

# 中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4359—2023

## 饲料中16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in feeds—  
Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

2023-04-11 发布

中华人民共和国农业农村部 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。

本文件由农业农村部畜牧兽医局提出。

本文件由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)归口。

本文件起草单位：通威股份有限公司、四川威尔检测技术股份有限公司。

本文件主要起草人：杜雪莉、张凤桦、张艳红、李德祥、杨发树。





## 饲料中 16 种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法

### 1 范围

本文件描述了饲料中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱测定方法。

本文件适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料和饲料原料中萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、䓛、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-c,d)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘等 16 种多环芳烃的测定。

本文件的检出限和定量限应符合附录 A 的规定。

### 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备

### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

### 4 原理

试样中的多环芳烃经正己烷超声提取,用凝胶渗透色谱仪净化,气相色谱-质谱仪测定,内标法定量。

### 5 试剂或材料

**警告——多环芳烃是已知的致癌、致畸、致突变的物质。操作应在通风柜中进行并戴防护手套,减少暴露,注意安全防护。**

除另有规定外,所用试剂均为分析纯。

5.1 水:GB/T 6682,一级。

5.2 乙酸乙酯:色谱纯。

5.3 环己烷:色谱纯。

5.4 正己烷:色谱纯。

5.5 正己烷。

5.6 乙腈+丙酮(5+5):量取 500 mL 乙腈、500 mL 丙酮,混匀。

5.7 乙酸乙酯+环己烷(1+1):量取 500 mL 乙酸乙酯(5.2)、500 mL 环己烷(5.3),混匀。

5.8 凝胶渗透色谱校准标准溶液:含有玉米油(25 mg/mL)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(1 mg/mL)和甲氧滴滴涕(200 mg/L)、芘(20 mg/L)和硫(80 mg/L)的混合溶液。可直接购买市售有证标准溶液。

5.9 多环芳烃混合标准溶液(200  $\mu\text{g/mL}$ ):16 种多环芳烃[萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、䓛、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-c,d)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘]有证混合标准溶液,浓度均为 200  $\mu\text{g/mL}$ , $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下保存。

5.10 多环芳烃混合标准中间溶液(2  $\mu\text{g/mL}$ ):准确移取 1 mL 多环芳烃混合标准溶液(5.9)于 100 mL 棕色容量瓶中,用正己烷(5.4)稀释、定容,混匀。 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下保存,有效期 1 个月。

5.11 内标标准溶液(1 000  $\mu\text{g/mL}$ ):苊-D<sub>10</sub>、䓛-D<sub>12</sub>和苯并(a)芘-D<sub>12</sub>有证标准溶液,浓度均为 1 000  $\mu\text{g/mL}$ , $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下保存。

5.12 内标混合中间溶液(100  $\mu\text{g/mL}$ ):准确移取 1 mL 内标标准溶液(5.11)于 10 mL 棕色容量瓶中,用正己烷(5.4)稀释、定容,混匀。 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下保存,有效期 1 个月。

5.13 内标混合工作溶液(2  $\mu\text{g/mL}$ ):准确移取 1 mL 的内标混合中间溶液(5.12)于 50 mL 棕色容量瓶中,用正己烷(5.4)稀释、定容,混匀。临用现配。

5.14 多环芳烃混合标准系列溶液:准确移取 10  $\mu\text{L}$ 、25  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、250  $\mu\text{L}$ 、500  $\mu\text{L}$ 、1 000  $\mu\text{L}$  多环芳烃混合标准中间溶液(5.10)于 10 mL 棕色容量瓶中,分别加入 250  $\mu\text{L}$  内标混合工作溶液(5.13),用正己烷(5.4)稀释、定容,混匀。配制成浓度分别为 2  $\text{ng/mL}$ 、5  $\text{ng/mL}$ 、10  $\text{ng/mL}$ 、50  $\text{ng/mL}$ 、100  $\text{ng/mL}$ 、200  $\text{ng/mL}$  多环芳烃混合标准系列溶液。苾-D<sub>10</sub>、蒾-D<sub>12</sub>、苯并(a)芘-D<sub>12</sub> 的浓度均为 50  $\text{ng/mL}$ 。临用现配。

5.15 微孔滤膜:0.22  $\mu\text{m}$ ,有机系。

## 6 仪器设备

6.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击(EI)源。

6.2 电子天平:精度 0.01 g。

6.3 涡旋混合器。

6.4 超声波清洗器。

6.5 离心机:转速不低于 8 000 r/min。

6.6 旋转蒸发仪。

6.7 凝胶渗透色谱仪:具 254 nm 固定波长紫外检测器,填充凝胶填料的净化柱。

## 7 样品

按 GB/T 20195 的规定制备样品,至少 200 g,粉碎使其全部通过 0.425 mm 孔径的分析筛,充分混匀,装入磨口玻璃瓶中,备用。

## 8 试验步骤

### 8.1 提取

平行做 2 份试验。称取试样(油脂类饲料原料除外)5 g(精确至 0.01 g),置于 50 mL 离心管中,准确加入 50  $\mu\text{L}$  内标混合工作溶液(5.13)、20 mL 正己烷(5.5),涡旋混合 1 min,超声提取 20 min,其间振摇 2 次~3 次,于 8 000 r/min 离心 5 min,将上清液转移至 100 mL 梨形瓶中,残渣用 20 mL 正己烷(5.5)重复提取 2 次,合并上清液,于 40  $^{\circ}\text{C}$  水浴中旋转蒸发浓缩至约 1 mL,30  $^{\circ}\text{C}$  水浴氮吹至近干,准确加入 10 mL 乙酸乙酯+环己烷(1+1)(5.7),涡旋混合 1 min,作为试样提取溶液,备用。

平行做 2 份试验。称取 5 g 油脂类饲料原料试样(精确至 0.01 g),置于 50 mL 离心管中,准确加入 50  $\mu\text{L}$  内标混合工作溶液(5.13)、20 mL 乙腈+丙酮(5+5)(5.6),涡旋混合 1 min,超声提取 20 min,于离心机中以 8 000 r/min 离心 5 min,将上清液转移至 100 mL 梨形瓶中,残渣用 20 mL 乙腈+丙酮(5+5)(5.6)重复提取 2 次,合并上清液,于 40  $^{\circ}\text{C}$  水浴中旋转蒸发浓缩至约 1 mL,30  $^{\circ}\text{C}$  水浴氮吹至近干,准确加入 10 mL 乙酸乙酯+环己烷(1+1)(5.7),涡旋混合 1 min,作为试样提取溶液,备用。

### 8.2 净化

#### 8.2.1 凝胶渗透色谱柱的校准

按照仪器说明书使用凝胶渗透色谱校准标准溶液(5.8)对凝胶渗透色谱柱进行校准,得到的色谱峰应满足以下条件:所有峰形均匀对称;玉米油和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的色谱峰之间分辨率大于 85%;邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和甲氧滴滴涕的色谱峰之间分辨率大于 85%;甲氧滴滴涕和芘的色谱峰之间分辨率大于 85%;芘和硫的色谱峰不能重叠,基线分离大于 90%。

#### 8.2.2 确定收集时间

多环芳烃的初步收集时间限定在玉米油出峰后至硫出峰前,茚洗脱出以后,立即停止收集。然后,用多环芳烃混合标准中间溶液(5.10)直接进样获得标准谱图,根据标准谱图确定起始和停止收集时间,测定其回收率。确定的收集时间应保证目标物回收率 $\geq 90\%$ 。

8.2.3 上机净化

试样提取溶液(8.1)由 5 mL 定量环注入凝胶渗透色谱(GPC)柱,泵流速 5.0 mL/min,用乙酸乙酯+环己烷(1+1)(5.7)洗脱,根据 8.2.2 中确定的收集时间,收集流分,将收集液于 40 ℃ 水浴中旋转蒸发浓缩至约 1 mL,30 ℃ 水浴氮吹至近干,准确加入 1 mL 乙酸乙酯+环己烷(1+1)(5.7),涡旋混合 1 min,过微孔滤膜(5.15),备用。

同时做空白试验,除不加试样外,空白试验采用与试样完全相同的分析步骤。

8.3 测定

8.3.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱:(5%-苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管柱,长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ,或性能相当者;
- b) 柱温:初始温度 90 ℃,以 20 ℃ /min 的速率升温至 180 ℃,以 5 ℃ /min 的速率升温至 270 ℃,再以 3 ℃ /min 的速率升温至 310 ℃,保持 2 min;
- c) 进样口温度:260 ℃;
- d) 进样方式:不分流进样;
- e) 进样量:1.0  $\mu\text{L}$ ;
- f) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$ ;
- g) 流速:1.0 mL/min。

8.3.2 质谱参考条件

- a) 电离方式:EI;
- b) 离子源温度:230 ℃;
- c) 四级杆温度:150 ℃;
- d) 传输线温度:310 ℃;
- e) 电子轰击源:70 eV;
- f) 测定方式:选择离子扫描模式(SIM);
- g) 溶剂延迟:3 min。

在上述色谱-质谱条件下,16 种多环芳烃和 3 种内标的参考保留时间和特征离子见表 1。

表 1 参考保留时间及特征离子

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS 号	保留时间 min	定量离子	定性离子	丰度比
1	萘	naphthalene	91-20-3	3.65	128	64 102	100 : 7 : 8
2	萘烯	acenaphthylene	208-96-8	5.61	152	63 76	100 : 5 : 12
3	萘-D <sub>10</sub> (内标 1)	acenaphthene-d <sub>10</sub>	15067-26-2	5.82	164	162 160	100 : 96 : 43
4	萘	acenaphthene	83-32-9	5.88	153	154 76	100 : 94 : 20
5	芴	fluorene	86-73-7	6.79	166	82 139	100 : 8 : 15
6	菲	phenanthrene	85-01-8	8.99	178	89 152	100 : 9 : 11
7	蒽	anthracene	120-12-7	9.12	178	89 152	100 : 10 : 7
8	荧蒽	fluoranthene	206-44-0	12.86	202	101 200	100 : 10 : 19
9	芘	pyrene	129-00-0	13.66	202	101 200	100 : 16 : 22
10	苯并(a)蒽	bnezo(a)anthracene	56-55-3	18.70	228	114 226	100 : 12 : 20
11	屈-D <sub>12</sub> (内标 2)	chrysene-d <sub>12</sub>	1719-03-5	18.79	240	236 120	100 : 25 : 9
12	屈	chrysene	218-01-9	18.87	228	114 226	100 : 10 : 34
13	苯并(b)荧蒽	benzo(b)flouranthene	205-99-2	23.29	252	126 250	100 : 15 : 17
14	苯并(k)荧蒽	benzo(k)flouranthene	207-08-9	23.39	252	126 250	100 : 16 : 21

表 1（续）

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS 号	保留时间 min	定量离子	定性离子	丰度比
15	苯并(a)芘-D <sub>12</sub> (内标 3)	benzo(a)pyrene-d <sub>12</sub>	63466-71-7	24.49	264	265 207	100 : 25 : 24
16	苯并(a)芘	benzo(a)pyrene	50-32-8	24.60	252	126 250	100 : 10 : 20
17	茚并(1,2,3-c,d)芘	indeno(1,2,3-c,d) pyrene	193-39-5	29.46	276	138 277	100 : 19 : 25
18	二苯并(a,h)蒽	dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	29.66	278	138 276	100 : 15 : 26
19	苯并(g,h,i)花	benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	30.51	276	138 277	100 : 12 : 25

8.3.3 混合标准系列溶液和试样溶液的测定

在仪器的最佳条件下,分别取试剂空白、混合标准系列溶液(5.14)和试样溶液(8.2.3)上机测定。在上述色谱-质谱条件下,16 种多环芳烃、3 种内标标准溶液总离子流图见附录 B。

8.3.4 定性

在相同试验条件下,试样总离子流图中多环芳烃的保留时间与混合标准系列溶液(5.14)相应组分的保留时间的相对偏差在±2.5%之内,且试样中待测物定性离子的相对离子丰度与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对离子丰度进行比较,若偏差不超过表 2 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的待测物。

表 2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

单位为百分号

相对离子丰度	>50	>20~50	>10~20	≤10
最大允许偏差	±10	±15	±20	±50

8.3.5 定量测定

以标准溶液中被测组分的浓度和内标浓度的比值为横坐标,以标准溶液中被测组分的峰面积和内标峰面积的比值为纵坐标绘制标准工作曲线,标准曲线的相关系数  $r$  不低于 0.99。用内标法定量,其中萘、蒽、芘、苊以苊-D<sub>10</sub> 定量,菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈以屈-D<sub>12</sub> 定量,苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-c,d)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)花以苯并(a)芘-D<sub>12</sub> 定量,根据校准曲线得到试样待测液中多环芳烃的质量浓度。试样溶液中待测物的浓度应在标准曲线的线性范围内。如超出范围,应重新试验。

9 试验数据处

试样中多环芳烃的含量以质量分数  $w_i$  表示,数值以微克每千克( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )表示,按公式(1)计算。

$$w_i = \frac{(\rho_i - \rho_{0i}) \times V \times V_2 \times 1000}{m \times V_1 \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $\rho_i$  ——依据标准曲线计算得到的试样待测液中多环芳烃  $i$  浓度的数值,单位为纳克每毫升( $\text{ng}/\text{mL}$ );
  - $\rho_{0i}$  ——依据标准曲线计算得到的空白试验待测液中多环芳烃  $i$  浓度的数值,单位为纳克每毫升( $\text{ng}/\text{mL}$ );
  - $V$  ——待净化试样溶液总体积的数值,单位为毫升( $\text{mL}$ );
  - $V_1$  ——净化时所用试样溶液体积的数值,单位为毫升( $\text{mL}$ );
  - $V_2$  ——净化、氮气吹干后复溶溶液体积的数值,单位为毫升( $\text{mL}$ );
  - $m$  ——试样质量的数值,单位为克( $\text{g}$ );
- 测定结果用平行测定的算术平均值表示,结果保留 3 位有效数字。



## 10 精密度

在重复性条件下,2 次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值不大于该平均值的 20%。

附 录 A  
(规范性)  
方法检出限和定量限

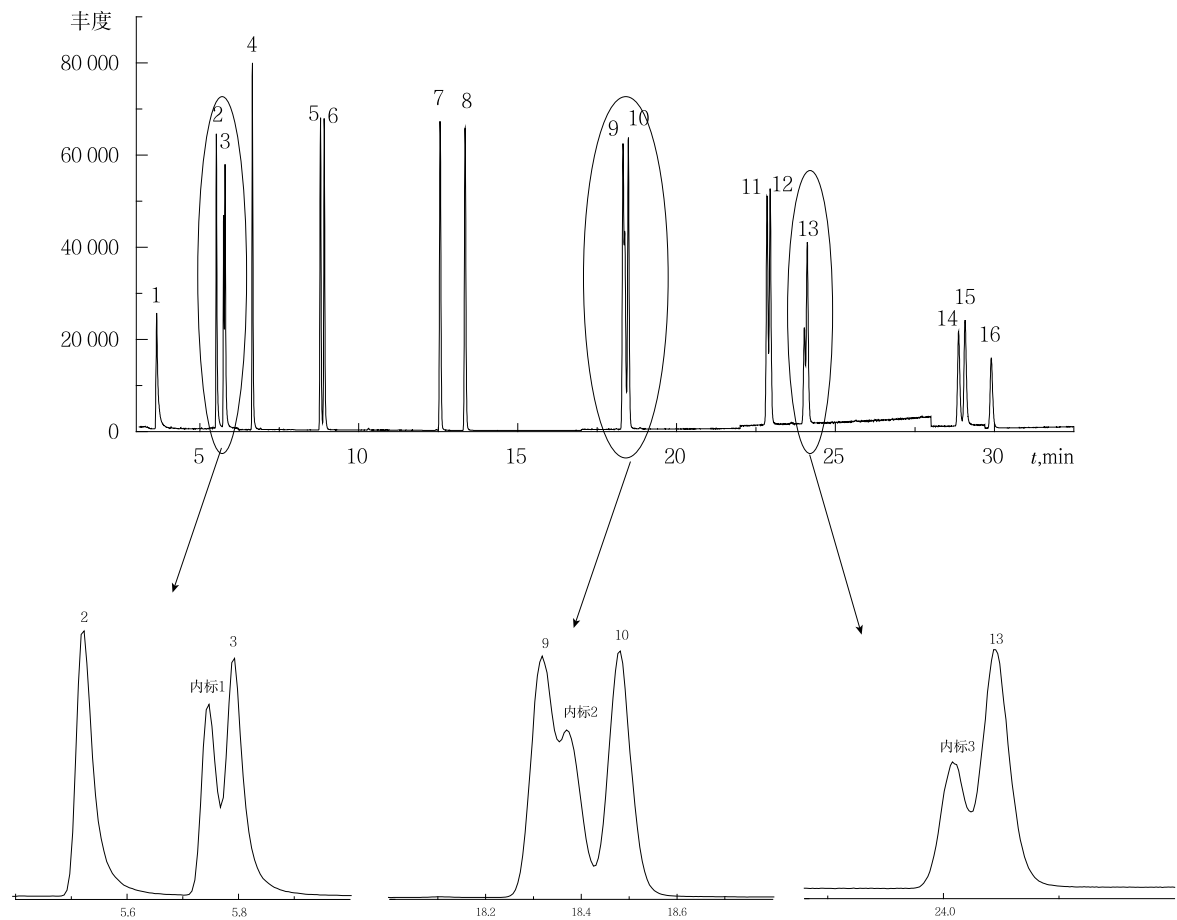
本文件的方法检出限和定量限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和定量限

序号	化合物	检出限,μg/kg	定量限,μg/kg
1	萘	1.0	3.0
2	萘烯	0.6	1.8
3	萘	0.6	1.8
4	芴	0.8	2.4
5	菲	1.2	3.6
6	蒽	0.6	1.8
7	荧蒽	0.6	1.8
8	䓛	1.2	3.6
9	苯并(a)蒽	0.6	1.8
10	䓞	0.6	1.8
11	苯并(b)荧蒽	0.6	1.8
12	苯并(k)荧蒽	0.6	1.8
13	苯并(a)䓛	0.6	1.8
14	茚并(1,2,3-c,d)䓛	0.8	2.4
15	二苯并(a,h)蒽	0.8	2.4
16	苯并(g,h,i)䓞	0.8	2.4

附 录 B  
(资料性)  
目标化合物的总离子流图

16 种多环芳烃和内标标准溶液的总离子流图见图 B. 1。



标引序号说明：

- |         |                      |
|---------|----------------------|
| 1——萘；   | 9—— 苯并(a)蒽；          |
| 2—— 苊烯； | 10—— 蒽；              |
| 3—— 苊；  | 11—— 苯并(b)荧蒹；        |
| 4—— 芴；  | 12—— 苯并(k)荧蒹；        |
| 5—— 菲；  | 13—— 苯并(a)芘；         |
| 6—— 蒽；  | 14—— 芘并(1,2,3-c,d)芘； |
| 7—— 荧蒹； | 15—— 二苯并(a,h)蒽；      |
| 8—— 芘；  | 16—— 苯并(g,h,i)芘。     |
- 内标 1—— 苊-D<sub>10</sub>；内标 2—— 蒽-D<sub>12</sub>；内标 3—— 苯并(a)芘-D<sub>12</sub>。

图 B. 1 16 种多环芳烃和内标标准溶液(50 ng/mL)的气相色谱-质谱总离子流图