

团体标准

T/GYJCXH004-2024

竹笋、油茶中 8 种有机氯和 3 种拟除虫菊酯农药残留的测定 气相色谱法

Determination of 8 organochlorine and 3 pyrethroid pesticide
residues in bamboo shoots and camellia oleifera

Gas chromatography

(征求意见稿)

2024-xx-xx发布

2024-xx-xx实施

贵阳市检验检测与认证行业协会

发布

目 次

前 言	错误！未定义书签。
1 范围	错误！未定义书签。
2 规范性引用文件	错误！未定义书签。
3 方法原理	错误！未定义书签。
4 试剂和材料	错误！未定义书签。
5 仪器和设备	错误！未定义书签。
6 分析步骤	错误！未定义书签。
7 分析结果	错误！未定义书签。
8 精密度和正确度	3
9 质量控制	3
10 废物处理	4
11 注意事项	4
附录 A （资料性附录）	5

前 言

本文件依据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由贵州师范大学、贵州省林业科学研究院提出。

本文件由贵州师范大学、贵州省林业科学研究院归口。

本文件起草单位：贵州师范大学、贵州省林业科学研究院

本文件主要起草人：秦樊鑫、姬宁、黄安香、洪鲲、龚记熠、张宇斌、李欲轲、姜文鹏、张春艺、王涛、曾雪

竹笋、油茶中 8 种有机氯和 3 种拟除虫菊酯农药残留的测定

气相色谱法

1 范围

本标准方法规定了竹笋和油茶中 α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯 11 种农药残留的气相色谱的检测方法。

本标准方法适用于竹笋和油茶中上述 11 种农药残留量的检测。

本标准方法检出限为:竹笋:0.0009~0.0046 mg/kg, 油茶:0.0002~0.0010 mg/kg, 测定下限为:竹笋:0.0036~0.018 mg/kg, 油茶:0.0008~0.0040 mg/kg (详见附表B)。

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(不包括勘误的内容)或修订版均不适用本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方面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,其最新版本适用本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

GB/T 8855 新鲜水果和蔬菜的取样方法。

3 原理

试样经乙腈溶液振荡提取,脱水,离心后,上清液经净化剂萃取净化,用气相色谱测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 正己烷：色谱纯。

4.1.1 乙腈：色谱纯。

4.1.2 无水硫酸镁。

4.1.3 氯化钠。

4.1.4 石墨化碳黑。

4.1.5 PSA。

4.2 标准贮备液：8 种有机氯： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、联苯菊酯 $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、甲氰菊酯 $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、氯氟氰菊酯 $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

4.3 标准使用液：分别移取 8 种有机氯、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯 1.0 mL 置于 10 mL 容量瓶中，用正己烷定容并混匀，配制成浓度各为 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液， -20°C 保存。

4.3.1 混合标准中间液（ $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ ）：分别移取 8 种有机氯、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯 1.0 mL 置于 10 mL 容量瓶中，用正己烷定容并混匀，配制浓度均为 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间液。

4.4 材料

微孔滤膜（有机相）： $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪，配有电子捕获检测器（ECD）。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱， $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}$ ，内涂 5% 苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ，或其他等效毛细管柱。

5.3 振荡器。

5.4 离心机：转速 $\geq 10000\text{ r/min}$ 。

5.5 电子天平：精度 0.01 mg 和 0.01 g 。

5.6 粉碎机。

5.7 涡旋混合器。

6 样品

6.1 样品制备与保存

将竹笋切碎、油茶去壳后用粉碎机充分粉碎混匀，装入洁净容器中，密封并标记，于-18℃保存。

6.2 试样的制备

6.2.1 提取

准确称取 10.0 g（精确至0.01 g）试样置于 50 mL 离心管中，（油茶先加入5mL水，其余步骤相同），加入 10 mL 乙腈溶液（4.1.1），振荡30 min，加入 4 g 无水硫酸镁（4.1.2）和 1 g 氯化钠（4.1.3），混匀，以 5000 r/min 离心 5 min使乙腈和水相分层。

6.2.2 净化

移取1.5 mL竹笋上层提取液置于装有200 mg 无水硫酸镁（4.1.2）和100 mgPSA（4.1.5）的离心管中，移取1.5 mL油茶上层提取液置于装有200 mg 无水硫酸镁（4.1.2）和 30 mg 石墨化碳黑（4.1.4）的离心管中，涡旋混合30s，以 5000 r/min 离心机离心 5 min，移取1mL上清液过0.22 μm有机相滤膜（4.4），待测。

6.3 空白试样的制备

除不加试样外，均按上述步骤进行。

7 分析步骤

7.1 气相色谱参考条件

a)色谱柱：石英毛细管柱，30m×0.32mm，内涂 5%苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 0.25μm，或其他等效毛细管柱。

b)升温程序：初始温度 150℃，以 20℃/min 升至 230℃，以 5℃/min 升至 280℃。

c)ECD 温度：300 ℃。

d)进样口温度 260℃。

e)载气：高纯氮气：纯度≥99.999%。

f)流速 1.0L/min

g)进样方式：分流，分流比：10:1

h)进样量：1μL。

7.2 校准曲线的绘制

配制浓度为0、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 ug/mL 6个不同质量浓度的溶剂混合校准工作溶液和基质混合校准工作溶液，按仪器参考条件（7.1）进行测定。以混合校准工作溶液浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。

7.3 试样测定

按照与校准曲线建立（7.2）相同的仪器参考条件进行试样（6.2）的测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定（6.2）相同的步骤进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表述

8.1 定性分析

根据11种农药的保留时间窗对目标化合物进行定性，11种农药参考色谱图见附录A。

8.2 定量分析

根据建立的校正曲线（7.2），11种农药定性时间窗内峰面积，外标法定量。

8.3 结果计算

试样中被测农药残留量以质量分数 w 结果按式（1）计算：

$$w = \frac{c \times V \times f}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

w — 试样中各待测组分的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c — 由校准工作曲线计算所得各待测组分的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V — 试样溶液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

f — 试样制备过程中的稀释倍数；

m — 称样量，单位为克（g）。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

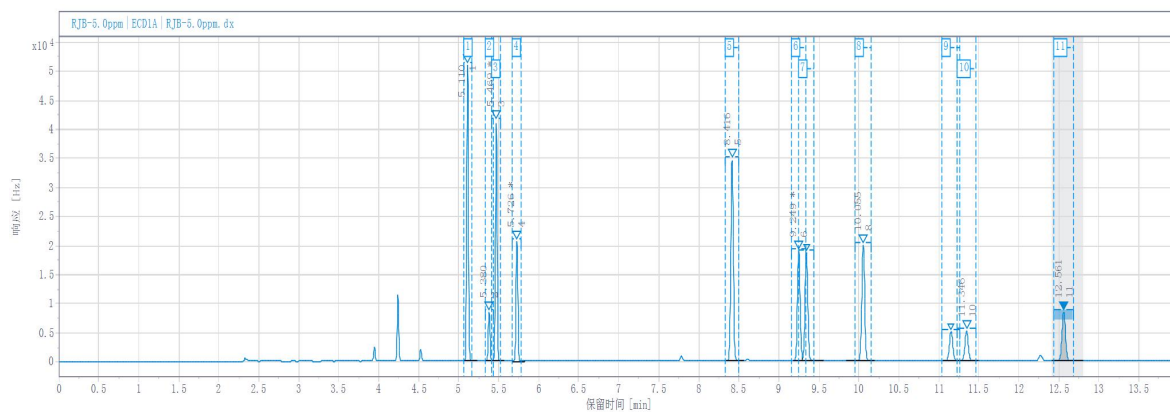
在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15%，精密度数据详见附录 B。

9.2 正确度

正确度数据详见附录 B。

附录 A

(色谱参考图)



1— α -六六六；2— γ -六六六；3— β -六六六；4— δ -六六六；
5—p,p'-DDE；6—o,p'-DDT；7—p,p'-DDD；8—p,p'-DDT；
9—联苯菊酯；10—甲氰菊酯；11—氯氟氰菊酯

图 1 11 种农药标准工作溶液的气相色谱参考图

附录 B

（资料性附录）

检出限、精密度和正确度

附录 B. 1 方法检出限

序号	样品名称	化合物名称	检出限（mg/kg）	测定下限（mg/kg）
1	竹笋	α -六六六	0.0014	0.0056
2		γ -六六六	0.0009	0.0036
3		β -六六六	0.0015	0.0060
4		δ -六六六	0.0017	0.0068
5		p,p'-DDE	0.0016	0.0064
6		o,p'-DDT	0.0017	0.0068
7		p,p'-DDD	0.0023	0.0092
8		p,p'-DDT	0.0021	0.0084
9		联苯菊酯	0.0046	0.0180
10		甲氰菊酯	0.0009	0.0036
11		氯氟氰菊酯	0.0019	0.0076
12	油茶	α -六六六	0.0002	0.0008
13		γ -六六六	0.0003	0.0012
14		β -六六六	0.0003	0.0012
15		δ -六六六	0.0010	0.0040
16		p,p'-DDE	0.0005	0.0020
17		o,p'-DDT	0.0003	0.0012
18		p,p'-DDD	0.0002	0.0008
19		p,p'-DDT	0.0005	0.0020
20		联苯菊酯	0.0005	0.0020
21		甲氰菊酯	0.0003	0.0012
22		氯氟氰菊酯	0.0005	0.0020

附录 B. 2 方法精密度

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	平均值 ($\mu\text{g/mL}$)	相对标准偏差范 围 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/mL}$)
1	α -六六六	0.05	0.04	3.44%~3.82%	0.004
2		0.5	0.47	3.11%~3.38%	0.04
3		1.0	0.94	3.51%~3.84%	0.1
4	γ -六六六	0.05	0.0551	2.23%~2.37%	0.004
5		0.5	0.5011	1.31%~1.36%	0.02
6		1.0	0.9663	1.82%~1.92%	0.1
7	β -六六六	0.05	0.0415	3.98%~4.51%	0.005
8		0.5	0.4759	3.93%~4.34%	0.06
9		1.0	0.9457	4.23%~4.70%	0.1
10	δ -六六六	0.05	0.0362	9.10%~12.0%	0.01
11		0.5	0.4972	11.0%~14.7%	0.2
12		1.0	0.9988	6.83%~7.98%	0.2
13	p,p'-DDE	0.05	0.0444	3.84%~4.26%	0.005
14		0.5	0.4818	3.56%~3.96%	0.05
15		1.0	0.9582	2.64%~2.84%	0.1
16	o,p'-DDT	0.05	0.0430	4.79%~5.55%	0.006
17		0.5	0.4841	3.98%~4.42%	0.06
18		1.0	0.9421	4.49%~5.01%	0.1
19	p,p'-DDD	0.05	0.0453	2.56%~2.73%	0.003
20		0.5	0.4661	2.81%~3.04%	0.04
21		1.0	0.9366	2.59%~2.77%	0.1
22	p,p'-DDT	0.05	0.0387	5.03%~5.90%	0.006
23		0.5	0.4415	7.21%~8.64%	0.1
24		1.0	0.9317	3.99%~4.41%	0.1
25	联苯菊酯	0.05	0.0616	1.93%~2.04%	0.003
26		0.5	0.5436	1.14%~1.17%	0.02
27		1.0	1.0191	1.66%~1.75%	0.05
28	甲氰菊酯	0.05	0.0626	2.11%~2.25%	0.004
29		0.5	0.5325	1.61%~1.69%	0.02
30		1.0	1.0501	2.26%~2.41%	0.1
31	氯氟氰菊酯	0.05	0.0420	6.08%~7.29%	0.008
32		0.5	0.4874	5.93%~6.82%	0.09
33		1.0	0.9817	6.00%~7.06%	0.2

附录 B.3 竹笋加标实验结果

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围(%)	$\bar{P}$
1	α -六六六	0.05	84.1~110.5	104
2		0.5	99.0~105.8	104
3		1.0	94.3~97.6	96.4
4	γ -六六六	0.05	78.2~93.0	88.4
5		0.5	107.6~115.2	111
6		1.0	73.7~76.0	75.3
7	β -六六六	0.05	81.0~108.0	102
8		0.5	104.3~111.2	108
9		1.0	93.7~97.9	96.0
10	δ -六六六	0.05	87.3~116.9	102
11		0.5	102.2~118.9	113
12		1.0	85.6~95.7	88.8
13	p,p'-DDE	0.05	64.4~86.0	74.8
14		0.5	89.4~104.4	99.4
15		1.0	99.5~103.1	101
16	o,p'-DDT	0.05	63.4~100.4	85.0
17		0.5	99.7~110.4	108
18		1.0	92.5~96.5	94.9
19	p,p'-DDD	0.05	66.0~108.3	93.2
20		0.5	98.7~105.7	103
21		1.0	96.7~101.7	99.9
22	p,p'-DDT	0.05	61.0~99.3	85.4
23		0.5	98.0~105.5	101
24		1.0	93.6~98.4	96.2
25	联苯菊酯	0.05	66.0~134.7	104
26		0.5	68.6~116.2	86.9
27		1.0	105.2~108.8	107
28	甲氰菊酯	0.05	93.1~106.7	99.7
29		0.5	109.1~117.6	115
30		1.0	104.7~108.8	106
31	氯氟氰菊酯	0.05	71.4~104.5	91.2
32		0.5	73.5~111.1	86.4
33		1.0	99.4~104.4	102

附录 B. 4 油茶加标实验结果

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围(%)	$\bar{P}$
1	α -六六六	0.05	89.5~94.0	91.6
2		0.5	92.0~105.9	100
3		1.0	90.8~96.7	93.9
4	γ -六六六	0.05	113.5~119.6	117
5		0.5	97.4~108.0	104
6		1.0	71.3~74.5	72.6
7	β -六六六	0.05	89.9~95.6	92.1
8		0.5	105.2~114.3	109
9		1.0	95.6~99.6	97.2
10	δ -六六六	0.05	71.0~87.4	74.2
11		0.5	97.5~105.9	102
12		1.0	81.5~93.8	88.7
13	p,p'-DDE	0.05	87.6~95.7	93.8
14		0.5	66.5~103.1	88.5
15		1.0	89.7~96.0	92.7
16	o,p'-DDT	0.05	98.7~103.6	102
17		0.5	93.4~104.4	98.8
18		1.0	90.6~94.4	92.4
19	p,p'-DDD	0.05	72.0~75.6	74.0
20		0.5	71.9~101.4	88.8
21		1.0	91.2~95.3	93.0
22	p,p'-DDT	0.05	73.0~82.0	75.4
23		0.5	74.6~100.8	90.5
24		1.0	92.9~99.1	96.3
25	联苯菊酯	0.05	113.7~119.0	116
26		0.5	81.1~107.2	93.2
27		1.0	102.2~110.3	104
28	甲氰菊酯	0.05	90.7~95.2	93.9
29		0.5	101.8~114.7	107
30		1.0	91.6~99.9	96.3
31	氯氟氰菊酯	0.05	80.0~90.4	84.9
32		0.5	71.8~104.3	87.2
33		1.0	91.9~102.4	97.2