

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 23200.44—2016

代替SN 0353—1995

食品安全国家标准
粮谷中二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷残
留量的检测方法

National food safety standards—

Determination of carbon disulfide、carbon tetrachloride

and ethylene dibromide residues in cereals

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SN 0355-95 《出口粮谷中二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷残留量检验方法》。

本标准与SN 0355-95相比，主要变化如下：

—标准文本格式修改为食品安全国家标准文本格式；

—标准名称中“出口粮谷”改为“粮谷”；

—标准范围中增加“其它食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

—SN 0353-95。

食品安全国家标准

粮谷中二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷残留量的检测方法

1 范围

本标准规定了粮谷中二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷残留量检验的制样和气相色谱测定方法。本标准适用于玉米中二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷残留量的检验，其它食品可参照执行。

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，仅所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

试样在蒸馏提取器中与异辛烷和硫酸溶液加热共沸。二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷与异辛烷、水蒸气一起蒸出，经冷却，在蒸馏提取器的收集管中将异辛烷提取液与水分离。提取液经脱水后定容。用配有电子俘获检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 试剂

4.1.1 蒸馏水：用前煮沸 20min，冷却备用。取 300ml 蒸馏水置于蒸馏提取器（见下图）的烧瓶内，加入 15ml 异辛烷，按提取步骤（7.1）操作。在规定的色谱条件下，取异辛烷提取液 1 μ l 进行色谱测定，应无异辛烷以外的色谱峰。

4.1.2 异辛烷（C₈H₁₈）：分析纯，在与测定相同的色谱条件下，进样 1 μ l 进行色谱测定，应无异辛烷以外的色谱峰。

注：异辛烷的纯化：在 1000ml 烧瓶内加入 500ml 异辛烷，再加入金属钠片 5-10g，接上磨口冷凝器，回流 6-8h，然后用全玻璃蒸馏器蒸馏，收集 97.5-99.5℃之间的馏分。

4.1.3 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：分析纯，650℃灼烧 4h，冷却后贮于密闭容器中。

4.1.4 浓硫酸（H₂SO₄）：分析纯。

4.1.5 硫酸水溶液：10%（V/V）。

4.1.6 二硫化碳（CS₂）：分析纯（d₄²⁰ 1.263）

4.1.7 四氯化碳（CCl₄）：分析纯（d₄²⁰ 1.594）

4.1.8 二溴乙烷（C₂H₄Br₂）：分析纯（d₄²⁰ 2.177）

4.2 标准溶液配制

4.2.1 标准储备液：准确地分别量取二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷的适当体积，并用其密度进行重量计算，用异辛烷分别配成浓度各为 1.00mg/ml 的标准储备溶液。

4.2.2 标准工作溶液

根据需要，将标准储备液用异辛烷定量稀释配成如下浓度（表 1）的混合标准工作液。

| | μg/mL | | | | |
|------|-------|-----|-----|------|-------|
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 二硫化碳 | 4 | 2 | 1 | 0.2 | 0.04 |
| 四氯化碳 | 0.8 | 0.4 | 0.2 | 0.04 | 0.008 |
| 二溴乙烷 | 0.4 | 0.2 | 0.1 | 0.02 | 0.01 |

将试样在 0℃ 以下保存。

注：①缩分样品时，操作尽量要快，以防止熏蒸剂的散失。

在制样的操作过程中，必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

从蒸馏提取器的接收管与气体吸收阱的连接口处向接收管加入硫酸水溶液(10%, V/V)至回流口。连接好冷凝器和气体吸收阱，从冷凝器上口向气体吸收阱加入 5 mL 的异辛烷。通入冷却水。快速称取混匀的试样 50.0g(精确至 0.1g)置于烧瓶内，连接好烧瓶和提取器。从烧瓶的加液口加入 12 mL 异辛烷和 300 mL 硫酸水溶液(10%, V/V)。关闭加液口并用少量硫酸水溶液(10%, V/V)封住加液口。用电热套将烧瓶加热，使异辛烷提取液缓缓蒸出，直至异辛烷提取液基本蒸出后，继续加热蒸馏 5 min 左右。停止加热，使烧瓶降温。将接收管内的水层从下口放出，然后使异辛烷提取液通过无水硫酸钠小柱，收集于 25 mL 容量瓶中。从冷凝器上口，用约 7 mL 异辛烷分数次冲洗冷凝器、气体吸收阱、接收管和无水硫酸钠柱，洗液并入容量瓶中，用异辛烷定容，供气相色谱测定。

7.2 测定

7.2.1 气相色谱参考条件

- 色谱柱：玻璃柱，1.6m X3.2m m(内径)，填充物为 25%(m/m)DC-200 涂于 Chromosorb W AW-DMCS (60-80 目)。
- 色谱柱温度：75℃。
- 进样口温度：150℃。
- 检测器温度：150℃。
- 氦气，纯度≥99.99%，25m L/min。

7.2.2 色谱测定

根据样液中二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷含量情况，选定峰高相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷响应值均应在仪器检测线性范围内。对标准工作溶液和样液等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷的保留时间分别为 1.7 min, 3.5 min, 8.1 min。

7.3 空白实验

除不加试样外，按上述操作步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按公式(2)计算：

$$X = \frac{h \cdot c \cdot V}{h_s \cdot m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：X— 试样中二硫化碳或四氯化碳或二溴乙烷残留量，mg/kg；

h— 样液中二硫化碳或四氯化碳或二溴乙烷的峰高，mm；

h_s— 标准工作液中二硫化碳或四氯化碳或二溴乙烷峰高，mm；

c— 标准工作溶液中二硫化碳、四氯化碳、二溴乙烷的浓度，ug/mL；

V— 样液最终定容体积，mL；

M— 称取的试样量，g。

注：计算结果须扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 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A的要求。

9.2 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B的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法的定量限为:二硫化碳:0.02mg/kg; 四氯化碳:0.004mg/kg; 二溴乙烷:0.005mg/kg。

10.2 回收率

本方法的回收率见表 2。

表 2

| 熏蒸剂 | 浓度范围,mg/kg | 回收率,% |
|------|------------|-------------|
| 二硫化碳 | 0.02~2.00 | 93.37~97.67 |
| 四氯化碳 | 0.004~0.4 | 95.28~98.43 |
| 二溴乙烷 | 0.005~0.2 | 95.29~97.56 |

附 录 A
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 A.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 B
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表B.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 |