



中华人民共和国国家标准

GB 23200.27—2016

食品安全国家标准 水果中 4,6-二硝基邻甲酚残留量的测定 气相色谱—质谱法

National food safety standards—
Determination of 4,6-dinitro-cresol residue in fruits—
Gas chromatography-mass spectrometry

2016-12-18 发布

2017-06-18 实施



中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
中华人民共和国农业部 发布
国家食品药品监督管理总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SN/T 1734—2006《进出口水果中 4,6-二硝基邻甲酚残留量的检验方法 气相色谱串联质谱法》。与 SN/T 1734—2006 相比,主要变化如下:

- 标准文本格式修改为食品安全国家标准文本格式;
- 标准名称中“进出口水果”改为“水果”。
- 标准范围中增加“其他食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- SN/T 1734—2006。

食品安全国家标准

水果中 4,6-二硝基邻甲酚残留量的测定 气相色谱—质谱法

1 范围

本标准规定了水果中 4,6-二硝基邻甲酚残留量的气相色谱—质谱检验方法。

本标准适用于苹果、梨中 4,6-二硝基邻甲酚残留量的检验,其他食品可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

3 原理

水果样品中 4,6-二硝基邻甲酚残留物用二氯甲烷提取,吹氮至干后以乙腈溶解,用 N-(特丁基二甲基硅)-N-甲基三氟乙酸胺(MTBSTFA)衍生化,用气相色谱—质谱测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 二氯甲烷(CH_2Cl_2):优级纯。

4.1.2 乙腈(CH_3CN):色谱纯。

4.1.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4):经 650℃灼烧 4 h,置于干燥器中备用。

4.1.4 衍生化试剂 N-(特丁基二甲基硅)-N-甲基三氟乙酰胺(MTBSTFA):纯度 99%。

4.2 标准品

4,6-二硝基邻甲酚标准品($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$,CAS 号:534-52-1):纯度 99%。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 4,6-二硝基邻甲酚标准储备液:准确称取 10 mg 4,6-二硝基邻甲酚标准品,用乙腈溶解并配制成浓度为 100 mg/L 的标准储备液,可在冰箱中 0℃~4℃保存 3 个月。

4.3.2 4,6-二硝基邻甲酚标准工作液:根据需要用乙腈将 4,6-二硝基邻甲酚标准储备液稀释成适当浓度的标准工作液,可在冰箱中 0℃~4℃保存 1 个月。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱—质谱联用仪,配电子轰击源。

5.2 分析天平:感量 0.000 1 g 和 0.01 g。

5.3 粉碎机。

5.4 离心机:2 000 r/min。

5.5 涡旋振荡器。

5.6 吹氮浓缩仪。

5.7 培养箱。

5.8 聚丙烯离心管:15 mL,具塞。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

取代表性样品约 500 g,取样部位按 GB 2763 的规定执行,(不可用水洗)切碎后,用捣碎机将样品加工成浆状,混匀,装入洁净容器,密封并标明标记。

6.2 试样保存

试样于-5℃以下避光保存。在制样操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

称取制备好的均匀样品 1 g(精确至 0.01 g)于 15 mL 离心管中,加入 3 g 无水硫酸钠和 5 mL 二氯甲烷,在涡旋振荡器上充分混匀 3 min,并于 2000 r/min 离心 5 min,将二氯甲烷转移入另一个 15 mL 离心管中,用 5 mL 二氯甲烷重复提取一次,合并提取液,于 50℃ 氮气吹至近干。

7.2 衍生化

吹氮干燥后于离心管中加入 0.4 mL 乙腈溶解残余物,再加入 100 μ L MTBSTFA,封口,80℃ 下恒温衍生化 1 h。标准工作液同样也加入 100 μ L MTBSTFA,封口,在上述条件下进行衍生化。衍生化后溶液过 0.22 μ m 微孔滤膜,供气相色谱—质谱联用仪测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱—质谱参考条件

- 色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱:30 m $\times$ 0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μ m,或相当者;
- 色谱柱温度:100℃(1 min) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃(1 min) $\xrightarrow{50^\circ\text{C}/\text{min}}$ 205℃ $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260℃(20 min);
- 进样口温度:210℃;
- 传输线温度:250℃;
- 载气:氦气,纯度 99.999%,流速 1.0 mL/min;
- 进样量:1 μ L;
- 进样方式:无分流进样,1 min 后打开分流阀,分流比 20:1;
- 电离方式:EI;
- 电离能量:70 eV;
- 测定方式:选择离子监测方式(SIM);
- 监测离子: m/z 255、209、239、179,定量离子为 m/z 255;
- 溶剂延迟:5 min。

7.3.2 色谱测定与确证

根据样品中 4,6-二硝基邻甲酚含量情况,选择与样品峰面积响应相近浓度的标准工作溶液。衍生化后的标准工作溶液和样品中 4,6-二硝基邻甲酚衍生物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对衍生化后标准工作溶液和样品等体积参插进行测定。在上述色谱条件下,4,6-二硝基邻甲酚衍生物的保留时间约为 9.31 min。在相同实验条件下,样品中待测物质的色谱保留时间与标准工作液相同并且在扣除背景后的样品质量色谱中所选离子均出现,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,其值在允许范围内(见表 1)则可判定样品中存在对应的待测物。标准品 SIM 色谱图及全扫描质谱图参见图 A.1、图 A.2。

表 1 使用气相色谱—质谱定性时相对离子丰度最大容许误差

单位为百分率

相对丰度(基峰)	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤10
允许的相对偏差	±20	±25	±30	±50

7.4 空白实验

除不加试样外,均按 7.1~7.3 的规定执行。

8 结果计算和表述

按式(1)计算试样中 4,6-二硝基邻甲酚的含量。

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

式中:

- X —— 样品中 4,6-二硝基邻甲酚含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A —— 样液中 4,6-二硝基邻甲酚衍生物峰面积;
- A_s —— 标准工作溶液中 4,6-二硝基邻甲酚衍生物峰面积;
- c_s —— 标准工作溶液中 4,6-二硝基邻甲酚浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m —— 最终样液代表的试样质量,单位为克(g);
- V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL)。

计算结果须扣除空白值,测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留 2 位有效数字。

9 精密度

- 9.1 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 B 的要求。
- 9.2 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 C 的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法 4,6-二硝基邻甲酚的定量限均为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

- 4,6-二硝基邻甲酚在添加浓度 0.01 mg/kg 时,回收率在 74.0%~105.0%。
- 4,6-二硝基邻甲酚在添加浓度 0.05 mg/kg 时,回收率在 72.0%~101.0%。
- 4,6-二硝基邻甲酚在添加浓度 0.10 mg/kg 时,回收率在 81.1%~105.0%。

附 录 A

(资料性附录)

4,6-二硝基邻甲酚标准品-MTBSTFA 衍生物气相色谱—质谱图

A.1 0.5 mg/L 4,6-二硝基邻甲酚-MTBSTFA 衍生物的 SIM 色谱图

见图 A.1。

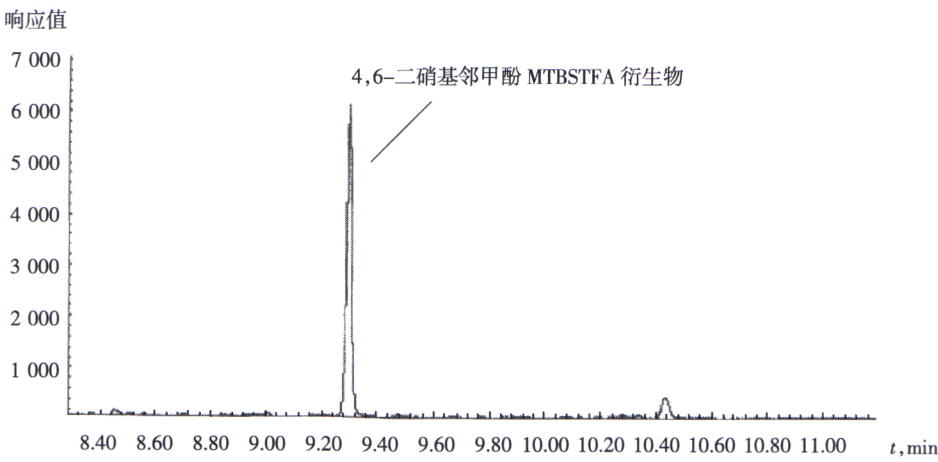


图 A.1 0.5 mg/L 4,6-二硝基邻甲酚-MTBSTFA 衍生物的 SIM 色谱图

A.2 4,6-二硝基邻甲酚-MTBSTFA 衍生物 SIM 质谱图

见图 A.2。

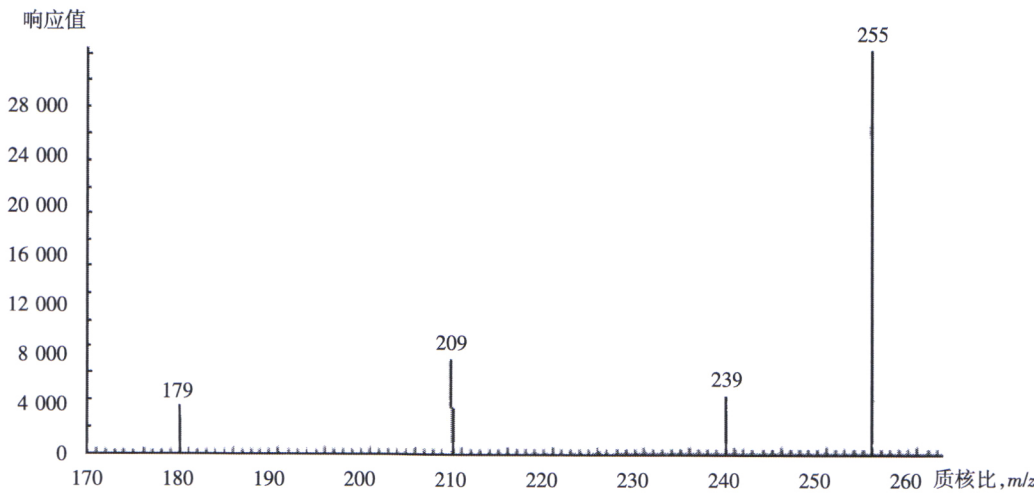


图 A.2 4,6-二硝基邻甲酚-MTBSTFA 衍生物 SIM 质谱图

附 录 B
(规范性附录)
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 B.1。

表 B.1 实验室内重复性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	36
$0.001 < C \leq 0.01$	32
$0.01 < C \leq 0.1$	22
$0.1 < C \leq 1$	18
$C > 1$	14

附 录 C
(规范性附录)
实验室间再现性要求

实验室间再现性要求见表 C.1。

表 C.1 实验室间再现性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	54
$0.001 < C \leq 0.01$	46
$0.01 < C \leq 0.1$	34
$0.1 < C \leq 1$	25
$C > 1$	19

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
水 果 中 4, 6-二 硝 基 邻 甲 酚 残 留 量 的 测 定
气 相 色 谱 — 质 谱 法
GB 23200.27—2016

* * *

中 国 农 业 出 版 社 出 版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码: 100125 网址: www.ccap.com.cn)

北 京 印 刷 一 厂 印 刷
新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行 各 地 新 华 书 店 经 销

* * *

开 本 880mm×1230mm 1/16 印 张 0.75 字 数 15 千 字
2017 年 6 月 第 1 版 2017 年 6 月 北 京 第 1 次 印 刷
书 号: 16109·4116
定 价: 18.00 元



GB 23200.27—2016

版 权 专 有 侵 权 必 究
举 报 电 话: (010) 65005894