



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4014—2013

---

## 出口食品中苯磺酰氯胺钠和 对甲苯磺酰氯胺钠残留量的测定 气相色谱-质谱/质谱法

Determination of chloramine-B and chloramine-T residues  
in foods for export—GC-MS/MS method

---

2013-11-06发布

2014-06-01 实施

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局 发 布

## 前 言

本标准按照GB/T1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国黑龙江出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：吴岩、王传松、胡坤、徐义刚、姜冰、勾越、魏冬旭、沈睿至、刘永。

# 出口食品中苯磺酰氯胺钠和 对甲苯磺酰氯胺钠残留量的测定 气相色谱-质谱/质谱法

## 1 范围

本标准规定了出口食品中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠残留量的气相色谱-质谱/质谱测定方法。

本标准适用于鸡肉、猪肉、牛肉、鱼肉、鸡蛋、菜豆、草莓、牛奶、冰激凌和蜂蜜中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠残留量的测定和确证。

## 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 方法提要

试样中的苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠残留被亚硫酸钠还原为苯磺酰胺和对甲苯磺酰胺，用乙酸乙酯液液萃取，经石墨化炭黑/氨基复合固相萃取柱净化后，用气相色谱-质谱/质谱仪测定，外标法定量。

## 4 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为符合GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 乙腈：色谱纯。
- 4.2 甲苯：色谱纯。
- 4.3 乙酸乙酯：色谱纯。
- 4.4 冰乙酸。
- 4.5 氯化钠。

- 4.6 亚硫酸钠。
- 4.7 碱式醋酸铅。
- 4.8 无水硫酸钠：经650 °C灼烧4 h, 置于干燥器内备用。
- 4.9 三水合亚铁氰化钾。
- 4.10 亚硫酸钠溶液(2%)：称取2.0 g 亚硫酸钠，用水溶解并定容至100 mL。
- 4.11 乙酸溶液(5%)：移取5.0 mL 冰乙酸，用水稀释并定容至100 mL。
- 4.12 亚铁氰化钾溶液(10%)：称取11.5 g 三水合亚铁氰化钾，用水溶解并定容至100 mL。
- 4.13 碱式醋酸铅溶液(35%)：称取35.0 g 碱式醋酸铅，用水溶解并定容至100 mL。

- 4.14 氯化钠溶液(5%):称取50 g 氯化钠,用水溶解并定容至1 L。
- 4.15 乙腈-甲苯(3+1,体积比):量取30 mL 乙腈和10 mL 甲苯,混匀。
- 4.16 苯磺酰氯胺钠标准物质:  $C_8H_3ClNO_2SNa \cdot 2H_2O$ ,CAS No.98-10-2,纯度大于或等于99.0%。
- 4.17 对甲苯磺酰氯胺钠标准物质:  $C_7H_9NO_2S$ ,CAS No.70-55-3,纯度大于或等于99.0%
- 4.18 标准储备溶液:分别准确称取适量的每种标准物质,用水配置成浓度为1000  $\mu g/mL$  的标准储备溶液,有效期3个月。
- 4.19 混合标准工作溶液:分别准确移取一定体积的每种标准储备溶液,根据需要用水稀释成适用浓度的混合标准工作溶液,有效期1个月。
- 4.20 石墨化炭黑/氨基复合固相萃取柱:1 g,6 mL 或性能相当者。
- 4.21 微孔滤膜:0.45  $\mu m$ ,有机系。

## 5 仪器与设备

- 5.1 气相色谱-质谱/质谱仪:配有电子轰击源(ED)
- 5.2 分析天平:感量分别为0.0001g 和0.01g
- 5.3 均质器。
- 5.4 旋转蒸发器。
- 5.5 离心机:转速不低于4000 r/min。
- 5.6 涡旋混合器。
- 5.7 振荡器。
- 5.8 分液漏斗:250 mL。
- 5.9 离心管:80 mL。
- 5.10 浓缩瓶:200 mL。
- 5.11 水浴锅。

## 6 试样制备与保存

### 6.1 试样制备

#### 6.1.1 水果、蔬菜类

将水果、蔬菜去皮、核、蒂、梗、籽、芯等(不可用水洗涤),取可食部分约500 g,切碎或经粉碎机粉碎,混匀,装入洁净容器,密封并标明标记。

#### 6.1.2 肌肉组织类、鸡蛋

取代表性可食部分约500 g,经粉碎机粉碎,混匀,装入洁净容器,密封并标明标记。

#### 6.1.3 蜂蜜

取代表性样品约500 g, 未结晶、结块样品直接在容器内搅拌均匀；对有结晶析出或已经结块的样品，盖紧瓶盖后，置于不超过60 ℃的水浴中温热，样品全部融化后搅匀，迅速盖紧瓶盖冷却至室温。称取分析试样后其余部分装入洁净容器，密封并标明标记。

#### **6.1.4 冰激凌**

取代表性样品约500 g, 置于不超过60 ℃的水浴中温热，样品全部融化后搅匀，迅速盖紧瓶盖冷却

至室温。称取分析试样后其余部分装入洁净容器，密封并标明标记。

## 6.2 试样保存

蜂蜜试样可于常温保存，牛奶试样于0℃~4℃保存，其他试样于-18℃冷冻保存。

在抽样及制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

## 7 测定步骤

### 7.1 提取

#### 7.1.1 肌肉组织类、鸡蛋样品

称取5g(精确到0.01g)均匀试样，置于80mL具塞离心管中，加入10mL 2%亚硫酸钠溶液(4.10)、2.5mL5%乙酸溶液(4.11)、10mL10%亚铁氰化钾溶液(4.12)和2.5mL35%碱式醋酸铅溶液(4.13)，均质提取1min,4000r/min离心5min，取上层于分液漏斗中，残留物再用30mL2%亚硫酸钠溶液重复提取一次，合并上清液于同一分液漏斗中，然后向其中加入50mL5%氯化钠溶液(4.14)和50mL乙酸乙酯，剧烈振荡2min，静止10min，将上层有机相通过无水硫酸钠柱脱水于200mL浓缩瓶中。再用40mL乙酸乙酯重复提取一次，合并提取液于同一浓缩瓶中，在45℃水浴中用旋转蒸发器浓缩至近干，再用氮气流吹干。加入3mL乙甲苯溶液(4.15)溶解残渣并净化。

#### 7.1.2 水果、蔬菜类样品

称取5g(精确到0.01g)均匀试样，置于80mL具塞离心管中，加入30mL 2%亚硫酸钠溶液(4.10)、5mL5%乙酸溶液(4.11)，以下同“均质提取1min”起操作。

#### 7.1.3 蜂蜜、牛奶、冰激凌样品

称取5g(精确到0.01g)均匀试样，于80mL具塞离心管中，加入10mL水，涡旋溶解后加入10mL2%亚硫酸钠溶液(4.10)、2.5mL5%乙酸溶液(4.11)、10mL10%亚铁氰化钾溶液(4.12)和2.5mL35%碱式醋酸铅溶液(4.13)，涡旋振荡15min，以下同7.1。“以4000r/min离心5min”起操作。

### 7.2 净化

在石墨化炭黑/氨基复合柱中加入约10mL高纯水硫酸钠加样前用4mL乙腈-甲苯(3+1,体积比)预洗柱，弃去流出液，保证柱体湿润。将上述试样全部转移到柱中，用2mL乙腈-甲苯(3+1,体积比)洗涤浓缩瓶，并移入柱中。再用5mL乙腈-甲苯(3+1,体积比)洗涤柱，收集全部流出液于浓缩瓶中，于40℃水浴中旋转蒸发至近干，用乙酸乙酯定容至5mL，用于气相色谱-质谱/质谱测定。

### 7.3 测定

#### 7.3.1 气相色谱-质谱/质谱条件

气相色谱-质谱/质谱条件如下：



- a) 色谱柱: Varian-1701 ms(30m×0.25 mm×0.25 μm)石英毛细管柱, 或相当者;
- b) 色谱柱温度: 120 °C (2 min)→5°C/min→260 °C(10 min);
- c) 进样口温度: 260 °C;
- d) 载气: 氦气, 纯度≥99.999%, 流速1.0 mL/min;
- e) 进样方式: 无分流进样, 0.75 min 后打开分流阀和隔垫吹扫阀;

- f) 进样量: 1 μL;
- g) 溶剂延迟: 5 min;
- h) 质谱条件: 参见附录 A。

### 7.3.2 气相色谱-质谱/质谱检测

根据样液中被测物含量, 选定浓度相近的标准工作溶液, 标准工作溶液和待测样液中药物还原物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

根据样液中被测物含量情况, 选定浓度相近的混合标准工作溶液, 对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定, 标准工作溶液和待测样液中药物还原物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

### 7.3.3 气相色谱-质谱/质谱确证

如果样液与标准工作溶液的质量色谱图中, 在相同保留时间有色谱峰出现, 允许偏差小于±2.5%, 所选择离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比, 其值在允许范围内(允许范围见表1)。则可判断样品中存在相应的被测物。在7.3.1条件下, 苯磺酰氯胺钠与对甲苯磺酰氯胺钠标准物的还原物气相色谱-质谱谱图参见附录B中图B.1。

表 1 使用定性气相色谱-质谱时相对离子丰度最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

### 7.4 空白试验

除不加试样外, 均按上述操作步骤进行。

## 8 结果计算和表述

气相色谱-质谱/质谱测定结果可由计算机按外标法自动计算, 也可按式(1)计算, 计算结果应扣除空白值:

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

式中:

- X —— 试样中药物残留量, 单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 标准工作液中药物的浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL);
- A —— 样液中被测药物还原物的峰面积;
- V —— 样品溶液定容体积, 单位为毫升(mL);
- A<sub>s</sub> —— 标准溶液中被测药物还原物的峰面积;
- m —— 试样的质量, 单位为克(g)。

## 9 测定低限、回收率

### 9.1 测定低限

本方法对水果、蔬菜类、肌肉组织类、牛奶、冰激凌、蜂蜜中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠残留量的测定低限均为0.05 mg/kg。

## 9.2 回收率

采用本方法对鸡肉、猪肉、牛肉、鱼肉、鸡蛋、菜豆、草莓、牛奶、冰激凌和蜂蜜10种食品基质进行添加回收率试验，苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠的添加水平和回收率见表2。

**表 2 苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠在10种样品中添加回收率范围**

样品	化合物	添加浓度/ (mg/kg)	回收率/%	样品	化合物	添加浓度/ (mg/kg)	回收率/%
鸡肉	苯磺酰氯 胺钠	0.05	79.7~92.9	菜豆	苯磺酰氯 胺钠	0.05	84.5~99.8
		0.1	84.2~97.1			0.1	89.3~93.7
		0.5	83.5~101.0			0.5	87.4~98.4
	对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	75.1~88.1		对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	76.8~87.9
		0.1	84.4~93.3			0.1	92.1~100.9
		0.5	89.3~100.1			0.5	89.5~100.6
猪肉	苯磺酰氯 胺钠	0.05	75.9~98.3	草莓	苯磺酰氯 胺钠	0.05	79.3~89.4
		0.1	85.8~95.7			0.1	91.5~102.5
		0.5	83.2~94.0			0.5	87.3~96.8
	对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	84.0~95.8		对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	75.7~97.4
		0.1	79.0~92.0			0.1	83.5~93.4
		0.5	90.1~100.0			0.5	86.5~94.6
牛肉	苯磺酰氯 胺钠	0.05	84.5~99.8	牛奶	苯磺酰氯 胺钠	0.05	81.6~94.5
		0.1	89.3~93.7			0.1	86.1~98.7
		0.5	87.4~98.4			0.5	85.6~96.3
	对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	76.8~87.9		对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	82.5~96.6
		0.1	92.1~100.9			0.1	82.5~95.1
		0.5	89.5~100.6			0.5	84.2~97.0
鱼肉	苯磺酰氯 胺钠	0.05	79.3~89.4	冰激凌	苯磺酰氯 胺钠	0.05	79.7~92.9
		0.1	91.5~102.5			0.1	84.2~97.1
		0.5	87.3~96.8			0.5	83.5~101.0
	对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	75.7~97.4		对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	75.1~88.1
		0.1	83.5~93.4			0.1	84.4~93.3
		0.5	86.5~94.6			0.5	89.3~100.1

鸡蛋	苯磺酰氯 胺钠	0.05	81.6~94.5	蜂蜜	苯磺酰氯 胺钠	0.05	75.9~98.3
		0.1	86.1~98.7			0.1	85.8~95.7
		0.5	85.6~96.3			0.5	83.2~94.0
	对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	82.5~96.6		对甲苯磺 酰氯胺钠	0.05	84.0~95.8
		0.1	82.5~95.1			0.1	79.0~92.0
		0.5	84.2~97.0			0.5	90.1~100.0

**附录 A**  
**(资料性附录)**  
**质谱条件和多反应监测条件**

质谱条件如表 A.1 所示，多反应监测条件如表 A.2 所示。

**表 A.1 质谱条件**

电离方式	EI	
电离能量		70 eV
源温度		200 °C
接口温度		250 °C
碰撞气压	氩气, 1.80 m Torr	
监测模式	多反应监测	

**表 A.2 多反应监测条件**

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间	碰撞能量
苯磺酰氯胺钠还原物	157	3	0.12 s	20 V
	157		0.12 s	10 V
对甲苯磺酰氯胺钠还原物		91	0.12 s	20 V
	171	107	0.12 s	10 V
定量离子。				

- 1) 非商业性声明：附录A 所列参数是在Varian450-GC/320-MS 质谱仪上完成的，此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 B  
(资料性附录)  
标准物质色谱图

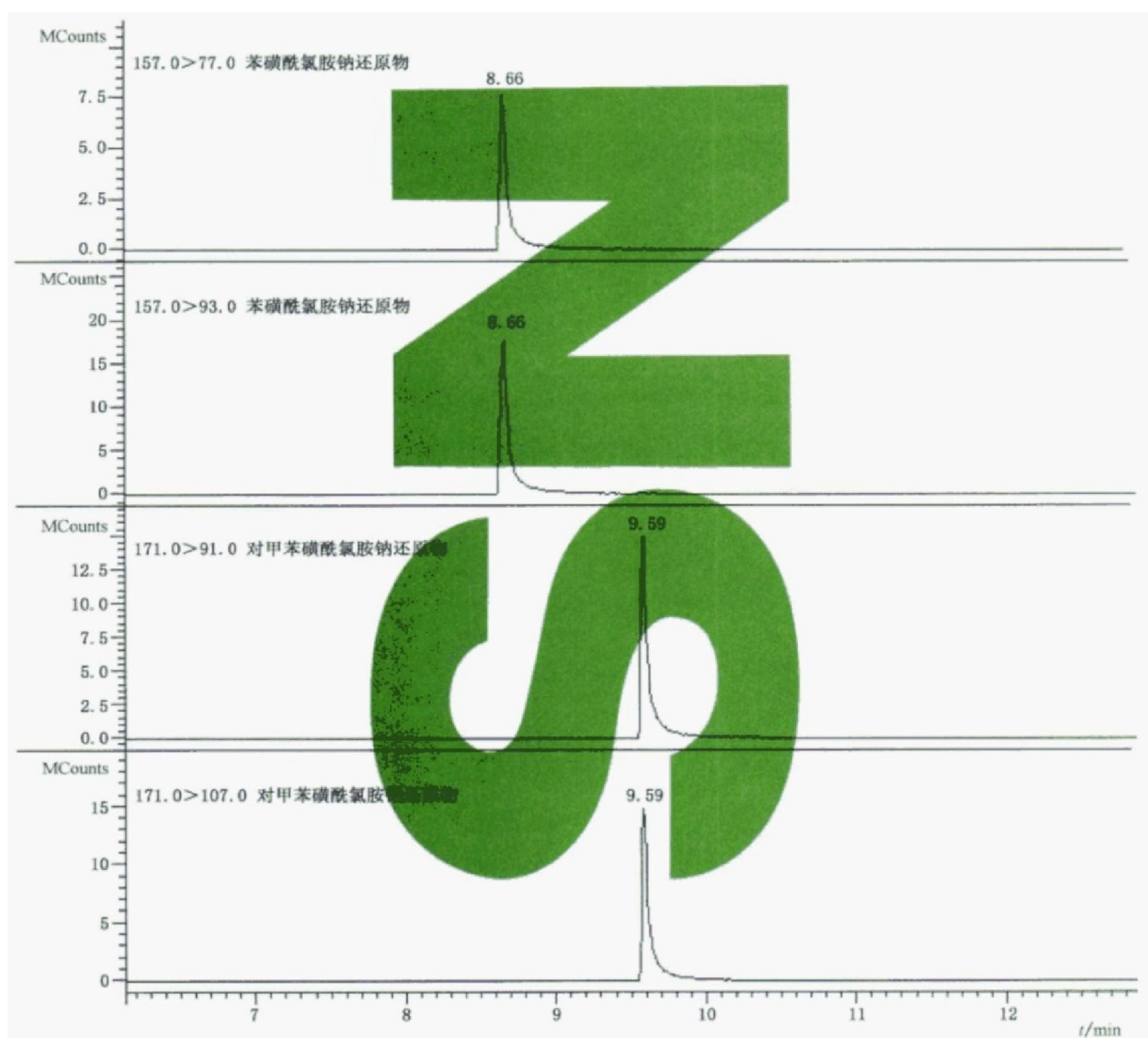


图 B.1 苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠还原物气相色谱-质谱/质谱多反应监测色谱图



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：  
<https://d.book118.com/285343043344011130>