



中华人民共和国国家标准

GB/T 19372—2003

饲料中除虫菊酯类农药残留量测定 气相色谱法

Determination of pyrethroids residues in feeds—
Gas chromatography

2003-11-10 发布

2004-05-01 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

本标准由国家质量监督检验检疫总局提出。

本标准是由全国饲料工业标准化技术委员会归口。

本标准由国家饲料质量监督检验中心(北京)负责起草。

本标准主要起草人:高生、范理、饶正华、赵根龙、李丽蓓。

饲料中除虫菊酯类农药残留量测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了饲料中溴氰菊酯等八种除虫菊酯类农药残留量的气相色谱测定方法。

本标准适用于配合饲料和浓缩饲料中联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯八种除虫菊酯类农药残留量的测定。

本标准的最小检测浓度：联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯为 0.005 mg/kg；氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯和溴氰菊酯为 0.02 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。凡是注明日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误内容）或修改版均不适用本标准。然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14699.1 饲料采样方法

3 原理

以丙酮提取配合饲料或浓缩饲料中除虫菊酯类农药，加硫酸钠溶液，用石油醚提取，经弗罗里硅土柱净化，然后用配有电子捕获检测器和毛细管柱的气相色谱仪测定。

4 试剂与材料

除特殊说明外，所用试剂均为分析纯，有机溶剂在检测前均应做空白试验以检查试剂的纯度，色谱图上应没有干扰检测的杂质峰。

警告：一些有机溶剂可能影响健康，应在通风良好处使用。

4.1 水：符合 GB/T 6682 二级用水规定。

4.2 丙酮。

4.3 石油醚（沸程范围 60℃～90℃）。

4.4 乙酸乙酯。

4.5 无水硫酸钠。

4.6 硫酸钠溶液：称取 20 g 无水硫酸钠溶于 1 L 水中。

4.7 弗罗里硅土（直径 0.15 mm～0.18 mm）：使用前经 130℃ 烘 4 h，保存于干燥器内备用。

4.8 洗脱液：吸取 5 mL 乙酸乙酯 + 95 mL 石油醚混合。

4.9 农药标准品：

a) 联苯菊酯；

b) 甲氰菊酯[α -氰基-3-苯氧苄基-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯]：98%；

c) 三氟氯氰菊酯[3-(2-氯-3,3,3-三氟丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸 α -氯基-3-苯氧苄基酯]：98%；

d) 氯菊酯[(3-苯氧苄基)甲基顺式，反式(±)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸

酯]:98%;

- e) 氟氰菊酯[α -氰基-(3-苯氧苄基)(1R,S)-1R,3R-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]:99%;
- f) 氟戊菊酯[α -氰基-3-苯氧苄基(R,S)-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酸酯]:97%;
- g) 氟胺氰菊酯[N-(2-氯-4-三氟甲基苯基)-DL- α -氨基异戊酸- α -氰基(3-苯氧苄基甲基酯)]:96%;
- h) 溴氰菊酯[α -氰基苯氧基苄基(1R,3R)-3-(3,2-二溴乙烯基)-2,3-二甲基环丙烷羧酸酯]:99%。

4.10 农药标准溶液:

- a) 贮备液:称取农药标准品(4.9)各20 mg精确到0.1 mg,分别用石油醚溶解在100 mL容量瓶中,并定容到100 mL,各农药标准品浓度为200 mg/L。
- b) 中间液:吸取各农药标准贮备液(4.10.1)1.0 mL置于同一100 mL容量瓶中,用石油醚定容到100 mL。此时混合农药标准浓度为2.0 mg/L。
- c) 工作液:吸取不同体积的中间液(4.10.2),用石油醚配制成各农药浓度为0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L的工作液。

5 仪器

5.1 具塞三角瓶:500 mL。

5.2 分液漏斗:500 mL。

5.3 层析柱:长17 cm,内径1 cm玻璃层析柱,依次加少许玻璃棉或脱脂棉,2 g无水硫酸钠,4 g氟罗里硅土、4 g无水硫酸钠,稍加振荡使之充实。

注:为避免杂质干扰,常规实验室仪器使用前要彻底清洗用水冲洗干净后,再用丙酮清洗,干燥后方可使用。忌用塑料容器,勿用油脂润滑活塞。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 超声波提取器。

5.6 离心机:3 000 r/min。

5.7 气相色谱仪:电子捕获检测器(^{63}Ni ECD),毛细管柱,内径0.25 mm,柱长2.5 m,db-1液膜厚度 $2\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ 。

6 采样

采样按GB/T 14699.1采取实验室样品,并在运输和贮存过程中,没有损坏或化学及生化改变。

7 试样制备

实验室样品经混合均匀后,按四分法,缩减至100 g,粉碎使之完全通过0.45 mm筛孔,再充分混合,备用。

8 步骤

8.1 提取

准确称取样品 $10\ \text{g}\pm 0.1\ \text{g}$,放入三角瓶(5.1)内,加100 mL丙酮,于超声波提取器(5.5)内,超声提取20 min,每隔5 min摇动一次,然后转移到100 mL离心管内,3 000 r/min离心5 min,取上清液50 mL加到分液漏斗(5.2)内,加100 mL 20 g/L硫酸钠溶液(4.6),依次加50 mL、30 mL、30 mL石油醚提取,合并石油醚提取液经20 g无水硫酸钠(4.5)脱水,收集在旋转浓缩器内,于60℃水浴上,减压浓缩到约5 mL,转移到50 mL烧杯内,另用5 mL石油醚分数次洗涤浓缩器,也转移到同一50 mL烧杯内,用氮气吹至近干,加2 mL洗脱液(4.8)溶解,待柱净化。

8.2 净化

用洗脱液(4.8)50 mL 预洗层析柱(5.3)弃去,将浓缩的提取液(8.1)转移到层析柱内,用5 mL 洗脱液(4.8)分数次洗涤烧杯也转移到层析柱内,用70 mL 洗脱液(4.8)洗脱,收集洗脱液于浓缩器内,减压浓缩到约2 mL,转移到5 mL 刻度试管内,用2 mL 石油醚分数次洗涤浓缩器也转到同一试管内,用氮气吹至近干,用石油醚定容到1 mL,供气相色谱测定。

8.3 气相色谱测定

8.3.1 气相色谱条件

8.3.1.1 载气:氮气,柱流速 2.0 mL/min。

8.3.1.2 分流进样:分流比为 30:1。

8.3.1.3 温度:进样口 280℃、检测器 300℃、柱箱 235℃。

8.3.2 定性定量测定

8.3.2.1 根据 8.3.1 给出的条件,在气相色谱仪稳定后,注入 1 μL 农药标准工作液(4.10)和试样液(8.2),八种除虫菊酯类农药出峰最快的为联苯菊酯,如将此峰的比保留值定为 1.0,则甲氰菊酯为 1.25;三氟氯氰菊酯为 1.86;氯菊酯为 1.97;氰菊酯的三个组分为 3.18、3.44、3.63;氰戊菊酯的二个组分为 4.47、4.96;氟胺氰菊酯的二个组分为 5.52、5.75;溴氰菊酯为 6.23。

8.3.2.2 根据比保留值比较对试样中的除虫菊酯类农药进行定性确认。根据农药标准工作液(4.10.3)中已知浓度各农药的峰值(峰高或峰面积)与试样中确认的各农药的峰值(峰高或峰面积)比较进行定量测定。

注:在进行气相色谱分析时,应每隔 5 个试样注入一次标准工作液(4.10),以检验仪器的灵敏度是否发生变化。

9 结果计算

调整农药标准工作液(4.10)中各农药的浓度,使峰值(峰高或峰面积)与试样中各农药的峰值(峰高或峰面积)相近。依式(1)进行单点比较计算试样中各农药的残留量 W (mg/kg):

$$W = \frac{A \cdot m_s \cdot V}{A_s \cdot m \cdot V_s} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A ——试样溶液(8.2)中各农药的峰值;

A_s ——标准工作液(4.10)中各农药的峰值;

m_s ——标准工作液(4.10)中各农药的进样质量,单位为纳克(ng);

V ——试样的定容体积,单位为毫升(mL);

V_s ——试样溶液的注入体积,单位为微升(μL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

结果表示至小数点后两位。

10 允许差

如农药残留量超过 0.1 mg/kg 时,分析结果的相对误差应小于 10%,农药残留量低于 0.1 mg/kg 时,分析结果的相对误差应小于 20%。