



中华人民共和国国家标准

GB/T 14550—2003
代替 GB/T 14550—1993

土壤中六六六和滴滴涕测定的 气相色谱法

Method of gas chromatographic for determination of
BHC and DDT in soil

2003-11-10 发布

2004-04-01 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

本标准是对 GB/T 14550—1993《土壤质量 六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法》进行下述内容的修订：

- 原标准中 2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料和 3.6 色谱柱及 5.2.3 校准数据表示的内容全部删去；
- 在第 5 章色谱测定操作步骤中增加了测定条件 B、毛细管色谱柱及图谱；
- 把 6.2.2 精密度、6.2.3 准确度和 6.2.4 检测限的数据表格全部放到附录 A 中，原精密度用标准偏差表示改为采用相对标准偏差表示。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准的起草单位：农业部环境保护科研监测所。

本标准的主要起草人：黄士忠、刘潇威、黄永春、王继军、买光熙、徐应明、李治祥、张克强。

土壤中六六六和滴滴涕测定的 气相色谱法

1 范围

本标准规定了土壤中六六六和滴滴涕残留量的测定方法。

本标准适用于土壤样品中有机氯农药残留量的分析。

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)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 17332—1998 食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留的测定

NY/T 395 农田土壤环境监测技术规范

3 原理

土壤样品中的六六六和滴滴涕农药残留量分析采用有机溶剂提取，经液、液分配及浓硫酸净化或柱层析净化除去干扰物质，用电子捕获检测器(ECD)检测，根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量。

4 试剂与材料

4.1 载气：氮气(N_2)纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.2 标准样品及土壤样品分析时使用的试剂和材料。所使用的试剂除另有规定外均系分析纯，水为蒸馏水。

4.2.1 农药标准品：

α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、P、P'-DDE、O、P'-DDT、P、P'-DDD、P、P'-DDT，纯度为98.0%~99.0%。

4.2.1.1 农药标准溶液制备：准确称取(4.2.1)的每种100 mg(准确到 ± 0.0001 g)，溶于异辛烷或正己烷(β -BHC先用少量苯溶解)，在100 mL容量瓶中定容至刻度，在冰箱中贮存。

4.2.1.2 农药标准中间溶液配制：用移液管量分别取八种农药标准溶液，移至100 mL容量瓶中，用异辛烷或正己烷稀释至刻度，八种储备液的体积比为： $V_{\alpha\text{-BHC}} : V_{\beta\text{-BHC}} : V_{\gamma\text{-BHC}} : V_{\delta\text{-BHC}} : V_{\text{P, P'-DDE}} : V_{\text{O, P'-DDT}} : V_{\text{P, P'-DDD}} : V_{\text{P, P'-DDT}} = 1 : 1 : 3.5 : 1 : 3.5 : 5 : 3 : 8$ (适用于填充柱)。

4.2.1.3 农药标准工作溶液配制：根据检测器的灵敏度及线性要求，用石油醚或正己烷稀释中间标液，配制成几种浓度的标准工作溶液，在4℃下贮存。

4.2.2 异辛烷(C_8H_{18})。

4.2.3 正己烷(C_6H_{14})：沸程67℃~69℃，重蒸。

4.2.4 石油醚：沸程60℃~90℃，重蒸。

4.2.5 丙酮(CH_3COCH_3)：重蒸。

4.2.6 苯(C_6H_6)：优级纯。

4.2.7 浓硫酸(H_2SO_4)：优级纯。

4.2.8 无水硫酸钠(Na_2SO_4)：在300℃烘箱中烘烤4 h，放入干燥器备用。

GB/T 14550—2003

4.2.9 硫酸钠溶液:20 g/L。

4.2.10 硅藻土:试剂级。

5 仪器

5.1 脂肪提取器(索式提取器)。

5.2 旋转蒸发器。

5.3 振荡器。

5.4 水浴锅。

5.5 离心机。

5.6 玻璃器皿:样品瓶(玻璃磨口瓶),300 mL 分液漏斗,300 mL 具塞锥形瓶,100 mL 量筒,250 mL 平底烧瓶,25 mL、50 mL、100 mL 容量瓶。

5.7 微量注射器。

5.8 气相色谱仪:带电子捕获检测器(^{63}Ni 放射源)。

6 样品

6.1 样品性状

6.1.1 样品种类:土壤。

6.1.2 样品状态:固体。

6.1.3 样品的稳定性:在土壤样品中的六六六、滴滴涕化学性质稳定。

6.2 样品的采集与贮存方法

6.2.1 样品的采集:按照 NY/T 395 中有关规定采集土壤,采集后风干去杂物,研碎过 60 目筛,充分混匀,取 500 g 装入样品瓶中备用。

6.2.2 样品的保存:土壤样品采集后应尽快分析,如暂不分析可保存在 -18°C 冷冻箱中。

7 分析步骤

7.1 提取

准确称取 20.0 g 土壤置于小烧杯中,加蒸馏水 2 mL,硅藻土 4 g,充分混匀,无损地移入滤纸筒内,上部盖一片滤纸,将滤纸筒装入索式提取器中,加 100 mL 石油醚-丙酮(1:1),用 30 mL 浸泡土样 12 h 后在 $75^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅上加热提取 4 h,每次回流 4 次~6 次,待冷却后,将提取液移入 300 mL 的分液漏斗中,用 10 mL 石油醚分三次冲洗提取器及烧瓶,将洗液并入分液漏斗中,加入 100 mL 硫酸钠溶液,振荡 1 min,静置分层后,弃去下层丙酮水溶液,留下石油醚提取液待净化。

7.2 净化

7.2.1 浓硫酸净化法(A法):适用于土壤、生物样品。在分液漏斗中加入石油醚提取液体积的十分之一的浓硫酸,振摇 1 min,静置分层后,弃去硫酸层(注意:用浓硫酸净化过程中,要防止发热爆炸,加浓硫酸后,开始要慢慢振摇,不断放气,然后在较快振摇),按上述步骤重复数次,直至加入的石油醚提取液二相界面清晰均呈透明时止。然后向弃去硫酸层的石油醚提取液中加入其体积量一半左右的硫酸钠溶液。振摇十余次。待其静置分层后弃去水层。如此重复至提取液成中性时止(一般 2 次~4 次),石油醚提取液再经装有少量无水硫酸钠的筒型漏斗脱水,滤入 250 mL 平底烧瓶中,用旋转蒸发器浓缩至 5 mL,定容 10 mL。定容,供气相色谱测定。

7.2.2 柱层析净化法(B法):遵照 GB/T 17332—1998 中 6.2 的净化步骤进行。

7.3 气相色谱测定

7.3.1 测定条件 A

7.3.1.1 柱

- a) 玻璃柱:2.0 m×2 mm(i. d), 填充涂有 1.5%OV-17+1.95%QF-1 的 Chromosorb WAW-DMCS, 80 目~100 目的担体。
- b) 玻璃柱:2.0 m×2 mm(i. d), 填充涂有 1.5%OV-17+1.95%OV-210 的 Chromosorb WAW-DMCS-HP 80 目~100 目的担体。

7.3.1.2 温度:柱箱 195℃~200℃, 汽化室 220℃, 检测器 280℃~300℃。

7.3.1.3 气体流速:氮气(N₂)50 mL/min~70 mL/min。

7.3.1.4 检测器:电子捕获检测器(ECD)。

7.3.2 测定条件 B

7.3.2.1 柱:石英弹性毛细管柱 DB-17, 30 m×0.25(i. d)。

7.3.2.2 温度:(柱温采用程序升温方式)

150℃ $\xrightarrow{\text{恒温 1 min; } 8^\circ\text{C/min}}$ 280℃ $\xrightarrow{\text{恒温 280 min}}$ 280℃, 进样口 220℃, 检测器(ECD)320℃。

7.3.2.3 气体流速:氮气 1.0 mL/min; 尾吹 37.25 mL/min。

7.3.3 气相色谱中使用农药标准样品的条件

标准样品的进样体积与试样的进样体积相同, 标准样品的响应值接近试样的响应值。当一个标样连续注射进样两次, 其峰高(或峰面积)相对偏差不大于 7%, 即认为仪器处于稳定状态。在实际测定时标准样品和试样应交叉进样分析。

7.3.4 进样

7.3.4.1 进样方式:注射器进样。

7.3.4.2 进样量:1 μL~4 μL。

7.3.5 色谱图

7.3.5.1 色谱图

图 1 采用填充柱; 图 2 采用毛细管柱。

7.3.5.2 定性分析

7.3.5.2.1 组分的色谱峰顺序:α-BHC、γ-BHC、β-BHC、δ-BHC、P、P'-DDE、O、P'-DDT、P、P'-DDD、P、P'-DDT。

7.3.5.2.2 检验可能存在的干扰, 采取双柱定性。用另一根色谱柱 1.5%OV-17+1.95%OV-210 的 Chromosorb WAW-DMCS-HP 80 目~100 目进行确证检验色谱分析, 可确定六六六、滴滴涕及杂质干扰状况。

7.3.5.3 定量分析

7.3.5.3.1 气相色谱分析

吸取 1 μL 混合标准溶液注入气相色谱仪, 记录色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)。再吸取 1 μL 试样, 注入气相色谱仪, 记录色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积), 根据色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)采用外标法定性和定量。

7.3.5.3.2 计算

$$X = \frac{c_u \times V_u \times H_i(S_i) \times V}{V_i \times H_u(S_u) \times m}$$

式中:

X——样本中农药残留量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

c_u ——标准溶液中 i 组分农药浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL);

V_u ——标准溶液进样体积, 单位为微升(μL);

V——样本溶液最终定容体积, 单位为毫升(mL);

V_i ——样本溶液进样体积, 单位为微升(μL);

$H_i(S_s)$ ——标准溶液中 i 组分农药的峰高(mm 或峰面积 mm^2);
 $H_i(S_r)$ ——样本溶液中 i 组分农药的峰高(mm 或峰面积 mm^2);
 m ——称样质量,单位为克(g)。

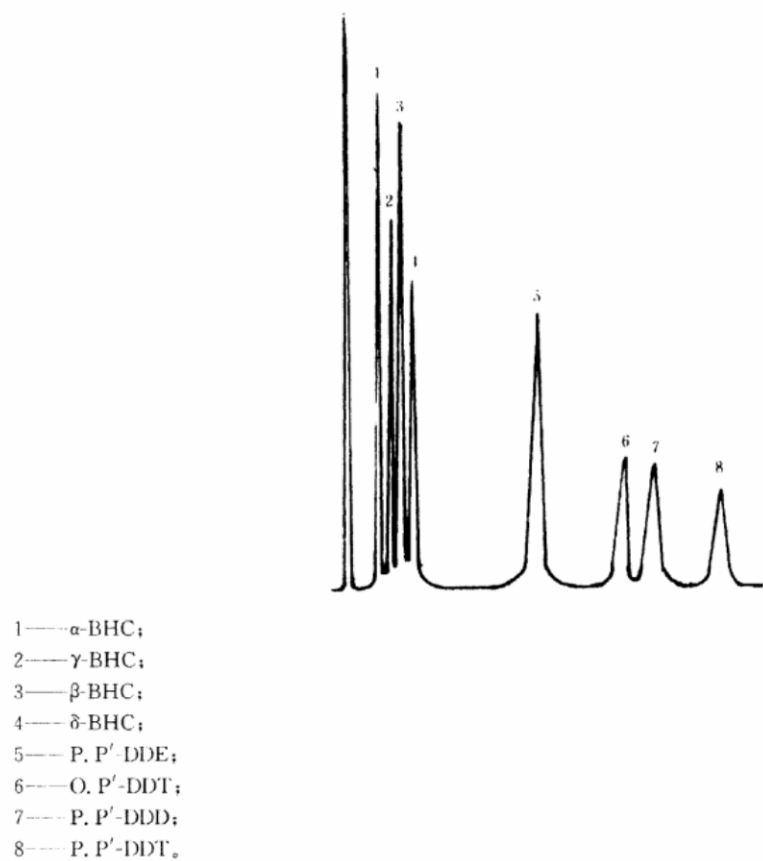


图 1 六六六、滴滴涕气相色谱图

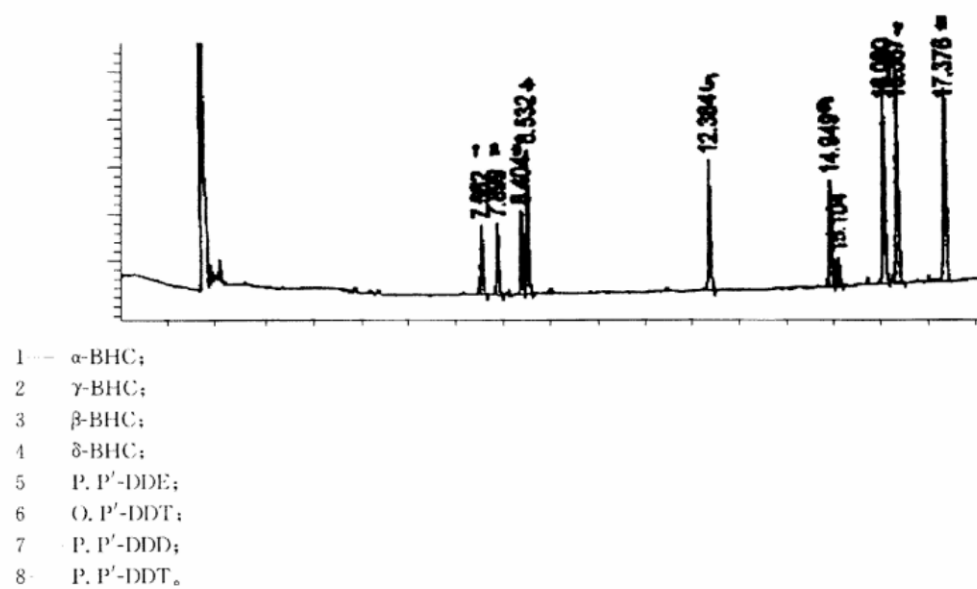


图 2 六六六、滴滴涕气相色谱图

8 结果表示

8.1 定性结果

根据标准样品的色谱图中各组分的保留时间来确定被测试样中出现的六六六和滴滴涕各组分数目和组分名称。

8.2 定量结果

8.2.1 含量表示的方法

根据 7.3.3.3.2 计算出的各组分的含量,以 mg/kg 表示。

8.2.2 精密度

变异系数(%):2.08%~8.19%。参见表 A.1。

8.2.3 准确度

加标回收率(%):90.0%~99.2%。参见表 A.2。

8.2.4 检测限

最小检测浓度: 0.49×10^{-4} mg/kg~ 4.87×10^{-3} mg/kg。参见表 A.3。

附 录 A
(资料性附录)
方法的精密度、准确度和检测限

A.1 方法的精密度见表 A.1。

表 A.1 精密度 (土壤)

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
α -BHC	0.200 0	4.22	5.33	16.29	14.27
	0.040 0	2.32	4.64	8.95	15.87
	0.004 0	5.26	7.89	20.31	18.17
β -BHC	1.000 0	4.24	7.38	15.36	23.48
	0.200 0	3.54	5.14	8.95	15.57
	0.020 0	4.78	6.91	18.45	22.53
γ -BHC	0.200 0	3.68	2.45	14.20	11.49
	0.040 0	3.50	5.22	13.66	16.89
	0.004 0	2.70	5.40	10.43	20.86
δ -BHC	0.500 0	5.55	4.79	32.57	20.57
	0.100 0	3.63	7.05	12.72	23.91
	0.010 0	3.30	3.30	12.72	8.16
P, P'-DDE	0.500 0	4.89	5.80	18.87	14.72
	0.100 0	3.52	5.97	14.02	19.76
	0.010 0	5.26	6.31	20.31	16.35
O, P'-DDT	1.000 0	5.27	8.12	20.35	25.53
	0.200 0	4.75	3.90	18.35	15.69
	0.020 0	3.19	4.79	12.59	14.16
P, P'-DDD	0.500 0	6.03	6.98	23.28	17.00
	0.100 0	4.15	5.32	16.03	14.79
	0.010 0	4.35	5.43	16.78	12.45
P, P'-DDT	1.000 0	3.35	6.09	12.96	20.49
	0.200 0	2.92	4.41	11.28	13.65
	0.020 0	2.08	6.25	8.04	24.12
注：协作实验室为 5 个；每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。					

A.2 方法准确度见表 A.2。

表 A.2 方法准确度

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	准确度(加标回收率)/(%)
		土壤
α-BHC	0.200 0	94.8
	0.040 0	95.0
	0.004 0	95.0
β-BHC	1.000 0	93.8
	0.200 0	90.0
	0.020 0	94.0
γ-BHC	0.200 0	93.8
	0.040 0	91.0
	0.004 0	92.5
δ-BHC	0.500 0	94.3
	0.100 0	93.6
	0.010 0	91.0
P, P'-DDE	0.500 0	97.0
	0.100 0	93.8
	0.010 0	95.0
O, P'-DDT	1.000 0	99.2
	0.200 0	95.7
	0.020 0	94.0
P, P'-DDD	0.500 0	97.1
	0.100 0	93.9
	0.010 0	92.0
P, P'-DDT	1.000 0	91.8
	0.200 0	97.5
	0.020 0	96.0

注：协作实验室为 5 个；每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。

A.3 方法检测限见表 A.3,最小检出浓度见式(A.1)。

表 A.3 检测限(土壤)

农药名称	最小检测量/g	最小检测浓度/(mg/kg)
α-BHC	3.57×10^{-12}	0.49×10^{-4}
β-BHC	3.73×10^{-12}	0.80×10^{-4}
γ-BHC	1.18×10^{-12}	0.74×10^{-4}
δ-BHC	9.79×10^{-13}	0.18×10^{-3}
P, P'-DDE	1.76×10^{-12}	0.17×10^{-3}
O, P'-DDT	7.56×10^{-12}	1.90×10^{-3}
P, P'-DDD	5.57×10^{-12}	0.48×10^{-3}
P, P'-DDT	1.47×10^{-12}	4.87×10^{-3}

方法最小检出浓度(mg/kg)=
$$\frac{\text{最小检出量(g)} \times \text{样本溶液定容体积(mL)}}{\text{样本溶液进样体积(μL)} \times \text{样品质量(g)}} \dots\dots (A.1)$$