



中华人民共和国国家标准

GB 23200.103—2016

食品安全国家标准 蜂王浆中双甲脒及其代谢产物残留量的 测定 气相色谱—质谱法

National food safety standards—
Determination of amitraz and its metabolite residues in royal jelly—
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 2574—2010《进出口蜂王浆中双甲脒及其代谢产物残留量检测方法 气相色谱—质谱法》。与 SN/T 2574—2010 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“进出口蜂王浆”改为“蜂王浆”;
- 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 2574—2010。

食品安全国家标准
蜂王浆中双甲脒及其代谢产物残留量的测定
气相色谱—质谱法

1 范围

本标准规定了蜂王浆中双甲脒及其代谢产物残留量的气相色谱—质谱测定及确证方法。
本标准适用于蜂王浆中双甲脒及其代谢产物残留量的测定和确证,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

样品经酸水解,碱化后用正己烷—乙醚(2+1,体积比)混合溶剂提取,酸、碱液—液分配净化,气相色谱—质谱测定和确证,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 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

4.1.2 乙醚($C_4H_{10}O$):色谱纯。

4.1.3 丙酮(C_3H_6O):色谱纯。

4.1.4 氯化钠($NaCl$): $650^{\circ}C$ 灼烧 4 h,在干燥器内冷却至室温,储于密封瓶中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 盐酸溶液(2.0 mol/L)

用移液管移取 90 mL 盐酸,加水稀释定容至 500 mL。

4.2.2 氢氧化钠溶液(10 mol/L)

称取 40 g 氢氧化钠,加水溶解定容至 100 mL。

4.3 标准品

4.3.1 双甲脒(amitraz, $C_{19}H_{23}N_3$, CAS 号:33089-61-1,相对分子质量为 293)标准物质:纯度 $>99\%$ 。

4.3.2 2,4-二甲基苯胺(2,4-Dimethyl aniline, $C_8H_{11}N$, CAS 号:95-68-1,相对分子质量为 121)标准物质:纯度 $>99\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 双甲脒标准溶液

准确称取适量的双甲脒标准物质,用丙酮配成浓度为 $100\mu g/mL$ 的标准储备液。根据需要,用丙

酮稀释至适当浓度的标准工作液。保存于4℃冰箱内。

4.4.2 2,4-二甲基苯胺标准溶液

准确称取适量的2,4-二甲基苯胺标准物质,用丙酮配成浓度为100 μg/mL的标准储备液。根据需要,用丙酮稀释至适当浓度的标准工作液。保存于4℃冰箱内。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱—质谱仪:配有电子轰击源(EI)。

5.2 分析天平:感量0.01 g和0.000 1 g。

5.3 涡旋振荡器。

5.4 离心机:转速>5 000 r/min。

5.5 套式恒温器:50℃~200℃。

5.6 全玻璃回流装置。

6 试样制备与保存

样品取样部位按GB 2763的规定执行。取代表性样品500 g,将其用力搅拌均匀,装入洁净容器内,密封,并标明标记。试样于-18℃冷冻保存。

在抽样和制样的操作过程中,应防止样品污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 水解

称取4 g试样(精确到0.01 g)于100 mL烧瓶中,加15 mL盐酸溶液(4.5),于涡旋振荡器上混匀。装上回流冷凝装置,120℃加热回流2 h,停止加热,在室温下继续通冷却水15 min,移至冰浴中冷却15 min。

7.2 提取和净化

将水解液转移到50 mL具塞离心管中,先加10 mL正己烷—乙醚(2+1,体积比)混合溶剂,再加4 mL氢氧化钠溶液,涡旋混匀,在冰浴中冷却5 min,以4 000 r/min离心3 min。将上层有机相转移到另一50 mL具塞离心管中。水相分2次,每次用10 mL正己烷—乙醚(2+1,体积比)混合溶剂萃取,合并上层有机相。分2次,每次用5 mL盐酸溶液萃取,合并盐酸提取液并定容至10 mL,分取5 mL盐酸提取液于10 mL具塞离心管中。加2 mL正己烷—丙酮(2+1,体积比)混合溶剂,2 mL氢氧化钠溶液萃取1次,离心分层。上层有机相供气相色谱—质谱测定,外标法定量。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱—质谱参考条件

- 色谱柱:DB-5 ms 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm(内径),膜厚0.25 μm,或相当者;
- 色谱柱温度:50℃保持2 min;以10℃/min的升温速率升至160℃,保持1 min;以30℃/min的升温速率升至320℃,保持5 min;
- 载气:氦气,纯度≥99.999%,流速1.0 mL/min;
- 进样量:2 μL;
- 进样方式:脉冲不分流进样,脉冲压力25 psi,0.75 min后开阀;
- 溶剂延迟时间:8 min;
- 进样口温度:250℃;
- 接口温度:280℃;
- 溶剂延迟时间:8 min;

- j) 离子源:电子轰击源(EI);
- k) 电离能量:70 eV;
- l) 测定方式:选择离子监测方式;
- m) 选择离子及相对丰度:见表 1。

表 1 2,4-二甲基苯胺的选择离子和相对丰度

选择离子, m/z	121(定量)	120	77
相对丰度,%	100	85.2	21.3

7.3.2 定量测定

根据样液中 2,4-二甲基苯胺含量的情况,选定与样液中 2,4-二甲基苯胺浓度相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中 2,4-二甲基苯胺响应值应在仪器测定的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下,2,4-二甲基苯胺的保留时间约为 10.0 min,标准品的总离子流图参见附录 A 中图 A.1。

7.3.3 定性测定

对标准溶液及样液均按 7.3.1 规定的条件进行测定。如果样液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现,则对其进行质谱确证。在扣除背景后的样品谱图中,所选择离子全部出现,同时所选择的离子的离子丰度比与标准品相关离子的相对丰度一致,波动范围符合表 2 的最大容许偏差之内(见表 2),可判定样品中存在 2,4-二甲基苯胺。被确证的样品可判定为 2,4-二甲基苯胺阳性检出。2,4-二甲基苯胺标准品的质谱图参见图 A.2。

表 2 质谱相对离子丰度最大容许偏差

单位为百分率

相对离子丰度(基峰)	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤10
容许的相对误差	±10	±15	±20	±50

7.4 空白试验

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

用色谱数据处理软件或按式(1)计算试样中双甲脒的残留含量。

$$X=\frac{1.21\times A\times c\times V}{A_s\times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X —— 试样中双甲脒残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- 1.21 —— 由 2,4-二甲基苯胺分子量换算为双甲脒分子量的转换系数;
- A —— 样液中 2,4-二甲基苯胺的峰面积;
- c —— 标准工作液中 2,4-二甲基苯胺的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V —— 最终样液定容体积,单位为毫升(mL);
- A_s —— 标准工作液中 2,4-二甲基苯胺峰面积;
- m —— 最终样液所代表的试样量,单位为克(g)。

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

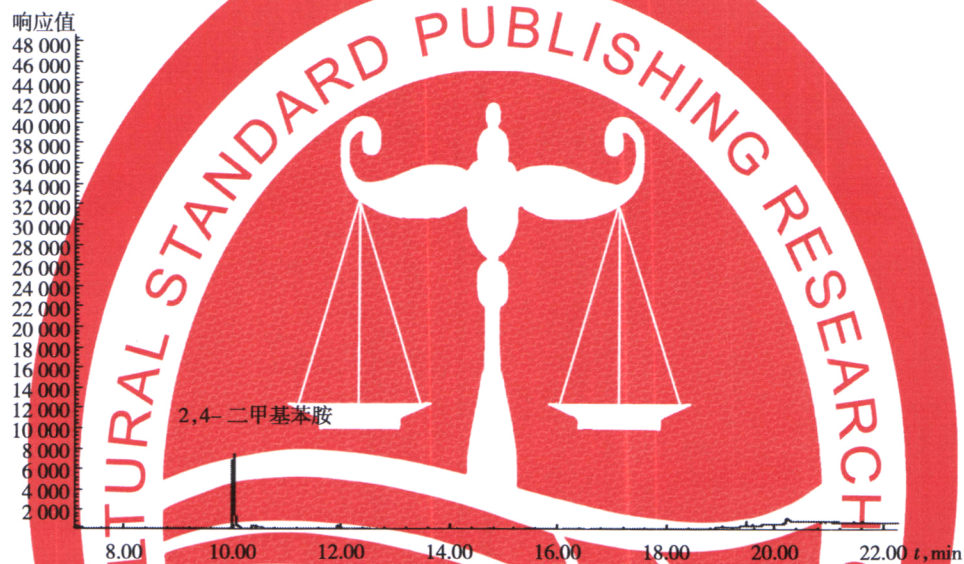
本方法的回收率参见附录 D。



附录 A
(资料性附录)
色谱图和质谱图

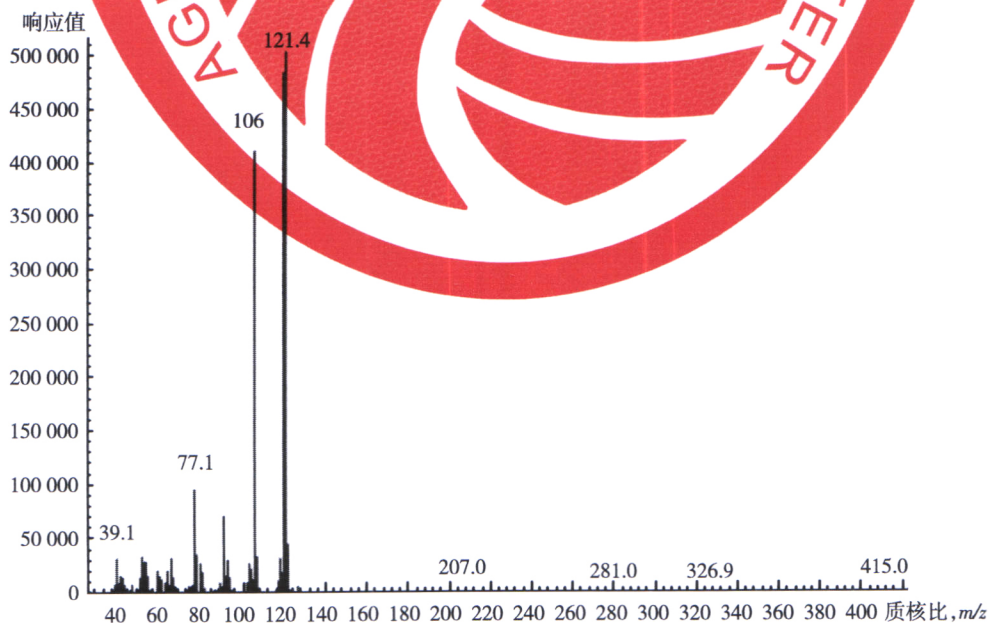
A.1 2,4-二甲基苯胺标准物质的总离子色谱图

见图 A.1。



A.2 2,4-二甲基苯胺标准物质的质谱图

见图 A.2。



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
$0.1 < C \leq 1$	23
$C > 1$	19

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

化合物	添加浓度 mg/kg	回收率 %	精密度 %
双甲脒	0.01	76.7%~88.2	9.8
	0.02	76.9~88.0	10.2
	0.05	78.4~90.4	9.0

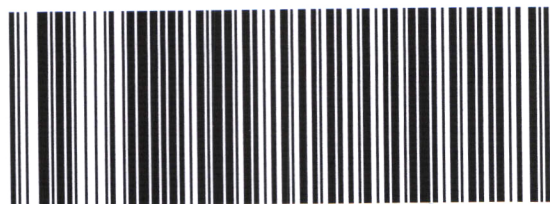
中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
蜂王浆中双甲脒及其代谢产物残留量的测定
气相色谱—质谱法
GB 23200.103—2016

* * *

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: 16109·4144
定价: 24.00 元



GB 23200.103—2016

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