

ICS 点击此处添加 ICS 号
点击此处添加中国标准文献分类号

GB

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB 23200.16—2016

代替NY/T 1016—2006

食 品 安 全 国 家 标 准
水 果 蔬 菜 中 乙 烯 利 残 留 量 的 测 定
气 相 色 谱 法

National food safety standards—

Determination of ethephon residue in fruits and vegetables

Gas chromatography

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NY/T 1016-2006《蔬菜中乙烯利残留量的测定 气相色谱法》。

本标准与GB/T 5009.7-2008 相比主要修改如下：

——根据食品安全标准的格式进行了修改；

——规范性引用文件中增加GB 2763《食品中农药最大残留限量》标准；

——在试样制备中增加了取样部位的规定及细化了试样制备的要求；

——增加了精密度要求。

食品安全国家标准

水果蔬菜中乙烯利残留量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了水果和蔬菜中乙烯利残留量的测定方法。
本标准适用于水果、蔬菜中乙烯利残留量的分析。

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。凡是注日期的应用文件,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

用甲醇提取样品中乙烯利,经重氮甲烷衍生成二甲基乙烯利后,用带火焰光度检测器(磷滤光片)的气相色谱仪测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用色谱纯的试剂,水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 氢氧化钾(KOH)。

4.1.2 盐酸(HCl)。

4.1.3 甲醇(CH₃OH)。

4.1.4 无水乙醚(C₂H₆O)。

4.2 溶液配制

甲醇-盐酸溶液(90+10):量取90mL甲醇加到10mL盐酸中,混匀。

4.3 标准品

乙烯利标准品,纯度≥95%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 乙烯利标准溶液:准确称取适量的乙烯利标准品,用甲醇配制成质量浓度为1000 mg/L的标准储备液。根据需要再用甲醇稀释标准储备液以制备适当浓度的标准工作液,配制过程需用聚乙烯器皿。

4.4.2 重氮甲烷溶液:制备见附录A。

5 仪器

5.1 气相色谱仪并配有火焰光度检测器。

5.2 超声波清洗器。

5.3 组织捣碎机。

5.4 氮气吹干仪。

6 分析步骤

6.1 试样制备

将蔬菜、水果样品取样部位按 GB 2763 附录 A 规定取样，对于个体较小的样品，取样后全部处理；对于个体较大的基本均匀样品，可在对称轴或对称面上分割或切成小块后处理；对于细长、扁平或组分含量在各部分有差异的样品，可在不同部位切取小片或截成小段或处理；取后的样品将其切碎，充分混匀，用四分法取样或直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆，放入聚乙烯瓶中于 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}\sim -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下保存。

6.2 提取

称取试样 10 g（精确至 0.01g）于聚乙烯烧杯中，加入 0.5 mL 甲醇-盐酸溶液和 50 mL 甲醇，超声震荡提取 5min，过滤于 100 mL 的聚乙烯容量瓶中，残渣再用 30 mL 甲醇提取一次，合并提取液聚乙烯容量瓶中，定容 100 mL。

6.3 衍生化

准确吸取 10 mL 上述定容溶液放入 15 mL 聚乙烯离心管中，在干燥氮气流下于 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴上浓缩至约 1.5 mL，加入 0.5 mL 甲醇-盐酸溶液和 8 mL 无水乙醚，充分混合，放置 10 min，将上清液移入另一聚乙烯离心管中，残留液用 1 mL 无水乙醚萃取 2 次，萃取液并入上述清液中，于 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴下浓缩至约 1 mL。在通风柜内，向浓缩液里滴加重氮甲烷溶液，直至黄色不褪为止。盖严塞子，放置 15 min。在氮气流下 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴上浓缩至约 1 mL，用乙醚稀释到 2.00 mL，供气相色谱测定。

6.4 标准溶液的衍生化

取适量的乙烯利标准工作液（用甲醇定容 10.0 mL），按照样品的提取和衍生步骤（5.2 和 5.3）进行操作。

6.5 气相色谱参考条件

色谱柱：FFAP 30 m \times 0.32 mm(id) \times 0.25 μm 弹性石英毛细管柱或相当极性的色谱柱。

载气：氮气，流量 2.5 mL/min，纯度 $\geq 99.999\%$ ；

燃气：氢气，流量 85 mL/min，纯度 $\geq 99.999\%$ ；

助燃气：空气，流量 110 mL/min。

进样口温度：240 $^{\circ}\text{C}$ ；

升温程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (1min) 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 230 $^{\circ}\text{C}$ (2min)；

检测器温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

检测器：火焰光度检测器（磷滤光片）。

进样量：1 μL 。

6.6 色谱分析

分别吸取标准样品和待测样品衍生化后的溶液（5.3和5.4）各 1 μL ，分别注入色谱仪中，通过待测样品与标准样品衍生化物的峰面积比较，用外标法定量。

6.7 空白试验

除不待测样品外，均按上述步骤（5.2和5.3）进行操作。

7 结果计算

用色谱数据处理机或按式（1）计算样品中的乙烯利的残留量

$$\omega = \frac{A \times \rho \times V_1 \times V_2 \times 1000}{A_s \times m \times V \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

ω —样品中乙烯利残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

A —样品溶液中二甲基乙烯利的色谱面积；

A_s —标准溶液中二甲基乙烯利的色谱峰面积；

ρ —标准溶液中乙烯利的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V —提取溶剂定容体积，单位为毫升（mL）；

V_1 —分取体积，单位为毫升（mL）；

V_2 —上机液定容体积，单位为毫升（mL）；

m —称取样品的质量，单位为（克）。

计算结果应扣除空白值，计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，保留两位有效数字。

8 精密度

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 B 的要求。

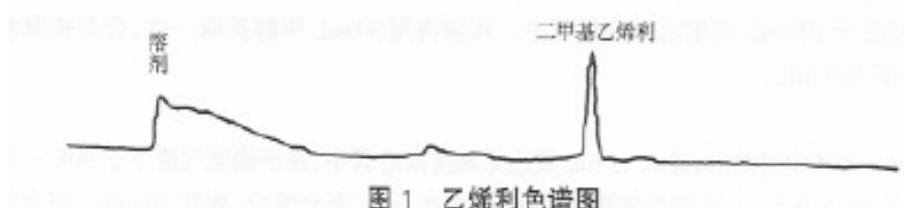
在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值（百分率），应符合附录 C 的要求。

9 定量限

本标准方法的定量限为 0.03 mg/kg。

10 色谱参考图

浓度为 0.05 mg/L 的乙烯利的色谱图见图 1。



附录 A
(规范性附录)
重氮甲烷制备

A1 2-亚硝基-2-甲基脲的制备

在250 mL烧瓶中，加入13.5 g盐酸甲胺，加入67 g水，再加入40.2 g尿，缓慢回流2 h 45min，然后激烈回流15 min，冷却至室温，加入20.2 g亚硝酸钠，溶液冷却至0 °C，在1 L烧杯中加入80 g冰，并在冰盐浴中冷却，然后加入13.3 g硫酸，边搅拌边加入刚刚制的甲基脲-亚硝酸盐，使其温度不超过0 °C，大约1 h加完。亚硝基甲基脲成结晶状泡沫漂浮在上面，立即用吸滤法过滤并很好地压干，再用少量冰水洗涤，所得结晶放入真空干燥器干燥，温度不超过4 °C。

A2 重氮甲烷的制备

在500 mL圆底烧瓶中放置60 mL50%氢氧化钠溶液和200 mL乙醚，将混合物冷却至0 °C，然后一边摇动，一边加入20.6 g2-亚硝基-2-甲基脲，在烧瓶上装上冷凝管进行蒸馏。冷凝管下端连接一个接收管，通过一个双孔橡皮塞浸入盛在250 mL锥形瓶中的40 mL乙醚液面下，锥形瓶则放在冰-盐浴中冷却，放出来的气体通过同样冷却至0 °C以下的第二份40 mL乙醚中，将反应烧瓶放在50 °C的水浴上，使其达到乙醚的沸点，并不时摇动，蒸出的乙醚直到馏出物颜色变成无色为止，通常蒸出2/3的乙醚以后馏出物就变成无色。在任何情况下不能将乙醚蒸干，合并接收器中的乙醚溶液，其中含有5.3 g~5.9 g重氮甲烷。

附录 B
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 B.1 实验室内重复性要求

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

附 录 C
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 C.1 实验室间再现性要求

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