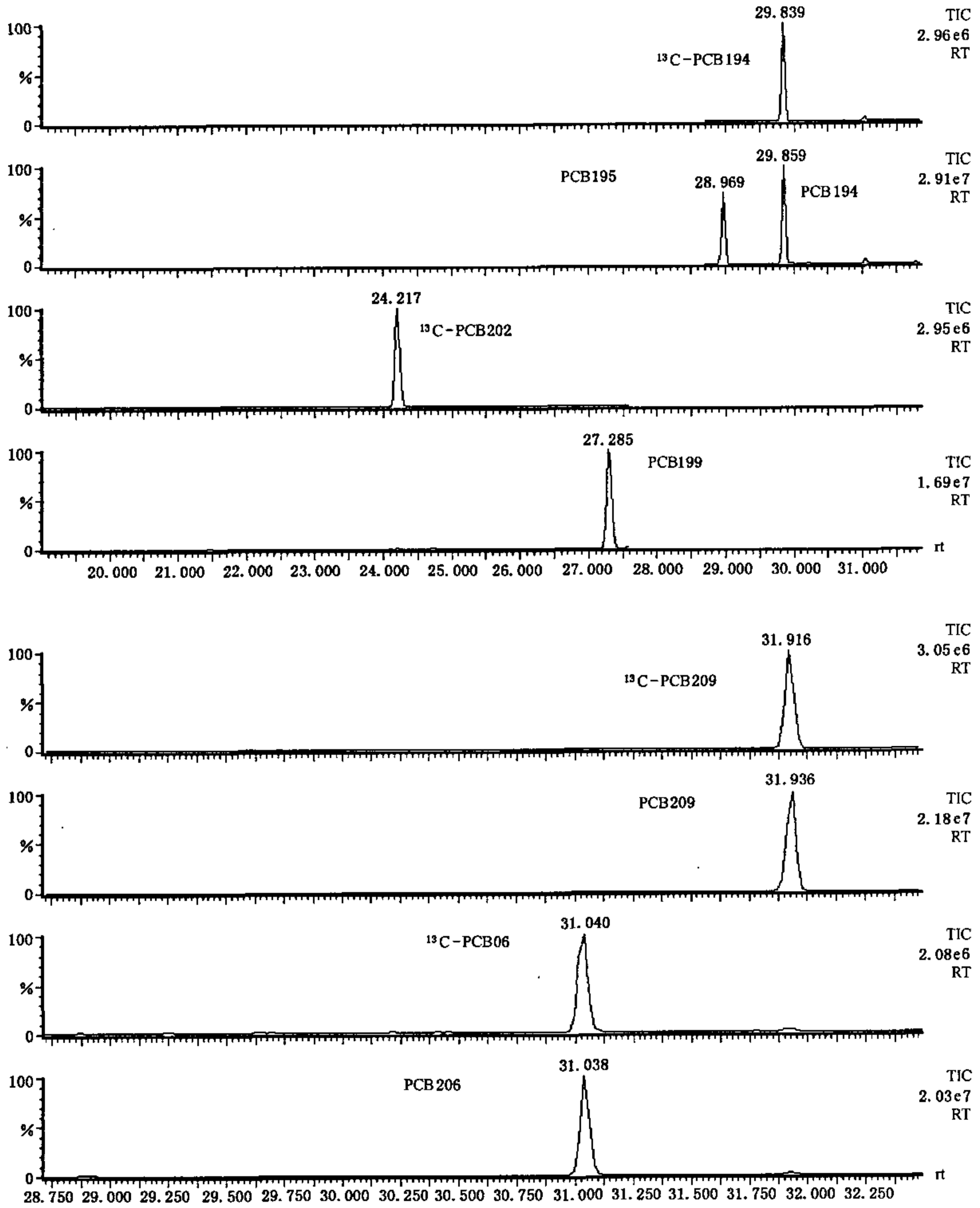


图 C. 1(续)

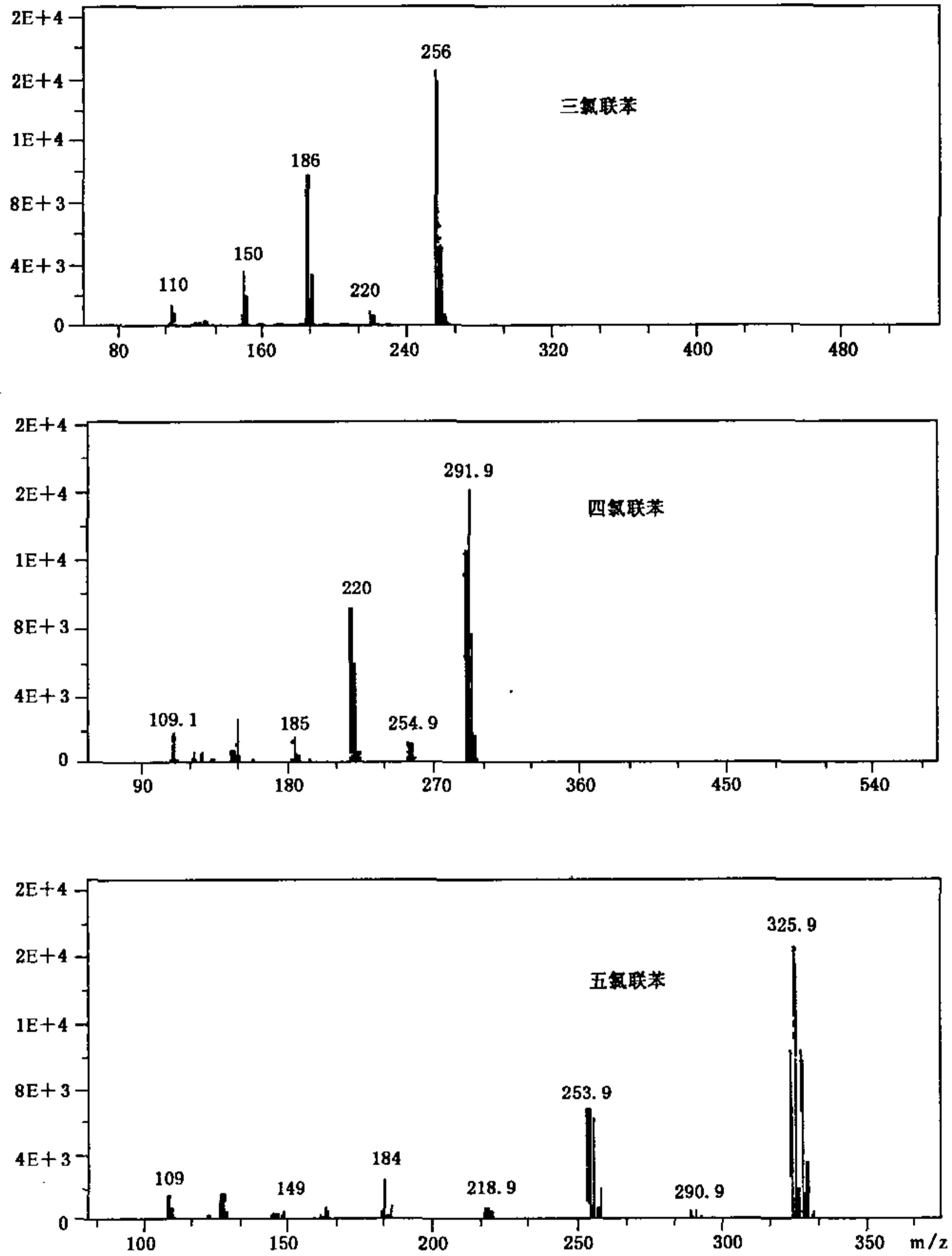


图 C.2 SIM 检测的各族 PCBs 质谱图

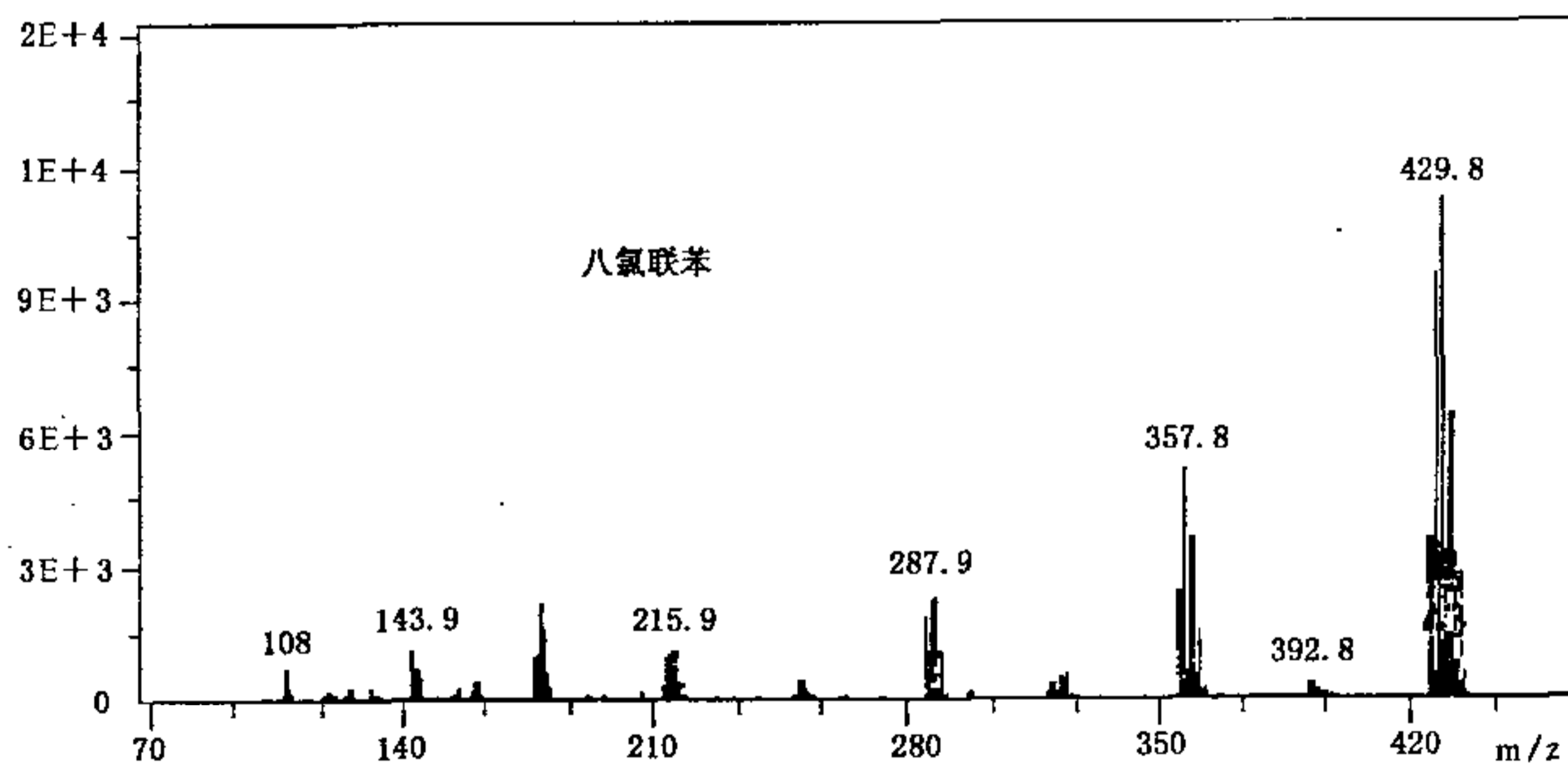
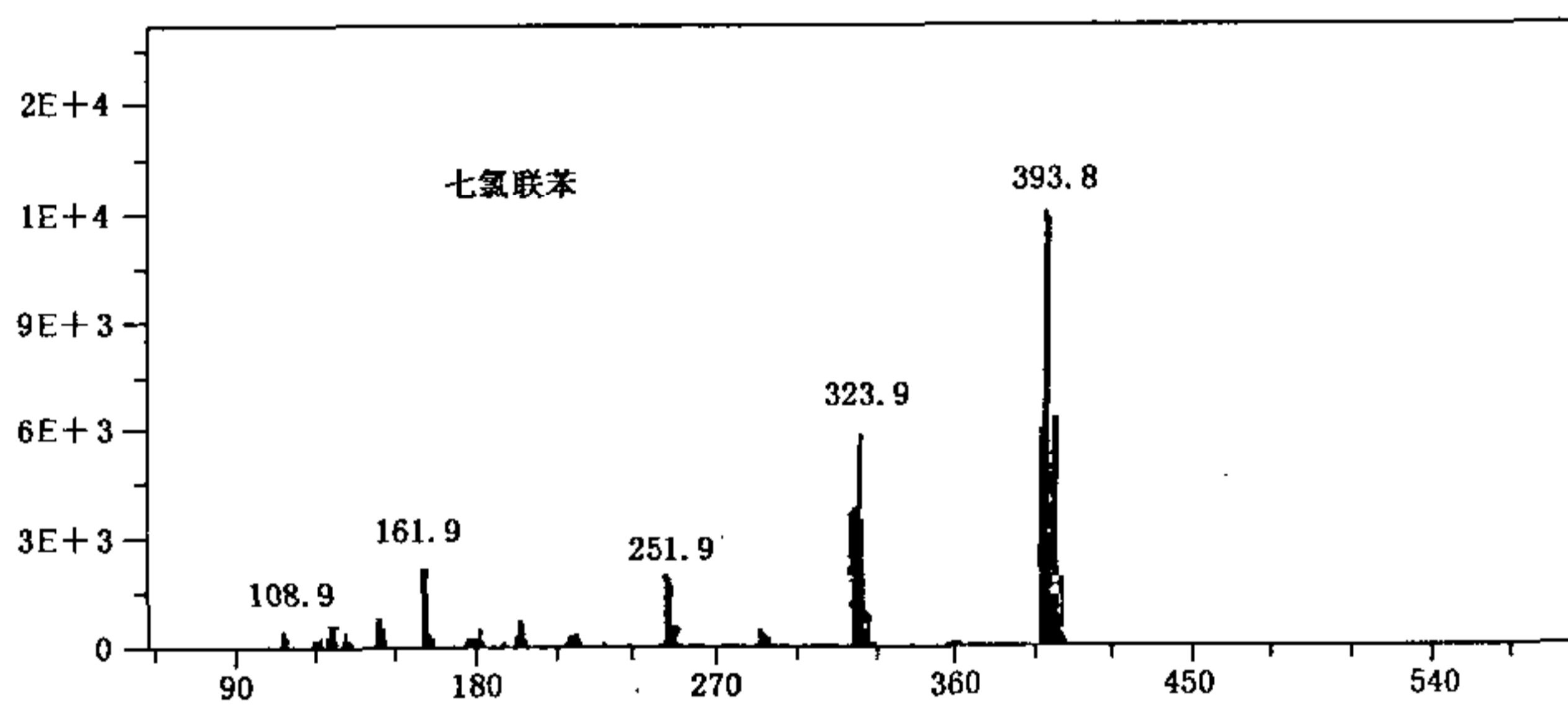
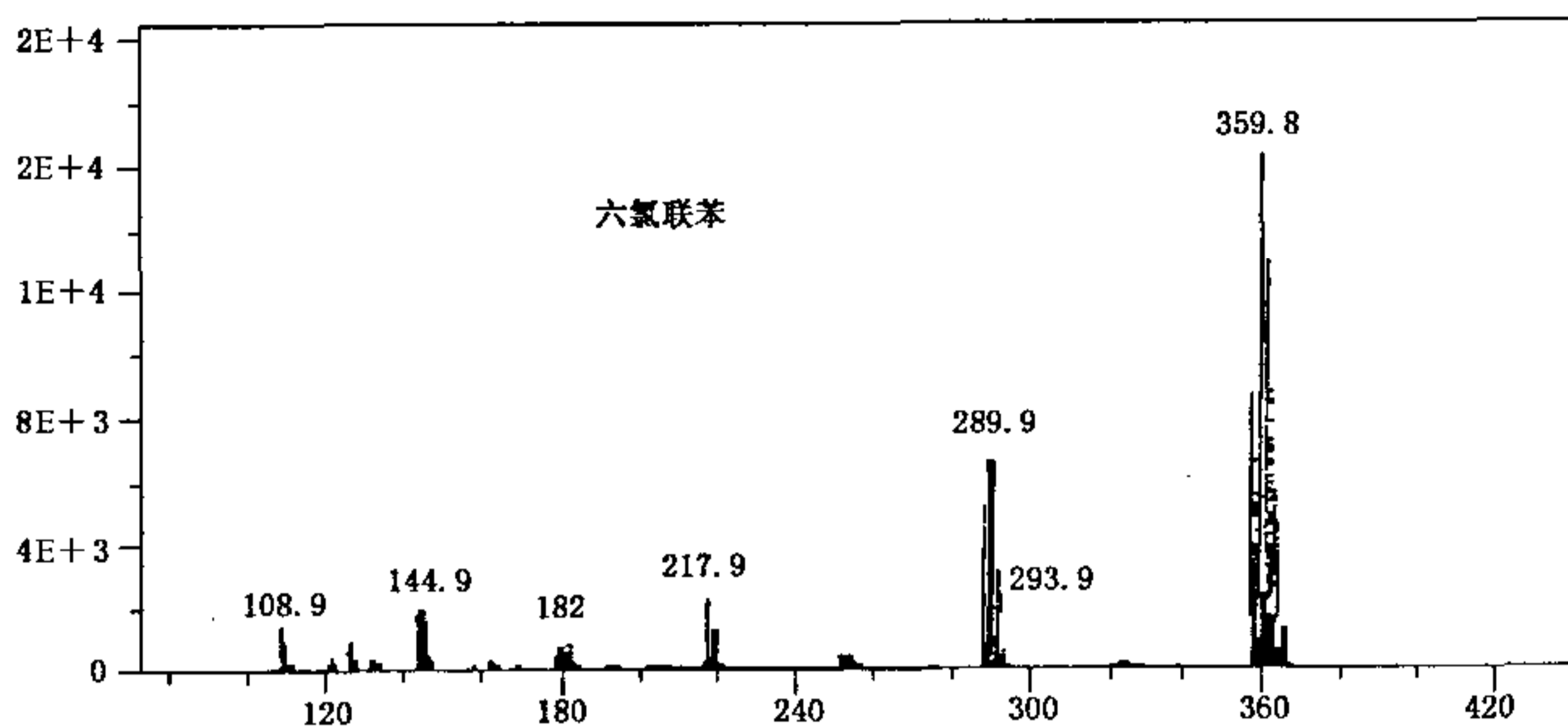


图 C.2(续)

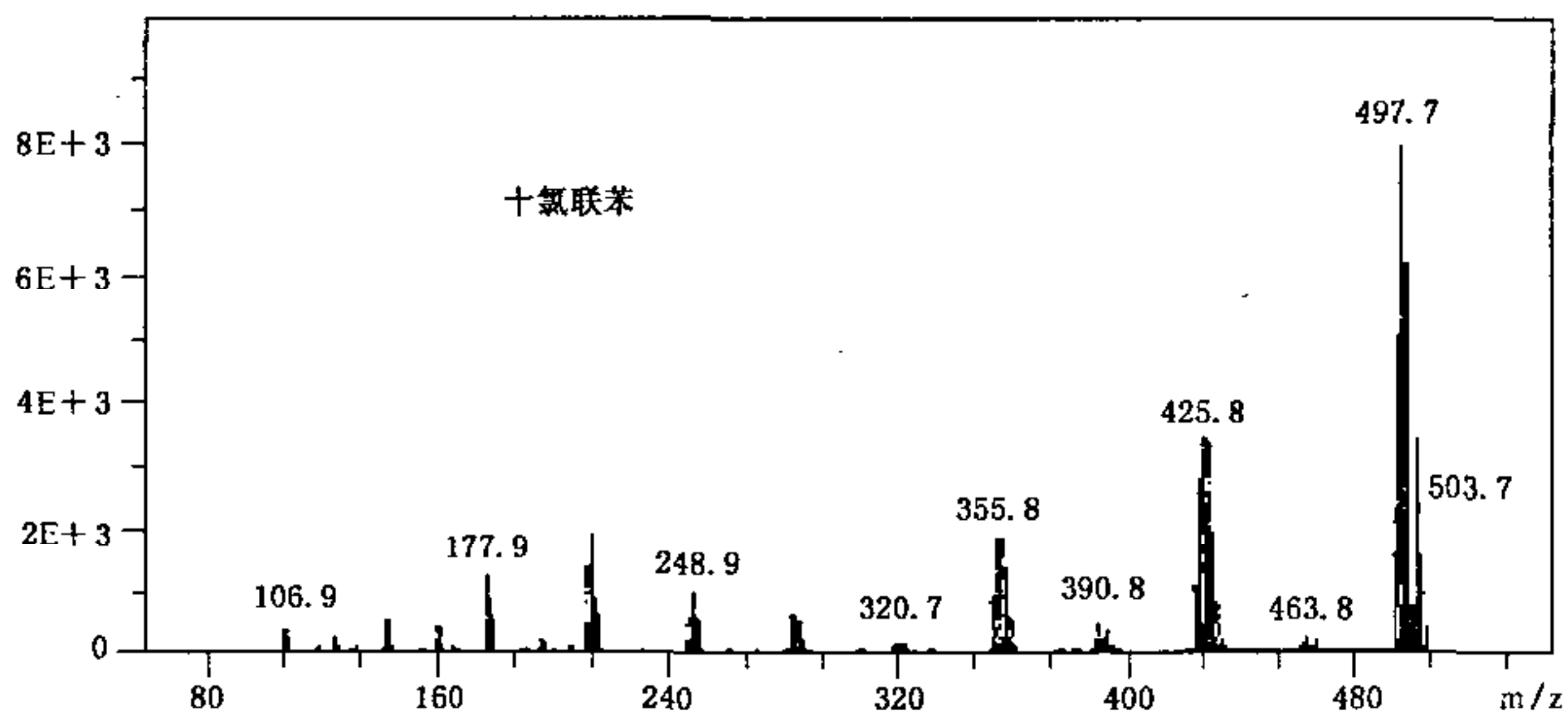
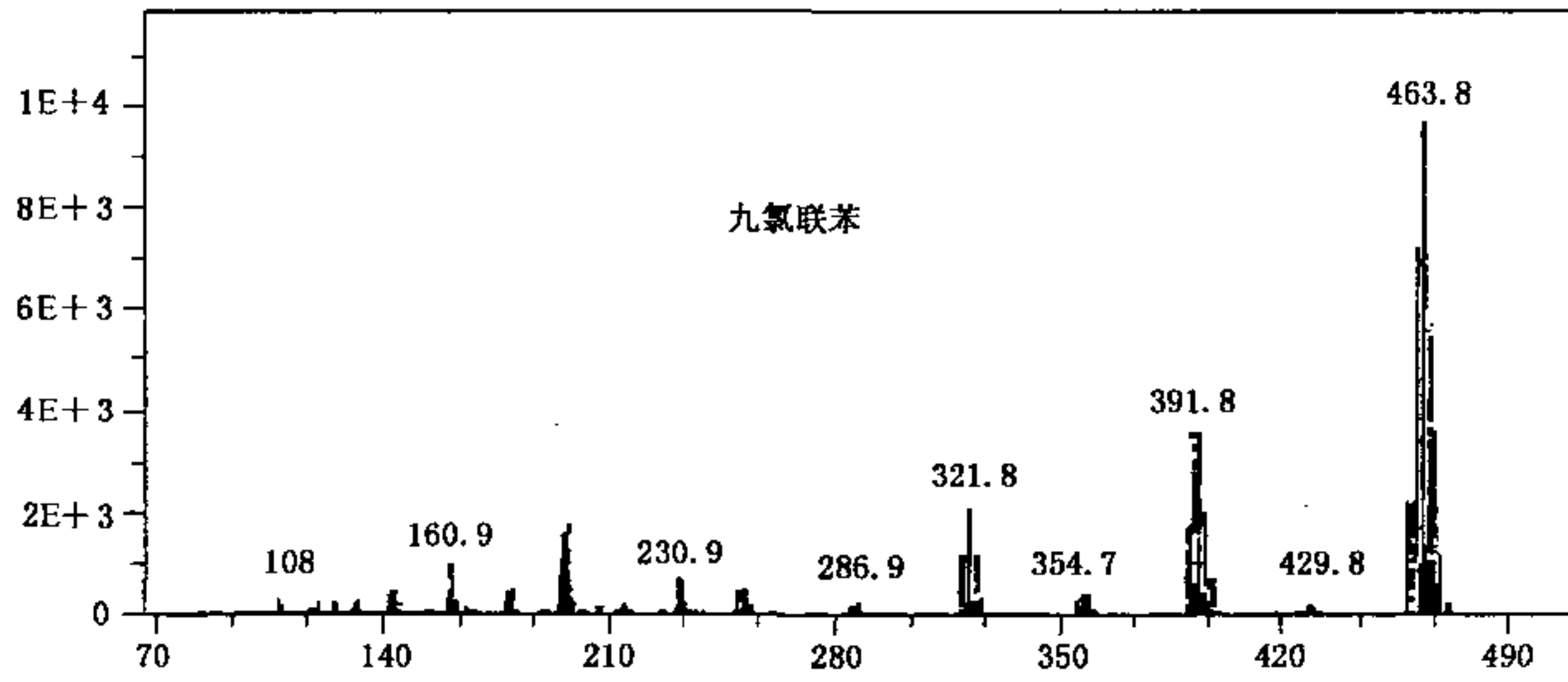


图 C. 2(续)

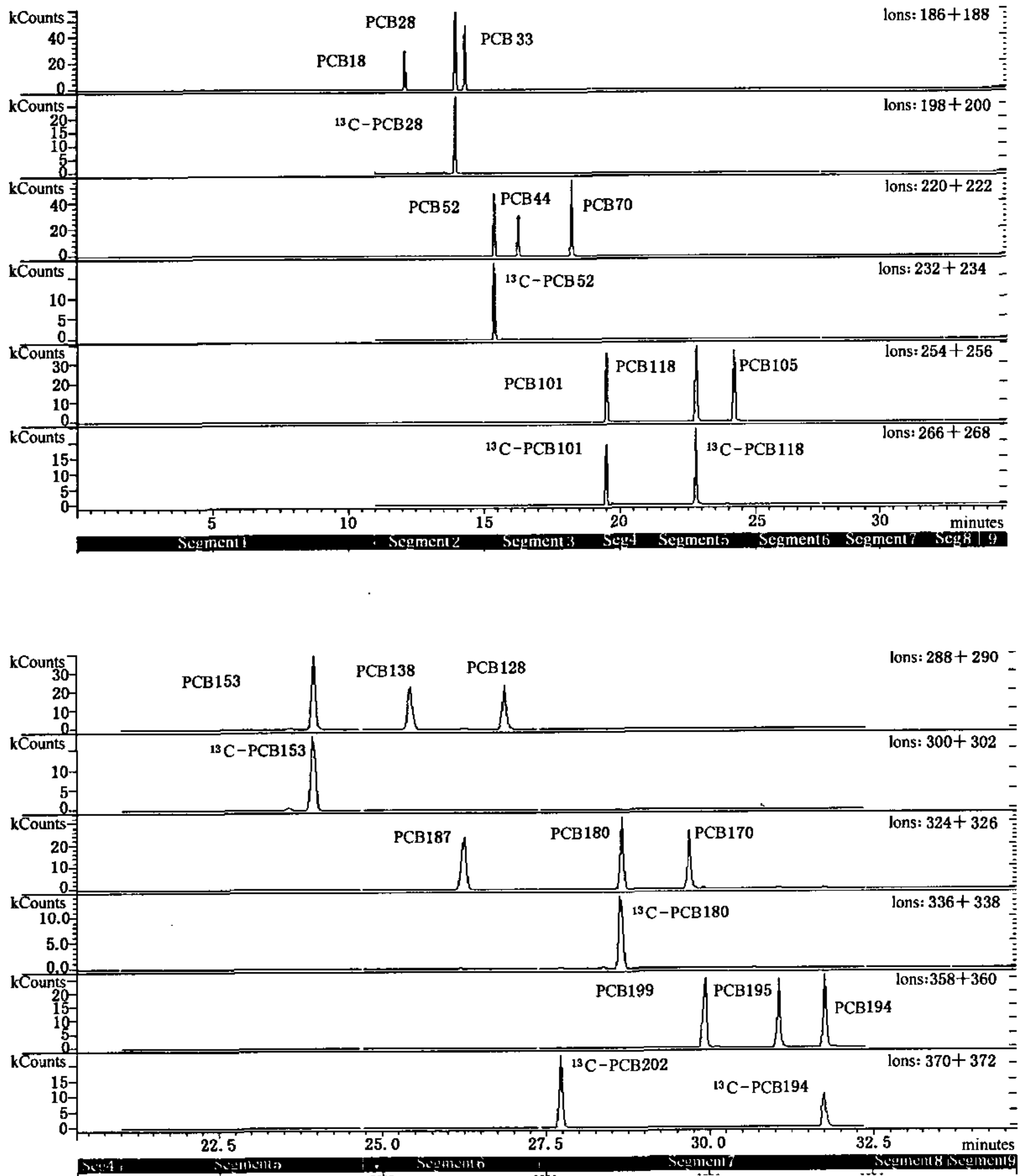


图 C.3 MRM 检测各目标 PCBs 子离子的重组离子流图

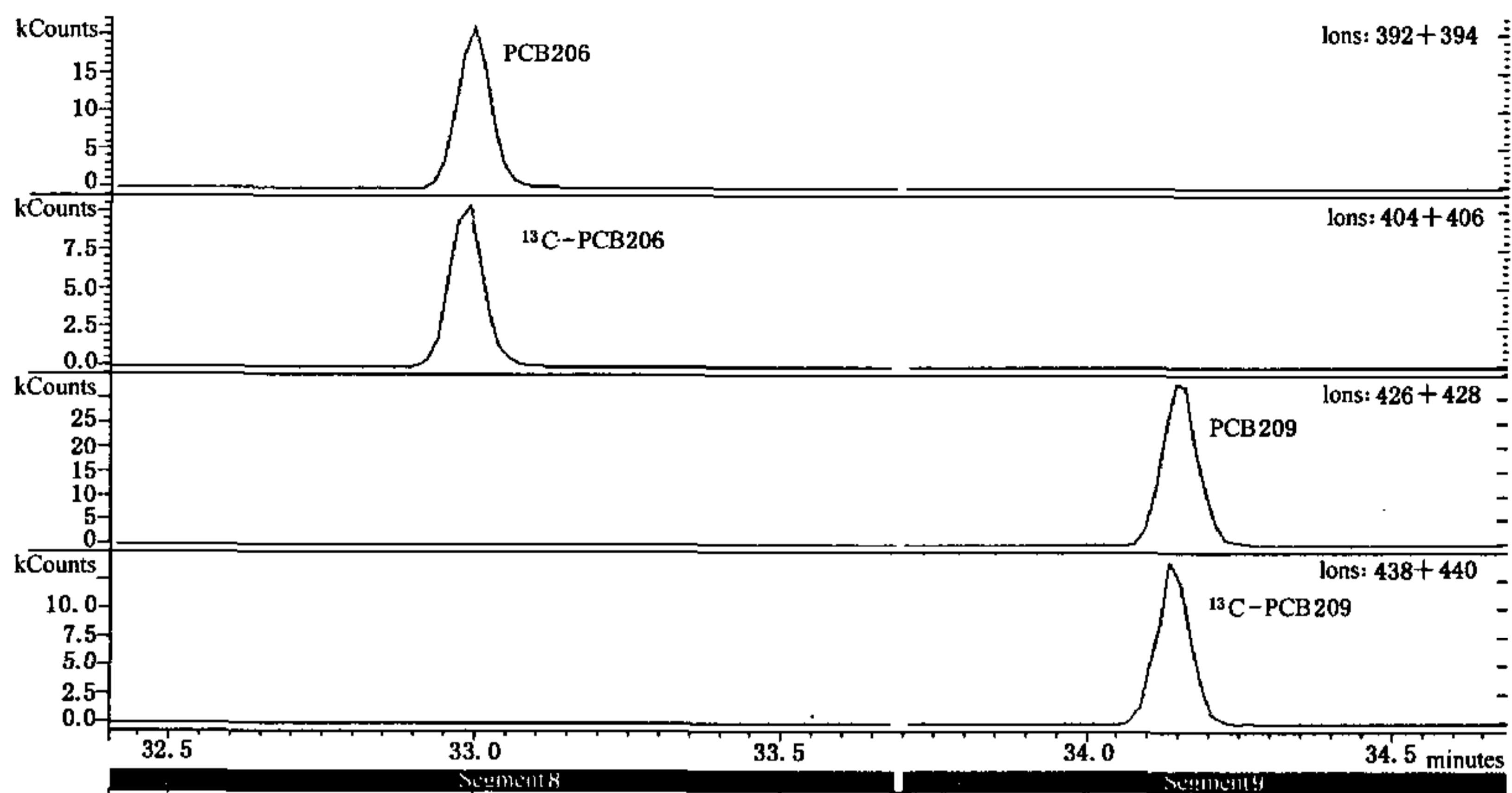


图 C.3(续)

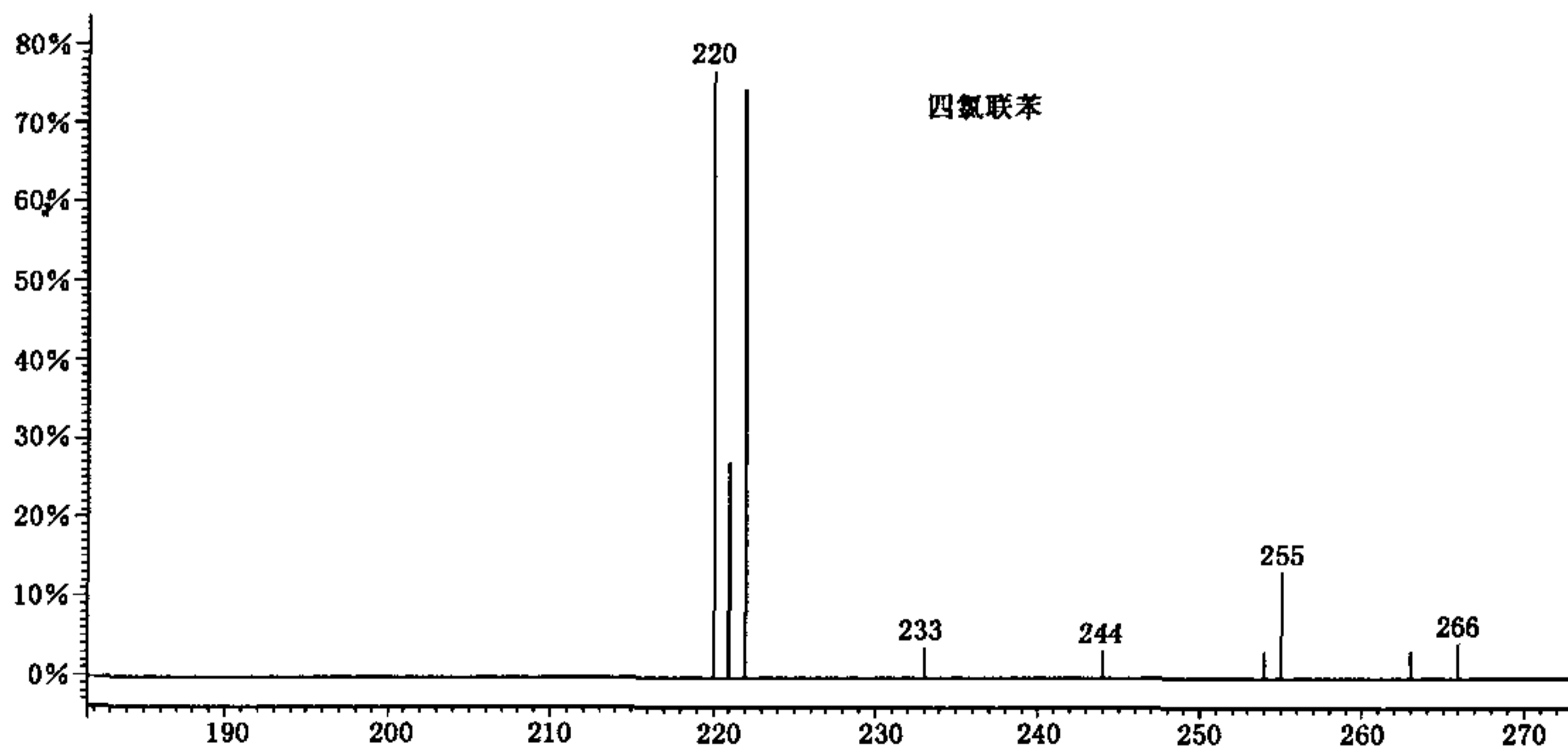
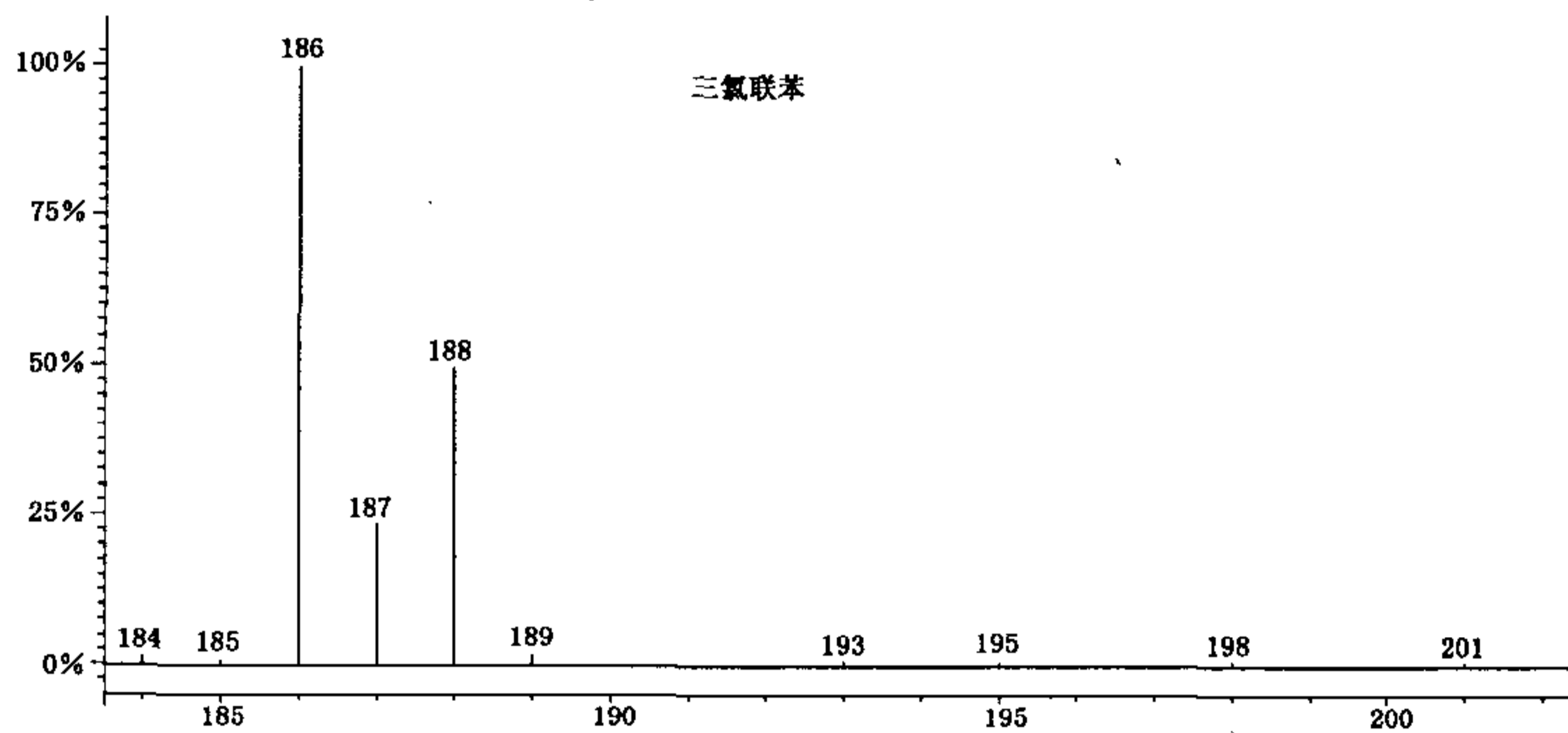


图 C.4 MRM 检测的各族 PCBs 子离子质谱图



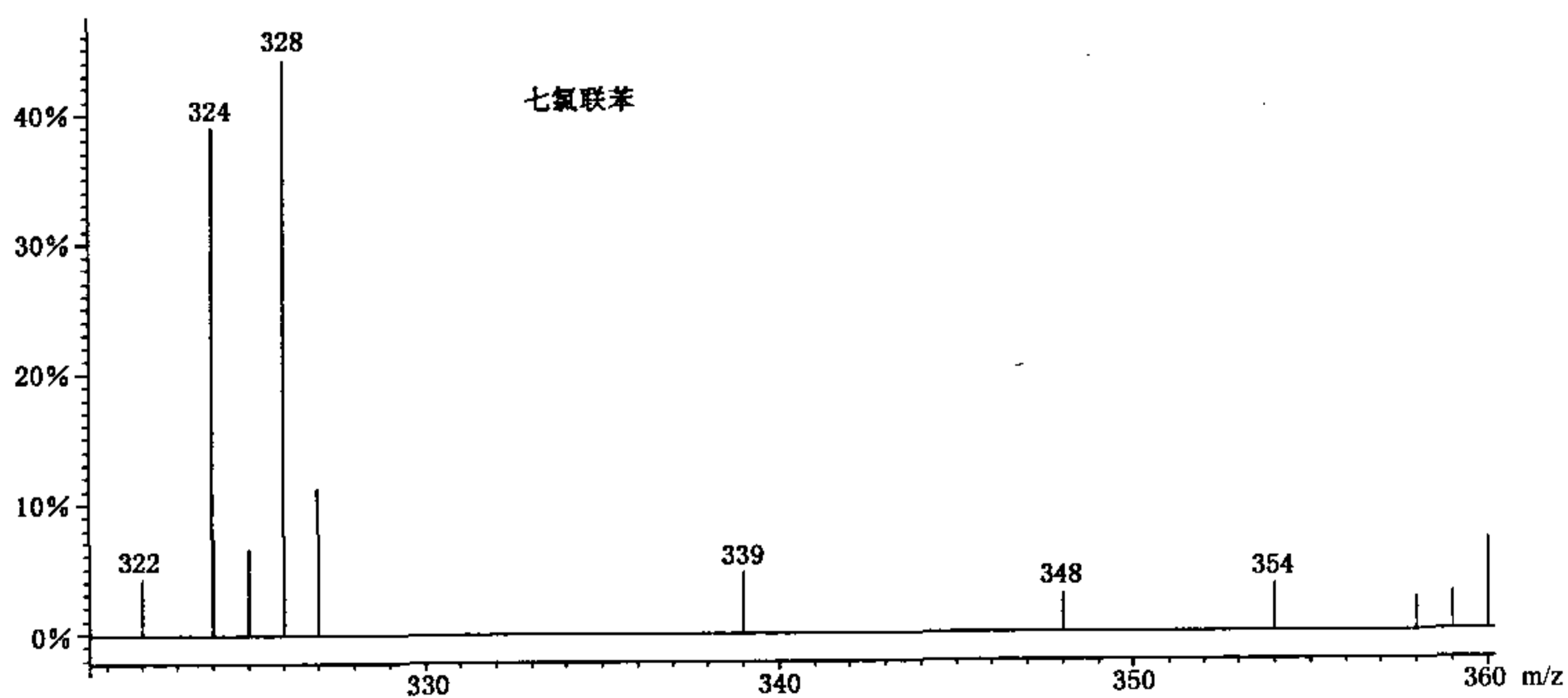
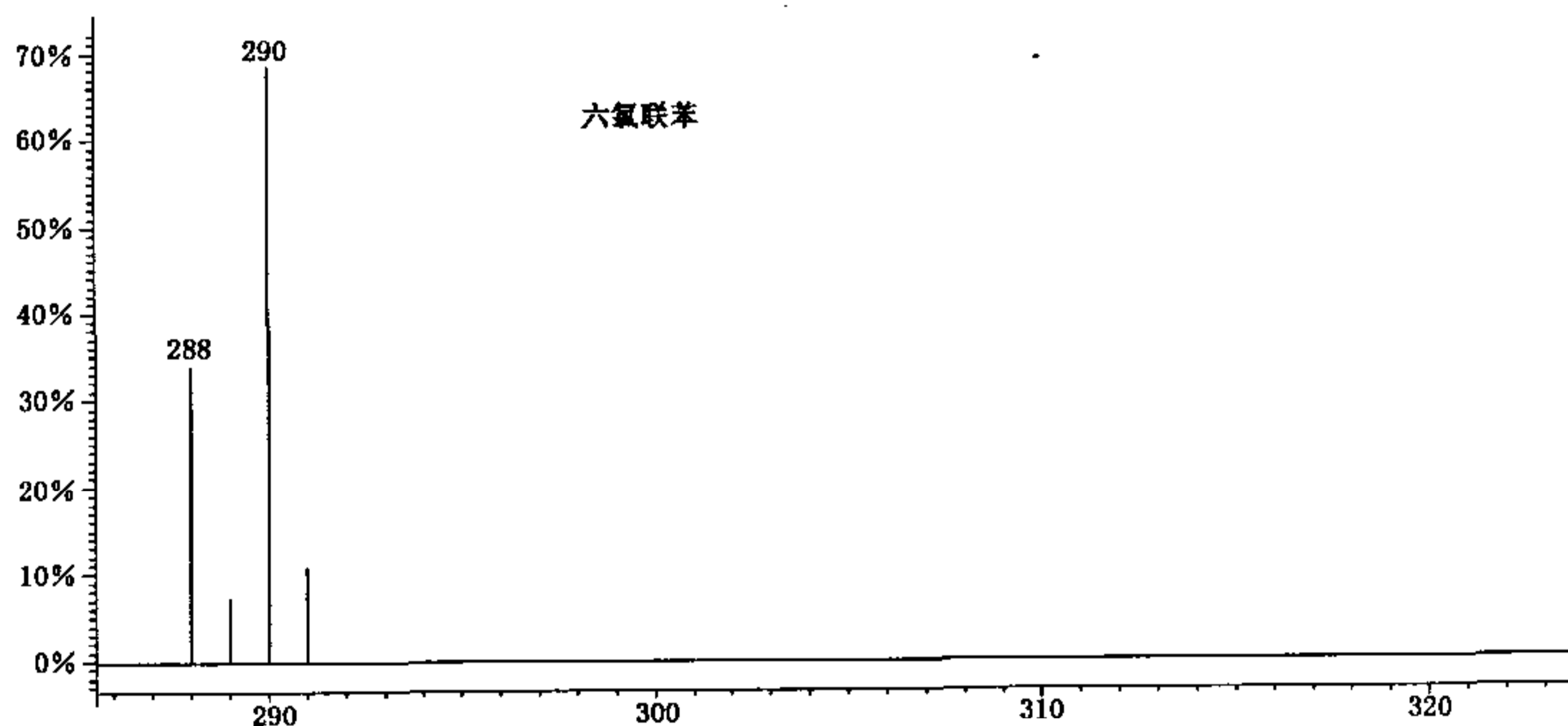
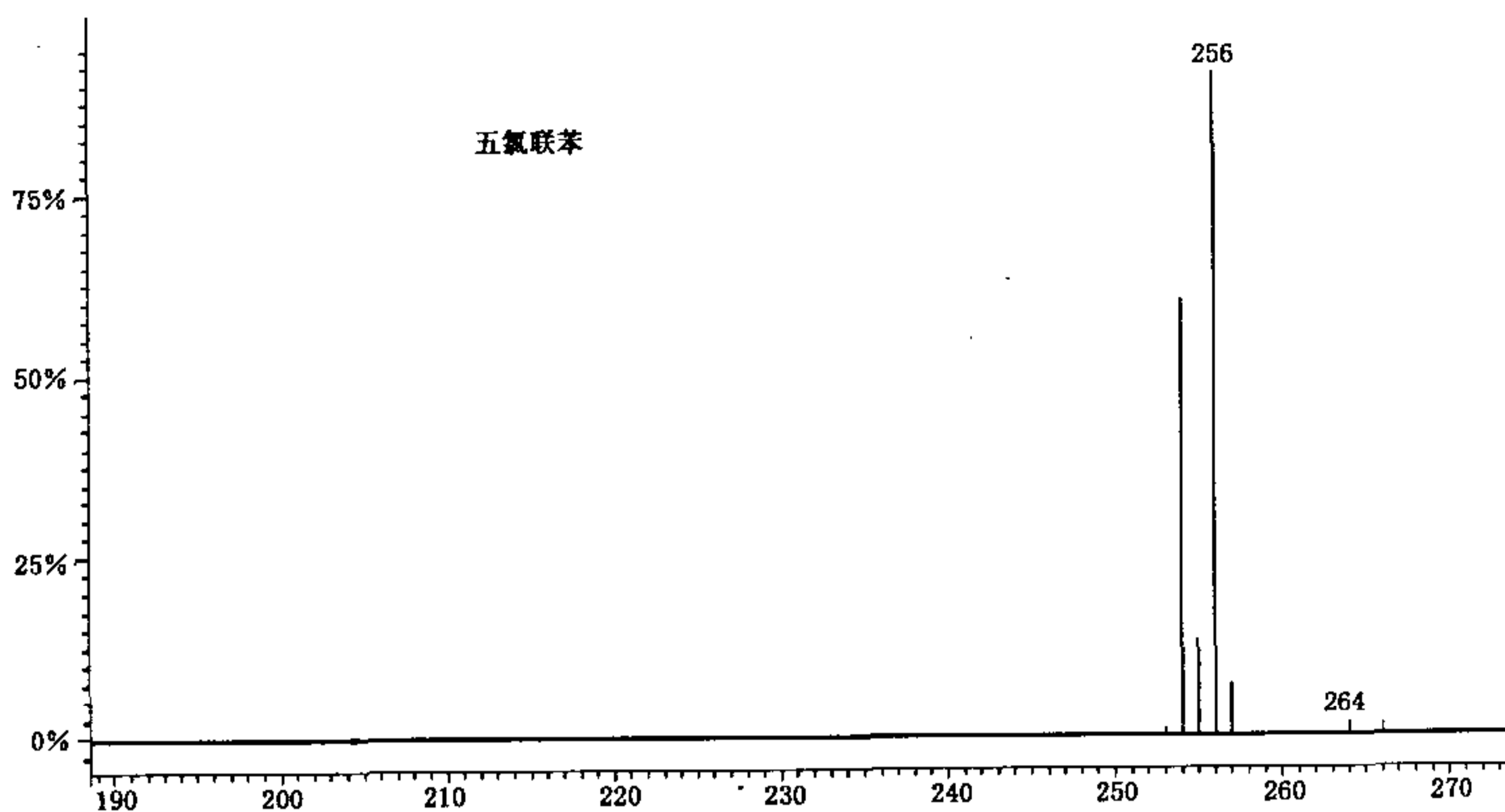


图 C. 4(续)

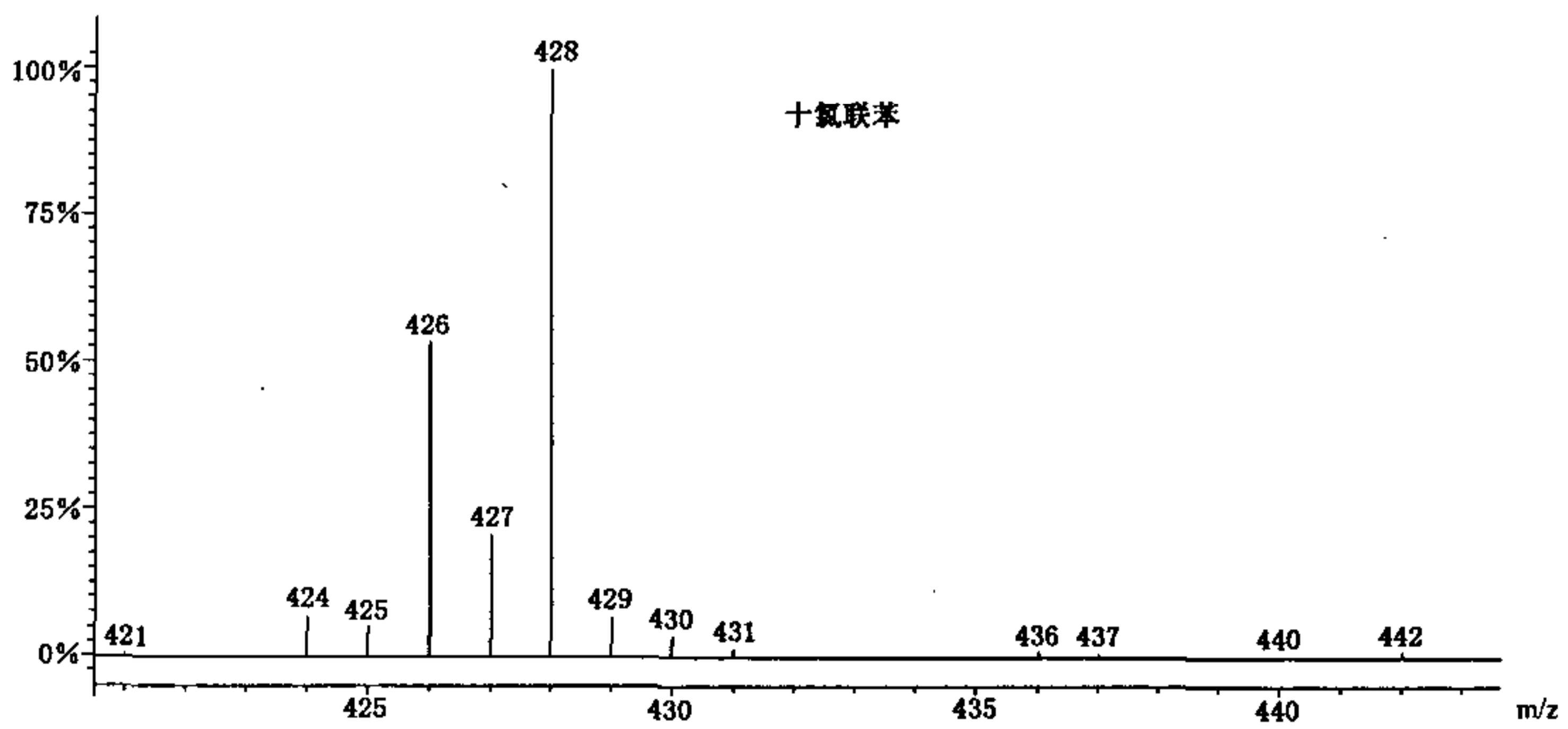
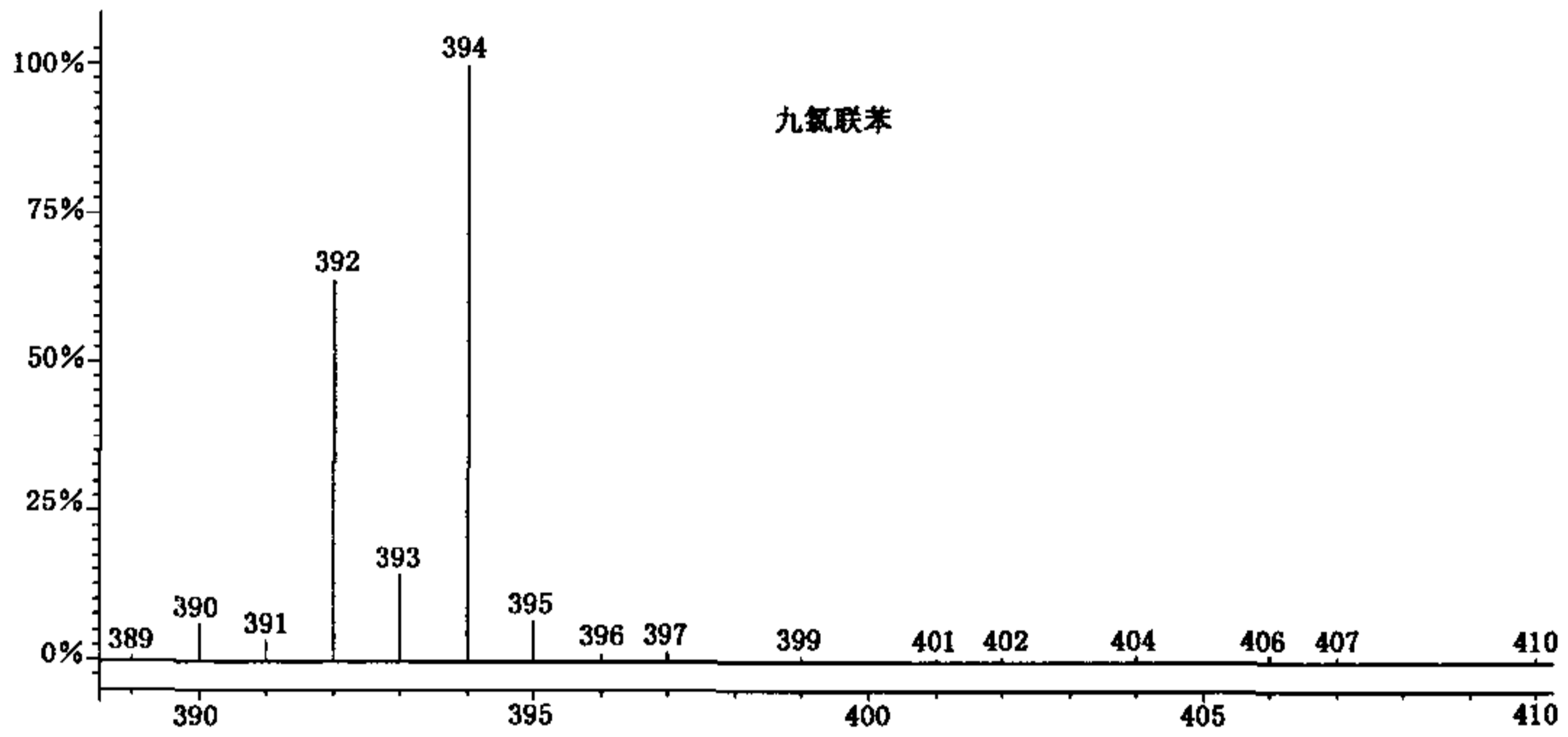
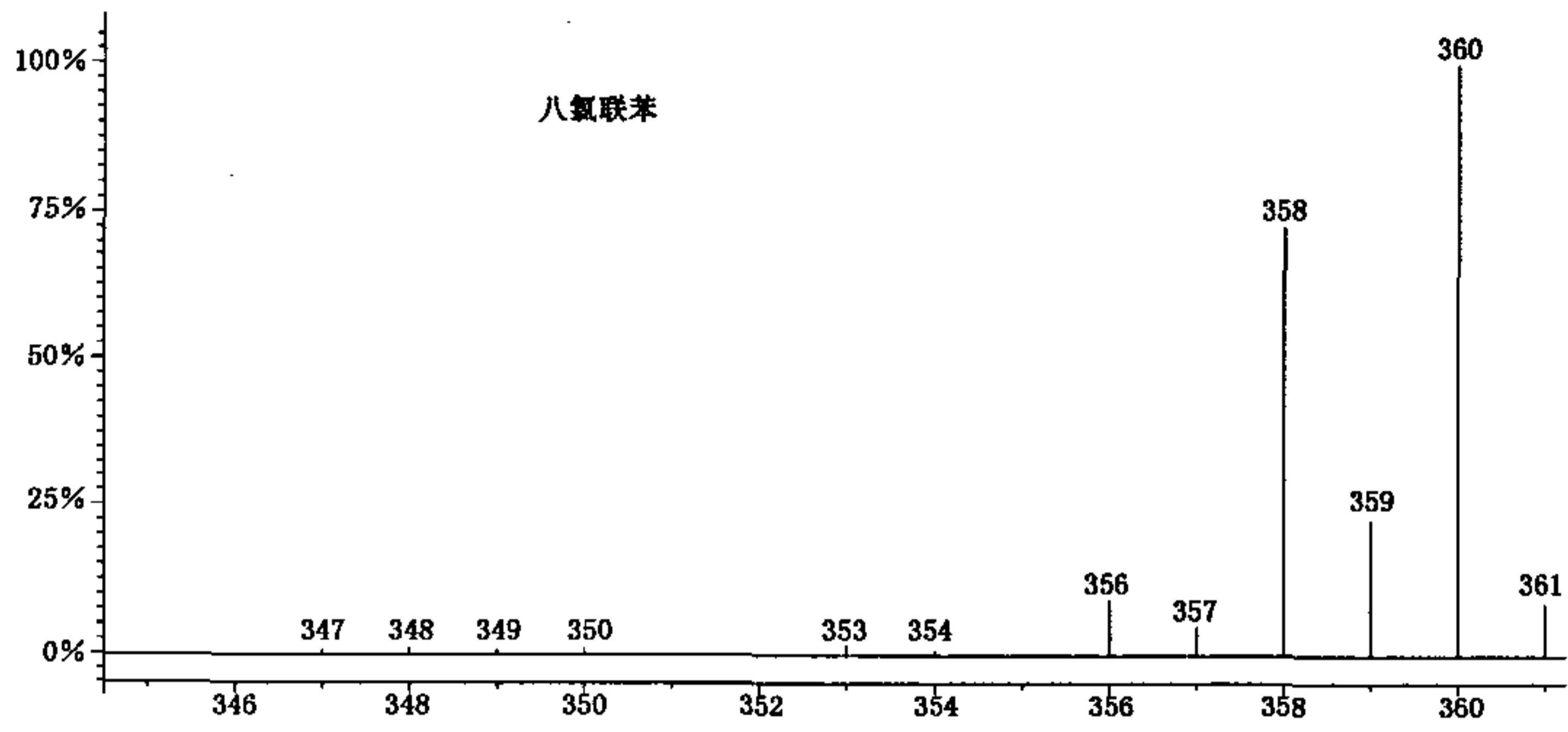


图 C. 4(续)

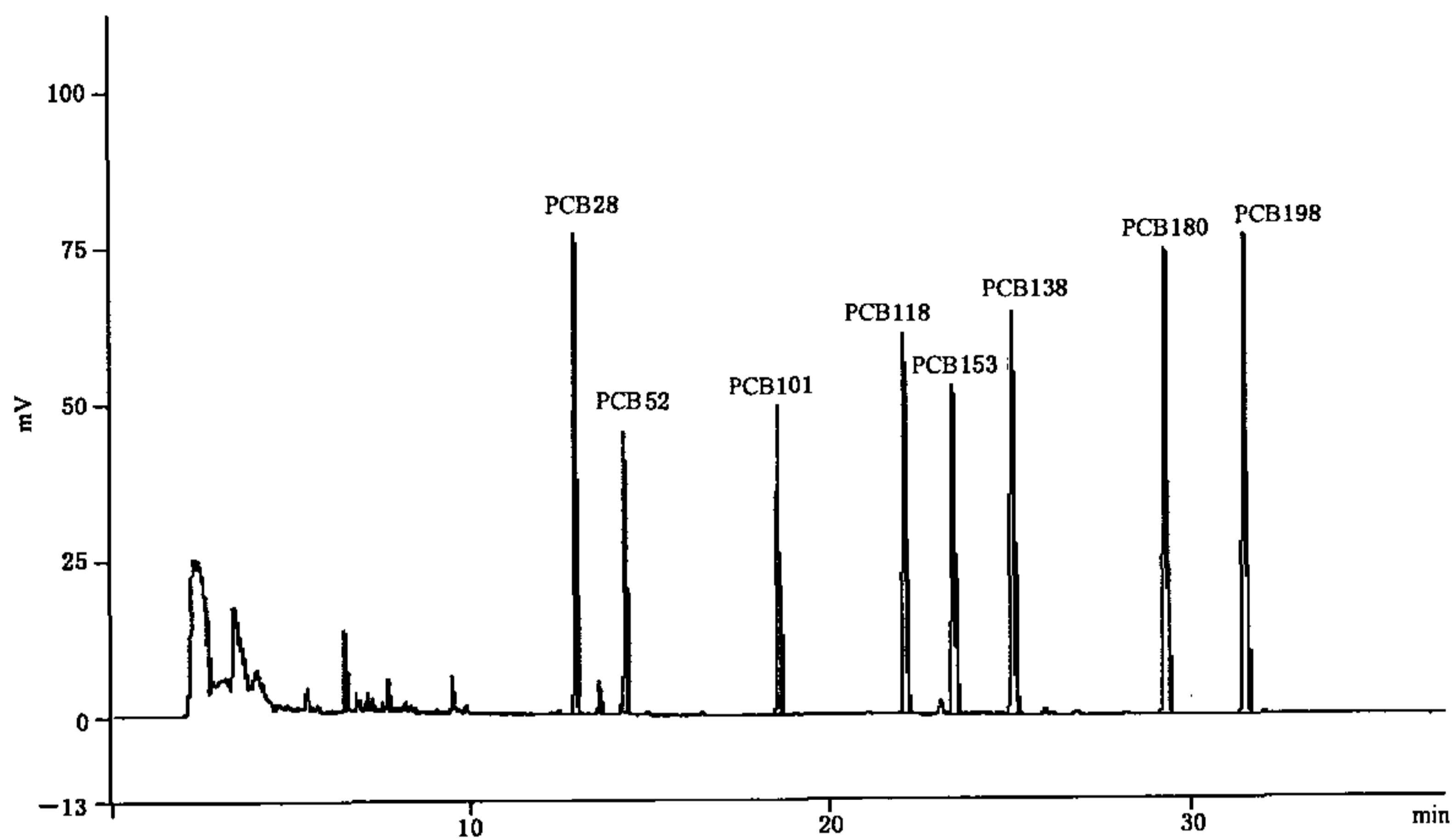


图 C.5 GC-ECD 测定的指示性多氯联苯标准溶液色谱图

附录 D  
(资料性附录)  
净化流程图

图 D.1 为净化柱示意图,图 D.2 为 GC-MS 测定流程图,图 D.3 为 GC-ECD 测定流程图。

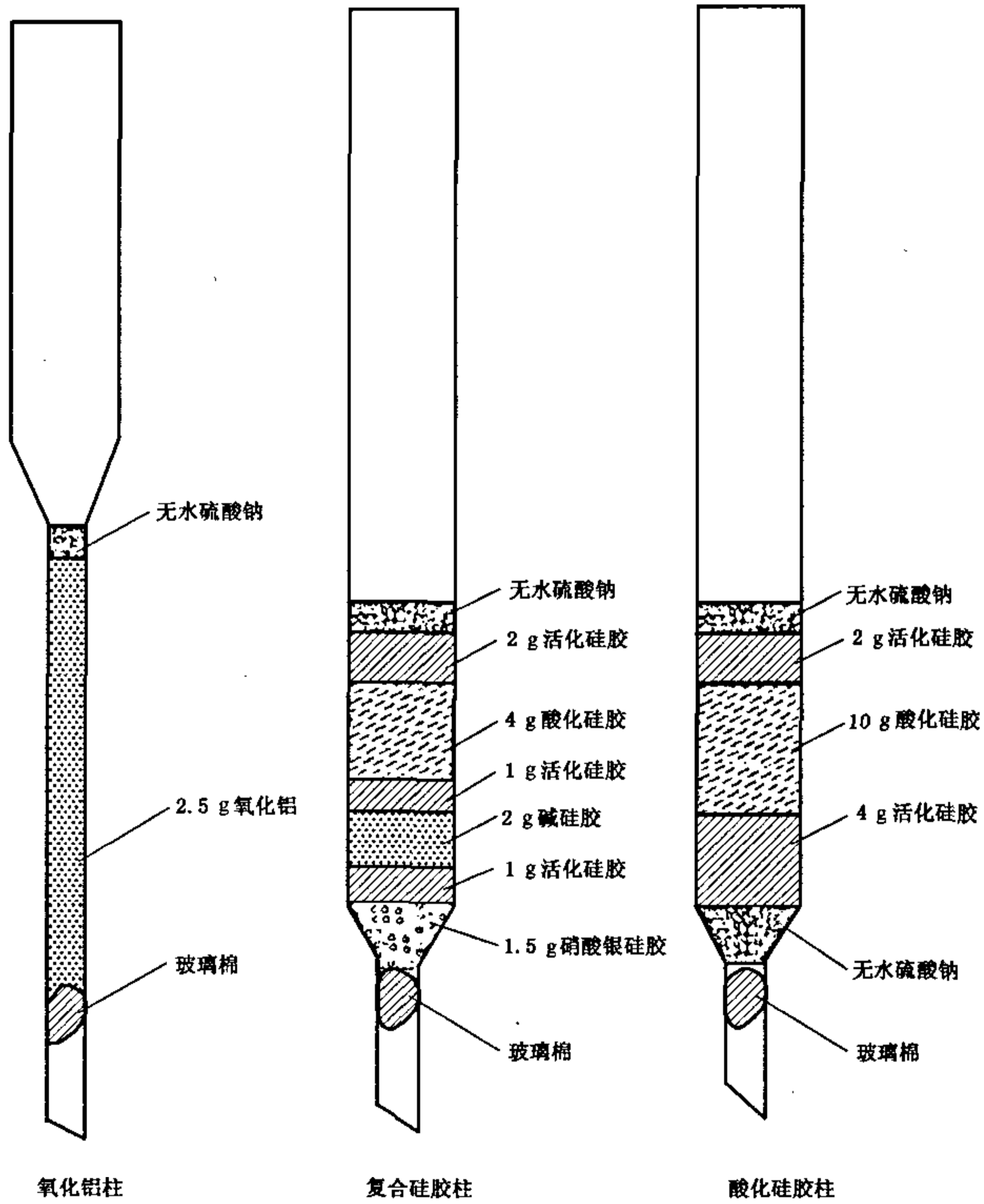


图 D.1 GC-MS 方法的净化柱示意图

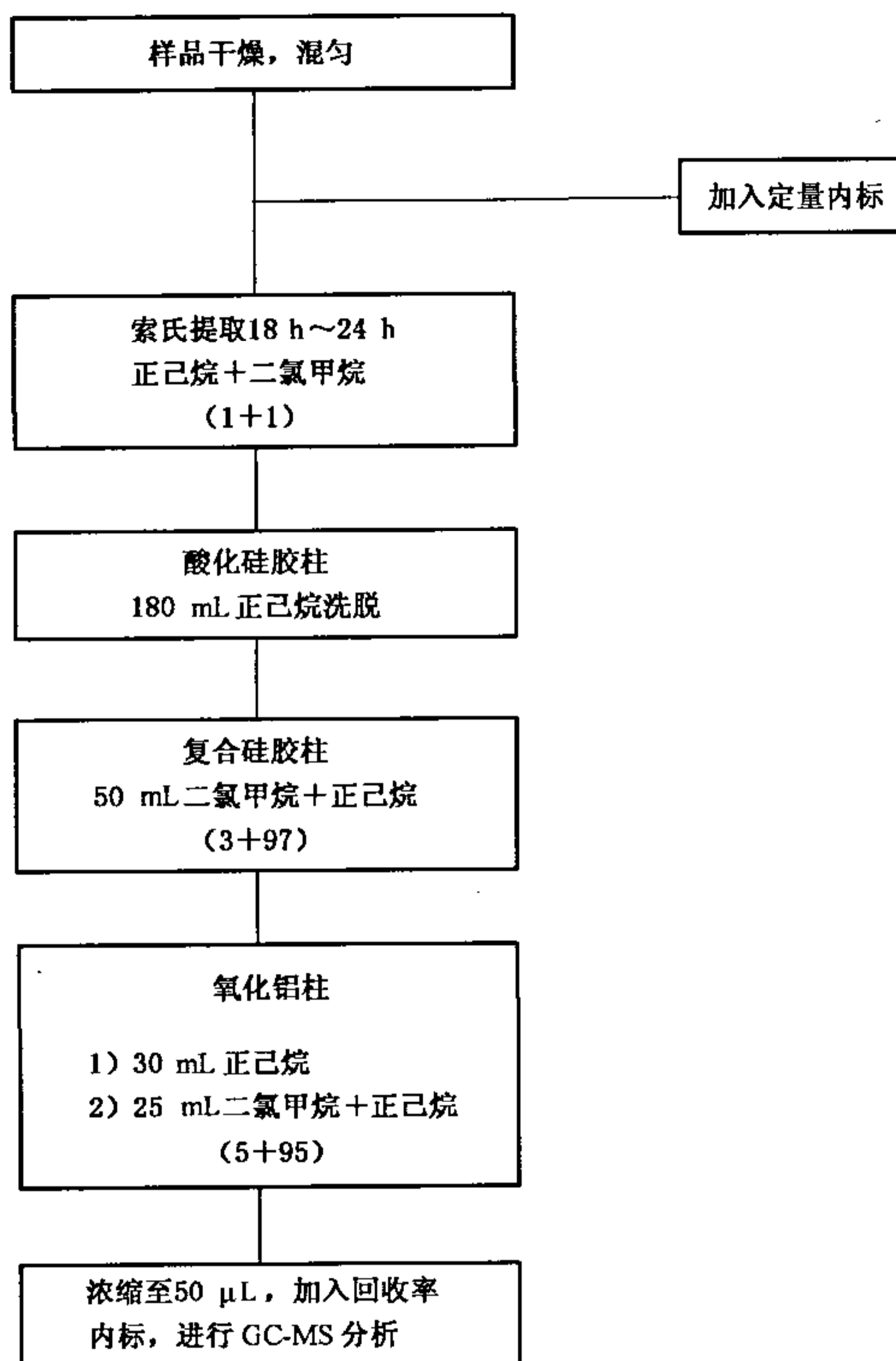


图 D.2 同位素稀释气相色谱-质谱联用仪测定食品中多氯联苯流程图

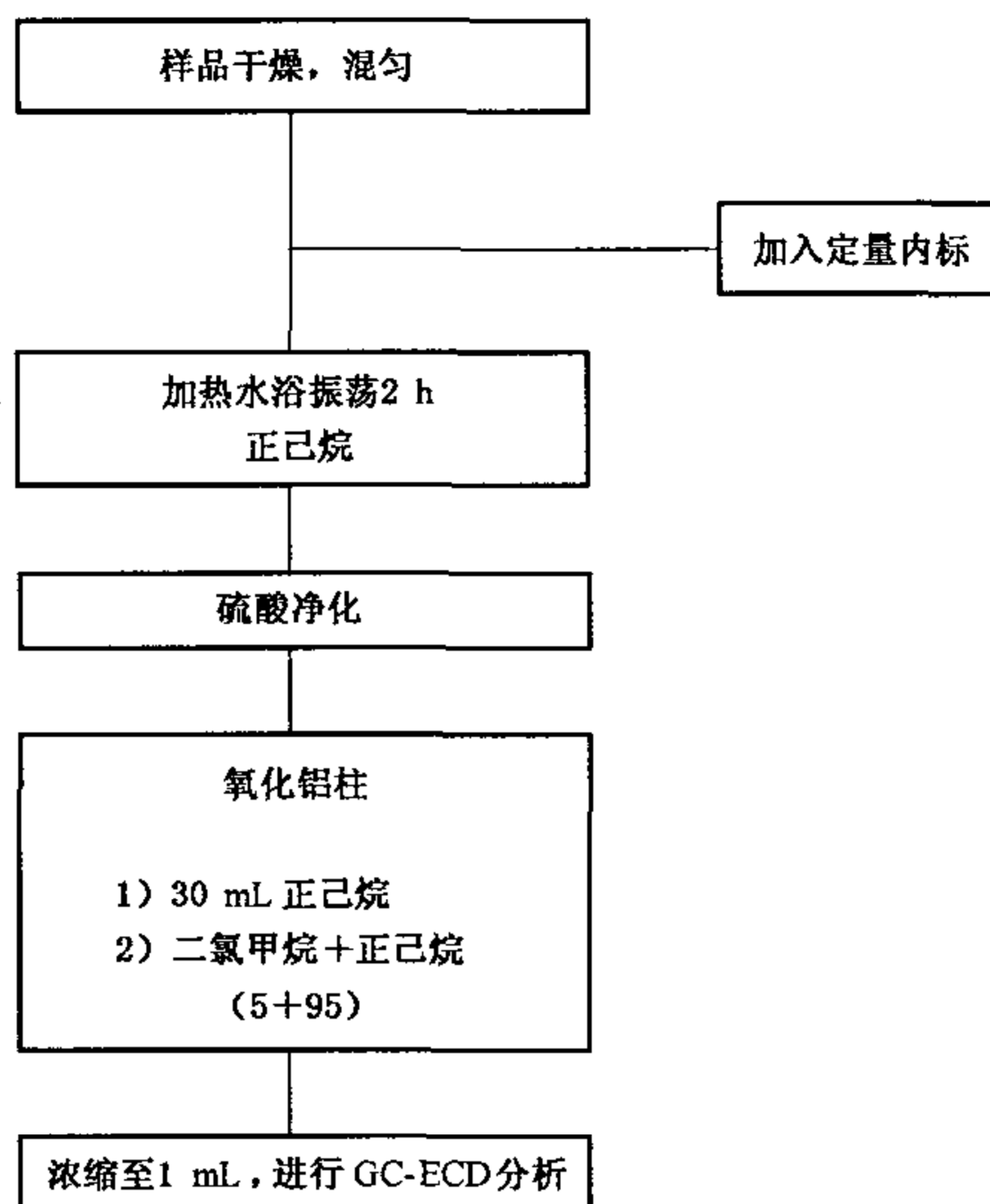


图 D.3 气相色谱-电子捕获检测器测定食品中多氯联苯流程图

附录 E  
(资料性附录)  
准确度与精密度

表 E.1 为 GC-MS 测定的精密度结果,表 E.2 为 GC-ECD 测定的精密度结果。

表 E.1 GC-MS 方法的精密度试验结果

化合物	均值/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	重现性 标准差( $S_r$ )	再现性 标准差( $S_R$ )	重现性 ( $RSD_r$ )/( $\%$ )	重现性限( $r$ )/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	再现性 ( $RSD_R$ )/( $\%$ )	再现性限( $R$ )/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
PCB18	0.742	0.014	0.073	1.91	0.040	9.8	0.20
PCB28	0.895	0.042	0.079	4.69	0.118	8.8	0.22
PCB33	1.059	0.051	0.122	4.79	0.142	11.5	0.34
PCB52	0.880	0.037	0.042	4.23	0.104	4.7	0.12
PCB44	0.993	0.042	0.083	4.21	0.117	8.4	0.23
PCB70	1.077	0.059	0.140	5.50	0.166	13.0	0.39
PCB101	0.933	0.066	0.127	7.10	0.186	13.6	0.35
PCB118	0.894	0.024	0.060	2.68	0.067	6.7	0.17
PCB105	0.895	0.035	0.047	3.89	0.097	5.2	0.13
PCB153	0.929	0.015	0.047	1.65	0.043	5.0	0.13
PCB138	0.959	0.019	0.052	2.00	0.054	5.4	0.15
PCB128	0.975	0.060	0.093	6.11	0.167	9.5	0.26
PCB187	1.008	0.061	0.122	6.01	0.170	12.1	0.34
PCB180	0.919	0.042	0.048	4.56	0.117	5.2	0.13
PCB170	0.949	0.039	0.062	4.07	0.108	6.6	0.17
PCB199	0.972	0.057	0.062	5.87	0.160	6.4	0.17
PCB195	0.951	0.052	0.063	5.43	0.144	6.7	0.18
PCB194	0.903	0.064	0.092	7.04	0.178	10.2	0.26
PCB206	0.935	0.041	0.034	4.4	0.115	3.6	0.09
PCB209	0.950	0.034	0.049	3.5	0.094	5.1	0.14

表 E.2 GC-ECD 测定的精密度试验结果

化合物	均值/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	重现性 标准差( $S_r$ )	再现性 标准差( $S_R$ )	重现性 ( $RSD_r$ )	重现性限( $r$ )/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	再现性 ( $RSD_R$ )	再现性限( $R$ )/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
PCB28	0.78	0.02	0.02	2.2%	0.05	2.5%	0.05
PCB52	0.86	0.10	0.08	11.2%	0.27	9.7%	0.23
PCB101	0.96	0.05	0.04	4.9%	0.13	4.0%	0.11
PCB118	1.14	0.02	0.02	1.7%	0.06	1.6%	0.05
PCB153	1.02	0.01	0.02	0.5%	0.01	1.7%	0.05
PCB138	0.98	0.01	0.02	1.1%	0.03	1.8%	0.05
PCB180	1.10	0.03	0.03	2.9%	0.09	2.7%	0.08



中华人民共和国  
国家标准  
食品中指示性多氯联苯含量的测定  
GB/T 5009.190—2006

\*

中国标准出版社出版发行  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 2.25 字数 58 千字  
2007年2月第一版 2007年2月第一次印刷

\*



GB/T 5009.190-2006

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68533533