

中华人民共和国国家标准

GB 23200.55 2016

代替SN/T 2238 2008

食品安全国家标准 食品中 21 种熏蒸剂残留量的测定 顶空气相色谱法

National food safety standards—

Determination of twenty one fumigant residues in foods

Headspace 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SN/T 2238-2008 《进出口食品中21种熏蒸剂残留量检测方法 顶空气相色谱法》。

本标准与SN/T 2238-2008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“进出口食品”改为“食品”；

—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/T 2238-2008。

食品安全国家标准

食品中 21 种熏蒸剂残留量的测定 顶空气相色谱法

1 范围

本标准规定了食品中 1,1,1-三氯乙烷、反-1,3-二氯丙烯、顺-1,3-二氯丙烯、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、溴二氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、三氯溴甲烷、溴仿、1,1,2,2-四氯乙烷、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、六氯丁二烯、1,2-二溴乙烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳、三氯甲烷 21 种熏蒸剂残留量的顶空气相色谱检测方法。

本标准适用于玉米、糙米、花生、大豆、小豆等食品中21种熏蒸剂残留量的测定,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

在密封容器内,易挥发的熏蒸剂分子在一定温度下在气固两相间达到动态平衡。此时熏蒸剂在气相中的浓度和它在固相中的浓度成正比,通过对气相中熏蒸剂浓度的测定,即可计算出熏蒸剂的浓度,外标法定量。

4 试剂和材料

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

4.1 试剂

4.1.1 正己烷 (C_6H_{14}) : 农残级。

4.1.2 无水硫酸钠 (Na_2SO_4) : 经 650 °C 灼烧 4 h, 置干燥器中备用。

4.2 标准品

4.2.1 熏蒸剂标准品: 纯度大于等于 99 %。(参见附录 A 中表 A1)。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 三氯甲烷、四氯化碳等 21 种熏蒸剂标准储备溶液: 准确地分别移取三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二溴乙烷等 21 种熏蒸剂的适量体积,并用其密度(参见附录 A 中表 A1)进行重量计算,用正己烷分别配置成浓度各为 1000 $\mu g/mL$ 的标准储备液。该溶液在 0~4 °C 冰箱中保存。

4.3.2 三氯甲烷、四氯化碳等 21 种熏蒸剂标准混合工作液: 根据需要用正己烷配稀释成适用浓度的标准混合工作溶液,该溶液在 0 °C~4 °C 冰箱中保存。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪: 配有电子捕获检测器。

5.2 分析天平: 感量 0.01 g 和 0.0001 g。

5.3 顶空进样针: 1.0 mL。

5.4 顶空装置。

5.5 顶空瓶: 20.0 mL。

5.6 密封塑料离心管: 50 mL。

5.7 超声波仪。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

取代表性样品约 500 g, 取样部位按 GB 2763 附录 A 执行, 装入洁净容器, 密封, 标明标记。

6.2 试样保存

试样于-18 ℃以下冷冻保存。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 分析步骤

7.1 提取

称取样品 5 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞塑料离心管中，准确加入 15.0 mL 正己烷溶解并超声提取 5 min，离心。准确移取 10.0 mL 样液于顶空瓶中，立即用内衬聚四氟乙烯薄膜的橡皮塞密封，置于顶空装置中，于 60℃恒温 0.5 h，抽取 200 μL 上部气体供气相色谱分析。

7.2 测定

7.2.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱：HP-624 石英毛细管柱，30 m×0.53 mm (i.d.) ×2.05 μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：40 ℃（保持 1 min） $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 140 ℃（保持 30 min）；
- c) 进样口温度：200 ℃。
- d) 检测器温度：250 ℃。
- e) 载气：氦气，纯度大于等于 99.999 %，流速 1.2 mL/min；
- f) 进样量：200 μL。

7.2.2 气相色谱测定

根据样液中熏蒸剂含量情况，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熏蒸剂的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液与样液等体积参插进样测定。

标准溶液及样液均按7.1规定的条件进行测定。熏蒸剂标准物质和试样的气相色谱图见附录B中图 B.1-B.6。

7.3 空白实验

除不称取试样外均按上述步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按（1）式计算试样中熏蒸剂残留量，计算结果应扣除空白值：

$$X = \frac{h \cdot c \cdot V}{h_s \cdot m} \quad (1)$$

式中：
X —— 试样中某一熏蒸剂残留量，单位为毫克每千克，mg/kg；

h —— 样液中某一熏蒸剂的色谱峰高；

h_s —— 标准工作液中某一熏蒸剂的色谱峰高；

c —— 标准工作液中某一熏蒸剂的浓度，单位为微克每毫升，μg/mL；

V —— 提取溶剂的体积，单位为毫升，mL；

m —— 称取的试样量，单位为克，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D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 E 的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法涉及的 21 种熏蒸剂的定量限均为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

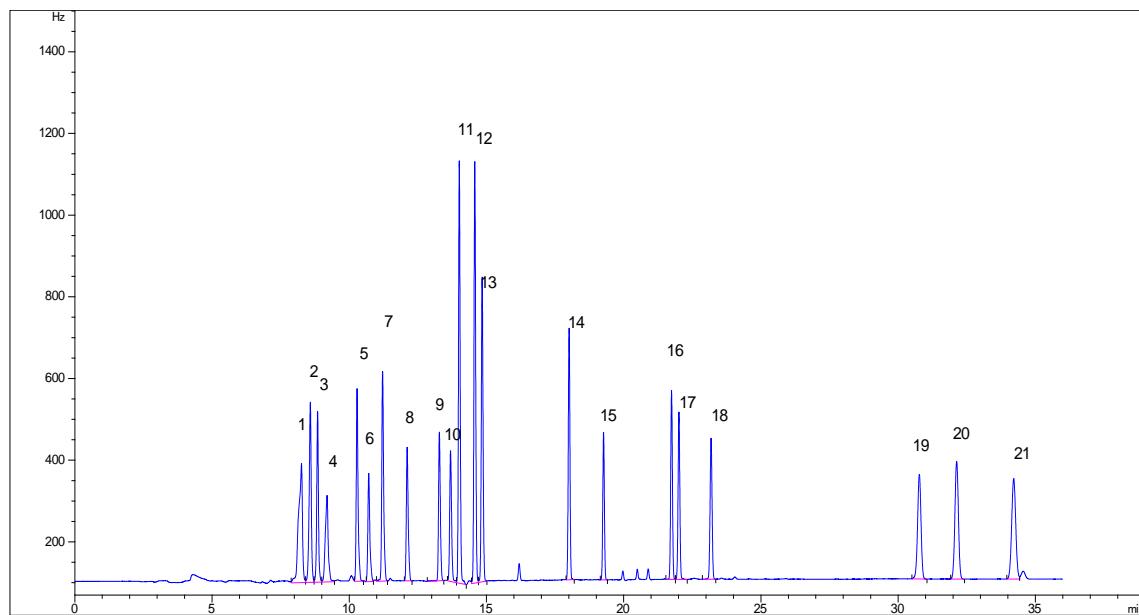
当添加水平为0.01~0.10 mg/kg时，21种熏蒸剂在不同基质中的添加回收率参见附录C。

附录 A
(资料性附录)
21 种熏蒸剂标准品信息

表 A.1 21 种熏蒸剂标准品信息

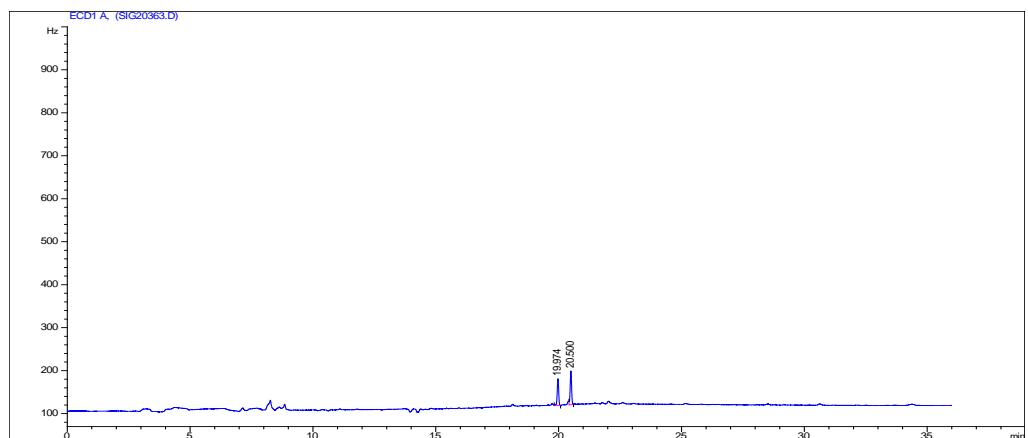
序号	样品名称	分子量	分子式	CAS No.	密度
1	1,1,1-三氯乙烷	133.35	CH ₃ CCl ₃	71-55-6	1.350
2	反-1,3-二氯丙烯	110.97	C ₃ H ₄ Cl ₂	10061-02-6	1.160
3	顺-1,3-二氯丙烯	110.97	C ₃ H ₄ Cl ₂	10061-02-5	1.160
4	三氯乙烯	131.39	ClCH=CCl ₂	79-01-6	1.465
5	1,2-二氯丙烷	112.9	CH ₃ CHClCH ₂ Cl	78-87-5	1.260
6	溴二氯甲烷	163.8	CHBrCl ₂	75-27-4	2.006
7	1,1,2-三氯乙烷	133.4	CHCl ₂ CH ₂ Cl	79-00-5	4.550
8	四氯乙烯	165.82	CCl ₂ CCl ₂	127-18-4	1.631
9	二溴氯甲烷	208.3	CHBr ₂ Cl	124-48-1	1.440
10	溴仿	252.73	CHBr ₃	75-25-2	2.889
11	1,1,2,2-四氯乙烷	167.86	CHCl ₂ CHCl ₂	79-34-5	1.600
12	1,3-二氯苯	147.00	C ₆ H ₄ Cl ₂	541-73-1	1.290
13	1,4-二氯苯	147.00	C ₆ H ₄ Cl ₂	106-46-7	1.458
14	1,2-二氯苯	147.00	C ₆ H ₄ Cl ₂	95-50-1	1.460
15	1,2,4-三氯苯	181.45	C ₆ H ₃ Cl ₃	120-82-1	1.450
16	1,2,3-三氯苯	181.45	C ₆ H ₃ Cl ₃	87-61-6	1.450
17	六氯丁二烯	260.76	C ₄ Cl ₆	87-68-3	1.682
18	1,2-二溴乙烷	187.88	C ₂ H ₄ Br ₂	106-93-4	2.177
19	1,2-二氯乙烷	98.97	C ₂ H ₄ Cl ₂	107-06-2	1.260
20	四氯化碳	153.84	CCl ₄	56-23-5	1.592
21	三氯甲烷	119.38	CHCl ₃	67-66-3	1.448

附录 B
(资料性附录)
21种熏蒸剂标准和样品气相色谱图



1. 三氯甲烷 2. 1,1,1-三氯乙烷 3. 四氯化碳 4. 1,2-二氯乙烷 5. 三氯乙烯 6. 1,2-二氯丙烷 7. 溴二氯甲烷 8. 顺-1,3-二氯丙烯 9. 反-1,3-二氯丙烯 10. 1,1,2-三氯乙烷 11. 四氯乙烯 12. 二溴氯甲烷 13. 1,2-二溴乙烷 14. 溴仿 15. 1,1,2,2-四氯乙烷 16. 1,3-二氯苯 17. 1,4-二氯苯 18. 1,2-二氯苯 19. 1,2,4-三氯苯 20. 六氯丁二烯 21. 1,2,3-三氯苯

图 B.1 21 种熏蒸剂标准气相色谱图



图B.2 大豆空白样品气相色谱图

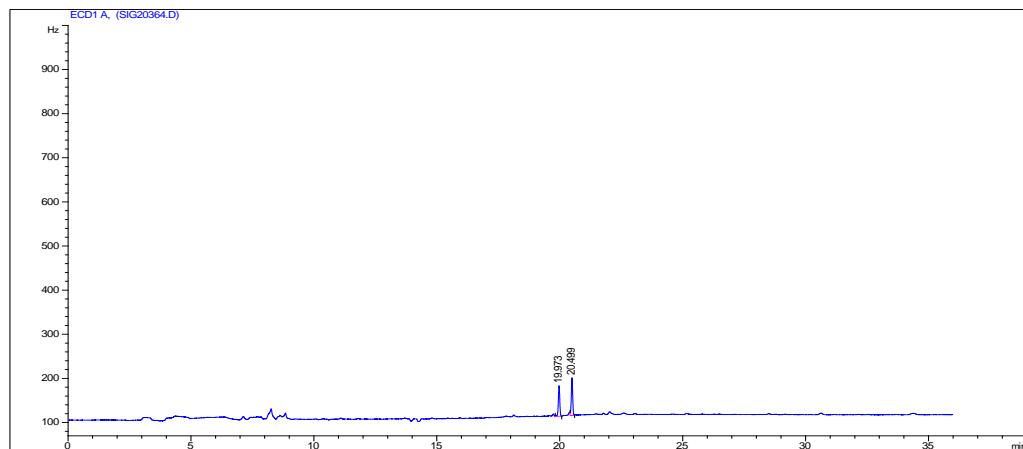
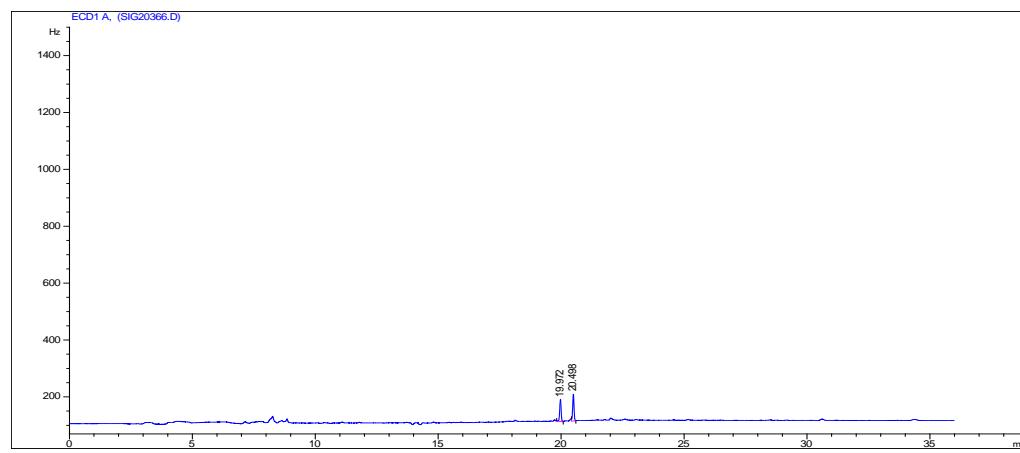


图 B.3 小豆空白样品气相色谱图



图B.4 花生空白样品气相色谱图

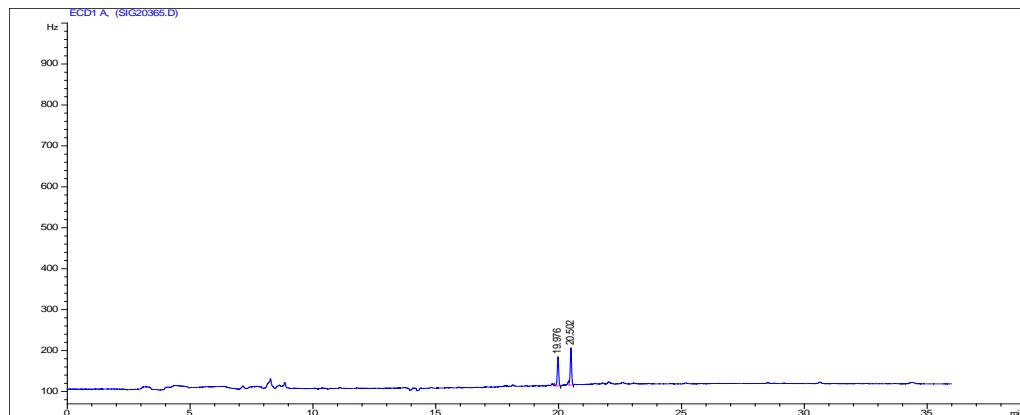


图 B.5 糙米空白样品气相色谱图

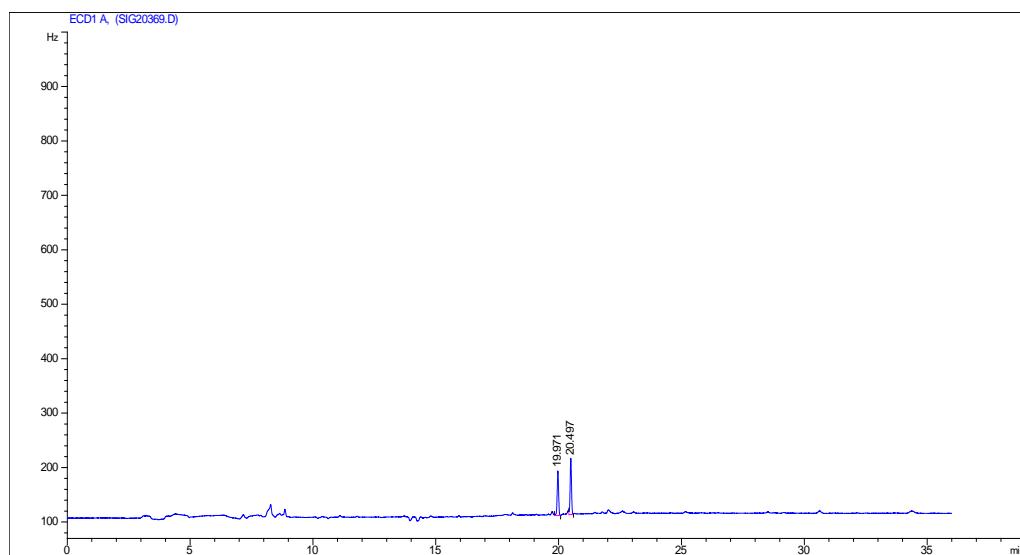


图 B.6 玉米空白样品气相色谱图

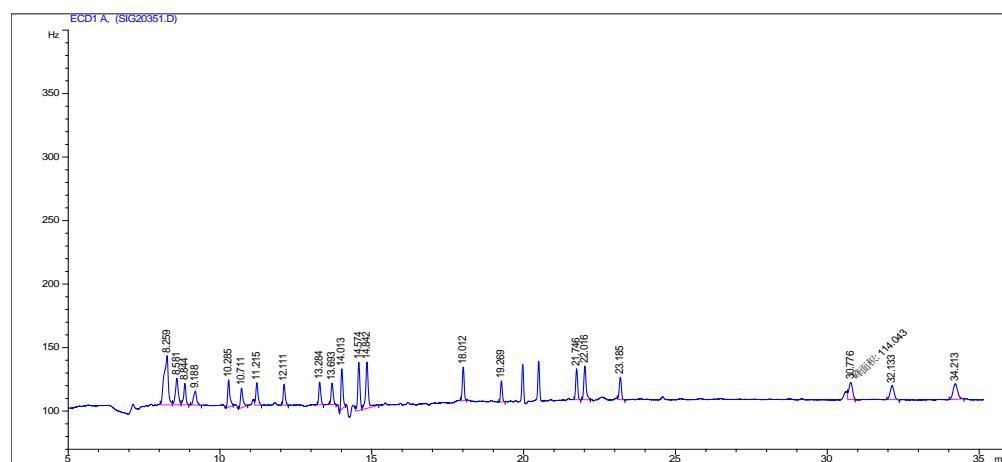


图 B.7 添加测定低限样品的气相色谱图

附录 C
(资料性附录)
不同基质中21种熏蒸剂的添加回收率

表C.1 不同基质中21种熏蒸剂的添加回收率

编号	样品名称	回收率 (%)				
		玉米	糙米	花生	大豆	小豆
1	1,1,1-三氯乙烷	78.0~95.2	81.0~97.5	76.5~96.1	79.0~98.0	73.0~98.0
2	反-1,3-二氯丙烯	74.0~98.5	74.0~98.5	75.0~98.5	76.8~98.0	72.3~98.5
3	顺-1,3-二氯丙烯	72.0~94.6	77.0~98.0	73.5~95.5	72.0~98.0	72.0~98.0
4	三氯乙烯	70.0~94.4	74.0~96.7	72.0~95.3	71.0~95.5	72.0~94.4
5	1,2-二氯丙烷	73.0~94.7	77.0~98.0	75.0~95.6	73.0~95.0	73.0~94.7
6	溴二氯甲烷	74.0~98.5	74.0~96.5	76.0~98.5	73.4~99.5	70.2~98.5
7	1,1,2-三氯乙烷	73.0~98.5	74.0~96.5	75.0~98.5	73.4~98.0	70.2~98.0
8	四氯乙烯	77.3~97.5	78.0~98.0	72.3~98.0	73.5~99.5	72.8~98.5
9	二溴氯甲烷	71.4~97.0	74.4~97.0	80.0~96.1	78.0~99.5	70.1~98.0
10	溴仿	78.0~96.5	81.0~98.0	80.0~96.1	79.0~97.5	77.8~98.0
11	1,1,2,2-四氯乙烷	70.0~97.0	75.5~98.0	72.0~95.1	72.0~97.5	72.8~98.0
12	1,3-二氯苯	73.0~99.0	72.0~98.0	71.0~95.0	72.8~98.0	73.0~98.0
13	1,4-二氯苯	75.2~98.5	72.0~96.0	75.7~97.0	73.0~98.0	71.7~97.5
14	1,2-二氯苯	71.0~98.0	74.0~96.8	78.2~98.5	71.0~98.5	70.1~97.5
15	1,2,4-三氯苯	74.0~98.5	73.5~97.0	79.0~98.0	76.8~98.0	71.7~97.5
16	1,2,3-三氯苯	74.0~98.0	72.0~98.5	72.3~98.0	73.4~99.5	72.8~98.5
17	六氯丁二烯	72.2~98.0	71.0~98.5	78.0~99.0	79.0~98.0	75.0~98.0
18	1,2-二溴乙烷	72.3~98.5	72.0~98.5	72.3~99.0	73.4~98.0	73.0~97.5
19	1,2-二氯乙烷	72.1~98.0	72.0~98.5	72.3~98.0	73.5~98.0	70.2~98.0
20	四氯化碳	74.0~98.5	74.0~98.5	72.4~98.0	73.4~99.5	70.2~97.5
21	三氯甲烷	73.0~98.5	74.0~98.0	75.0~91.0	73.3~99.5	70.3~98.5

附录 D
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 D.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≤0.01	32
>0.01≤0.1	22
>0.1≤1	18
> 1	14

附录 E
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 E.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≤0.01	46
>0.01≤0.1	34
>0.1≤1	25
>1	19