

ICS 65.120
B 46



中华人民共和国国家标准

GB/T 23744—2009

饲料中 36 种农药多残留测定 气相色谱-质谱法

Determination of 36 pesticide residues in feedstuffs—
GC-MS

2009-05-12 发布

2009-09-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的附录 A、附录 C 为资料性附录，附录 B 为规范性附录。

本标准由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)提出并归口。

本标准起草单位：上海市兽药饲料检测所。

本标准主要起草人：黄土新、商军、潘娟、华贤辉、陆淳、吴剑平。

饲料中 36 种农药多残留测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了饲料中 36 种农药残留量气相色谱-质谱的测定方法。

本标准适用于配合饲料、浓缩饲料、单一饲料中 36 种农药残留的测定。

本标准的方法检出限为 0.012 5 mg/kg~0.1 mg/kg;方法定量限为 0.037 5 mg/kg~0.5 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 14699.1 饲料 采样(GB/T 14699.1—2005,ISO 6497:2002,IDT)

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备(GB/T 20195—2006,ISO 6498:1998,IDT)

3 原理

试样经乙腈提取浓缩后,用乙腈定容,加入 PSA 试剂(乙二胺-N-丙基硅烷)净化,采用气相色谱-质谱法测定。

4 试剂和溶液

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.1 乙腈:色谱纯。

4.2 正己烷:色谱纯。

4.3 丙酮:色谱纯。

4.4 正己烷+丙酮混合溶剂:1+1。

4.5 PSA 试剂:乙二胺-N-丙基硅烷。

4.6 无水硫酸镁:在 500 °C 下灼烧 3 h,冷却后使用。

4.7 氯化钠。

4.8 农药标准物质:纯度 $\geq 90\%$ (胺硫磷:纯度 $\geq 75\%$)。

4.8.1 标准储备溶液:准确称取 25 mg~100 mg(精确至 0.02 mg)农药各标准物质(4.8)分别用正己烷+丙酮混合溶剂(4.4)溶解并稀释成 0.5 mg/mL~1 mg/mL 浓度的标准储备溶液。

4.8.2 混合标准溶液:按照各农药在仪器上的响应灵敏度,确定其在混合标准溶液中的浓度。移取一定量的单个农药标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用正己烷+丙酮混合溶剂(4.4)定容至刻度。混合标准溶液的浓度参见附录 A。

4.8.3 混合标准工作溶液:取 4.8.2 混合标准溶液用正己烷+丙酮混合溶剂(4.4)逐级稀释成混合标准工作溶液。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击源(EI)。

- 5.2 分析天平:感量 0.01 mg 和 0.01 g 各一台。
- 5.3 旋转蒸发器。
- 5.4 样品粉碎机。
- 5.5 恒温振荡提取器。
- 5.6 离心机:5 000 r/min、15 000 r/min。
- 5.7 涡旋混合器。
- 5.8 鸡心瓶:150 mL。
- 5.9 单标线移液管:1 mL、10 mL、20 mL。

6 试样制备与保存

6.1 试样的制备

按照 GB/T 14699.1 及 GB/T 20195 的规定,选其有代表性的实验室样品,四分法浓缩至约 200 g,粉碎过 1.00 mm 的筛,混合均匀,装入磨口瓶备用。在采样和制备过程中,应注意不使样品污染。

6.2 试样的保存

储于磨口瓶中,密封保存备用。

7 测定步骤

7.1 提取与净化

称取 5 g 试样(精确至 0.01 g),置 50 mL 离心管中,精密加入 20.00 mL 乙腈(4.1),加 1 g 氯化钠(4.7)与 2 g 无水硫酸镁(4.6),混匀,用恒温振荡提取器(5.5)于 40 °C 下提取 30 min,置离心机(5.6)中,以 5 000 r/min 离心 5 min。精密量取上清液 10.00 mL,置鸡心瓶(5.8)中,于 40 °C 水浴旋转蒸发至干,精密加入 1.00 mL 乙腈(4.1)溶解,转移至离心管中,加入 100 mg PSA 试剂(4.5)与 200 mg 无水硫酸镁(4.6),于涡旋混合器(5.7)上涡旋 30 s,置离心机(5.6)中,以 15 000 r/min 离心 5 min,取上清液,供气相色谱-质谱的测定。

7.2 测定

7.2.1 仪器条件

色谱柱:DB-17MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)石英毛细管柱或相当者;
色谱柱温度:50 °C 保持 2 min,然后以 25 °C/min 升温至 150 °C,以 1.8 °C/min 升温至 206 °C,以 1.6 °C/min 升温至 224 °C,以 25 °C/min 升温至 280 °C,保持 10 min;
载气:氦气,纯度≥99.999%,流速 1.5 mL/min;
溶剂延迟:5 min;
进样口温度:280 °C;
进样量:1 μL;
进样方式:无分流进样,2 min 后打开分流阀和隔垫吹扫阀;
电子轰击源:70 eV;
离子源温度:230 °C;
GC-MS 接口温度:280 °C;

选择离子监测:每种化合物分别选择 1 个定量离子,1 个~3 个定性离子。按离子出峰顺序,分时段分别检测,定量离子及定性离子选择见附录 B,化合物出峰顺序参见附录 C。

7.2.2 定性测定

混合标准溶液和样品溶液按照气相色谱-质谱测定条件测定,如果检出的色谱峰的保留时间与标准品的保留时间一致,允许限为±0.2 min,所选择的离子均出现,而且所选择的离子相对丰度比与标准品的离子相对丰度比相一致(相对丰度比大于 50%,允许限为±10%;大于 20%且小于等于 50%,允许限

为±15%；大于10%且小于等于20%，允许限为±20%；小于等于10%，允许限为±50%），则可判断样品中存在这种农药化合物。

7.2.3 定量测定

本标准采用定量离子定量测定，若被测物存在同分异构体，则以各同分异构体峰定量离子的强度总和计算。标准溶液的浓度应与待测化合物的浓度相近。

8 结果计算和表述

试样中被测物的含量 X_i ，以质量分数表示，单位为毫克每千克(mg/kg)，按式(1)计算：

$$X_i = \frac{A_i \times c \times V_0 \times V_1}{A_0 \times m \times V} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

A_i ——样品溶液中被测物的峰面积或是样品溶液中被测物各同分异构体峰总面积；

c ——混合标准工作溶液中被测物的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_0 ——分取试样提取液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1 ——试样最终定容的体积，单位为毫升(mL)；

A_0 ——混合标准工作溶液中被测物的峰面积或是混合标准工作溶液中被测物各同分异构体峰总面积；

m ——样品溶液所代表试样的质量，单位为克(g)；

V ——加入提取液的量，单位为毫升(mL)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留3位有效数字。

9 精密度

9.1 重复性

实验室内平行测定间的相对偏差不大于15%。

9.2 再现性

实验室间平行测定间的相对偏差不大于25%。

附录 A

(资料性附录)

36 种农药中英文名称、方法检出限、定量限、混合标准溶液浓度

表 A.1 36 种农药中英文名称、方法检出限、定量限、混合标准溶液浓度

序号	农药中文名称	农药英文名称	方法检出限/ (mg/kg)	方法定量限/ (mg/kg)	混合标准溶液浓度/ (mg/L)
1	仲丁威	fenobucarb	0.012 5	0.062 5	2.5
2	灭草灵	swep	0.1	0.5	20.0
3	甲胺磷	methamidophos	0.075	0.25	10.0
4	克草敌	pebulate	0.025	0.062 5	2.5
5	杀虫丹	ethiofencarb	0.025	0.162 5	6.5
6	速灭威	metolcarb	0.025	0.05	2.0
7	甲硫威	methiocarb	0.025	0.05	2.0
8	α -六六六	α -HCH	0.012 5	0.062 5	2.5
9	胺丙畏	propetamphos	0.012 5	0.05	2.0
10	γ -六六六	γ -HCH	0.025	0.062 5	2.5
11	四氟菊酯	transfluthrin	0.012 5	0.062 5	2.5
12	乐果	dimethoate	0.05	0.112 5	4.5
13	β -六六六	β -HCH	0.012 5	0.075	3.0
14	δ -六六六	δ -HCH	0.025	0.075	3.0
15	艾氏剂	aldrin	0.025	0.05	2.0
16	胺硫磷	formothion	0.075	0.337 5	13.5
17	杀螟硫磷	fenitrothion	0.05	0.075	3.0
18	马拉硫磷	malathion	0.05	0.075	3.0
19	对硫磷	palathion	0.05	0.125	5.0
20	溴硫磷	bromofos-methyl	0.025	0.062 5	2.5
21	氯硫磷	chlorthion	0.05	0.137 5	5.5
22	除草定	bromacil	0.025	0.087 5	3.5
23	4,4'-滴滴伊	4,4'-DDE	0.012 5	0.037 5	1.5
24	抑草磷	butamifos	0.037 5	0.112 5	4.5
25	丙溴磷	profenofos	0.075	0.262 5	10.5
26	2,4-滴滴滴	2,4-DDD	0.012 5	0.037 5	1.5
27	2,4'-滴滴涕	2,4'-DDT	0.012 5	0.062 5	2.5
28	乙硫磷	ethion	0.025	0.137 5	5.5
29	4,4'-滴滴涕	4,4'-DDT	0.05	0.125	5.0

表 A.1 (续)

序号	农药中文名称	农药英文名称	方法检出限/ (mg/kg)	方法定量限/ (mg/kg)	混合标准溶液浓度/ (mg/L)
30	甲氰菊酯	fenpropathrin	0.025	0.05	2.0
31	胺菊酯	tetramethrin	0.025	0.062 5	2.5
32	伏杀硫磷	phosalone	0.05	0.175	7.0
33	氯菊酯	permethrin	0.025	0.087 5	3.5
34	氟氯氰菊酯	cyfluthrin	0.075	0.237 5	9.5
35	α -氯氰菊酯	α -cypermethrin	0.05	0.112 5	4.5
36	氰戊菊酯	fenvalerate	0.05	0.112 5	4.5

附录 B

(规范性附录)

36 种农药的定量离子及定性离子

表 B.1 36 种农药的定量离子及定性离子

序号	农药名称	定量离子	定性离子
1	仲丁威	121	77,103,150
2	灭草灵	187	124,159,189
3	甲胺磷	94	64,95,141
4	克草敌	128	132,161,203
5	杀虫丹	107	77,79,168
6	速灭威	108	77,79,107
7	甲硫威	168	91,109,153
8	α -六六六	217	181,183,219
9	胺丙畏	138	110,194,236
10	γ -六六六	183	181,183,219
11	四氟菊酯	163	91,165,335
12	乐果	87	93,125,229
13	β -六六六	217	181,183,219
14	δ -六六六	217	181,183,219
15	艾氏剂	263	66,265,293
16	胺硫磷	125	93,170,224
17	杀螟硫磷	277	125,260
18	马拉硫磷	173	93,125,158
19	对硫磷	291	97,125,139
20	溴硫磷	331	125,329,333
21	氯硫磷	297	125,299
22	除草定	205	188,190,231
23	4,4'-滴滴伊	246	248,316,318
24	抑草磷	286	200,232,258
25	丙溴磷	339	139,208,374
26	2,4-滴滴滴	235	165,199,237
27	2,4'-滴滴涕	235	165,199,237
28	乙硫磷	231	97,153,384
29	4,4'-滴滴涕	235	165,199,237
30	甲氧菊酯	181	97,265,349

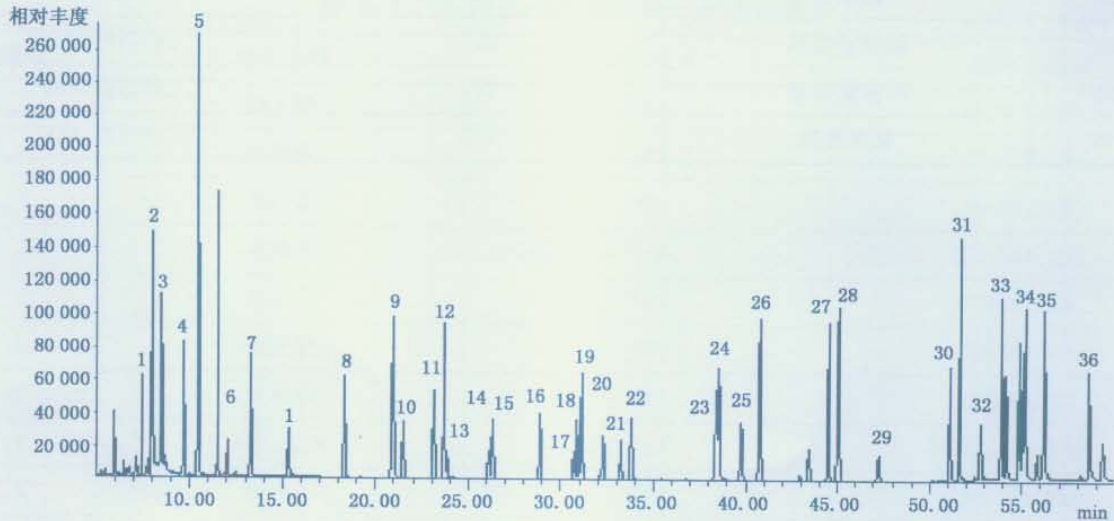
表 B.1 (续)

序号	农药名称	定量离子	定性离子
31	胺菊酯	164	107,123
32	伏杀硫磷	182	97,121,367
33	氯菊酯	183	91,163,165
34	氟氯氰菊酯	226	163,199,206
35	α -氯氰菊酯	181	163,165,209
36	氰戊菊酯	167	152,225,419

附录 C

(资料性附录)

36种农药标准品选择性离子监控图



- | | |
|------------------------------------|---|
| 1—仲丁威(fenobucarb); | 19—对硫磷(palathion); |
| 2—灭草灵(swep); | 20—溴硫磷(bromofos-methyl); |
| 3—甲胺磷(methamidophos); | 21—氯硫磷(chlorthion); |
| 4—克草敌(pebulate); | 22—除草定(bromacil); |
| 5—杀虫丹(ethiofencarb); | 23—4,4'-滴滴伊(4,4'-DDE); |
| 6—速灭威(metolcarb); | 24—抑草磷(butamifos); |
| 7—甲硫威(methiocarb); | 25—丙溴磷(profenofos); |
| 8— α -六六六(α -HCH); | 26—2,4-滴滴滴(2,4-DDD); |
| 9—胺丙畏(propetamphos); | 27—2,4'-滴滴涕(2,4'-DDT); |
| 10— γ -六六六(γ -HCH); | 28—乙硫磷(ethion); |
| 11—四氟菊酯(transfluthrin); | 29—4,4'-滴滴涕(4,4'-DDT); |
| 12—乐果(dimethoate); | 30—甲氰菊酯(fenpropathrin); |
| 13— β -六六六(β -HCH); | 31—胺菊酯(tetramethrin); |
| 14— δ -六六六(δ -HCH); | 32—伏杀硫磷(phosalone); |
| 15—艾氏剂(aldrin); | 33—氯菊酯(permethrin); |
| 16—胺硫磷(formothion); | 34—氟氯氰菊酯(cyfluthrin); |
| 17—杀螟硫磷(fenitrothion); | 35— α -氰菊酯(α -cypermethrin); |
| 18—马拉硫磷(malathion); | 36—氰戊菊酯(fenvalerate); |

图 C.1 36种农药标准品选择性离子监控图



GB/T 23744—2009

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-38181

定价: 16.00 元