



中华人民共和国国家标准

GB/T 13090—2025

代替 GB/T 13090—2006

饲料中六六六、滴滴涕的测定

Determination of HCH and DDT in feeds

(ISO 14181:2000, Animal feeding stuffs—Determination of residues of organochlorine pesticides—Gas chromatographic method, MOD)

2025-08-01 发布

2026-02-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

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。

本文件代替 GB/T 13090—2006《饲料中六六六、滴滴涕的测定》，与 GB/T 13090—2006 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了适用范围和检出限，增加了定量限(见第1章，2006年版的第1章和第3章)；
- b) 更改了原理(见第4章，2006年版的第3章)；
- c) 更改了样品制备方法(见第7章，2006年版的第6章)；
- d) 更改了试验步骤(见第8章，2006年版的第7章)；
- e) 更改了试验数据处理(见第9章，2006年版的第8章)；
- f) 更改了精密度要求(见第10章，2006年版的第9章)。

本文件修改采用 ISO 14181:2000《动物饲料 有机氯农药残留量的测定 气相色谱法》。

本文件与 ISO 14181:2000 相比做了下述结构调整：

- 增加了第3章；
- 第4章、第5章、第6章对应 ISO 14181:2000 的第3章、第4章、第5章；
- 第9章对应 ISO 14181:2000 的 9.1；
- 第10章对应 ISO 14181:2000 的 11.2。

本文件与 ISO 14181:2000 的技术差异及其原因如下：

- 更改了适用范围表述、明确了饲料种类(见第1章，ISO 14181:2000 的第1章)，以与我国饲料标准相协调，便于文件使用者理解与应用；
- 增加了检出限、更改了定量限(见第1章，ISO 14181:2000 的第1章)，以符合我国饲料中六六六和滴滴涕实际检测技术水平、满足实际检测需要；
- 更改了试样提取方法(见 8.1，ISO 14181:2000 的 8.1、8.2、8.3)，以满足我国各类饲料样品中六六六、滴滴涕检测需要；
- 净化方法增加了“层析柱净化Ⅱ法”和“浓硫酸磺化法”(见 8.2，ISO 14181:2000 的 8.4)，以满足我国各类饲料样品中六六六、滴滴涕检测需要；
- 删除了“样品”(见 ISO 14181:2000 的第6章)，“回收率计算”(见 ISO 14181:2000 的 9.2)，“确证分析”(见 ISO 14181:2000 的第10章)，“实验室间试验”(见 ISO 14181:2000 的 11.1)，“再现性”(见 ISO 14181:2000 的 11.3)，“试验报告”(见 ISO 14181:2000 的第12章)，以符合我国饲料中六六六、滴滴涕检测实际情况。

本文件做了下列编辑性改动：

- 为与现有标准协调，将标准名称改为《饲料中六六六、滴滴涕的测定》；
- 为与我国饲料中六六六、滴滴涕检测实际情况相符合，删除 ISO 14181:2000 中的资料性附录 A。

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专利的责任。

本文件由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)提出并归口。

本文件起草单位：中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、四川威尔检测技术股份有限公司、绿城农科检测技术有限公司。

本文件主要起草人：王石、樊霞、张凤桦、赵月钧、肖志明、杜雪莉、范理、李润娴、卢加文、王伟、杨发树、

GB/T 13090—2025

索德成、余鹏飞、冯玉超、莫凡。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1999 年首次发布为 GB/T 13090—1999, 2006 年第一次修订；

——本次为第二次修订。

饲料中六六六、滴滴涕的测定

1 范围

本文件描述了饲料中六六六、滴滴涕的气相色谱测定方法。

本文件适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料和饲料原料中 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT 的测定。

本文件的检出限和定量限按附录 A 执行。

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（GB/T 6682—2008，ISO 3696:1987，MOD）

GB/T 20195 动物饲料 试样的制备（GB/T 20195—2024，ISO 6498:2012，MOD）

3 术语、定义和符号

3.1 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

3.2 符号

下列符号适用于本文件。

DDT：滴滴涕（邻，对'-滴滴涕、对，对'-滴滴涕、对，对'-滴滴涕、对，对'-滴滴涕四种化合物的统称）

HCH：六六六（甲体六六六、乙体六六六、丙体六六六、丁体六六六四种化合物的统称）

o,p' -DDT：邻，对'-滴滴涕〔化学名称：1,1,1-三氯-2-(2-氯苯基)-2-(4-氯苯基)乙烷，CAS 号：789-02-6〕

p,p' -DDE：对，对'-滴滴涕〔化学名称：1,1-二氯-2,2-双(4-氯苯基)乙烯，CAS 号：72-55-9〕

p,p' -DDD：对，对'-滴滴涕〔化学名称：1,1-二氯-2,2-双(4-氯苯基)乙烷，CAS 号：72-54-8〕

p,p' -DDT：对，对'-滴滴涕〔化学名称：1,1,1-三氯-2,2-双(4-氯苯基)乙烷，CAS 号：50-29-3〕

α -HCH：甲体六六六（化学名称： α -1,2,3,4,5,6-六氯环己烷，CAS 号：319-84-6）

β -HCH：乙体六六六（化学名称： β -1,2,3,4,5,6-六氯环己烷，CAS 号：319-85-7）

γ -HCH：丙体六六六（化学名称： γ -1,2,3,4,5,6-六氯环己烷，CAS 号：58-89-9）

δ -HCH：丁体六六六（化学名称： δ -1,2,3,4,5,6-六氯环己烷，CAS 号：319-86-8）

4 原理

根据相似相容的原理，试样中的待测物用丙酮正己烷混合溶液提取，提取液经层析柱固液分配净化（或使用浓硫酸将干扰物脱水、磺化后去除），净化液用毛细管柱气相色谱分离，电子捕获检测器检测，根

据色谱峰的保留时间定性,外标法定量。

5 试剂或材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

5.1 水:GB/T 6682,一级。

5.2 异辛烷:色谱纯。

5.3 正己烷:色谱纯。

5.4 丙酮:色谱纯。

5.5 二氯甲烷:色谱纯。

5.6 浓硫酸:优级纯。

5.7 磷酸。

5.8 无水硫酸钠:500 °C干燥4 h,取出,置于干燥器中,冷却后密封备用。

5.9 硫酸钠溶液(20 g/L):称取20 g无水硫酸钠,用水溶解并稀释至1 000 mL,混匀。

5.10 丙酮正己烷混合溶液:量取30 mL丙酮(5.4)和220 mL正己烷(5.3),混匀。

5.11 高氯酸冰乙酸混合溶液:量取50 mL高氯酸和50 mL冰乙酸,混匀。

5.12 硅胶:63 μm ~100 μm ,130 °C干燥过夜,取出,置于干燥器中,冷却后密封备用。

5.13 10%含水硅胶:取90 g硅胶(5.12)于具塞圆底烧瓶中,缓慢加入10 mL水,边加水边振摇(防止结块),加塞,置于振荡器中振摇30 min。临用现配。

5.14 二氯甲烷正己烷混合溶液:量取20 mL二氯甲烷(5.5)和80 mL正己烷(5.3),混匀。

5.15 酸化硅藻土:称取中位粒径为7 μm 、经500 °C干燥4 h后冷却的硅藻土1.5 g,置于50 mL离心管中,加入0.6 mL浓硫酸(5.6),拧紧瓶盖,涡旋振荡30 min,为一份,备用。

5.16 标准储备溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):准确称取适量 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT(纯度均不低于99.0%)(精确至0.01 mg),分别置于100 mL棕色容量瓶中, α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT用异辛烷(5.2)溶解、定容、混匀; β -HCH用丙酮(5.4)溶解、定容、混匀。-18 °C以下避光保存,有效期12个月。或使用标准物质。

5.17 混合标准中间溶液:分别准确移取适量标准储备溶液(5.16)于100 mL棕色容量瓶中,用异辛烷(5.2)稀释,定容,混匀。 β -HCH、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT的质量浓度为2 $\mu\text{g/mL}$, α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT的质量浓度为1 $\mu\text{g/mL}$ 。-18 °C以下避光保存,有效期6个月。或使用标准物质。

5.18 混合标准系列溶液:准确移取适量混合标准中间溶液(5.17),用异辛烷(5.2)逐级稀释成 β -HCH、 p,p' -DDD和 p,p' -DDT的质量浓度分别为2 ng/mL、4 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL, α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT质量浓度分别为1 ng/mL、2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、25 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL的混合标准系列溶液。临用现配。

5.19 脱脂棉:用丙酮(5.4)浸泡30 min后,倾去丙酮再用正己烷(5.3)浸泡30 min,弃去正己烷,晾干备用。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪:配电子捕获检测器(ECD)。

6.2 分析天平:精度0.1 mg、0.01 mg。

6.3 振荡器:不低于180 r/min。

- 6.4 恒温水浴锅: $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.5 涡旋混合器。
- 6.6 多管涡旋振荡器: 转速不低于 $2\,500\text{ r/min}$ 。
- 6.7 离心机: 转速不低于 $8\,000\text{ r/min}$ 。
- 6.8 氮吹仪。
- 6.9 旋转蒸发仪。
- 6.10 箱式电阻炉: $500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.11 层析柱: 内径 $8\text{ mm} \sim 10\text{ mm}$, 长 $15\text{ cm} \sim 20\text{ cm}$ 。上端带筒形漏斗贮液槽, 容量约 30 mL 。

7 样品

按 GB/T 20195 制备样品, 至少 200 g , 固体样品粉碎使其全部通过 1 mm 孔径的试验筛, 充分混匀, 装入密闭容器中, 保存, 备用。分布不均匀的液体样品和膏状样品检测前匀浆。咬胶类样品需剪碎成粒径小于 0.5 cm 的颗粒。

8 试验步骤

8.1 提取

8.1.1 油脂样品

平行做两份试验。称取试样 1 g (精确至 0.1 mg), 置于 $25\text{ mL}(V_1)$ 容量瓶中, 加入丙酮正己烷混合溶液(5.10)定容, 混匀, 待净化。

8.1.2 咬胶、液体和膏状样品(油脂除外)

平行做两份试验。称取试样 5 g (精确至 0.1 mg), 置于 100 mL 具塞三角瓶中, 加入 20 mL 高氯酸冰乙酸混合溶液(5.11), 置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热消化 30 min 。取出, 冷却至室温, 将消化液转移至 50 mL 离心管中, 用 5 mL 水洗涤三角瓶, 并入离心管。分别加入 10 mL 丙酮正己烷混合溶液(5.10)涡旋混合 30 s , $3\,000\text{ r/min}$ 离心 2 min , 收集上层溶液。依次用 8 mL 、 5 mL 丙酮正己烷混合溶液(5.10)重复萃取 2 次, 合并萃取液。在筒型漏斗里塞入少许脱脂棉(5.19)及 1 cm 厚的无水硫酸钠(5.8), 将萃取液过滤至 $25\text{ mL}(V_1)$ 容量瓶中, 用少量丙酮正己烷混合溶液(5.10)洗涤无水硫酸钠层, 定容, 混匀, 待净化。

8.1.3 其他样品

平行做两份试验。称取试样 5 g (精确至 0.1 mg), 置于 100 mL 具塞三角瓶中, 准确加入 $25\text{ mL}(V_1)$ 丙酮正己烷混合溶液(5.10)、 4 滴 ~ 5 滴磷酸(5.7), 摇匀, 180 r/min 振荡提取 30 min , 取出静置 10 min 。取上层提取液转移至 50 mL 离心管中, $8\,000\text{ r/min}$ 离心 5 min , 取上清液, 待净化。

8.2 净化

采用以下三种方法之一净化。

- a) 层析柱净化 I 法(不适用于油脂样品): 在层析柱(6.11)中塞入少许脱脂棉(5.19), 依次加入 5 g 硅胶(5.13), 5 g 无水硫酸钠(5.8), 用 20 mL 正己烷(5.3)清洗层析柱。准确移取 5 mL 提取液(8.1), $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下氮吹至近干, 用 $5\text{ mL}(V_2)$ 正己烷(5.3)复溶后, 全部转移到层析柱顶部。用 50 mL 二氯甲烷正己烷混合溶液(5.14)洗脱, 收集洗脱液。 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下旋转蒸发至约 2 mL , 用 5 mL 正己烷(5.3)少量多次转移至 10 mL 刻度管中。 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下氮吹至近干, 准确加入 1 mL

(V_3)正己烷(5.3)复溶,涡旋。备用。

- b) 层析柱净化Ⅱ法:在层析柱(6.11)中塞入少许脱脂棉(5.19),依次加入 0.5 cm 厚的无水硫酸钠(5.8)、一份酸化硅藻土(5.15)、1 cm 厚无水硫酸钠(5.8)。准确移取 5 mL(V_2)提取液(8.1)过层析柱,正己烷(5.3)洗脱。收集过柱液和洗脱液共约 10 mL,40 °C 以下氮吹至近干,准确加入 1 mL(V_3)正己烷(5.3)复溶,涡旋。备用。
- c) 浓硫酸磺化法:准确移取 5 mL(V_2)提取液(8.1)于离心管中,缓慢加入 1.0 mL 浓硫酸(5.6),振摇 30 s,3 000 r/min 离心 2 min,取全部上清液至另一离心管中,重复净化 1 次~2 次,直至下层液无色。上清液用硫酸钠溶液(5.9)洗涤 2 次,弃去水层。有机层流经装有 1 cm 厚无水硫酸钠(5.8)的筒型漏斗,用少量正己烷(5.3)洗涤漏斗,合并滤液和洗液,40 °C 以下氮吹至近干,准确加入 1 mL(V_3)正己烷(5.3)复溶,涡旋。备用。

8.3 测定

8.3.1 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件如下:

- a) 毛细管色谱柱:二甲基聚硅氧烷毛细管柱,30 m×0.32 mm×0.25 μ m,或性能相当者;
- b) 进样口温度:280 °C;
- c) 柱温:初始 80 °C,保持 1 min,以 25 °C/min 升温至 175 °C,保持 6 min;再以 15 °C/min 升温至 280 °C,保持 5 min;
- d) 检测器温度:300 °C;
- e) 进样量:1.0 μ L;
- f) 进样方式:不分流进样;
- g) 载气:氮气,纯度不低于 99.999%;
- h) 载气流速:1.5 mL/min;
- i) 尾吹气流速:40 mL/min。

8.3.2 标准系列溶液和试样溶液测定

在仪器的最佳条件下,分别取混合标准系列溶液(5.18)、试样溶液(8.2)上机测定。混合标准溶液的气相色谱图见附录 B。

8.3.3 定性

以保留时间定性,试样溶液中待测物的保留时间应与混合标准系列溶液(质量浓度相当)中对应化合物的保留时间一致,其相对偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内。

8.3.4 定量

以混合标准系列溶液的浓度为横坐标、色谱峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,标准曲线的相关系数不应低于 0.99。试样溶液中待测物的浓度应在标准曲线的线性范围内。如超出线性范围,应将试样溶液(8.2)用正己烷(5.3)稀释(稀释倍数 f)后重新测定。单点校准定量时,试样溶液中待测物的质量浓度与标准溶液质量浓度相差不超过 30%。

9 试验数据处理

试样中待测物的含量以质量分数 w_i 计,数值以微克每千克(μ g/kg)表示,多点校准按式(1)计

算,单点校准按式(2)计算:

$$w_i = \frac{\rho_i \times V_1 \times V_3 \times 1\,000}{m \times V_2 \times 1\,000} \times f \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_i ——依据标准曲线查得的试样溶液中待测物的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V_1 ——试样提取溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_3 ——试样溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- f ——超出线性范围后试样溶液稀释倍数;
- m ——试样质量,单位为克(g);
- V_2 ——净化时所用试样提取溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 1 000 ——换算系数。

$$w_i = \frac{\rho_{si} \times A_i \times V_1 \times V_3 \times 1\,000}{m \times A_{si} \times V_2 \times 1\,000} \times f \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ρ_{si} ——混合标准溶液中待测物的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- A_i ——试样溶液中待测物 i 的色谱峰面积;
- V_1 ——试样提取溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_3 ——试样溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- f ——超出线性范围后试样溶液稀释倍数;
- m ——试样质量,单位为克(g);
- A_{si} ——混合标准溶液中待测物 i 的色谱峰面积;
- V_2 ——净化时所用试样提取溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 1 000 ——换算系数。

测定结果以平行测定的算术平均值表示,保留 3 位有效数字。

10 精密度

在重复性条件下,两次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值不大于该算术平均值的 20%。

附 录 A
(规范性)
检出限和定量限

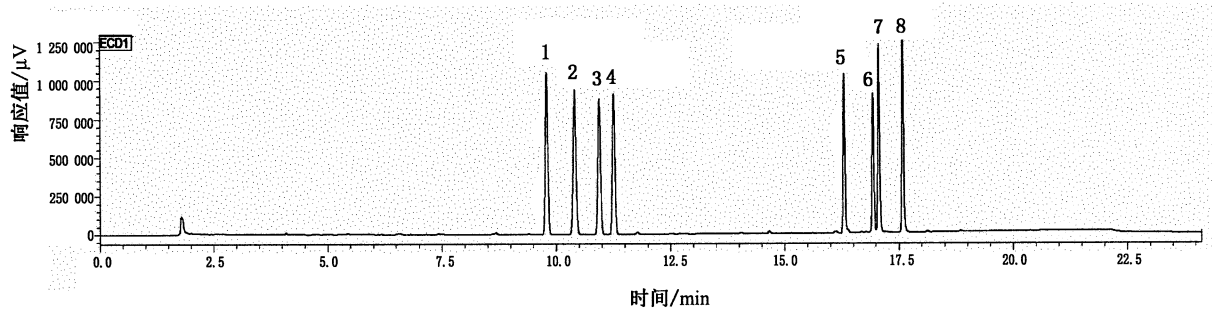
检出限和定量限见表 A.1。

表 A.1 检出限和定量限

序号	通用名	简称	饲料及饲料原料(油脂除外)		油脂	
			检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	甲体六六六	α -HCH	0.5	1	2.5	5
2	乙体六六六	β -HCH	0.8	2	4	10
3	丙体六六六(林丹)	γ -HCH	0.5	1	2.5	5
4	丁体六六六	δ -HCH	0.5	1	2.5	5
5	对,对'-滴滴依	p,p' -DDE	0.5	1	2.5	5
6	邻,对'-滴滴涕	o,p' -DDT	0.5	1	2.5	5
7	对,对'-滴滴滴	p,p' -DDD	0.8	2	4	10
8	对,对'-滴滴涕	p,p' -DDT	0.8	2	4	10

附录 B
(资料性)
标准溶液的气相色谱图

标准溶液的气相色谱图见图 B.1。



标引序号说明：

- 1—— α -HCH；
- 2—— β -HCH；
- 3—— γ -HCH；
- 4—— δ -HCH；
- 5—— p, p' -DDE；
- 6—— o, p' -DDT；
- 7—— p, p' -DDD；
- 8—— p, p' -DDT。

图 B.1 标准溶液气相色谱图

注： β -HCH、 p, p' -DDD 和 p, p' -DDT 质量浓度为 200 ng/mL， α -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、 p, p' -DDE 和 o, p' -DDT 质量浓度为 100 ng/mL。