出口粮谷中溴甲烷残留量检验方法

Method for the determination of methyl bromide residues in cereals for export

SN 0649—1997

前言

本标准是根据GB/T1.1—1993《标准化工作导则 第1单元：标准的起草与表述规则第1部分：标准编写的基本规定》及GB/T 0001—1995《出口商品中农药、兽药残留量及生物毒素检验方法标准编写的基本规定》的要求进行编写的。其中测定方法是参考国内外有关文献，经研究、改进实验证应用制定的。本标准同时制定了抽样和制样方法。

测定依据是根据国际上对粮谷中溴甲烷残留量的最高限量和测定方法的灵敏度而制定的。

本标准附录A、附录B为提示的附录。

本标准由中华人民共和国国家出出口商品检验局提出并归口。

本标准由中华人民共和国口岸出出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人：宋文斌、杨鑫、张华一。

本标准系首次发布的行业标准。

1 范围

本标准规定了出口粮谷中溴甲烷残留量检验的抽样、制样和气相色谱测定方法。

本标准适用于出口玉米中溴甲烷残留量的检验。

2 抽样和制样

2.1 检验批

数积玉米以不超过200t为一检验批；袋装玉米（每袋的50kg）以约2000袋为一检验批。

同一检验批的商品应具有相同的特征，如包装、标记、产地、规格等特征等。

2.2 抽样数量

2.2.1 袋装样品

按式(1)计算抽样袋数：

$$a=\sqrt{N} \qquad \text{———————(1)}$$

式中：a—全批袋数；

n—抽样袋数。

注：a取整数，小数部分有进位为整数。

2.2.2 散积样品

货堆高度不超过2m，按货堆面积划成区设点，以50 m^2为一个取样区，每区设中心及四角（即边缘1m处）5个点，每堆加一个取样区，堆设5个点。

2.3 抽样工具

2.3.1 金属双套管取样器：全长约1m，2m（约包括手柄）两种，内、外管间隙应分段开几个槽口，每个槽口长15~20 cm，口宽2.0~2.5cm，内管的内径为2.5~3.0cm；取样器的探头长约7cm。

2.3.2 取样铲。

2.3.3 分样板。

2.3.4 分样布或适用罐装物。

2.3.5 样品袋（瓶）：可密封。

2.4 抽样方法

2.4.1 袋装抽样

2.4.1.1 倒包抽样：从堆垛的各部位随机抽取2~2.1规定的应抽样袋数的10%（每批一般不少于5袋），将袋口缝线全部拆开，平置于分样布或其他洁净的桌面上，苫罩要倒拆两角，提起约成45°角角，倒包时为a，使袋内沉物全部倒出，直至袋内无物品悬盛至为止，确认倒空无误，用取样铲敲打、4.1.2 袋内抽样：按2.2.1规定的应抽样袋数（包括倒包抽样袋数），在垛堆四周上、中、下各层以曲线形走向随机抽取，用2.3.1的金属双套管取样器（2.3.1.2取样器），从每袋一角斜刺对角方向插入袋内，然后旋转内管，开启槽口，将样品流两内管后，再旋转内管以关闭槽口。抽出取样器，立即将样品倒入盛样器内。每袋的取样品的量应不小 4.1.1基本一致。

每批所抽取的样品总量应不少于6kg。

2.4.2 散积抽样

按2.2.1规定的取样点，逐点抽取样品。将取样器（2.3.1槽口关闭）以倾斜45°角度插入货堆至相应深度，旋转取样器内管以开启槽口，将样品流满内管后，再旋转内管以关闭槽口。抽出取样器，立即将样品倒入盛样器内。每批所抽取的样品量应不少于6kg。

2.4.3 立体抽样

袋装样品：全开从袋内和袋包抽取全部样品，倒于分样布上，用分样板按四分法缩分样品至不少于2kg，置于盛样器内，加封后标明标记，并及时送交实验室。

散积样品：将抽取的全部样品，倒于分样布上，以下按上述袋装样品方法进行。

2.5 试样制备

将样品按四分法缩分至1kg，混匀，均分成两份，立即装入清洁容器内，作为试样，密封并标明标记。

2.6 试样保存

试样于-18℃以下避光保存。

注

1 缩分样品时，操作尽量要快，以防止溴甲烷的散失。

2 在抽样和制样的操作过程中，必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

3 测定方法

3.1 方法提要

试样中的溴甲烷残留于回流提取器中，在氢气流下与碘酸溶液一起加热测碘蒸发出，经收于冰盐浴中的异辛烷中，异辛烷溶液定容后，用配有电子捕获检测器的气相色谱仪测定，外标法定量。

3.2 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为蒸馏水。

3.2.1 异辛烷：在1000 mL烧瓶内加入500 mL异辛烷，再加入金属钠片5~10 g，接上蛇口冷凝器，回流6~8h，然后用全玻璃蒸馏装置蒸馏，收集97.5~99.5℃之间的馏分。

3.2.2 碘酸溶液：0.05mol/L。

3.2.3 蒸馏水：用前煮沸20 min，冷却备用。

3.2.4 无水硫酸钠：650℃灼烧4h，冷却后过滤，取10~20目颗粒，储于密闭容器中，备用。

3.2.5 溴甲烷标准品：纯度>99%，密度（ρ）为1.730 g/mL（0℃时）。

3.2.6 溴甲烷标准溶液：准确称取适量的溴甲烷标准品，用异辛烷配成浓度为1.00 mg/mL的溴甲烷储备溶液。根据需要再以异辛烷稀释成适用浓度的溴甲烷工作溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

3.3.2 酸回流提取器：见附录B中图B1。

3.3.3 容量瓶：25mL。

3.3.4 吸热管：调温型，500mL，200W。

3.3.5 全玻璃蒸馏装置。

3.3.6 气体流量计。

3.3.7 冰盐浴。

3.3.8 恒温冰浴循环器。

3.4 测定步骤

3.4.1 提取

如附录B中图B1安装好酸回流提取装置，干燥管下部加少许玻璃棉，装入10 g左右无水硫酸钠。上口用2mm（内径）聚乙烯管联通氢气管，通氢管内加入5~7m高的无水硫酸钠。通氢管插入25mL预先装好20 mL异辛烷的容量瓶中，接入冰盐浴中冷却。冷凝器接到恒温水浴循环器，水浴温度为56~59℃。测通氢管小管处有持续通氢，取取试样50 g（精确至0.1g）于蒸馏器的烧瓶中，并同时加入200 mL碘酸溶液，通当后迅速联接冷凝器。通入氢气，调整流量为200~30 mL/min，继续加热到微沸（约20~30 min），保持微沸通气2h。加热完毕，关闭氢气流，转通气管抽氢球吹净氢量，用少量异辛烷多次冲洗通气管内外，并定容量瓶，待容量瓶温度平衡到室温后，定容，摇匀供气相色谱分析。

注

1 通气管下口不宜多塑联玻璃，以防酸钠不溶出力度，否则易发生通气堵塞。

2 冷凝器中水温不能超过60℃，否则水汽带出过多，造成通气管内结冰。

3 恒温甲烷极易挥发，测定前试样应冷冻后再称量。

3.4.2 测定

3.4.2.1 色谱条件

a)色谱柱：玻璃柱，1.5m×3.2mm（内径），填充物为10%（w/w）DC-200涂于Chromosorb AW—DMCS（80~60目）；

b) 色谱柱温度：70℃；

c) 进样口温度：150℃；

d) 检测器温度：150℃；

e) 载气：氮气，纯度>99.99%，20 mL/min。

3.4.2.2 色谱测定

根据样源中溴甲烷含量情况，选定唯离相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样源中溴甲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源等体积参插进样测定。在上述色谱条件下，溴甲烷保留时间约为11.0 min。溴甲烷标准品的色谱图见附录A中图A1。

3.4.3 空白试验

除不加试样外，按上述测定步骤进行。

3.4.4 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(2)计算：

$$X=\frac{h\cdot c\cdot V}{h_s\cdot m} \qquad \text{———————(2)}$$

式中：X—试样中溴甲烷残留量，mg/kg；

h—样源中溴甲烷的峰高，mm；

h_s—标准工作溶中溴甲烷的峰高，mm；

c—标准工作溶中溴甲烷的浓度，μg/mL；

V—样源最终定容体积，mL；

m—称取试样量，g。

注：计算结果需扣除空白值。

附 录 A

（提示的附录）

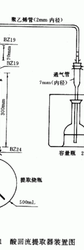
标准品色谱图

图A1 溴甲烷标准品色谱图

附 录 B

（提示的附录）

回流提取器



图B1 酸回流提取器装置图