



中华人民共和国国家标准

GB 29707—2013

食品安全国家标准

牛奶中双甲脒残留标志物残留量的测定 气相色谱法

2013-09-16 发布

2014-01-01 实施

中华人民共和国农业部
中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 发布

食品安全国家标准

牛奶中双甲脒残留标志物残留量的测定

气相色谱法

1 范围

本标准规定了牛奶中双甲脒残留标志物残留检测的制样和气相色谱测定方法。
本标准适用于牛奶中双甲脒残留标志物 2,4-二甲基苯胺残留量的检测。

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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试料中残留的双甲脒,用氢氧化钠水溶液提取,水解,萃取,七氟丁酸酐衍生,气相色谱-电子捕获检测法检测,外标法定量。

4 试剂和材料

以下所用的试剂,除特别注明外均为分析纯试剂;水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 双甲脒对照品:含量 $\geq 99\%$;2,4-二甲基苯胺对照品:含量 $\geq 95\%$ 。
- 4.2 氢氧化钠:优级纯。
- 4.3 碳酸氢钠:优级纯。
- 4.4 无水硫酸钠:优级纯。
- 4.5 七氟丁酸酐:色谱纯。
- 4.6 正己烷:色谱纯。
- 4.7 1 mol/L 氢氧化钠溶液:取氢氧化钠 40 g,用水溶解并稀释至 1 000 mL。
- 4.8 碱性水溶液:取水 1 000 mL,用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调 pH 至 9.0。
- 4.9 饱和碳酸氢钠溶液:取碳酸氢钠 10.35 g,用水溶解并稀释至 1 000 mL。
- 4.10 1 mg/mL 双甲脒和 2,4-二甲基苯胺标准贮备液:精密称取双甲脒和 2,4-二甲基苯胺对照品各 10 mg,分别于 10 mL 量瓶中,用正己烷溶解并稀释至刻度,配制成浓度为 1 mg/mL 的双甲脒标准贮备液和 2,4-二甲基苯胺标准贮备液。2℃~8℃保存,有效期 3 个月。
- 4.11 10 μg/mL 混合标准工作液:精密量取 1 mg/mL 双甲脒标准贮备液和 2,4-二甲基苯胺标准贮备液适量各 1.0 mL,于 100 mL 量瓶中,用正己烷稀释至刻度,配制成浓度为 10 μg/mL 的混合标准工作液。2℃~8℃避光保存,有效期 1 周。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱仪:配电子捕获检测器。
- 5.2 分析天平:感量 0.000 01 g。
- 5.3 天平:感量 0.01 g。
- 5.4 离心机。
- 5.5 旋涡混合器。
- 5.6 均质机。
- 5.7 恒温干燥箱。
- 5.8 聚丙烯离心管。
- 5.9 具塞离心管。
- 5.10 圆底烧瓶。

6 试料的制备与保存

6.1 试料的制备

取适量新鲜或冷藏的空白或供试牛奶,混合均匀。

——取均质后的供试样品,作为供试试料。

——取均质后的空白样品,作为空白试料。

——取均质后的空白样品,添加适宜浓度的标准工作液,作为空白添加试料。

6.2 试料的保存

—20 ℃以下保存。

7 测定步骤

7.1 标准曲线的制备

精密量取 2,4-二甲基苯胺标准贮备液适量,用正己烷稀释,配制成浓度为 10、20、50、100、200 和 400 ng/mL 的系列标准溶液,各取 2.0 mL,按衍生化步骤处理,供气相色谱测定。以测得峰面积为纵坐标,对应的标准溶液浓度为横坐标,绘制标准曲线。求回归方程和相关系数。

7.2 提取和水解

称取试料 $5\text{ g} \pm 0.05\text{ g}$,于聚丙烯离心管中,加碱性水溶液 10 mL,旋涡混匀,4 200 r/min 离心 10 min,取上清液于另一聚丙烯离心管中,残渣中加碱性水溶液 10 mL,重复提取一次,合并两次上清液。于 70 ℃恒温干燥箱中静置 50 min,冷却,加正己烷 10 mL,旋涡混匀,静置 5 min,4 200 r/min 离心 10 min,取上层正己烷液于圆底烧瓶中,下层液加正己烷 5 mL 重复萃取一次,合并两次正己烷层液,于 45 ℃转蒸发至干,用正己烷 2.0 mL 溶解残余物,备用。

7.3 衍生和净化

取备用液于具塞离心管中,加七氟丁酸酐 10 μL ,混匀,于 60 ℃恒温 90 min,其间每隔 30 min 取出超声 5 min。衍生后静置 10 min,加饱和碳酸氢钠溶液 2 mL,混匀,取有机相层,加无水硫酸钠 2 g 去

水,供气相色谱测定。

7.4 测定

7.4.1 色谱条件

7.4.1.1 色谱柱:Rtx-1 毛细管柱(30 m×0.25 mm),或相当者。

7.4.1.2 柱温:程序升温,见表 1。

表 1 程序升温表

升温速率 ℃/ min	初始温度 ℃	停留时间 min
	50	0
7	220	5

7.4.1.3 柱流速:1 mL/min,分析时间:27 min。

7.4.1.4 进样口温度:250 ℃。

7.4.1.5 进样量:1 μL。

7.4.1.6 载气:氮气(纯度 ≥ 99.999%),30 mL/min。

7.4.1.7 分流模式:分流,分流比 50 比 1。

7.4.1.8 检测器温度:300 ℃。

7.4.2 测定法

取试样溶液和相应的标准溶液,作单点或多点校准,按外标法,以峰面积计算。标准溶液及试样溶液中双甲脒和 2,4-二甲基苯胺响应值应在仪器检测的线性范围之内。在上述色谱条件下,标准溶液和空白添加试样溶液的高效液相色谱图见附录 A。

7.5 空白试验

除不加试料外,采用完全相同的步骤进行平行操作。

8 结果计算与表述

试料中双甲脒的残留量(μg/ kg)按式(1)计算:

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

式中:

X ——供试试料中双甲脒残留量,单位为微克每千克(μg/ kg);

A ——试样溶液中 2,4-二甲基苯七氟丁酰胺的峰面积;

c_s ——标准工作液中 2,4-二甲基苯胺的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——萃取用正己烷的体积,单位为毫升(mL);

1.21——2,4-二甲基苯胺计算成双甲脒的校正系数;

A_s ——标准工作液中 2,4-二甲基苯七氟丁酰胺的峰面积;

m ——供试试料质量,单位为克(g)。

注:计算结果需扣除空白值,测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留三位有效数字。

9 检验方法灵敏度、准确度和精密度

9.1 灵敏度

本方法的检测限为 $2 \mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

9.2 准确度

本方法在 $5 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 20 \mu\text{g}/\text{kg}$ 添加浓度水平上的回收率为 $70\% \sim 110\%$ 。

9.3 精密度

本方法的批内相对标准偏差 $\leq 15\%$, 批间相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

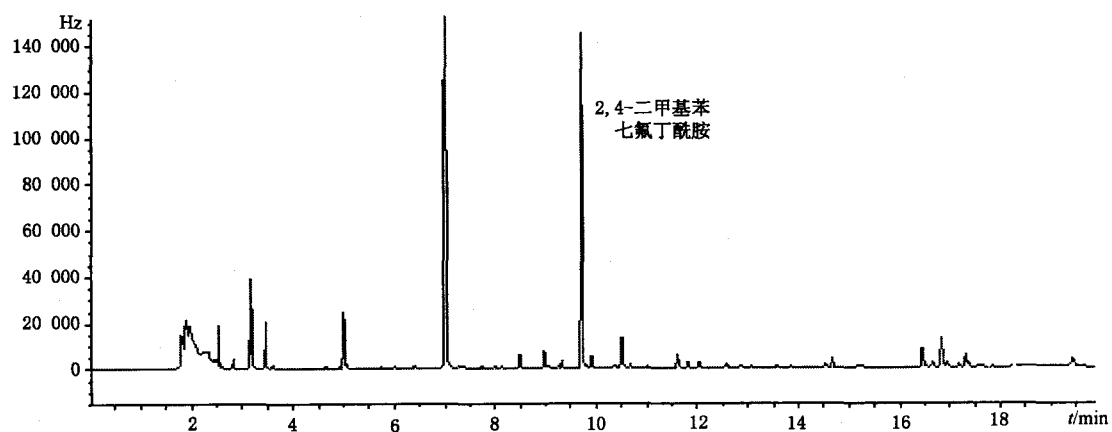
附录 A
色谱图

图 A.1 2,4-二甲苯基胺标准溶液色谱图(10 µg/L)

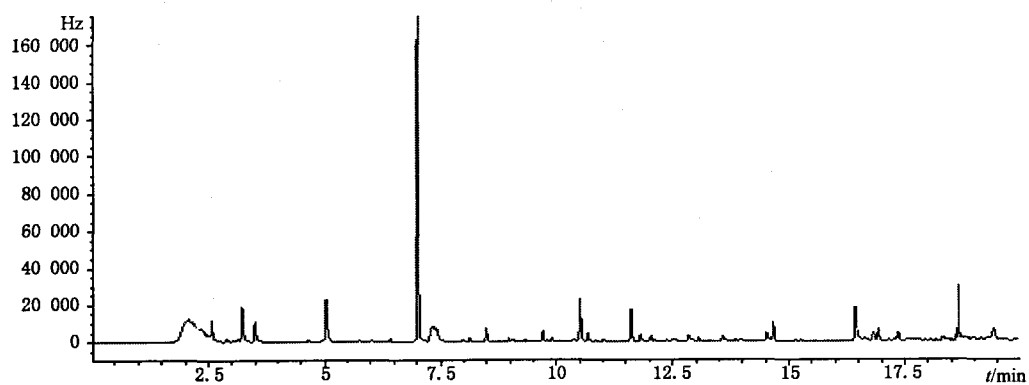


图 A.2 牛奶空白试样色谱图

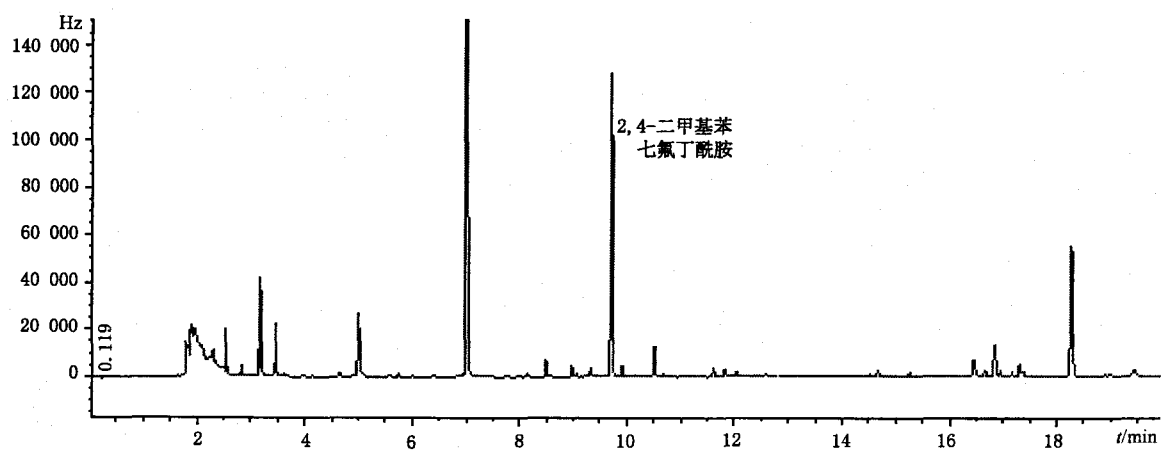


图 A.3 牛奶空白添加双甲脒试样色谱图(5 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
