中华人民共和国国家标准

水和土壤质量 有机磷农药的测定 气相色谱法

GB/T 14552—93

Water and soil quality—Determination of organophosphorus pesticides—Gas chromatography

1 适用范围

1.1 本方法适用于地面水、地下水、土壤中速灭磷(Mevinphos)、甲拌磷(Phorate)、二嗪磷(Diazinon)、异稻瘟净(IBP)、甲基对硫磷(Parathion-methyl)、杀螟硫磷(Fenitrothion)、溴硫磷(Bromophos)、水胺硫磷(Isocarbophos)、稻丰散(Phenthoate)、杀扑磷(Methidathion)多组分残留量的测定。

1.2 本方法采用丙酮加水提取、二氯甲烷萃取、凝结法净化、气相色谱氮磷检测器测定。

1.3 本法的最低检测浓度为 0.000 1～0.002 9 mg/kg。

2 试剂和材料

2.1 载气和辅助气体

2.1.1 载气:氮气,纯度 99.9%,经去氧管过滤,氧的含量小于 5 ppm。

2.1.2 燃烧气:氢气。

2.1.3 助燃气:空气。

2.2 配制标准样品和试样预处理的试剂和材料

使用的试剂一般系分析纯,有机溶剂经重蒸,浓缩 20 倍用气相色谱仪测定无干扰峰。

2.2.1 农药标准样品:速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷,含量 95%～99%。

2.2.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

2.2.3 三氯甲烷($CHCl_3$)。

2.2.4 丙酮(CH_3COCH_3)。

2.2.5 石油醚:60～90℃沸程。

2.2.6 乙酸乙酯($CH_3COOC_2H_5$)。

2.2.7 磷酸(H_3PO_4):85%。

2.2.8 氯化胺(NH_4Cl)。

2.2.9 氯化钠(NaCl)。

2.2.10 无水硫酸钠(Na_2SO_4):300℃烘 4 h 备用。

2.2.11 助滤剂 Celite 545。

2.2.12 凝结液:20 g 氯化胺和 85%磷酸 40 mL,溶于 400 mL 蒸馏水,用蒸馏水定容至 2 000 mL,备用。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱(3.6)和填充物(3.6.5)。

国家环境保护局1993-07-19批准 1994-01-15实施

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂三氯甲烷(2.2.3)。

3 仪器

3.1 主要仪器:带氮磷检测器的气相色谱仪。

3.2 控制氮气、氢气和空气的压力表及流量计。

3.3 进样器:全玻璃系统进样器。

3.4 记录器:与仪器相匹配的记录仪。

3.5 检测器。

3.5.1 类型:氮磷检测器。

3.5.2 器件的特性:氮磷检测器的铷珠对氮和磷具有很好的选择性和灵敏度。

3.6 色谱柱。

3.6.1 色谱柱数量:1～2 支。

3.6.2 色谱柱的特征:

3.6.2.1 材料:硬质玻璃。

3.6.2.2 尺寸:长 1～1.5 m,内径 2～3 mm。

3.6.3 色谱柱的类型:螺旋状填充柱。

3.6.4 色谱柱的预处理:经水冲洗后,在玻璃柱管内注满热洗液(60～70℃),浸泡 4 h,然后用水冲洗至中性,再用蒸馏水冲洗,烘干后进行硅烷化处理:将 6%～10%的二氯二甲基硅烷甲醇液注满玻璃柱管,浸泡 2 h,然后用甲醇清洗至中性,烘干备用。

3.6.5 填充物。

3.6.5.1 载体:chrom Q,80～100 目。

3.6.5.2 固定液:OV-17(苯基甲基硅酮),最高使用温度 300～350℃。液相载荷量为 5%或 3%。涂渍固定液的方法:根据担体的重量称取一定量的固定液,溶在三氯甲烷中,待完全溶解后倒入盛有担体的烧杯中,再向其中加入三氯甲烷至液面高出 1～2 cm,摇匀后浸 2 h,然后在红外灯下将溶剂挥发干或在旋转蒸发器上慢速蒸发干,再置于 120℃烘箱中,放置 4 h 备用。

3.6.5.3 色谱柱的充填方法:将色谱柱的一端用硅烷化玻璃棉塞住,接真空泵,另一端接一漏斗,开动真空泵后,将固定相徐徐倾入色谱柱内,并轻轻拍打色谱柱,使固定相在色谱柱内填充紧密,至固定相不再抽入柱内为止。装柱完毕后,用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。

3.6.5.4 色谱柱老化:将填充好的色谱柱进口按正常接在汽化室上,出口空着不接检测器,先用较低载气流速和略高于实际使用温度而不超过固定液的使用温度下处理几小时(4～6 h),然后逐渐提高载气流速,老化 24～48 h,再降低至使用温度,接上检测器后,如基线稳定即可使用。

3.6.6 柱效能和分离度:

在给定条件下,色谱柱总的分离效能要求大于 0.8。

3.7 试样预处理时使用的仪器:

3.7.1 样品瓶:适宜的玻璃磨口瓶。

3.7.2 蒸发浓缩器。

3.7.3 振荡器。

3.7.4 真空泵。

3.7.5 玻璃器皿:500 mL 分液漏斗,300 mL 具塞锥形瓶,500 mL 抽滤瓶,直径 9 cm 布氏漏斗,250 mL平底烧瓶。

3.7.6 水浴锅。

3.7.7 微量注射器:5 μL,10 μL。

3.7.8 玻璃棉。

4 样品

4.1 样品性质

4.1.1 样品名称：水，土。

4.1.2 样品状态：液体，固体。

4.1.3 样品的稳定性：在各种样品中的有机磷农药不稳定，易分解。

4.2 样品的采集及贮存方法

4.2.1 样品的采集

4.2.1.1 水样：取具代表性的地表水及地下水，用玻璃磨口瓶(3.7.1)采集。装水样之前，用水样冲洗样品瓶 2～3 次。

4.2.1.2 土样：在田间采集土样，充分混匀，取 500 g 备用，装入样品瓶(3.7.1)，另取 20 g 测定含水量。

4.2.2 样品的保存

4.2.2.1 水样：采集后应尽快分析，如不能及时分析，可在 4℃冷藏箱中保存 1～3 天。

4.2.2.2 土样：采集后能在－18℃冷冻箱中保存 3～7 天。

4.3 试样的预处理

4.3.1 水样的提取及净化

取 100 mL 水样于分液漏斗中，加入 50 mL 丙酮振摇 30 次，取出 100 mL，相当于样品量的 2/3，移入另一 500 mL 分液漏斗中，加入 10～15 mL(用 c(KOH)＝0.5 mol/L 的 KOH 溶液调至 pH 值为 4.5～5.0)的凝结液和 1 g 助滤剂，振摇 20 次，静置 3 min，过滤入另一 500 mL 分液漏斗中，加 3 g 氯化钠，用 50、50、30 mL 二氯甲烷萃取 3 次，合并有机相，过一装有 1 g 无水硫酸钠和 1 g 助滤剂的筒形漏斗干燥，收集于 250 mL 平底烧瓶中，加 0.5 mL 乙酸乙酯，先用旋转蒸发器浓缩至 10 mL，移入 K-D 浓缩器浓缩到 1 mL，在室温下用氮气或空气吹至近干，用丙酮定容 5 mL，供色谱测定。

4.3.2 土样的提取及净化

准确称取土样 20 g，置于 300 mL 具塞锥形瓶中，加水，使加入的水量与 20 g 样品中水分含量之和为 20 mL，摇匀后静置 10 min，加 100 mL 含 20%水分的丙酮浸泡 6～8 h 后，振荡 1 h，将提取液倒入铺有二层滤纸及一薄层助滤剂的布氏漏斗减压抽滤，取 80 mL 滤液(相当于 2/3 样品)，以下步骤除凝结 2～3 次外，其余同 4.3.1。

5 色谱测定操作步骤

5.1 仪器的调整

5.1.1 汽化室温度：230℃。

5.1.2 柱温度：200℃。

5.1.3 检测器温度：250℃。

5.1.4 载气流速：36～40 mL/min。

5.1.5 氢气流速：4.5～6.0 mL/min。

5.1.6 空气流速：60～80 mL/min。

5.1.7 记录仪纸速：5 mm/min。

5.1.8 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录仪衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法

外标法。

5.2.2 标准样品

5.2.2.1 使用次数

使用标准样品需周期性的重复校准。视仪器的稳定性决定周期长短，若仪器稳定，可测定3～4个试样校准一次。

5.2.2.2 标准样品的制备

准确称取一定量的农药标准样品(2.2.1)，用丙酮为溶剂，分别配制浓度为0.5 mg/mL的速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、水胺硫磷、甲基对硫磷、稻丰散；浓度为0.7 mg/mL杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷储备液，在4℃下可存放6～12个月。

5.2.2.2.1 中间溶液的配制：用移液管准确量取一定量的上述10种储备液于50 mL容量瓶中，用丙酮(2.2.4)定容至刻度，则配制成浓度为50.0 μg/mL的速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、水胺硫磷、甲基对硫磷、稻丰散和100 μg/mL的杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷中间溶液。

5.2.2.2.2 标准工作液的配制：分别用移液管吸取上述中间溶液(5.2.2.2.1)10 mL于100 mL容量瓶中，用丙酮定容至刻度，得混合标准工作溶液。标准工作液在4℃下可存放3～6个月。

5.2.2.3 气相色谱中使用标准溶液的条件

5.2.2.3.1 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值接近试样的响应值。

5.2.2.3.2 调节仪器重复性条件：一个样连续注射进样两次，其峰高相对偏差不大于7%，即认为仪器处于稳定状态。

5.2.2.3.3 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式(1)校准：

$$X_i = \frac{A_i}{A_E} \cdot E_i \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：X_i——试样中组分i的含量，mg/L(或mg/kg)；

A_i——试样中组分i的峰高，cm(或峰面积，cm^2)；

E_i——标样中组分i的含量，mg/L(或mg/kg)；

A_E——标样中组分i峰高，cm(或峰面积，cm^2)。

5.3 进样试验

5.3.1 进样

5.3.1.1 进样方式

注射器进样。

5.3.1.2 进样量

一次进样量3～6 μL。

5.3.1.3 操作

用清洁注射器(3.7.7)在待测样品中抽吸几次后，抽取所需进样体积，迅速注射入色谱仪中，并立即拔出注射器。

5.4 色谱图考察

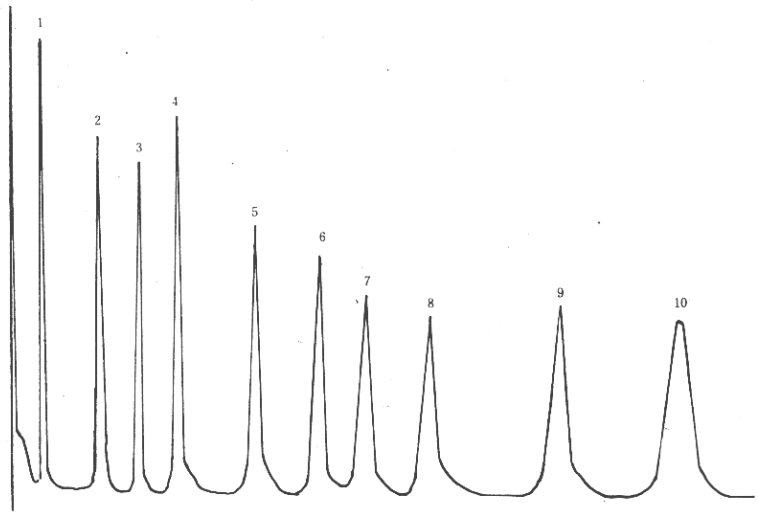
5.4.1 标准色谱图(见下图)

a. 柱填充剂：5% OV-17/Gas-chrom Q，80～100目。

b. 载气流速：36～40 mL/min。

c. 氢气流速：4.5～6.0 mL/min。

d. 空气流速：60～80 mL/min。



10 种有机磷气相色谱图

1—速灭磷；2—甲拌磷；3—二嗪磷；4—异稻瘟净；5—甲基对硫磷；6—杀螟硫磷；
7—溴硫磷；8—水胺硫磷；9—稻丰散；10—杀扑磷

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 组分的出峰次序

速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷。

5.4.2.2 检验可能存在的干扰

用 5%OV-17/chrom Q，80～100 目色谱柱测定后，再用 5%OV-101/Chromsorb WHP，100～120 目色谱柱在相同条件下进行确证检验色谱分析，可确定各组分及有无干扰。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰的测量

以峰的起点和终点的联线作为峰底，从峰高极大值对时间轴作垂线，对应的时间即为保留时间。此线以峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.4.3.2 计算

$$R_i = \frac{h_i \cdot W_{is} \cdot V}{h_{is} \cdot V_i \cdot G} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：R_i——样品中 i 组分农药的含量，mg/kg；

h_i——注入色谱仪 i 组分农药的峰高，cm（或峰面积，cm^2）；

W_{is}——注入色谱仪标样中 i 组分农药的绝对量，ng；

V——G(g)样品的定容体积，mL；

h_{is}——注入色谱仪标样中 i 组分农药的峰高，cm（或峰面积，cm^2）；

V_i——样品的进样量，μL；

G——样品的重量，g（水样 mL 相当于 g），这里只用提取液的 2/3，应乘 2/3。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间来确定被测试样中出现的组分数目和组分名称。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法

根据计算出的各组分的含量，结果以 mg/kg 或 mg/L 表示。

6.2.2 精密度

见表 1、表 3。

6.2.3 准确度

见表 2、表 4。

表 1　精密度(水样重复性和再现性)

mg/L

项目 \ 浓度 \ 加入量 \ 试样			速灭磷	甲拌磷	二嗪磷	异稻瘟净	甲基对硫磷	杀螟硫磷	溴硫磷	水胺硫磷	稻丰散	杀扑磷
			H=0.056 0	H=0.092 0	H=0.092 0	H=0.126 0	H=0.142 0	H=0.166 0	H=0.200 0	H=0.286 0	H=0.286 0	H=0.572 0
			M=0.005 6	M=0.009 2	M=0.009 2	M=0.012 6	M=0.014 2	M=0.016 6	M=0.020 0	M=0.028 6	M=0.028 6	M=0.057 2
			L=0.001 1	L=0.001 8	L=0.001 8	L=0.002 6	L=0.002 8	L=0.003 4	L=0.004 0	L=0.005 8	L=0.005 8	L=0.011 4
重复性	H	重复性	0.002 6	0.004 3	0.003 9	0.006 3	0.006 8	0.007 5	0.010 0	0.013 0	0.013 5	0.025 8
	M	重复性	0.000 2	0.000 4	0.000 4	0.000 7	0.000 7	0.001 0	0.001 4	0.001 4	0.001 4	0.003 0
	L	重复性	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 5
再现性	H	再现性	0.004 0	0.005 6	0.004 1	0.006 1	0.006 9	0.007 6	0.010 5	0.012 6	0.013 3	0.027 5
	M	再现性	0.000 2	0.000 5	0.000 4	0.000 9	0.000 9	0.001 0	0.001 4	0.002 0	0.001 9	0.003 5
	L	再现性	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 3	0.000 6
协作实验室数量			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

注：H 为高浓度；M 为中浓度；L 为低浓度。

表 2　准确度(水样加标回收率,%)

加入量单位:mg/L

试样 / 加入量 / 浓度 / 项目		速灭磷	甲拌磷	二嗪磷	异稻瘟净	甲基对硫磷	杀螟硫磷	溴硫磷	水胺硫磷	稻丰散	杀扑磷
加入量		H=0.056 0	H=0.092 0	H=0.092 0	H=0.126 0	H=0.142 0	H=0.166 0	H=0.200 0	H=0.286 0	H=0.286 0	H=0.572 0
浓度		M=0.005 6	M=0.009 2	M=0.009 2	M=0.012 6	M=0.014 2	M=0.016 6	M=0.020 0	M=0.028 6	M=0.028 6	M=0.057 2
项目		L=0.001 1	L=0.001 8	L=0.001 8	L=0.002 6	L=0.002 8	L=0.003 4	L=0.004 0	L=0.005 8	L=0.005 8	L=0.011 4
H	回收率，%	92.3	92.4	95.0	96.2	96.3	95.8	94.6	93.0	96.1	96.7
M	回收率，%	94.6	90.2	95.7	98.4	96.5	95.2	94.5	92.3	92.7	93.4
L	回收率，%	90.9	88.9	94.4	92.3	92.9	91.2	92.5	91.4	93.1	93.9
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

表 3　精密度(土壤样重复性和再现性)

mg/kg

试样 / 加入量 / 浓度 / 项目			速灭磷	甲拌磷	二嗪磷	异稻瘟净	甲基对硫磷	杀螟硫磷	溴硫磷	水胺硫磷	稻丰散	杀扑磷
加入量			H=0.280 0	H=0.460 0	H=0.460 0	H=0.625 0	H=0.710 0	H=0.830 0	H=1.000 0	H=1.430 0	H=1.430 0	H=2.860 0
浓度			M=0.028 0	M=0.046 0	M=0.046 0	M=0.062 5	M=0.071 0	M=0.083 0	M=0.100 0	M=0.143 0	M=0.143 0	M=0.286 0
项目			L=0.005 8	L=0.009 2	L=0.009 2	L=0.012 5	L=0.014 2	L=0.016 6	L=0.020 0	L=0.028 6	L=0.028 6	L=0.057 2
重复性	H	重复性	0.014 0	0.018 0	0.012 0	0.018 0	0.032 0	0.036 0	0.038 0	0.054 0	0.060 0	0.078 0
	M	重复性	0.001 5	0.017 0	0.000 2	0.004 2	0.002 8	0.004 3	0.000 4	0.000 4	0.000 6	0.011 0
	L	重复性	0.000 2	0.000 3	0.000 4	0.000 5	0.000 6	0.000 8	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.002 7
再现性	H	再现性	0.022 0	0.031 0	0.031 0	0.028 0	0.040 0	0.041 0	0.071 0	0.092 0	0.067 0	0.109 0
	M	再现性	0.001 7	0.001 3	0.003 0	0.006 8	0.003 7	0.005 1	0.006 4	0.000 7	0.008 0	0.013 0
	L	再现性	0.000 4	0.000 4	0.000 5	0.000 8	0.000 9	0.001 4	0.001 4	0.002 0	0.002 2	0.003 8
协作实验室数量			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

注：H 为高浓度；M 为中浓度；L 为低浓度。

表 4　准确度(土壤样加标回收率,%)

加入量单位:mg/kg

试样 / 加入量 / 浓度 / 项目		速灭磷	甲拌磷	二嗪磷	异稻瘟净	甲基对硫磷	杀螟硫磷	溴硫磷	水胺硫磷	稻丰散	杀扑磷
加入量		H=0.280 0	H=0.460 0	H=0.460 0	H=0.625 0	H=0.710 0	H=0.830 0	H=1.000 0	H=1.430 0	H=1.430 0	H=2.860 0
浓度		M=0.028 0	M=0.046 0	M=0.046 0	M=0.062 5	M=0.071 0	M=0.083 0	M=0.100 0	M=0.143 0	M=0.143 0	M=0.286 0
项目		L=0.005 6	L=0.009 2	L=0.009 2	L=0.012 5	L=0.014 2	L=0.016 6	L=0.020 0	L=0.028 6	L=0.028 6	L=0.057 2
H	回收率，%	90.9	90.6	93.1	97.6	95.7	96.4	92.3	92.9	95.2	96.8
M	回收率，%	92.5	89.8	92.8	96.3	92.4	92.2	93.5	88.5	89.1	95.5
L	回收率，%	88.9	86.5	90.6	92.9	90.8	91.6	90.5	89.9	92.3	94.2
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

6.2.4 检测限

当气相色谱仪仪器的灵敏度最大时，以噪音的 2.0 倍作为仪器的检测限，本方法要求仪器的最小检测限低于 10^{-11} g(见表 5)。

表 5 检测限

农药种类	最小检测限，g
速灭磷	$3.446\ 1\times10^{-12}$
甲拌磷	$3.873\ 6\times10^{-12}$
二嗪磷	$5.661\ 5\times10^{-12}$
异稻瘟净	$1.008\ 0\times10^{-11}$
甲基对硫磷	$7.573\ 3\times10^{-12}$
杀螟硫磷	$9.485\ 7\times10^{-12}$
溴硫磷	$1.142\ 8\times10^{-11}$
水胺硫磷	$2.288\ 0\times10^{-11}$
稻丰散	$1.760\ 0\times10^{-11}$
杀扑磷	$1.694\ 8\times10^{-11}$

附加说明：

本标准由国家环境保护局科技标准司和农业部环能司提出。

本标准由农业部环境保护科研监测所负责起草。

本标准的主要起草人黄士忠、冯秀琼、袁秀文、吴加伦、郑永权、王继军、陈国光、李治祥、张俊亭。