

GB

中华人民共和国国家标准

GB 23200.32—2016

代替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

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
国家食品药品监督管理总局

发布

前　　言

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》。

本标准与 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“出口食品”改为“食品”；

—标准范围中增加“其它食品可参照执行”。

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、蜂蜜中丁酰肼残留量的测定，其它食品可参照执行。

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，仅所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, V/V)：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%, v/v)：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

4.3.1 1, 1-二甲基联氨标准品 (1,1-dimethyl hydrazine, $C_2H_8N_2$, CAS: 57-14-7)：纯度 $\geq 98\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 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），加入到盛有 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 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液。根据需要用水将标准储备液稀释成适当浓度的标准工作液。储备液避光在 4°C 条件下贮存。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 0.0001 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 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 试样制备

6.1.1 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℃以下保存。

6.1.2 粮谷和坚果类

取大米、大豆、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℃以下保存。

6.1.3 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℃以下保存。

6.1.4 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℃以下保存。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

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、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℃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，其它样品直接进样分析）。

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、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℃ → 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%，1.0 mL/min；
- f. 进样量：1 μL；
- g. 进样方式：不分流进样，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 色谱图见附录 A 中图 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，相似度在允许偏差差之内（见表 1）。1, 1-二甲基联氨标准品衍生物 SIM 质谱图见附录 A 中图 A. 2。

表1 GC-MS确证相对离子丰度的最大允许偏差

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

7.5 空白试验

除不加试样外，均按上述步骤进行。

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。

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

式中：X——试样中丁酰肼的含量，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，μg/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。

注：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，保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的两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。

9.2 在再现性条件下获得的两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。

10 定量限和回收率

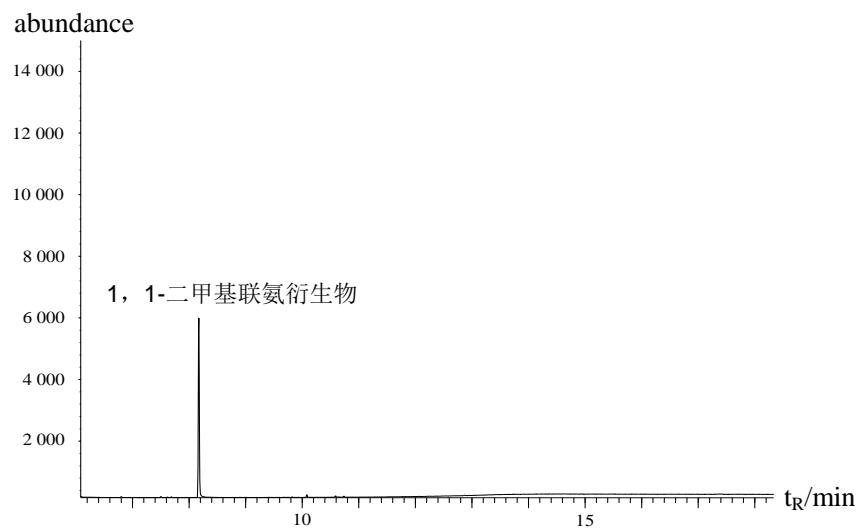
10.1 定量限

本方法的定量限为 0.01 mg/kg。

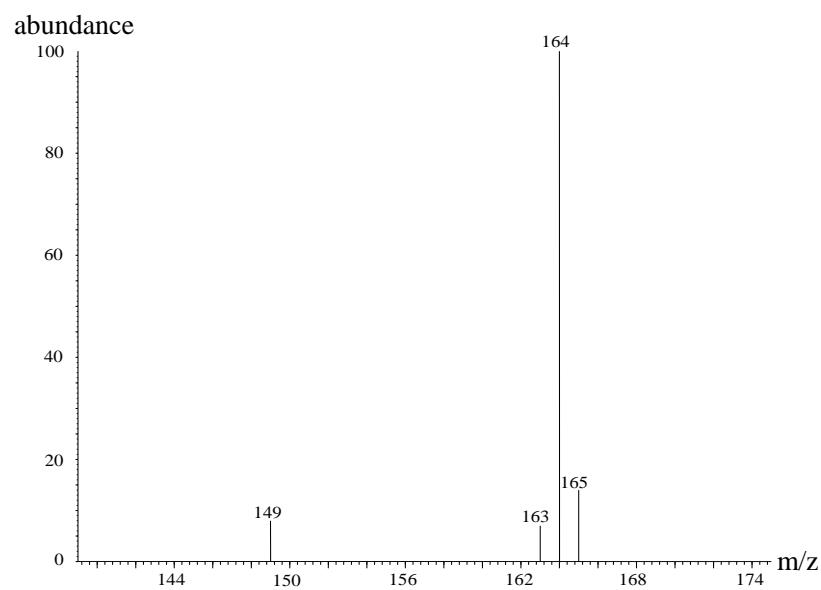
10.2 回收率

样品的添加浓度及回收率数据见附录 B。

附录 A
(资料性附录)
标准品色谱图



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)



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

(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表B.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

样品名称	0.01 mg/kg添加回收率范围(%)	精密度(RSD %)	0.02 mg/kg添加回收率范围(%)	精密度(RSD %)	0.05 mg/kg添加回收率范围(%)	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

附录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 C.1 实验室内重复性要求

被测组分含量 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 D**(规范性附录)
实验室间再现性要求****表 D.1 实验室间再现性要求**

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤0.001	54
>0.001≤0.01	46
>0.01≤0.1	34
>0.1≤1	25
>1	19