

BJS

食品补充检验方法

BJS 202007

婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测

2020-11-19 发布

国家市场监督管理总局 发布

婴幼儿配方食品中消毒剂残留检测

1 范围

本方法规定了婴幼儿配方食品中 C₁₂-苯扎氯铵、C₁₄-苯扎氯铵、C₁₆-苯扎氯铵、十二烷基三甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵、四丁基硫酸氢铵 6 种消毒剂残留的液相色谱-串联质谱测定方法。

本方法适用于婴幼儿配方乳粉、婴幼儿谷物辅助食品及婴幼儿果蔬泥中 C₁₂-苯扎氯铵、C₁₄-苯扎氯铵、C₁₆-苯扎氯铵、十二烷基三甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵、四丁基硫酸氢铵 6 种消毒剂残留量的检测。

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

样品经乙腈水溶液超声提取，提取液过膜后采用液相色谱/串联质谱检测，空白样品加标法进行定量。

4 试剂与材料

除另有规定外，本方法中所用试剂均为色谱纯，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 甲醇(CH₃OH):重蒸。

4.1.2 乙腈(C₂H₅N):重蒸。

4.1.3 乙酸铵(CH₃COONH₄)。

4.1.4 甲酸(HCOOH)。

4.2 试剂配制

4.2.1 50%甲醇水溶液:量取甲醇(4.1.1)500 mL,用水定容至 1 000 mL。

4.2.2 70%乙腈水溶液:量取乙腈(4.1.2)700 mL,用水定容至 1 000 mL。

4.2.3 20 mmol/L 乙酸铵缓冲溶液(含 0.2%甲酸):称取 1.54 g 乙酸铵(4.1.3)置于烧杯中,加水溶解并定容至 1 000 mL 容量瓶中,再加入甲酸(4.1.4)2 mL,待用。

4.3 标准品

C₁₂-苯扎氯铵、C₁₄-苯扎氯铵、C₁₆-苯扎氯铵、十二烷基三甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵、四丁基硫酸氢铵标准品的 CAS 号、分子式、相对分子质量参见附录 A,纯度均不小于 98%,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备液:分别准确称取 10 mg(精确至 0.000 01 g)标准品(4.3),置于 10 mL 小烧杯中,定量转移至 100 mL 棕色容量瓶中,用 50%甲醇水溶液(4.2.1)溶解并定容至刻度,配成质量浓度为 0.1 mg/mL 标准储备液,0 °C~4 °C 冷藏保存,保存期 3 个月。

4.4.2 混合标准中间溶液-1:分别吸取 100 μ L 的标准储备液(4.4.1)于 100 mL 容量瓶中,用 50%甲醇水溶液定容至刻度,配成 0.1 μ g/mL 混合标准中间溶液,0 °C~4 °C 冷藏保存,保存期 1 个月。

4.4.3 混合标准中间溶液-2:分别吸取 1.0 mL 的标准储备液(4.4.1)于 100 mL 容量瓶中,用 50%甲醇水溶液定容至刻度,配成 1.0 μ g/mL 混合标准中间溶液,0 °C~4 °C 冷藏保存,保存期 1 个月。

4.4.4 基质标准系列工作液:准确称取 1.0 g 空白样品(精确至 0.001 g),分别加入混合标准中间溶液-1(4.4.2)10 μ L、20 μ L、50 μ L 以及混合标准中间溶液-2(4.4.3)10 μ L、20 μ L、50 μ L,按照 7.1 步骤操作,配得 C₁₂-苯扎氯铵、C₁₄-苯扎氯铵、C₁₆-苯扎氯铵、十二烷基三甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵、四丁基硫酸氢铵质量浓度为 1.0 μ g/kg、2.0 μ g/kg、5.0 μ g/kg、10.0 μ g/kg、20.0 μ g/kg、50.0 μ g/kg 的基质标准系列工作液。

4.5 材料

4.5.1 滤膜:有机相,0.22 μ m。

4.5.2 离心管:PS 聚乙烯,2 mL。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联质谱仪:配有电喷雾离子源。

5.2 分析天平:感量分别为 0.000 01 g 和 0.001 g。

5.3 超声波发生器。

5.4 涡漩混合器。

5.5 高速离心机:转速不低于 10 000 r/min。

5.6 恒温水浴锅。

5.7 冰箱。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 婴幼儿配方乳粉、婴幼儿谷物辅助食品

采样量需大于 0.5 kg,混匀后分装至 100 g,储存于样品瓶中,密封保存,供检测用。

6.1.2 婴幼儿果蔬泥

采样量需要大于 0.5 kg,对于瓶装、袋装需要至少采集两个包装(同一批次或批号),用匀浆机混匀后,储存于样品瓶中,取其中 100 g 样品进行检测。

6.2 试样保存

婴幼儿配方乳粉、婴幼儿谷物辅助食品需常温保存;婴幼儿营养果泥需 0 °C~4 °C 保存。

7 分析步骤

7.1 试样前处理

7.1.1 婴幼儿配方乳粉

准确称取 (1.000 ± 0.002) g,置于10 mL玻璃离心管中,加入50℃左右热水2.0 mL,涡漩10 s后,再加入乙腈5.0 mL,具塞后剧烈震摇5 s,使蛋白质沉淀,超声提取10 min,吸取1.5 mL上清液,10 000 r/min离心10 min,过0.22 μ m有机滤膜后置于1.5 mL进样瓶中,冰箱-18℃放置4 h,取上清液供液相色谱-串联质谱测定。

7.1.2 婴幼儿谷物辅助食品

准确称取 (1.000 ± 0.002) g,置于10 mL玻璃离心管中,加入70%乙腈水溶液7.0 mL,涡漩30 s后,超声提取40 min,吸取1 mL上清液,过0.22 μ m有机滤膜后,液相色谱-串联质谱测定。

7.1.3 婴幼儿果蔬泥

准确称取 (1.000 ± 0.002) g,置于10 mL玻璃离心管中,加入70%乙腈水溶液5.0 mL,涡漩30 s后,超声提取30 min,吸取1 mL上清液,10 000 r/min离心10 min,过0.22 μ m有机滤膜后,液相色谱-串联质谱测定。

7.2 仪器分析条件

7.2.1 液相色谱条件

液相色谱条件如下:

- 色谱柱: C_{18} 柱,5 μ m,150 mm \times 2.1 mm(内径)或相当者;
- 柱温:25℃;
- 进样量:2 μ L;
- 流动相:20 mmol/L乙酸铵水溶液(含0.2%甲酸)+甲醇(15:85,体积比);
- 流动相流速:0.25 mL/min。

7.2.2 质谱条件

质谱条件如下:

- 离子源:电喷雾离子源(ESI);
- 扫描方式:正离子模式;
- 检测方式:多反应监测(MRM);
- 干燥气温度:340℃;
- 干燥气流速:8 L/min;
- 雾化器压力:276 kPa(40 psi);
- 毛细管电压:4 000 V;
- 定性离子对、定量离子对及碰撞能量见表1。

表 1 C₁₂-苯扎氯铵等 6 种消毒剂的质谱参数

被测物质名称	母离子(<i>m/z</i>)	子离子(<i>m/z</i>)	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
C ₁₂ -苯扎氯铵	304.3	91.1 ^a ;212.3	60	35;20
C ₁₄ -苯扎氯铵	332.3	91.1 ^a ;240.3	60	35;20
C ₁₆ -苯扎氯铵	360.4	91.1 ^a ;268.3	60	30;20
十二烷基三甲基溴化铵	228.3	60.1 ^a ;57.1	120	25;25
二癸基二甲基氯化铵	326.4	186.3 ^a ;57.2	100	30;25
四丁基硫酸氢铵	242.3	142.2 ^a ;100.2	120	25;35

^a 定量离子。

7.2.3 液相色谱-串联质谱测定

7.2.3.1 定性测定

被测组分选择一个母离子、2 个子离子,在相同实验条件下,样品中待测物质的保留时间与标准溶液中对应的保留时间偏差在±2.5%之内,且样品中被测组分定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度进行比较,偏差不超过表 2 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的待测物。

C₁₂-苯扎氯铵等 6 种消毒剂 MRM 色谱图参见附录 B。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的最大偏差/%	±20	±25	±30	±50

7.2.3.2 定量测定

在仪器最佳工作条件下,对基质混合标准工作溶液进样(4.4.4),以基质添加标准工作液被测组分的质量浓度为横坐标、相应的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。样品溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围内(如果样品溶液中待测物的响应值超出线性范围,可相应调整基质混合标准工作溶液浓度)。空白样品加标法定量。

7.3 空白试验

除不称取试样外,均按照上述测定步骤进行。

7.4 质量控制

本方法中使用到的所有有机溶剂和实验器皿,在使用前应进行空白试验。如本底值高于检出限,应对有机试剂进行重蒸,或更换实验器皿,直至本底值低于检出限。

8 结果计算

试样中消毒剂的含量按式(1)计算:

$$X = \rho - \rho_0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——试样中消毒剂的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

ρ ——由基质标准曲线得到的消毒剂的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

ρ_0 ——空白试验得到的消毒剂的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)。

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,结果保留三位有效数字。

9 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不得超过算术平均值的 20%。

10 检出限与定量限

方法的检出限: C_{12} -苯扎氯铵、 C_{14} -苯扎氯铵、 C_{16} -苯扎氯铵、十二烷基三甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵、四丁基硫酸氢铵均为 $0.50 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

方法的定量限: C_{12} -苯扎氯铵、 C_{14} -苯扎氯铵、 C_{16} -苯扎氯铵、十二烷基三甲基溴化铵、二癸基二甲基氯化铵、四丁基硫酸氢铵均为 $1.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

附 录 A
(资料性)
化合物相关信息

6 种消毒剂中英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量见表 A.1。

表 A.1 6 种消毒剂中英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量

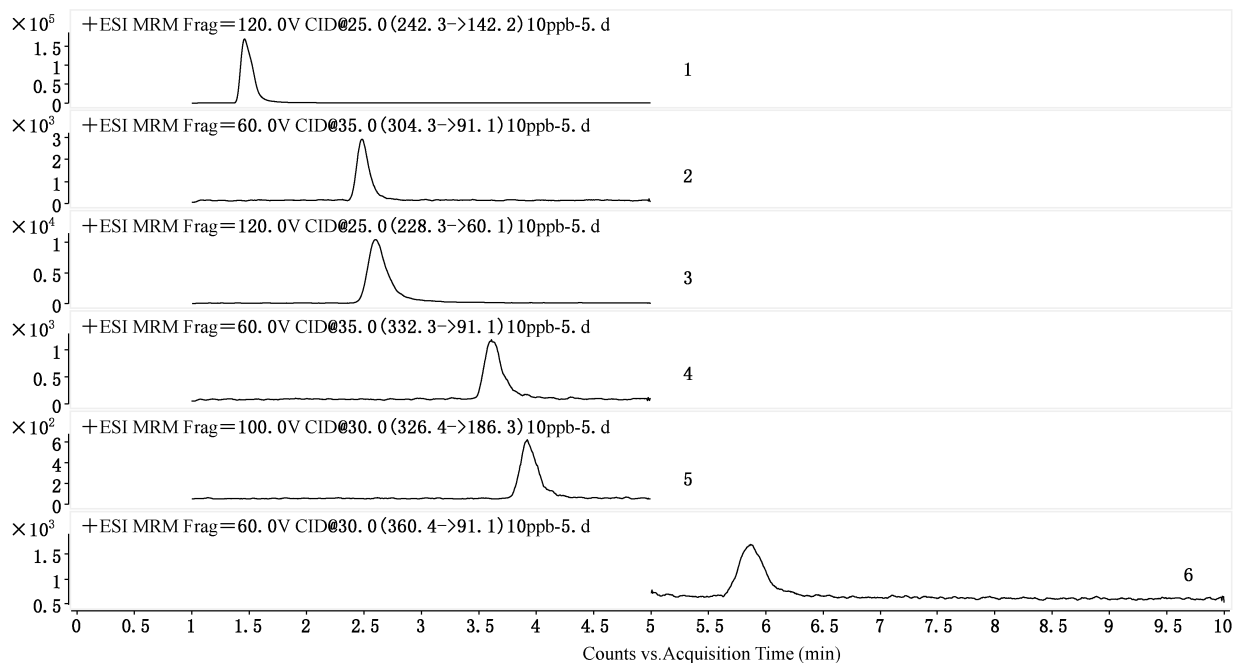
序号	中文名称	英文名称	CAS 号	分子式	相对分子质量
1	C ₁₂ -苯扎氯铵	C ₁₂ -Benz alkonium chloride	139-07-1	C ₂₁ H ₃₈ ClN	339.99
2	C ₁₄ -苯扎氯铵	C ₁₄ -Benz alkonium chloride	139-08-2	C ₂₃ H ₄₂ ClN	368.04
3	C ₁₆ -苯扎氯铵	C ₁₆ -Benz alkonium chloride	122-18-9	C ₂₅ H ₄₆ ClN	396.09
4	十二烷基三甲基溴化铵	Dodecyltrimethylammonium bromide	1119-94-4	C ₁₅ H ₃₄ BrN	308.34
5	二癸基二甲基氯化铵	Didecyl dimethyl ammonium chlorid	7173-51-5	C ₂₂ H ₄₈ ClN	362.08
6	四丁基硫酸氢铵	Tetrabutylammonium hydrogen sulfate	32503-27-8	C ₁₆ H ₃₇ NO ₄ S	339.53

附录 B

(资料性)

空白添加样品特征离子质量色谱图

空白样品中添加 6 种消毒剂的 MRM 色谱图见图 B.1。



说明：

- 1——四丁基硫酸氢铵；
- 2—— C_{12} -苯扎氯铵；
- 3——十二烷基三甲基溴化铵；
- 4—— C_{14} -苯扎氯铵；
- 5——二癸基二甲基氯化铵；
- 6—— C_{16} -苯扎氯铵。

图 B.1 空白样品中添加 6 种消毒剂的 MRM 色谱图

本方法负责起草单位：北京市食品安全监控和风险评估中心（北京市食品检验所）。

本方法参与验证单位：河北省食品检验研究院、山东省食品检验研究院、湖北省食品质量与安全监督检验研究院、天津市食品安全检测技术研究院、广州质量监督检测研究院。

本方法主要起草人：罗晓轩、王浩、邵瑞婷、贾婧怡、张杉、陈江龙。

