



中华人民共和国国家标准

GB 23200.32—2016

食品安全国家标准 食品中丁酰肼残留量的测定 气相色谱—质谱法

National food safety standards—
Determination of daminozide residue in foods—
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 1989—2007《进出口食品中丁酰肼残留量检测方法 气相色谱—质谱法》。与 SN/T 1989—2007 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“进出口食品”改为“食品”;
- 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 1989—2007。

食品安全国家标准

食品中丁酰肼残留量的测定 气相色谱—质谱法

1 范围

本标准规定了食品中丁酰肼残留量的气相色谱—质谱检测方法。

本标准适用于花生、大米、大豆、欧芹、苹果、鱼、鸡肉、茶叶和蜂蜜中丁酰肼残留量的测定,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

试样中的丁酰肼残留物用水提取,经水蒸气蒸馏,水杨醛衍生化,硅胶固相萃取柱净化,用气相色谱—质谱仪进行测定,外标法定量。

4 试剂与材料

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 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

4.1.2 氢氧化钠(NaOH)。

4.1.3 氯化钠(NaCl)。

4.1.4 冰醋酸($C_2H_4O_2$)。

4.1.5 水杨醛($C_7H_6O_2$)。

4.1.6 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$):色谱纯。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸乙酯正己烷溶液(3+97,体积比):取 30 mL 乙酸乙酯,加入 970 mL 正己烷,摇匀备用。

4.2.2 醋酸溶液(10%,体积比):移取 10 mL 冰醋酸加入 90 mL 水,充分混合。

4.2.3 氢氧化钠溶液(50%, m/V):称取 500 g 氢氧化钠逐渐溶解于 1 L 水中,冷却,充分混合。

4.3 标准品

1,1-二甲基联氨标准品(1,1-dimethyl hydrazine, $C_2H_8N_2$,CAS 号:57-14-7):纯度 $\geq 98\%$ 。

4.4 标准溶液配制

1,1-二甲基联氨储备溶液:准确称取适量的 1,1-二甲基联氨标准品 0.1 g(精确至 0.1 mg),加入盛有 2 mL 醋酸溶液的小烧杯中,用水转移至 1 L 棕色容量瓶中,配成浓度为 100 $\mu g/mL$ 的标准储备液。根据需要用用水将标准储备溶液稀释成适当浓度的标准工作液。储备溶液避光在 4℃ 条件下储存。每 6 个月配制一次。

5 仪器与设备

- 5.1 气相色谱仪,配质量选择性检测器。
- 5.2 分析天平:感量 0.01 g 和 0.000 1 g。
- 5.3 水蒸气蒸馏装置。
- 5.4 离心机:5 000 r/min。
- 5.5 旋转蒸发仪。
- 5.6 涡旋振荡器。
- 5.7 超声波仪。
- 5.8 固相萃取柱:硅胶,6 mL/1 000 mg,或相当者。
- 5.9 具塞三角烧瓶:250 mL。
- 5.10 具塞试管:25 mL。

6 试样制备与保存

6.1 取样部位

样品取样部位按 GB 2763 的规定执行。

6.2 试样制备与保存

6.2.1 水果和蔬菜类

取苹果、欧芹等有代表性样品约 500 g,切碎后,用捣碎机将样品加工成浆状。混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。 -18°C 以下保存。

6.2.2 粮谷和坚果类

取大米、大豆和花生等有代表性样品约 500 g,用粉碎机粉碎并通过孔径 20 目圆孔筛。混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。 4°C 以下保存。

6.2.3 动物源食品

取鸡肉、鱼等有代表性样品约 500 g 用绞肉机绞碎,混匀,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。 -18°C 以下保存。

6.2.4 蜂蜜和茶叶

取蜂蜜和茶叶有代表性样品约 500 g,装入洁净的容器内,密闭并标明标记。 4°C 以下保存。

7 分析步骤

7.1 提取

粮谷、坚果:称取试样 25 g(精确至 0.1 g)于 250 mL 具塞三角烧瓶中,加入 100 mL 水,盖塞,在振荡器上振荡 30 min。在 4 000 r/min 离心 10 min,将上清液倒入蒸馏瓶中,加入氢氧化钠溶液 50 mL,用少量水冲洗瓶壁,连接水蒸气蒸馏装置,缓慢加热至沸腾。用事先加入醋酸溶液 3 mL、水杨醛 50 μL 的 25 mL 具塞试管接收馏出液,收集馏出液约 15 mL。

蔬菜、水果、水产品、肌肉组织、茶叶和蜂蜜:称取试样 25 g(精确到 0.1 g)于 250 mL 具塞三角烧瓶中,加入 100 mL 水,盖塞,在振荡器上振荡 30 min。将提取液直接倒入蒸馏瓶中,加入氢氧化钠溶液 50 mL,用少量水冲洗瓶壁,连接水蒸气蒸馏装置,缓慢加热至沸腾。用事先加入醋酸溶液 3 mL、水杨醛 50 μL 的 25 mL 具塞试管接收馏出液,收集馏出液约 15 mL。

7.2 衍生

接收试管 50°C 超声 30 min。冷却至室温后,加入约 3 g 氯化钠、5 mL 正己烷,振摇 1 min。静置分

层,上层正己烷相供净化或 GC-MS 测定(蔬菜、水果、茶叶、蜂蜜样品按 7.3 步骤净化,其他样品直接进样分析)。

取适当体积的 1,1-二甲基联氨标准溶液按上述步骤衍生化,供 GC-MS 测定。

7.3 净化

对于蔬菜、水果、茶叶和蜂蜜样品,用硅胶固相萃取柱(SPE)净化。固相萃取柱用 10 mL 正己烷预淋洗,准确移取正己烷溶液 4 mL 至固相萃取柱上,用 10 mL 正己烷淋洗,再用 5 mL 乙酸乙酯正己烷溶液淋洗,10 mL 乙酸乙酯正己烷溶液洗脱。收集洗脱液,50℃水浴减压浓缩至干,用正己烷定容至 4 mL,供 GC-MS 测定。

7.4 测定

7.4.1 气相色谱—质谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-5MS 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm,或相当者;
- b) 色谱柱温度:70℃ $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270℃(5min);
- c) 进样口温度:240℃;
- d) 色谱—质谱接口温度:280℃;
- e) 载气:氦气,纯度≥99.995%,流速 1.0 mL/min;
- f) 进样量:1 μL;
- g) 进样方式:无分流进样,0.75 min 后开阀;
- h) 电离方式:EI;
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 测定方式:选择离子监测方式(SIM);
- k) 监测离子(m/z):定量 164,定性 149、163、165;
- l) 溶剂延迟:6 min。

7.4.2 色谱测定与确证

7.4.2.1 定量测定

根据样液中丁酰肼含量情况,选定浓度相近的 1,1-二甲基联氨标准工作溶液衍生化。1,1-二甲基联氨标准工作溶液衍生物和样液中 1,1-二甲基联氨衍生物响应值均应在仪器检测线性范围内。对 1,1-二甲基联氨标准工作溶液衍生物和样液等体积参插进样进行测定。

在上述色谱条件下,1,1-二甲基联氨衍生物保留时间约为 8.17 min。1,1-二甲基联氨标准品衍生物 SIM 色谱图参见图 A.1。

7.4.2.2 气相色谱—质谱确证

标准溶液衍生物及样液均按 7.4.1 规定的条件进行测定,如果样液中与标准溶液衍生物相同的保留时间有峰出现,则对其进行质谱确证。经确证分析被测物 SIM 色谱峰保留时间与标准样品相一致,并且在扣除背景后的样品谱图中,所选择的离子均出现;选择离子 m/z 164、149、163、165(其丰度比 100:8:7:14)与标准样品衍生物相关离子的相对丰度一致,相似度在允许偏差之内(见表 1)。1,1-二甲基联氨标准品衍生物 SIM 质谱图参见图 A.2。

表 1 GC-MS 确证相对离子丰度的最大允许偏差

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

7.5 空白试验

除不加试样外,均按 7.1~7.4 的规定执行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中丁酰肼的含量,计算结果需将空白值扣除。

$$X = \frac{A \times c \times V \times 2.67}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X —— 试样中丁酰肼的含量,单位为毫克/每千克(mg/kg);
 c —— 标准工作液中 1,1-二甲基联氨衍生物的浓度,单位为微克/毫升($\mu\text{g/mL}$);
 A —— 样品溶液中 1,1-二甲基联氨衍生物的峰面积;
 A_s —— 标准工作溶液中 1,1-二甲基联氨衍生物的峰面积;
 V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
 m —— 最终样液所代表的试样量,单位为克(g);
 2.67 —— 1,1-二甲基联氨与丁酰肼换算系数。

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

本方法的定量限为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

样品的添加浓度及回收率参见附录 D。

附录 A
(资料性附录)
标准品色谱图

A.1 1,1-二甲基联氨标准品衍生物选择离子监测模式(SIM)总离子流图(TIC)

见图 A.1。

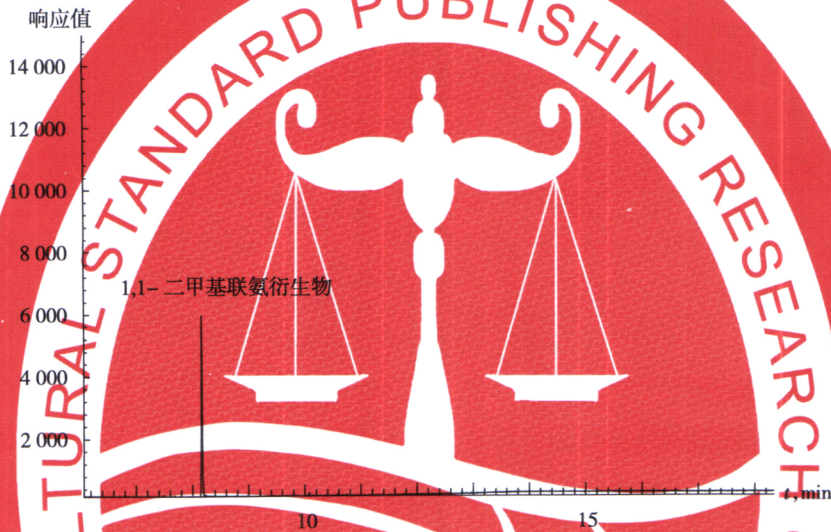


图 A.1 1,1-二甲基联氨标准品衍生物选择离子监测模式(SIM)总离子流图(TIC)

A.2 1,1-二甲基联氨标准品衍生物选择离子监测模式(SIM)质谱图

见图 A.2。

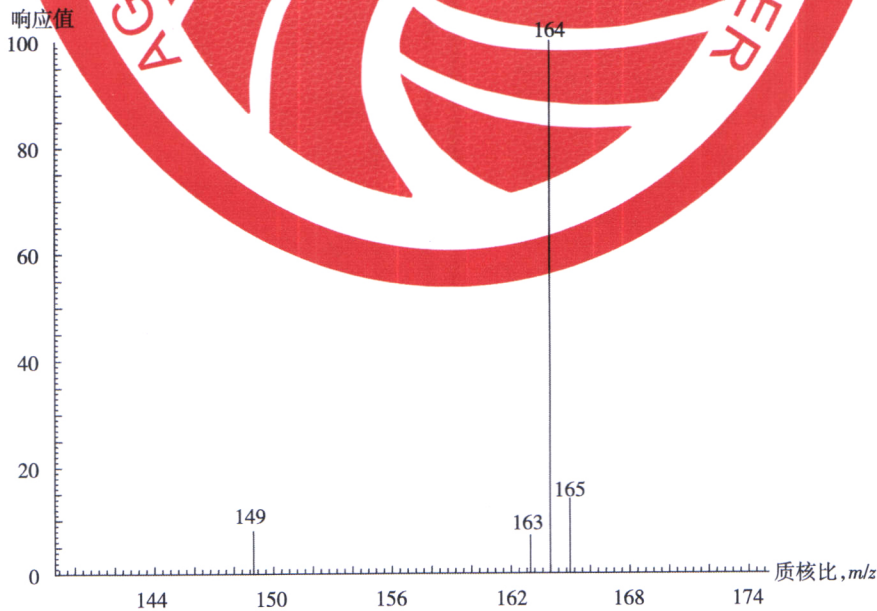


图 A.2 1,1-二甲基联氨标准品衍生物选择离子监测模式(SIM)质谱图

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

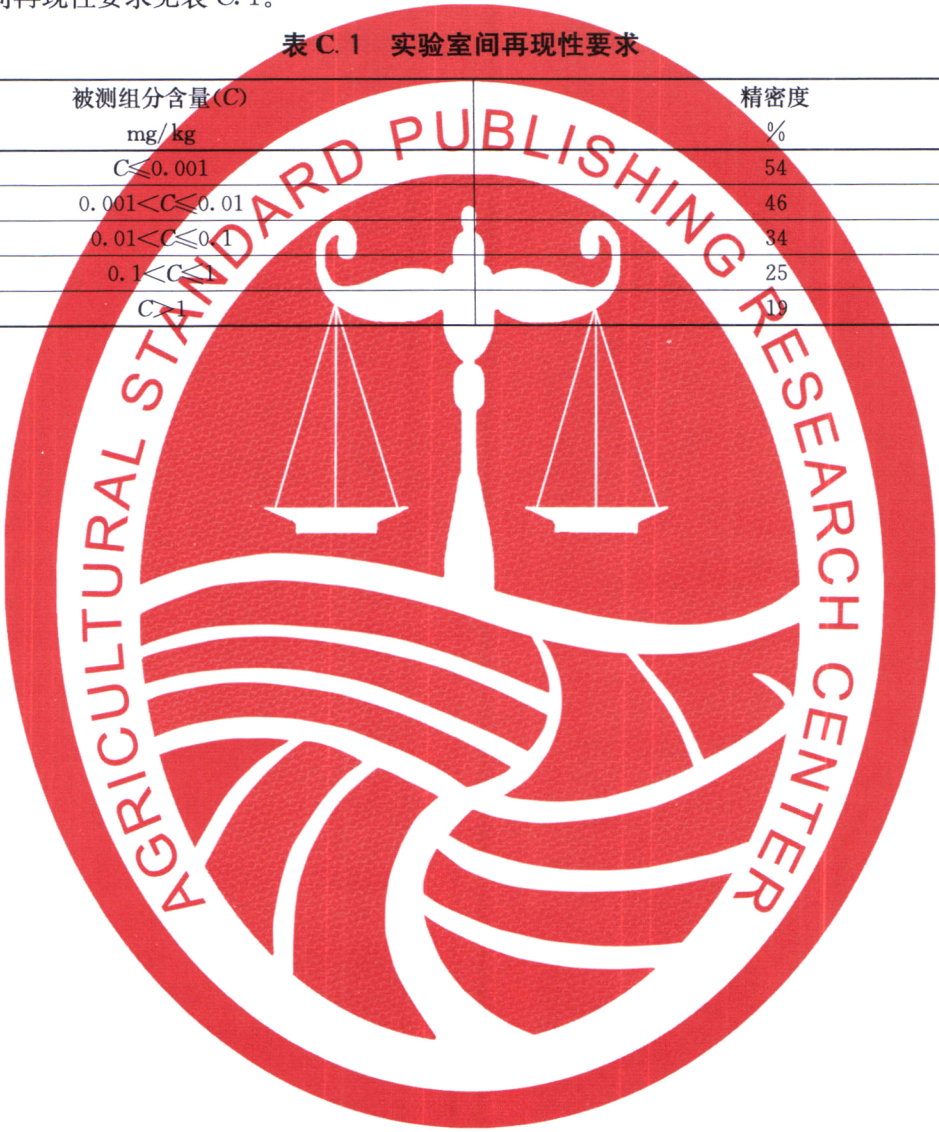
被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	36
$0.001 < C \leq 0.01$	32
$0.01 < C \leq 0.1$	22
$0.1 < C \leq 1$	18
$C > 1$	14

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
$C > 1$	16



附 录 D
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率

样品的添加浓度及回收率见表 D.1。

表 D.1 样品的添加浓度及回收率

样品名称	0.01 mg/kg 添加 浓度的回收率 %	精密度 (RSD) %	0.02 mg/kg 添加 浓度的回收率 %	精密度 (RSD) %	0.05 mg/kg 添加 浓度的回收率 %	精密度 (RSD) %
花生	90.5~100.3	7.8	89.2~95.6	4.6	88.6~92.4	3.4
大米	91.2~100.7	7.0	86.5~95.6	6.8	86.2~92.2	3.4
大豆	90.7~97.8	5.6	91.9~99.8	5.8	87.8~94.4	3.8
欧芹	85.7~96.2	8.0	81.3~92.6	6.0	82.7~90.2	6.4
苹果	84.6~95.1	7.4	85.6~95.7	6.6	85.0~93.2	4.2
鱼	86.7~94.9	4.8	87.8~96.7	3.0	90.2~98.0	3.4
鸡肉	88.0~94.6	4.0	92.3~97.8	3.8	93.1~98.2	2.2
茶叶	96.0~104.7	5.8	97.1~103.5	5.2	98.9~106.8	6.0
蜂蜜	94.3~103.7	6.4	80.4~89.2	6.8	85.4~92.7	4.8

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
食 品 中 丁 酰 肼 残 留 量 的 测 定
气 相 色 谱 — 质 谱 法
GB 23200.32—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 1 字 数 20 千 字
2017 年 6 月 第 1 版 2017 年 6 月 北 京 第 1 次 印 刷
书 号: 16109·4121
定 价: 24.00 元



GB 23200.32—2016

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