SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 1547—2011
代替 SN/T 1547—2005

进出口食品中甲醛的测定 液相色谱法

Determination of formaldehyde in food for import and export—Liquid chromatographic method

2011-02-25 发布　　2011-07-01 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/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准代替SN/T 1547—2005《进出口食品中甲醛含量测定　液相色谱法》，本标准与SN/T 1547—2005相比，主要技术变化如下：

——将测定范围改为“银鱼、香菇、面粉、奶粉、奶糖、奶油、乳饮料、啤酒”(见第1章)；

——将“用水提取样品中甲醛”改为“用衍生液提取试样中甲醛”(见第3章)；

——将试样分为固体类试样和液体类试样提取(见7.1)；

——增加了提取液的净化步骤(见7.2)；

——将“甲醛校正工作溶液的制备”改为“甲醛衍生物标准溶液的制备”(见7.3)；

——将液相色谱条件流动相改为“甲醇-水(70+30，V_1+V_2)”(见7.4.1)；

——将计算公式作了相应修改(见第8章)；

——将测定低限改为“液体类试样中甲醛的测定低限为2.0 mg/L，固体类试样中甲醛的测定低限为5.0 mg/kg”(见9.1)；

——将回收率数据作了相应修改(见9.2)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准负责起草单位：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局。

本标准参加起草单位：中华人民共和国上海出入境检验检疫局、中华人民共和国湖北出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：吕春华、韩超、刘海山、陈笑梅、谢文、谈金辉、王传现、李晶、方晓明、王鹏。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——SN/T 1547—2005。

进出口食品中甲醛的测定 液相色谱法

1 范围

本标准规定了进出口食品中甲醛的液相色谱测定方法。

本标准适用于进出口银鱼、香菇、面粉、奶粉、奶糖、奶油、乳饮料、啤酒中甲醛的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中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

用衍生液提取试样中的甲醛，反应生成甲醛衍生物。液液萃取净化后，在 365 nm 波长处，液相色谱法(HPLC)测定，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯。所用水为 GB/T 6682 规定的一级水，使用前煮沸 10 min 后冷却。所用器皿用水洗净后再于 100 ℃烘箱内烘 1 h～2 h。

4.1 乙腈：液相色谱级。

4.2 正己烷：液相色谱级。

4.3 硫酸铵。

4.4 乙酸钠。

4.5 冰乙酸。

4.6 乙腈饱和的正己烷：100 mL 乙腈中加入 100 mL 正己烷，充分振荡后，静置分层，取上层液体。

4.7 缓冲溶液(pH 5)：称取 2.64 g 乙酸钠，以适量水溶解，加入 1.0 mL 冰乙酸，用水定容至 500 mL。

4.8 2,4-二硝基苯肼：纯度≥99%。

4.9 2,4-二硝基苯肼溶液(0.6 g/L)：称取 2,4-二硝基苯肼 300 mg，用乙腈溶解定容至 500 mL。

4.10 衍生液：量取 100 mL 缓冲溶液(4.7)和 100 mL 2,4-二硝基苯肼溶液(4.9)，混匀。

4.11 甲醛标准溶液：100 μg/mL。安培瓶封装，置于 10 ℃以上保存，使用前与室温(宜 20 ℃±3 ℃)平衡，摇动均匀，打开后推荐一次性使用，或者将标准溶液转移至棕色瓶密封。

4.12 微孔滤膜：0.45 μm，有机相。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪：配有二极管阵列检测器或紫外检测器。

5.2 捣碎机。

5.3 具塞塑料离心管：聚丙烯，50 mL，或相当者。

5.4 具塞比色管或刻度试管：10 mL 和 20 mL。

5.5 涡旋仪。

5.6 恒温振荡器。

6 试样制备与保存

6.1 固体类试样

从所取全部样品中取出有代表性样品约 500 g，取可食部分经捣碎机充分捣碎均匀，均分成两份，分别装入洁净容器内作为试样，密封并标明标记。银鱼试样于－18 ℃以下冷冻保存。香菇、面粉、奶粉、奶糖、奶油试样在 0 ℃～4 ℃冷藏。

6.2 液体类试样

从所取全部样品中取出有代表性样品约 500 g，均分成两份，分别装入洁净容器内作为试样，密封并标明标记。试样在 0 ℃～4 ℃冷藏。

注：在抽样和制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留量的变化。

7 测定步骤

7.1 提取

7.1.1 固体类试样

称取试样 2.0 g 试样（准确至 0.01 g），置于 50 mL 具塞塑料离心管中，准确加入 20.0 mL 衍生液（4.10）。旋紧塞子，涡旋混匀后置于 60 ℃恒温振荡器中，150 r/min 振摇，间隔 20 min 取出混匀 1 次，振摇 1 h 后取出冷却至室温。

7.1.2 液体类试样

移取试样 1.0 mL，置于 10 mL 具塞比色管或刻度试管中，补加缓冲溶液（4.7）至 5.0 mL，再用 2,4-二硝基苯肼溶液（4.9）定容至 10.0 mL，盖上塞后混匀，60 ℃水浴加热 1 h，取出冷却至室温。

7.2 净化

7.2.1 固体类试样

将 7.1.1 提取液，以不低于 4 000 r/min 离心 5 min。如离心后溶液澄清，过微孔滤膜（4.12）后，直接供 HPLC 测定。如离心后溶液浑浊或分层，在提取液中加入 8 g 硫酸铵（4.3），混匀，以不低于 4 000 r/min 离心 5 min。移取上清液于 20 mL 具塞比色管或刻度试管中，下层溶液用 10 mL 乙腈重复萃取 1 次，合并上清液，用乙腈定容至 20.0 mL，混匀后过微孔滤膜（4.12），滤液供 HPLC 测定。

注：若试样中脂肪含量较高，在 7.1.1 提取液中加入 5 mL 乙腈饱和的正己烷（4.6），涡旋混合，离心，弃去上层正己烷，再进一步净化处理。

7.2.2 液体类试样

7.1.2 提取液的净化参见 7.2.1，所用试剂量减半。

7.3 甲醛衍生物标准溶液的制备

移取 20 μL、50 μL、100 μL、200 μL、500 μL 甲醛标准溶液(4.11),置于 10 mL 具塞比色管或刻度试管中,补加缓冲溶液(4.7)至 5.0 mL,再用 2,4-二硝基苯肼溶液(4.9)定容至 10.0 mL,盖上塞后混匀,60 ℃水浴加热 1 h,取出冷却至室温。过微孔滤膜(4.12),滤液供 HPLC 测定。

7.4 测定

7.4.1 液相色谱条件

液相色谱条件如下:

a) 色谱柱:C_{18}柱,250 mm×4.6 mm(内径),5 μm,或相当者;
b) 流动相:甲醇-水(70+30,V_1+V_2);
c) 流速:1.0 mL/min;
d) 柱温:40 ℃;
e) 检测波长:365 nm;
f) 进样量:20 μL。

7.4.2 色谱测定

根据样液中甲醛衍生物浓度的情况选定峰面积相近的标准溶液系列。标准溶液和样液中甲醛衍生物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准溶液和样液等体积参插进样测定。以峰面积为纵坐标,甲醛衍生物标准溶液对应的甲醛浓度为横坐标,绘制标准工作曲线。用保留时间定性,外标法定量。在上述色谱条件下甲醛衍生物的保留时间为 6.5 min,色谱图参见图 A.1。

7.5 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

按式(1)计算试样中甲醛的残留量或采用色谱数据处理系统计算。计算结果需扣除空白值。

$$X=\frac{c\times V\times 1\,000}{m\times 1\,000} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中:

X ——试样中甲醛的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg)或毫克每升(mg/L);
c ——从标准工作曲线得到的样液对应的甲醛浓度,单位为毫克每升(mg/L);
V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
m ——样液所代表的试样质量或体积,单位为克(g)或毫升(mL)。

9 测定低限、回收率

9.1 测定低限

本标准对液体类试样中甲醛的测定低限为 2.0 mg/L;对固体类试样中甲醛的测定低限为5.0 mg/kg。

9.2 回收率

银鱼、香菇、面粉、奶粉、奶糖、奶油的回收率数据见表1，乳饮料和啤酒的回收率数据见表2。

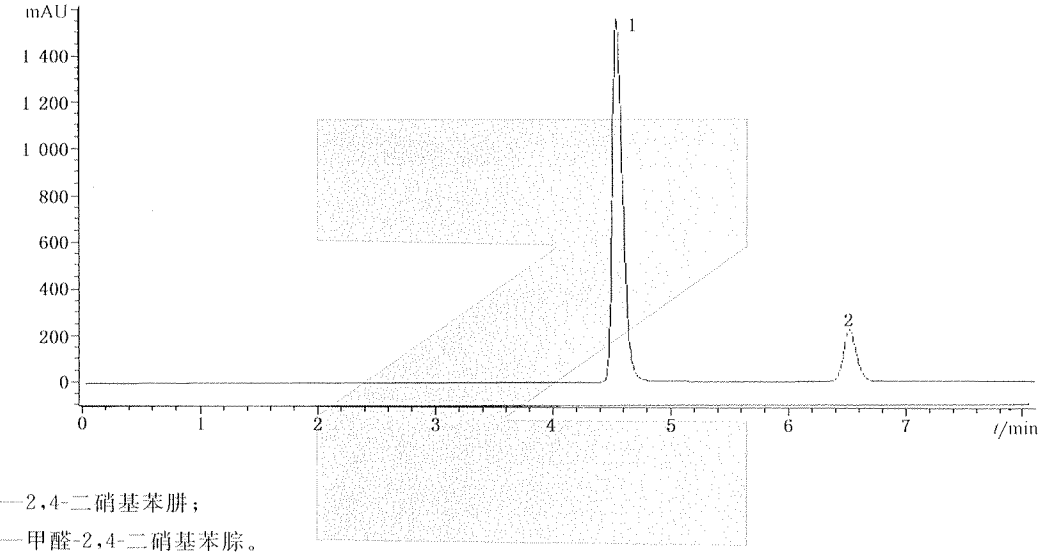
表1 银鱼、香菇、面粉、奶粉、奶糖和奶油回收率数据

添加水平 mg/kg	回收率 %					
	银鱼	香菇	面粉	奶粉	奶糖	奶油
5.0	71.4～75.0	84.6～95.4	90.2～102.2	72.6～83.4	82.8～90.4	73.2～76.6
10.0	72.1～74.4	88.0～95.5	89.9～100.2	78.4～88.2	81.4～95.0	72.5～77.2
20.0	73.3～78.6	88.1～93.3	94.5～100	79.3～89.1	83.3～93.1	73.5～77.0

表2 乳饮料和啤酒回收率数据

添加水平 mg/L	回收率 %	
	乳饮料	啤酒
2.0	97.0～100.5	96.0～103.0
5.0	95.8～98.6	95.0～98.8
10.0	95.9～98.7	96.7～99.8

附 录 A
（资料性附录）
标准品色谱图



1——2,4-二硝基苯肼；
2——甲醛-2,4-二硝基苯腙。

图 A.1 甲醛衍生物的标准液相色谱图