

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 43819—2024

## 皮革 化学试验 杀虫剂残留量的测定

Leather—Chemical tests—Determination of pesticide residues content

(ISO 22517:2019, MOD)

2024-03-15 发布

2024-10-01 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

目次

前言 ..... I

引言 ..... II

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 术语和定义 ..... 1

4 原理 ..... 1

5 试剂和材料 ..... 1

6 仪器和设备 ..... 2

7 取样及试样的制备 ..... 2

    7.1 取样 ..... 2

    7.2 试样的制备 ..... 2

8 试验步骤 ..... 2

    8.1 萃取 ..... 2

    8.2 净化 ..... 2

    8.3 测定 ..... 3

    8.4 空白试验 ..... 3

    8.5 GC-MS 分析 ..... 3

    8.6 定性定量测定 ..... 3

9 结果计算 ..... 4

10 方法的可行性 ..... 4

    10.1 检出限 ..... 4

    10.2 精密度 ..... 4

    10.3 回收率 ..... 4

11 试验报告 ..... 4

附录 A（资料性） 本文件与ISO 22517:2019 结构编号对照情况 ..... 5

附录 B（资料性） 本文件与ISO 22517:2019技术差异及其原因 ..... 6

附录 C（资料性） 24种杀虫剂化合物信息 ..... 8

附录 D（资料性） GC-MS 条件和参数 ..... 9

附录E（资料性） 24种杀虫剂的保留时间、定量离子和定性离子及离子丰度比 ..... 10

附录 F（资料性） 每组监测离子的开始时间和保留时间 ..... 11

附录 G（资料性） 24种杀虫剂标准品 GC-MS 选择离子色谱图 ..... 12

附录 H（资料性） 方法的精密度 ..... 13

附录 I（资料性） 方法的回收率(n=6) ..... 16

参考文献 ..... 19

# 前 言

本文件按照GB/T1.1—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。

本文件修改采用ISO 22517:2019《皮革 化学试验 杀虫剂残留量的测定》。

本文件与ISO 22517:2019相比，在结构上有较多调整。两个文件之间的结构编号变化对照一览表见附录A。

本文件与ISO 22517:2019相比，存在较多技术差异，在所涉及的条款的外侧页边空白位置用垂直单线(1)进行了标示。这些技术差异及其原因一览表见附录B。

本文件做了下列编辑性改动：

- 更改了混合溶液混合体积比的表述方式(见5.5、5.6)；
- 更改了不同浓度对应的溶液名称(见5.8、5.9)；
- 更改了标准工作溶液的浓度单位(见5.10和8.3.1)；
- 更改了部分条标题的名称(见第8章)；
- 更改了相对离子丰度范围的表示方法(见8.6)；
- 增加了对GC-MS分析测定的注(见8.6)；
- 增加了公式编号(见第9章)；
- 更改了各种杀虫剂的排序(见附录C)；
- 增加了附录中的表头名称(见附录C、附录E、附录F和附录H)；
- 更改了“方法的精密度”的数据来源，并增加了各种杀虫剂的编号(见附录H)；
- 更改了“方法的回收率”的数据表示方式(见附录I)。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国皮革工业标准化技术委员会(SAC/TC 252)归口。

本文件起草单位：中华人民共和国榕城海关、集美大学、浙江盛汇化工有限公司、中纺标(深圳)检测有限公司、福州海关技术中心、中国皮革和制鞋工业研究院(晋江)有限公司、天创时尚股份有限公司、东莞市合标科技有限公司、福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、泉州海关综合技术服务中心、埃欧孚(上海)检测技术有限公司、广州威廉史蒂芬商贸有限公司、中国皮革制鞋研究院有限公司、中轻检验认证有限公司。

本文件主要起草人：陈学灿、胡宗祥、戴金兰、王文琪、刘鹏、韦航、邹强、姜苏杰、倪兼明、屈兴合、王华丽、庞小兰、陈星、任可帅。

# 引 言

皮革中的杀虫剂残留主要来自于动物饲养和原皮防腐等过程，并通过人体皮肤接触或废弃后进入土壤再通过食物链进入人体。《鞋类 鞋类和鞋类部件中可能存在的重点化学物质 重点化学物质清单》技术报告(ISO/TR16178) 指出，皮革中可能存在20种对人类健康和环境有害的杀虫剂，其中滴滴涕(DDT)、林丹、硫丹等10种杀虫剂已被《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(POPs 公约)列为禁用的有机杀虫剂，其残留易富集、易迁移、耐降解，进入人体后具有致癌、致畸、致突变、干扰内分泌等危害，目前已引起国际上的广泛关注。

目前国际上已形成对皮革中杀虫剂残留量测定的方法标准，但我国尚未有相关标准，为相关产品在生产和贸易中的质量控制带来了一定的困难。为指导企业防控皮革及其制品中的杀虫剂残留，提高产品质量，保护消费者和环境安全，加强市场安全监管和环境保护，规范市场秩序，评估皮革行业防控持久性有机污染物的成效和完善防控措施，加快科学研究和技术交流合作，加快推进行业绿色发展，急需制定标准，以满足行业需求。

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及到第8章试验步骤相关的专利的使用。本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本文件的发布机构承诺，他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该专利持有人的声明已在本文件的发布机构备案。相关信息可以通过以下联系方式获得：

专利持有人姓名：泉州海关综合技术服务中心；福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所  
地址：福建省泉州市丰泽区刺桐东路南段110号；福建省福州市鼓楼区五四路247号  
邮编：362200;350003

请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

# 皮革 化学试验 杀虫剂残留量的测定

**警告：**部分杀虫剂可能会对人体有潜在的危害性，该类物质的任何处理和处置应严格按照适用的健康和安全要求进行；试验时应遵循良好的实验室操作规范，采取必要的安全措施。

## 1 范围

本文件描述了气相色谱-质谱(GC-MS)法测定皮革中24种杀虫剂残留量的试验方法。  
本文件适用于各种类型的皮革及其制品中杀虫剂残留量的测定。

## 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/T39364 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位(GB/T 39364—2020, ISO 2418:2017, MOD)

QB/T2716 皮革 化学试验样品的准备(QB/T2716—2018, ISO 4044:2008, MOD)

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 原理

用正己烷-乙酸乙酯混合溶液(体积比1:1)超声萃取皮革试样，经固相萃取柱净化后，净化液采用GC-MS法检测和确认，外标法定量。

## 5 试剂和材料

除非另有规定，所用试剂均为分析纯。

5.1 正己烷，色谱纯。

5.2 乙酸乙酯，色谱纯。

5.3 乙腈，色谱纯。

5.4 甲苯，色谱纯。

5.5 正己烷-乙酸乙酯混合溶液，将正己烷(5.1)和乙酸乙酯(5.2)按体积比1:1混合。

5.6 乙腈-甲苯混合溶液，将乙腈(5.3)和甲苯(5.4)按体积比3:1混合。

5.7 24种杀虫剂(见附录C)标准品，纯度≥97%。

5.8 杀虫剂标准储备溶液，称取适量的每种杀虫剂标准品(精确至0.1 mg)，用少量正己烷(5.1)溶解后配制质量浓度为100 μg/mL的标准储备溶液，也可选用市售标准储备溶液。

5.9 杀虫剂混合标准溶液，准确移取一定体积的各杀虫剂标准储备溶液(5.8)至容量瓶中，用正己烷

- (5.1) 稀释至质量浓度为 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。
- 5.10 杀虫剂标准工作溶液，准确移取一定体积的杀虫剂混合标准溶液(5.9)至容量瓶中，用正己烷(5.1)稀释，制备质量浓度范围 $0.01\text{ }\mu\text{g/mL}\sim 1\mu\text{g/mL}$  的标准工作溶液。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱-质谱仪，配备有电子轰击离子源(EI)。
- 6.2 分析天平，分度值为 $0.1\text{ mg}$ 。
- 6.3 旋涡振荡器。
- 6.4 超声波发生器，超声频率 $40\text{ kHz}$ , 超声功率 $200\text{ W}$ 。
- 6.5 真空旋转蒸发器，带有真空装置和水浴系统。也可使用其他类型的蒸发装置，如氮吹仪。
- 6.6 固相萃取装置(SPE)，带有真空装置。
- 6.7 固相萃取柱，石墨化炭黑(Carb), $500\text{ mg}/6\text{ mL}$ ,或相当者。
- 6.8 移液器， $1\text{ mL}\sim 5\text{ mL}$ 及 $100\text{ }\mu\text{L}\sim 1000\text{ }\mu\text{L}$ 。
- 6.9 离心机，转速 $\geq 5000\text{ r/min}$ 。
- 6.10 具塞聚丙烯离心管， $50\text{ mL}$ 。
- 6.11 棕色梨形瓶， $100\text{ mL}$ 。
- 6.12 聚丙烯或聚乙烯注射器， $2\text{ mL}$ 。
- 6.13 过滤膜(有机相),  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  或  $0.45\text{ }\mu\text{m}$ , 或相当者。

7 取样及试样的制备

7.1 取样

按 GB/T 39364 的规定进行。如果不能从标准部位取样(如直接从鞋、服装上取样),应在可利用面积内的任意部位取样，试样应具有代表性，并在试验报告中详细注明取样情况。

7.2 试样的制备

按 QB/T 2716 的规定进行，试样边长为 $3\text{ mm}\sim 5\text{ mm}$ 。

8 试验步骤

8.1 萃取

- 8.1.1 准确称取 $2\text{ g}$  皮革样品(精确至 $0.1\text{ mg}$ ), 置于 $50\text{ mL}$  具塞聚丙烯离心管(6.10)中。
- 8.1.2 加入 $20\text{ mL}$  正己烷-乙酸乙酯混合溶液(5.5), 用旋涡振荡器(6.3)振荡 $10\text{ min}$ 。
- 8.1.3 置于温度不超过 $35^{\circ}\text{C}$ 的超声波发生器(6.4)中萃取 $20\text{ min}$ 。
- 8.1.4 用离心机(6.9)以 $5000\text{ r/min}$  的转速离心 $5\text{ min}$ , 并将上清液转移到棕色梨形瓶(6.11)中。
- 8.1.5 对于残渣，按照8.1.2~8.1.4的规定进行第二次操作，并将上清液合并至棕色梨形瓶中。
- 8.1.6 在温度不超过 $35^{\circ}\text{C}$ 的条件下用真空旋转蒸发器(6.5)或氮吹仪浓缩提取液至 $2\text{ mL}\sim 5\text{ mL}$ 。

8.2 净化

- 8.2.1 用  $5\text{ mL}$  乙腈-甲苯混合溶液(5.6)预淋洗固相萃取柱(6.7)。
- 8.2.2 将萃取液(8.1.6)转移至固相萃取柱(6.7)中，用 $3\text{ mL}$  乙腈-甲苯混合溶液(5.6)冲洗棕色梨形瓶

- 2 次，并将冲洗液转移至固相萃取柱中，收集流出液至干净的棕色梨形瓶(6.11)中。
- 8.2.3 用15 mL 乙腈-甲苯混合溶液(5.6)淋洗固相萃取柱，并将淋洗液合并至棕色梨形瓶中。
- 8.2.4 将溶液(8.2.3)置于真空旋转蒸发器(6.5)或氮吹仪上，在温度不超过35 ℃的条件下蒸发浓缩至约1mL。
- 8.2.5 加入5.0 mL 正己烷(5.1)溶解残液，再蒸发至近干。重复此操作1次。  
注：溶剂置换是改变溶剂的极性，以保护色谱柱。
- 8.2.6 加入2 mL 正己烷(5.1)溶解，定容至2 mL，用注射器(6.12)和过滤膜(6.13)过滤，供 GC-MS 分析。

8.3 测定

8.3.1 标准工作曲线的绘制

根据不同皮革样品中的杀虫剂残留量，制备至少5个质量浓度范围在0.01 μg/mL~1μg/mL 的混合标准工作溶液(5.10)，按附录D 规定的色谱条件进行分析，根据各杀虫剂的峰面积和质量浓度绘制标准工作曲线。

8.3.2 回收率的测定

称取 2 份 2 g 皮革样品(精确至0.1 mg) 分别至2个50 mL 具塞聚丙烯离心管(6.10)中，加入适量的混合标准工作溶液(5.10)，混合均匀，按8.1.2~8.2.6规定的方法处理上述2份样品，测定回收率。

当加标浓度为0.1 mg/kg~1.0 mg/kg时，回收率应为70%~130%。

8.4 空白试验

除不加试样外，按与处理样品溶液相同的方法进行。

8.5 GC-MS 分析

可使用各种类型的气相色谱设备，附录 D 中给出的色谱条件已被证实为可行的，可作为测定时的参考

对于每种杀虫剂，选择1个定量离子和2个(或3个)定性离子。每种杀虫剂的保留时间、定量离子和定性离子及离子丰度比详见附录 E。每组监测离子的保留时间见附录 F。

8.6 定性定量测定

根据每种不同样品中的被测杀虫剂残留量，选择合适质量浓度的标准工作溶液，用GC-MS 法分析样品溶液和标准工作溶液，每种杀虫剂的标准工作溶液和样品溶液的响应值应在仪器的线性范围内。24种杀虫剂标准品 GC-MS 选择离子色谱图见附录 G。

- 注：用GC-MS法测定样品溶液时，为保证分析系统的稳定性，根据仪器情况对若干(如10个)样品溶液测定后，对1个标准工作溶液进行测定。
- 在相同的试验条件下，样品与标准品的保留时间偏差±2.5%，并且所选离子的相对丰度不超过表1中列出的允许偏差范围，方可确认样品中含有目标杀虫剂。

表 1 定性确定的相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	10
最大允许偏差/%	±20	±25	±30	±50

9 结果计算

杀虫剂质量浓度由数据处理软件根据外标曲线计算得出。样品中的杀虫剂残留量  $w$ ；按公式(1)进行计算，结果精确至0.01 mg/kg:

$$w_i = \frac{(c_i - c_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $w$ ；—— 样品中的杀虫剂残留量，单位为毫克每千克(mg/kg)；
- $c_i$ ；—— 提取液中目标杀虫剂质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；
- $c_0$ 。 —— 空白试验中目标杀虫剂质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；
- $V$ —— 按8.2.6(最终定容体积)计算的试样体积，单位为毫升(mL)；
- $m$  ——样品质量，单位为克(g)。

10 方法的可行性

10.1 检出限

本文件规定的方法关于每种杀虫剂的检出限见附录 E。

10.2 精密度

同一试验条件下两个独立测定结果的绝对差不超过算术平均值的20%。  
方法的精密度见附录H。

10.3 回收率

皮革中24种杀虫剂的加标浓度和回收率见附录 I。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本文件编号(即 GB/T 43819);
- b) 样品的详细信息，取样与GB/T 39364不一致的情况；
- c) 所用的分析程序；
- d) 检出限；
- e) 杀虫剂残留量，以 mg/kg 计；
- f) 与本文件规定的任何偏离之处。



附 录 A  
(资料性)  
本文件与ISO 22517:2019 结构编号对照情况

表 A.1 给出了本文件与ISO 22517:2019结构编号对照一览表。

表 A.1 本文件与 ISO 22517:2019 结构编号对照情况

本文件结构编号	ISO 22517:2019结构编号
警告	5
1~4	1~4
5	6
6.1~6.2	7.1~7.2
6.3~6.5	7.4~7.6
6.6	7.7前半句
6.7	7.7后半句
6.8~6.13	7.8~7.13
7.1	8.1第1段
7.2	8.1第2段
8.1~8.6	8.2~8.7
9	9.1
10	9.2
11	10
附录A ~ 附录B	
附录C ~ 附录G	附录A ~ 附录E
附录H	附录G
附录I	附录F

附 录 B  
(资料性)  
本文件与ISO 22517:2019 技术差异及其原因

表 B.1 给出了本文件与ISO 22517:2019技术差异及其原因的一览表。

表 B.1 本文件与 ISO 22517:2019 技术差异及其原因

本文件结构编号	技术差异	原因
警告	简化了“安全防护”的内容	部分内容属于常规实验室操作，符合我国标准的编写习惯
3	删除了“术语和定义”中有关ISO和IEC在线数据库的具体内容	对我国标准的理解使用无实际意义，删除后不影响理解使用
4	细化了原理内容，增加了萃取液经固相萃取柱净化的相关表述	与实际操作内容相对应，便于标准的理解使用
5.5、5.6	细化了混合溶液的制备方法	符合我国标准的编写习惯，便于理解
6	删除了“实验室天平”	结合我国的实际情况修改，便于使用
6.4	删除了“超声波发生器”中可控温的要求	实际操作过程中可通过其他方式(如加冷水等)实现控温，只要满足试验条件即可
6.12	更改了注射器的规格要求	结合试验的实际需要更改，便于使用
7.1、11	关于取样的规定，用规范性引用的GB/T 39364替换了ISO 2418	以适应我国的技术条件，便于使用
7.2	关于试样制备的规定，用规范性引用的QB/T 2716替换了ISO 4044	以适应我国的技术条件，便于使用
8.1.1	更改了称样的精度要求	结合我国设备的实际情况更改，提高测试结果的精确度
8.1.3	更改了超声波萃取的温度条件	结合我国设备的实际情况更改，便于使用
8.1.6 8.2.4	更改了旋转蒸发的温度要求	35℃以上可能造成杀虫剂的降解，旋转蒸发的下限温度无实际意义，结合验证的实际情况更改
8.2.2	明确了将流出液收集的相关操作	避免歧义，便于标准的理解和使用
8.2.5	明确了溶解-蒸发操作的重复次数	便于标准的理解和操作，提高测试结果的可比性
8.3.1	增加了标准工作曲线绘制的相关内容	结合标准的具体内容更改，符合我国标准编写的习惯，便于理解
8.3.2	更改了回收率操作及要求	杀虫剂完全阴性的样品可能并不存在，结合实际情况进行更改

表 B.1 本文件与 ISO 22517:2019 技术差异及其原因（续）

本文件结构编号	技术差异	原因
8.4	更改了对空白试验内容的表述	符合我国标准用语的习惯，便于理解
9	调整了计算公式	与标准工作溶液浓度单位的更改相对应
9	更改了计算结果精确度的要求	提高测试结果的准确性
11	更改了试验报告的内容	结合我国的实际情况更改，便于使用

附 录 C  
(资料性)  
24种杀虫剂化合物信息

24种杀虫剂化合物信息见表C.1。

表 C.1 24 种杀虫剂化合物信息

序号	中文名称	英文名称	CAS号	化学式
1	五氯苯甲醚	Pentachloroanisole	1825-21-4	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> )
2	α-六六六	α-BHC	319-84-6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>
3	林丹(γ-六六六)	Lindane	58-89-9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>
4	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>8</sub>
5	百菌清	Chlorthalonil	1897-45-6	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
6	β-六六六	β-BHC	319-85-7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub>
7	δ-六六六	δ-BHC	319-86-8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>8</sub>
8	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	C <sub>6</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS
9	苯氟磺胺	Dichlofluanide	1085-98-9	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
10	乙基对硫磷	Ethylparathion	56-38-2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>5</sub> PS
11	环氧七氯	Heptachloroepoxide	1024-57-3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub> O
12	o, p'-滴滴伊	o, p'-DDE	3424-82-6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl
13	α-硫丹	α-Endosulfan	959-98-8	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S
14	甲苯氟磺胺	Tolyfluanide	731-27-1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
15	p, p'-滴滴伊	p, p'-DDE	72-55-9	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl
16	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> O
17	o, p'-滴滴滴	o, p'-DDD	53-19-0	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>1</sub>
18	o, p'-滴滴涕	o, p'-DDT	789-02-6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>
19	p, p'-滴滴滴	p, p'-DDE	72-54-8	CH <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>
20	β-硫丹	β-Endosulfan	33213-65-9	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S
21	p, p'-滴滴涕	p, p'-DDT	50-29-3	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>
22	灭蚁灵	Mirex	2385-85-5	C <sub>10</sub> Cl <sub>12</sub>
23	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	72-43-5	Ci <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
24	氯菊酯	Permethrin	52645-53-1	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
注：序号按保留时间(见附录E)排列。				

附录 D  
(资料性)  
GC-MS 条件和参数

可使用各种类型的气相色谱-质谱设备。以下给出的色谱条件已被证实可用于该分析测试。

- 毛细管柱：(14%-氰丙基-苯基)-甲基聚氧乙烯基硅烷或其他相当者；长度30 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.25  $\mu\text{m}$
- 升温程序：50℃, 保持2min; 30℃/min 升温至185℃, 保持1 min; 4℃/min 升温至240℃ 20℃/min 升温至270℃, 保持5 min; 升温至280℃后运行2 min。
- 进样口温度：270℃。
- 进样量：1.0  $\mu\text{L}$ , 不分流进样。
- GC-MS 接口温度：280℃。
- 载气：氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$ , 流速为1.2 mL/min。
- 溶剂延迟：9 min。
- 电离方式：EI。
- 电离能量：70 eV。
- 离子源温度：230℃。
- 四极杆温度：150℃。

附 录 E  
(资料性)

24种杀虫剂的保留时间、定量离子和定性离子及离子丰度比

24种杀虫剂的保留时间、定量离子和定性离子及离子丰度比见表 E.1。

表 E.1 24 种杀虫剂的保留时间、定量离子和定性离子及离子丰度比

序号	杀虫剂名称	保留时间/min	特征碎片离子/amu			检出限/ (mg/kg)
			定量	定性	丰度比	
	五氯苯甲醚	10.52	280	265, 237, 263	100:100:82:63	0.03
2	α-六六六	11.26	181	183, 217, 254	100:97:69:4	0.05
3	林丹(γ-六六六)	12.41	181	183, 217, 254	100:98:64:11	0.05
4	艾氏剂	13.78	263	265, 261, 293	100:67:65:38	0.10
5	百菌清	14.64	266	264, 268	100:78:48	0.10
6	β-六六六	14.87	181	183, 217, 254	100:98:74:9	0.05
7	δ-六六六	15.65	181	183, 217, 254	100:97:70:8	0.05
8	马拉硫磷	15.84	173	158, 256, 285	100:48:8:5	0.10
9	苯氟磺胺	16.05	123	224, 226, 332	100:37:26:5	0.15
10	乙基对硫磷	16.10	275	220, 247, 232	100:82:77:68	0.10
11	环氧七氯	16.36	353	355, 351, 317	100:81:52:68	0.05
12	o, p'-滴滴伊	16.74	246	318, 176, 248	100:34:29:65	0.01
13	α-硫丹	17.16	241	265, 277, 339	100:63:57:40	0.10
14	甲苯氟磺胺	17.85	238	240, 181	100:69:63	0.15
15	p, p'-滴滴伊	17.97	318	316, 246, 248	100:78:130:84	0.01
16	狄氏剂	18.55	263	277, 345, 380	100:79:27:24	0.05
17	o, p'-滴滴滴	19.21	235	237, 165, 199	100:65:44:17	0.03
18	o, p'-滴滴涕	19.72	235	237, 165, 199	100:65:40:15	0.03
19	p, p'-滴滴滴	21.10	235	237, 165, 199	100:64:42:12	0.03
20	β-硫丹	21.30	241	265, 237, 339	100:49:84:35	0.10
21	p, p'-滴滴涕	21.68	235	237, 165, 199	100:65:39:12	0.03
22	灭蚁灵	22.85	272	274, 237, 332	100:80:53:11	0.02
23	甲氧滴滴涕	23.41	227	228, 212, 274	100:20:17:15	0.02
24	氯菊酯	25.70	183	163, 165, 184	100:20:17:15	0.02
		26.13	183	163, 165, 184	100:27:22:15	
注：序号按保留时间列示。						

附 录 F  
(资料性)  
每组监测离子的开始时间和保留时间

每组监测离子的开始时间和保留时间见表 F.1。

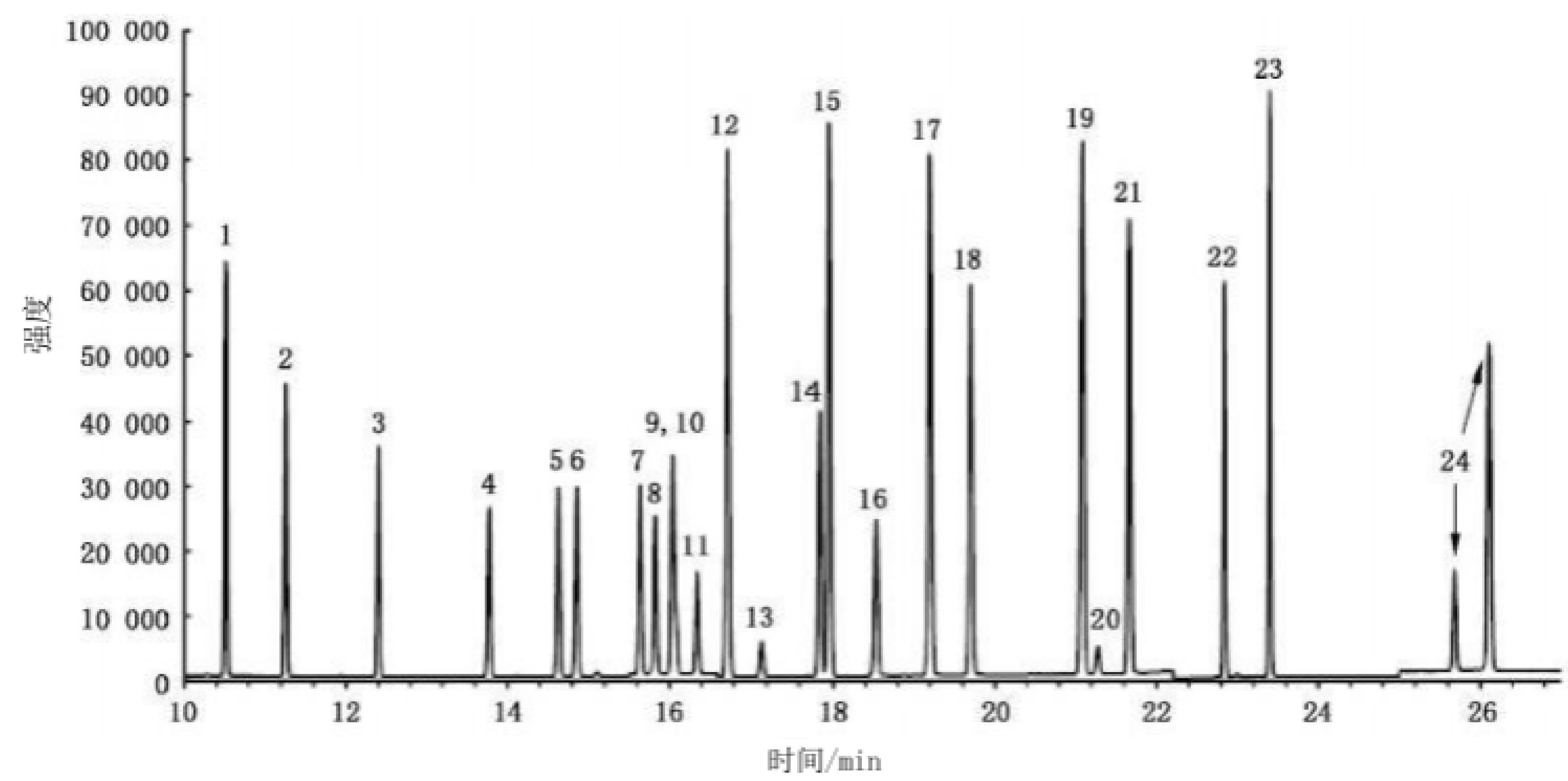
表 F.1 每组监测离子的开始时间和保留时间

离子通道	开始时间/ min	保留时间/ ms	选择离子/ amu
1	9.00	25	181, 183, 217, 237, 254, 261, 263, 264, 265, 266, 268, 280, 293
2	15.20	20	123, 158, 173, 181, 183, 217, 220, 224, 226, 232, 247, 254, 256, 275, 285, 317, 332, 351, 353, 355
3	16.50	25	176, 181, 238, 240, 241, 246, 248, 265, 277, 316, 318, 339
4	18.20	25	165, 199, 235, 237, 241, 246, 263, 265, 277, 339, 345, 380
5	22.20	40	212, 227, 228, 237, 272, 274, 332
6	25.00	70	163, 165, 183, 184

附 录 G  
(资料性)

24种杀虫剂标准品 GC-MS 选择离子色谱图

24种杀虫剂标准品GC-MS 选择离子色谱图见图 G.1。



标引序号说明：

- |                |               |
|----------------|---------------|
| 1 ——五氯苯甲醚；     | 13——α-硫丹；     |
| 2 ——α-六六六；     | 14——甲苯氟磺胺；    |
| 3 ——林丹(γ-六六六)； | 15——p,p'-滴滴伊； |
| 4 ——艾氏剂；       | 16——狄氏剂；      |
| 5 ——百菌清；       | 17——o,p'-滴滴涕； |
| 6 ——β-六六六；     | 18——o,p'-滴滴涕； |
| 7 ——8-六六六；     | 19——p,p'-滴滴涕； |
| 8 ——马拉硫磷；      | 20——β-硫丹；     |
| 9 ——苯氟磺胺；      | 21——p,p'-滴滴涕； |
| 10——乙基对硫磷；     | 22——灭蚁灵；      |
| 11——环氧七氯；      | 23——甲氧滴滴涕；    |
| 12——o,p'-滴滴伊；  | 24——氯菊酯。      |

图 G.1 24 种杀虫剂标准品 GC-MS 选择离子色谱图



附 录 H  
(资料性)  
方法的精密度

2016年8月在国内9个实验室开展的实验室间比对精密度见表 H.1。对含有21种杀虫剂低浓度、中浓度和高浓度的3份皮革样品进行了重复分析。

表 H.1 方法的精密度

编号	杀虫剂名称	平均值/ (mg/kg)	重复性/ %	再现性/ %
1	五氯苯甲醚	0.22	3.7	4.9
		0.50	2.3	3.7
		1.03	2.6	4.6
2	$\alpha$ -六六六	0.20	4.3	4.8
		0.45	7.8	8
		1.05	5.2	7.5
3	林丹( $\gamma$ -六六六)	0.19	7.7	8.3
		0.44	3.3	4.5
		1.06	7.7	9.0
4	艾氏剂	0.23	3.2	4.0
		0.55	1.4	3.2
		1.16	2.4	3.7
6	$\beta$ -六六六	0.21	6.4	8.6
		0.44	4.7	5.4
		1.04	13.4	13.4
7	$\delta$ -六六六	0.16	6.5	9.0
		0.25	10.8	11.9
		0.69	5.9	9.8
8	马拉硫磷	0.10	5.7	10.4
		0.20	4.8	7.7
		0.59	4.2	5.8
9	苯氟磺胺	0.07	5.1	12.3
		0.09	3.9	14.0
		0.28	4.0	8.1
11	环氧七氯	0.17	4.8	6.4
		0.42	3.7	5.2
		0.95	4.2	4.7

表 H.1 方法的精密度（续）

编号	杀虫剂名称	平均值/ (mg/kg)	重复性/ %	再现性/ %
12	o, p' -滴滴伊	0. 19	2. 6	3. 7
		0. 47	2. 6	4. 3
		1. 04	3. 6	4. 9
13	a-硫丹	0. 33	9. 3	9. 3
		0. 65	9. 3	9. 3
		1. 29	4. 3	5. 8
15	p, p' -滴滴伊	0. 16	6. 0	8. 6
		0. 40	4. 4	7. 3
		1. 02	2. 9	4. 1
16	狄氏剂	0. 21	6. 0	13. 0
		0. 56	4. 2	7. 0
		1. 13	2. 6	3. 4
17	o, p' -滴滴滴	0. 18	2. 0	5. 2
		0. 46	3. 1	5. 2
		0. 96	3. 1	8. 0
18	o, p' -滴滴涕	0. 20	2. 0	3. 5
		0. 50	5. 6	8. 1
		1. 20	2. 2	3. 9
19	p, p' -滴滴涕	0. 18	3. 1	4. 8
		0. 46	3. 1	4. 7
		0. 76	5. 1	5. 5
20	β -硫丹	0. 49	14. 1	14. 1
		1. 15	4. 8	5. 0
		2. 12	5. 5	5. 5
21	p, p' -滴滴涕	0. 22	6. 1	7. 3
		0. 61	5. 5	7. 6
		1. 55	2. 8	5. 0
22	灭蚊灵	0. 19	3. 7	6. 0
		0. 47	5. 6	7. 2
		1. 10	2. 6	5. 2
23	甲氧滴滴涕	0. 20	3. 5	4. 9
		0. 47	3. 8	5. 0
		1. 03	2. 3	2. 9

表 H.1 方法的精密度（续）

编号	杀虫剂名称	平均值/ (mg/kg)	重复性/ %	再现性/ %
24	氯菊酯	0.23	4.0	5.3
		0.54	5.7	7.4
		1.23	3.1	4.0
注：本表中的编号与附录C和附录E中各种杀虫剂对应的序号一致。				

附 录 I  
(资料性)  
方法的回收率(n=6)

本文件规定的方法对皮革中24种杀虫剂的回收率测定结果见表1.1。

表 I.1 皮革中24种杀虫剂的回收率测定结果

序号	杀虫剂名称	加标浓度/ (mg/kg)	回收率/ %	变异系数/ %
1	五氯苯甲醚	0.10	107.1	2.25
		0.30	107.5	2.66
		0.60	111.1	3.35
2	α-六六六	0.10	109.9	5.44
		0.30	110.6	2.61
		0.60	112.7	3.01
3	林丹(γ-六六六)	0.10	78.4	8.55
		0.30	101.0	5.58
		0.60	106.1	3.40
4	艾氏剂	0.10	113.3	6.37
		0.30	112.6	2.84
		0.60	116.8	2.73
5	百菌清	0.10	78.4	7.24
		0.30	104.1	11.16
		0.60	122.2	8.50
6	β-六六六	0.10	83.6	4.63
		0.30	102.2	2.93
		0.60	110.0	3.77
7	δ-六六六	0.10	91.8	6.60
		0.30	112.0	3.02
		0.60	113.6	3.05
8	马拉硫磷	0.10	114.9	9.40
		0.30	131.6	8.90
		0.60	112.6	3.59
9	苯氟磺胺	0.10	114.3	5.33
		0.30	110.2	8.60
		0.60	122.1	2.03

表 I.1 皮革中24种杀虫剂的回收率测定结果(续)

序号	杀虫剂名称	加标浓度/ (mg/kg)	回收率/ %	变异系数/ %
10	乙基对硫磷	0.10	114.4	8.18
		0.30	111.7	1.84
		0.60	117.0	1.91
11	环氧七氯	0.10	117.1	3.64
		0.30	114.4	2.16
		0.60	118.2	2.95
12	o, p'-滴滴伊	0.10	109.0	4.37
		0.30	112.5	3.27
		0.60	115.6	3.14
13	a-硫丹	0.10	115.2	3.34
		0.30	131.3	5.67
		0.60	127.0	4.43
14	甲苯氟磺胺	0.10	110.2	9.14
		0.30	114.0	11.46
		0.60	95.8	3.41
15	p, p'-滴滴伊	0.10	118.2	3.31
		0.30	113.4	2.85
		0.60	115.9	3.31
16	狄氏剂	0.10	90.6	8.60
		0.30	72.4	11.18
		0.60	80.3	7.85
17	0, p'-滴滴滴	0.10	127.5	5.09
		0.30	130.9	5.52
		0.60	122.8	6.15
18	0, p'-滴滴涕	0.10	108.7	3.63
		0.30	108.0	4.72
		0.60	108.8	3.81
19	p, p'-滴滴滴	0.10	113.5	7.79
		0.30	122.9	6.98
		0.60	113.4	7.26
20	β-硫丹	0.10	95.2	7.05
		0.30	96.7	11.14
		0.60	92.1	9.29

表 I.1 皮革中24种杀虫剂的回收率测定结果(续)

序号	杀虫剂名称	加标浓度/ (mg/kg)	回收率/ %	变异系数/ %
21	p, p' -滴滴涕	0.10	106.0	8.59
		0.30	104.9	8.75
		0.60	102.7	8.48
22	灭蚁灵	0.10	104.6	2.27
		0.30	106.1	2.23
		0.60	1093	2.63
23	甲氧滴滴涕	0.10	102.5	9.36
		0.30	108.4	3.98
		0.60	107.5	4.04
24	氯菊酯	0.10	124.8	6.69
		0.30	124.6	3.41
		0.60	127.3	3.37

参 考 文 献

[1] GB/T18412 (所有部分) 纺织品 农药残留量的测定

[2] ISO 2419:2012 Leather—Physical and mechanical tests—Sample preparation and conditioning

[3] ISO/TR 16178 Footwear—Critical substances potentially present in footwear and footwear components—Lists of critical chemical substances

---