

# 团 体 标 准

T/GYJCXH004-2024

## 竹笋、油茶籽中 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

(发布稿)

2024-12-09 发布

2024-12-09 实施

贵阳市检验检测与认证行业协会 发布

## 目 次

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 术语和定义 .....	错误！未定义书签。
4 原理 .....	错误！未定义书签。
5 试剂材料 .....	1
6 仪器设备 .....	错误！未定义书签。
7 样品 .....	3
8 分析步骤 .....	4
9 结果计算与表示 .....	4
10 精密度和正确度 .....	5
附录 A（资料性附录） .....	6
附录 B（资料性附录） .....	10



贵阳市检验检测与认证行业协会

## 前 言

本文件按照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》的规定起草。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和贵州省林业科学研究院联合提出。

本文件由贵阳市检验检测与认证行业协会归口。

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、李丹、王忠伟、杨守禄、洪鲲、龚记熠、张宇斌、李欲轲、姜文鹏、张春艺、王涛、曾雪、邹柳松。

本文件为首次发布。



贵阳市检验检测与认证行业协会



贵阳市检验检测与认证行业协会

# 竹笋、油茶籽中 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

本文件规定了竹笋和油茶籽中  $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、 $p, p'$ -滴滴伊、 $o, p'$ -滴滴涕、 $p, p'$ -滴滴滴、 $p, p'$ -滴滴涕、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯 11 种农药残留测定的方法原理、试剂材料、仪器设备、样品、分析步骤、结果表示与计算、精密度和正确度。

本文件适用于竹笋和油茶籽中上述 11 种农药残留量的检测。

本方法竹笋、油茶籽的检出限分别为 0.0009~0.0046 mg/kg、0.0002~0.0010 mg/kg，定量限分别为 0.0036~0.018 mg/kg、0.0008~0.0040 mg/kg（见附表 A）。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

### 4 方法原理

试样经乙腈振荡提取，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。

## 5 试剂材料

### 5.1 试剂

5.1.1 正己烷：色谱纯。

5.1.2 乙腈：色谱纯。

5.1.3 无水硫酸镁。

5.1.4 氯化钠，140℃烘烤 4 h。

5.1.5 石墨化碳黑。

5.1.6 PSA（N-丙基乙二胺）。

5.2 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 $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

5.3 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  $\mu\text{g/mL}$  的标准使用液，4℃ 保存。

5.3.1 混合标准中间液（10  $\mu\text{g/mL}$ ）：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  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准中间液，4℃ 保存。

### 5.4 材料

微孔滤膜（有机相）：0.22  $\mu\text{m}$ 。

5.5 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。

## 6 仪器设备

6.1 气相色谱仪，配有电子捕获检测器（ECD）。

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

- 6.3 振荡器。
- 6.4 离心机：转速  $\geq 4200$  r/min。
- 6.5 电子天平：精度 0.01 g。
- 6.6 匀浆机。
- 6.7 粉碎机。
- 6.8 涡旋混合器。

## 7 样品

### 7.1 样品制备与保存

#### 7.1.1 干样

竹笋、油茶籽样品，取可食用部分，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。

#### 7.1.2 鲜样

竹笋样品，取可食用部分，用匀浆机充分粉碎混匀，装入洁净容器中，密封并标记，于-18℃保存。

油茶籽样品，取可食用部分，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。

### 7.2 试样的制备

#### 7.2.1 提取

准确称取试样(鲜样：10.0 g、干样：2.0g)（精确至0.01 g）置于 50 mL 离心管中，（干样先加入5 mL水，其余步骤相同），加入 10 mL 乙腈（5.1.2），振荡30 min，加入 4 g 无水硫酸镁（5.1.3）和 1 g 氯化钠（5.1.4），混匀，以 5000 r/min 离心 5 min使乙腈和水相分层。

#### 7.2.2 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（5.1.3）和100 mgPSA（5.1.6）的离心管中，移取1.5 mL油茶籽上层提取液置于装有200 mg 无水硫酸镁（5.1.3）和 30 mg 石墨化碳黑（5.1.5）的离心管中，涡旋混合30 s，以 5000 r/min 离心机离心 5 min，移取1 mL上清液过0.22  $\mu\text{m}$ 有机相滤膜（5.4），待测。

### 7.3 空白试样的制备

除不加试样外，按 7.2 进行。

## 8 分析步骤

### 8.1 气相色谱参考条件

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

b) 升温程序：初始温度 150 $^{\circ}\text{C}$ ，以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 230 $^{\circ}\text{C}$ ，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 280 $^{\circ}\text{C}$ ；

c) ECD 温度：300  $^{\circ}\text{C}$ ；

d) 进样口温度：260 $^{\circ}\text{C}$ ；

e) 载气：高纯氮气：纯度 $\geq$ 99.999%；

f) 流速：1.0 mL/min；

g) 进样方式：分流，分流比：10:1；

h) 进样量：1  $\mu\text{L}$ 。

### 8.2 校准曲线的制作

配制浓度为0、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  6个不同质量浓度的溶剂混合校准工作溶液，按仪器参考条件（8.1）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。

### 8.3 试样测定

按照与校准曲线建立（8.2）相同的仪器参考条件进行试样（7.2）的测定。

### 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行空白试样（7.3）的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

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

### 9.2 定量分析

根据建立的校准曲线（8.2），11种农药定性时间内峰面积，外标法定量。

### 9.3 结果计算

试样中各待测组分的含量按式（1）计算：

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

式中：

$w$ — 试样中各待测组分的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$c$ — 由校准曲线计算所得各待测组分的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$V$ — 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）。

计算结果保留两位有效数字，当结果大于1mg/kg时保留三位有效数字。

## 10 精密度和正确度

### 10.1 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%，精密度数据见附录A。

### 10.2 正确度

正确度数据见附录A。

附录 A  
(资料性附录)

方法检出限、精密度和正确度

附录 A.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	$\alpha$ -六六六	0.0014	0.0042
2		$\beta$ -六六六	0.0015	0.0045
3		$\gamma$ -六六六	0.0009	0.0027
4		$\delta$ -六六六	0.0017	0.0051
5		p, p'-滴滴伊	0.0016	0.0048
6		o, p'-滴滴涕	0.0017	0.0051
7		p, p'-滴滴滴	0.0023	0.0069
8		p, p'-滴滴涕	0.0021	0.0063
9		联苯菊酯	0.0046	0.0138
10		甲氰菊酯	0.0009	0.0027
11		氯氟氰菊酯	0.0019	0.0057
12	油茶籽	$\alpha$ -六六六	0.0002	0.0006
13		$\beta$ -六六六	0.0003	0.0009
14		$\gamma$ -六六六	0.0003	0.0009
15		$\delta$ -六六六	0.0010	0.0030
16		p, p'-滴滴伊	0.0005	0.0015
17		o, p'-滴滴涕	0.0003	0.0009
18		p, p'-滴滴滴	0.0002	0.0006
19		p, p'-滴滴涕	0.0005	0.0015
20		联苯菊酯	0.0005	0.0015
21		甲氰菊酯	0.0003	0.0009
22		氯氟氰菊酯	0.0005	0.0015

附录 A.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	$\alpha$ -六六六	0.05	0.040	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	$\beta$ -六六六	0.05	0.041	3.98%~4.51%	0.005
5		0.5	0.48	3.93%~4.34%	0.06
6		1.0	0.95	4.23%~4.70%	0.1
7	$\gamma$ -六六六	0.05	0.055	2.23%~2.37%	0.004
8		0.5	0.50	1.31%~1.36%	0.02
9		1.0	0.97	1.82%~1.92%	0.1
10	$\delta$ -六六六	0.05	0.036	9.10%~12.0%	0.01
11		0.5	0.50	11.0%~14.7%	0.2
12		1.0	1.00	6.83%~7.98%	0.2
13	$p, p'$ -滴滴伊	0.05	0.044	3.84%~4.26%	0.005
14		0.5	0.48	3.56%~3.96%	0.05
15		1.0	0.96	2.64%~2.84%	0.1
16	$o, p'$ -滴滴涕	0.05	0.043	4.79%~5.55%	0.006
17		0.5	0.48	3.98%~4.42%	0.06
18		1.0	0.94	4.49%~5.01%	0.1
19	$p, p'$ -滴滴滴	0.05	0.045	2.56%~2.73%	0.003
20		0.5	0.47	2.81%~3.04%	0.04
21		1.0	0.94	2.59%~2.77%	0.1
22	$p, p'$ -滴滴涕	0.05	0.039	5.03%~5.90%	0.006
23		0.5	0.44	7.21%~8.64%	0.1
24		1.0	0.93	3.99%~4.41%	0.1
25	联苯菊酯	0.05	0.062	1.93%~2.04%	0.003
26		0.5	0.54	1.14%~1.17%	0.02
27		1.0	1.02	1.66%~1.75%	0.05
28	甲氰菊酯	0.05	0.063	2.11%~2.25%	0.004
29		0.5	0.53	1.61%~1.69%	0.02
30		1.0	1.05	2.26%~2.41%	0.1
31	氯氟氰菊酯	0.05	0.042	6.08%~7.29%	0.008
32		0.5	0.49	5.93%~6.82%	0.09
33		1.0	0.98	6.00%~7.06%	0.2

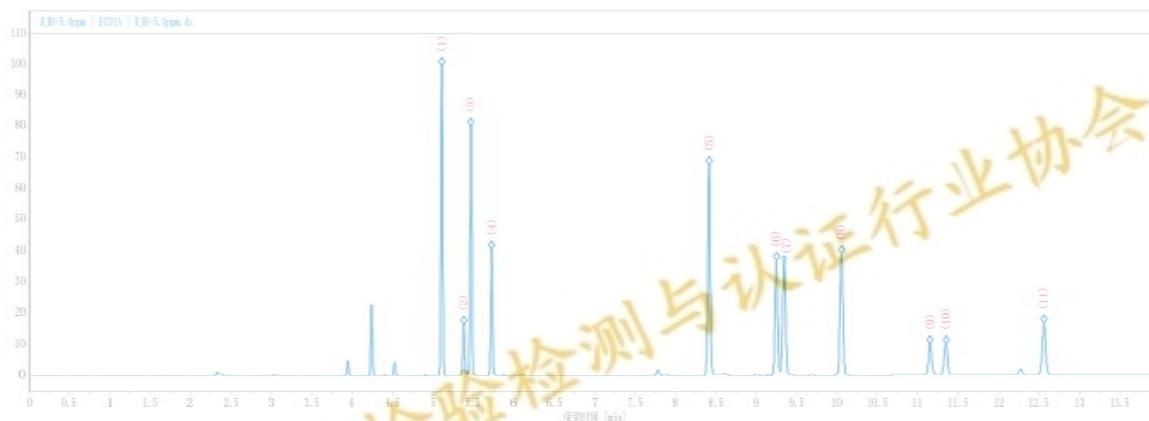
附录 A.3 竹笋加标试验结果

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	β-六六六	0.05	81.0~108.0	102
5		0.5	104.3~111.2	108
6		1.0	93.7~97.9	96.0
7	γ-六六六	0.05	78.2~93.0	88.4
8		0.5	108~115	111
9		1.0	73.7~76.0	75.3
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'-滴滴伊	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'-滴滴涕	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'-滴滴滴	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'-滴滴涕	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 A.4 油茶籽加标试验结果

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	β-六六六	0.05	89.9~95.6	92.1
5		0.5	105.2~114.3	109
6		1.0	95.6~99.6	97.2
7	γ-六六六	0.05	113~120	117
8		0.5	97.4~108	104
9		1.0	71.3~74.5	72.6
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'-滴滴伊	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'-滴滴涕	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'-滴滴滴	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'-滴滴涕	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

附录 B  
(色谱参考图)



- 1— $\alpha$ -六六六；2— $\gamma$ -六六六；3— $\beta$ -六六六；4— $\delta$ -六六六；  
5—p,p'-滴滴伊；6—o,p'-滴滴涕；7—p,p'-滴滴涕；8—p,p'-滴滴涕；  
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