



中华人民共和国国家标准

GB/T 14550—93

土壤质量 六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法

Soil quality—Determination of BHC and
DDT—Gas chromatography

1993-08-06 发布

1994-01-15 实施

国家环境保护局 发布
国家技术监督局

中华人民共和国国家标准

土壤质量 六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法

GB/T 14550—93

Soil quality—Determination of BHC and
DDT—Gas chromatography

1 适用范围

- 1.1 本标准适用于土壤中六六六、滴滴涕的分析。
- 1.2 本法采用丙酮-石油醚提取,以浓硫酸净化,用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定。
- 1.3 本方法的最低检测浓度为 0.000 05~0.004 87 mg/kg。

2 试剂和材料

2.1 载气

氮气,纯度 99.99%,经去氧管过滤,氧的含量小于 5 ppm,氢的含量小于 1.0 ppm。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

使用的试剂系分析纯,有机溶剂经重蒸,浓缩 20 倍用气谱测定无干扰峰。

2.2.1 色谱标准样品:α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDT,含量 98%~99%,色谱纯。

2.2.2 石油醚,沸程 60~90℃。

2.2.3 丙酮(CH₃COCH₃)。

2.2.4 异辛烷(C₈H₁₈)。

2.2.5 苯(C₆H₆):优级纯。

2.2.6 浓硫酸(H₂SO₄):密度为 1.84 g/mL。

2.2.7 无水硫酸钠(Na₂SO₄):在 300℃烘箱中烘烤 4 h,备用。

2.2.8 硫酸钠溶液:20 g/L。

2.2.9 硅藻土:试剂级。

2.2.10 三氯甲烷(CHCl₃)。

2.2.11 脱脂棉(或玻璃棉):用丙酮回流 16 h,取出晾干后备用。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物(3.6.5)。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂三氯甲烷(2.2.10)。

3 仪器

3.1 主要仪器:带电子捕获检测器的气相色谱仪。

3.2 控制载气的压力表及流量计。

3.3 进样器:全玻璃系统进样器。

3.4 记录仪:与仪器相匹配的记录仪。

3.5 检测器:

3.5.1 类型:电子捕获检测器。

3.5.2 器件的特征:可采用 ^{63}Ni 放射源或高温 ^3H 放射源。

3.5.3 检测器极化电压:可采用直流电源或脉冲电源。

3.6 色谱柱:

3.6.1 色谱柱数量:2~3支。

3.6.2 色谱柱特征:

3.6.2.1 材料:硬质玻璃。

3.6.2.2 尺寸:长1.8~2.0 m,内径2~3 mm。

3.6.3 色谱柱类型:螺旋状填充柱。

3.6.4 色谱柱预处理: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溶液注满玻璃柱管,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:chromosorb W AW-DMCS 或者 chromosorb W AW-DMCS-HP,80~100目。

3.6.5.2 固定液:OV-17(甲基硅酮),最高使用温度350℃;QF-1或OV-210(三氯丙基甲基硅酮),最高使用温度250℃或275℃。

3.6.5.2.1 液相载荷:OV-17为1.5%;OV-210或QF-1为1.95%。

3.6.5.2.2 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(2.2.10)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干,再置于120℃烘箱中,放置4 h后备用。

3.6.5.3 色谱柱的填充方法:将色谱柱的一端(接检测器)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,装填完毕后,用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。

3.6.5.4 色谱柱的老化: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,在略高于实际使用温度而不超过固定液的使用温度下处理4~6 h。然后逐渐提高温度,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:

在给定条件下,色谱柱总分离效能即分离度要求不小于90%。

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 脂肪提取器。

3.7.4 水浴锅。

3.7.5 振荡器。

3.7.6 玻璃器皿:300 mL分液漏斗,300 mL具塞锥形瓶,100 mL量筒,250 mL平底烧瓶,25、50、100 mL容量瓶。

3.7.7 微量注射器:5 μL 、10 μL 。

3.7.8 离心机。

4 样品

4.1 样品性质

4.1.1 样品名称:土壤样品。

4.1.2 样品状态:固体。

4.1.3 样品的稳定性:在土壤样品中六六六、滴滴涕化学性质稳定。

4.2 样品的采集及贮存方法

4.2.1 样品的采集

4.2.1.1 土壤,在田间根据不同的分析目的多点采集,风干去杂物,研碎过 60 目筛,充分混匀,取 500 g 装入样品瓶备用。

4.2.2 样品的保存

土壤样品采集后应尽快分析,如暂不分析应保存在 -18°C 冷冻箱中。

4.3 试样的预处理

4.3.1 提取

准确称取 20 g 土壤(4.2.1.1)置于小烧杯中,加蒸馏水 2 mL,硅藻土 4 g(2.2.9),充分混匀,无损地移入滤纸筒内,上部盖一片滤纸,将滤纸筒装入索氏提取器中,加 100 mL 石油醚-丙酮(1:1),用 30 mL 浸泡土样 12 h 后在 $75\sim 95^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴上加热提取 4 h,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(2.2.8),振摇 1 min,静止分层后,弃去下层丙酮水溶液,留下石油醚提取液待净化。

4.3.2 净化

4.3.2.1 浓硫酸净化法: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:用硫酸净化过程中,要防止发热爆炸,加硫酸后,开始要慢慢振摇,不断放气,然后再剧烈振摇),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无色透明时止。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(2.2.8)硫酸钠溶液。振摇十余次。待其静置分层后弃去水层。如此重复至提取液呈中性时止(一般 2~4 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,滤入适当规格的容量瓶中,定容,供气相色谱测定。

5 色谱测定操作步骤

5.1 仪器的调整

5.1.1 汽化室温度: 220°C 。

5.1.2 柱温度: 195°C 。

5.1.3 检测器温度: 245°C 。

5.1.4 载气流速: $40\sim 70\text{ mL/min}$,根据仪器的情况选用。

5.1.5 记录仪纸速: 5 mm/min 。

5.1.6 衰减:根据样品中被测组分含量适当调节记录器衰减。

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 4~5 个试样校准一次。

5.2.2.2 标准样品的制备:准确称取一定量的色谱纯标准样品每种(2.2.1)100 mg,溶于异辛烷(2.2.4)(β -六六六先用少量苯溶解),在容量瓶中定容 100 mL,在 4°C 下贮存。

5.2.2.3 中间溶液:用移液管量取八种储备液,移至 100 mL 容量瓶中,用异辛烷稀释至刻度。八种储备液取的体积比为: $V_{\alpha\text{-六六六}}:V_{\gamma\text{-六六六}}:V_{\beta\text{-六六六}}:V_{\delta\text{-六六六}}:V_{p,p'\text{-DDE}}:V_{o,p'\text{-DDT}}:V_{p,p'\text{-DDD}}:V_{p,p'\text{-DDT}}=1:1:3.5:1:3.5:5:3:8$ 。

5.2.2.4 标准工作液的配制:根据检测器的灵敏度及线性要求,用石油醚(2.2.2)稀释中间溶液,配制成几种浓度的标准工作液,在4℃下贮存。

5.2.2.5 气相色谱中使用标准溶液的条件:

5.2.2.5.1 标准样品的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。

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

5.2.2.5.3 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:

$$X_i = \frac{A_i}{A_E} E_i \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: X_i ——试样中组分 i 的含量,mg/kg;

E_i ——标准溶液中组分 i 的含量,mg/kg;

A_i ——试样中组分 i 的峰高,cm(或峰面积 cm^2);

A_E ——标准溶液中组分 i 的峰高,cm(或峰面积 cm^2)。

5.3 进样试验

5.3.1 进样

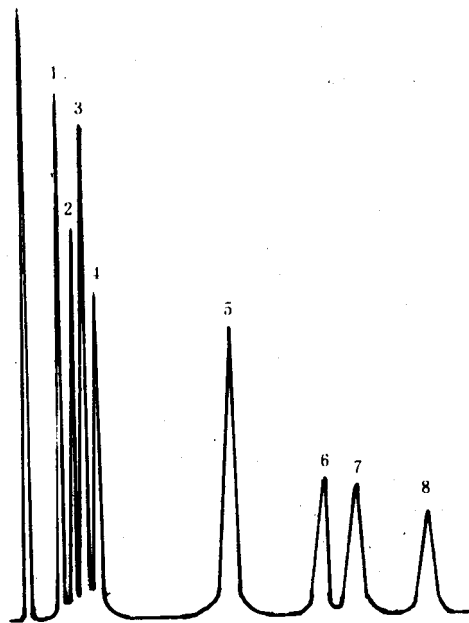
5.3.1.1 进样方式:注射进样。

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,排除所有气泡后,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 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图



六六六、滴滴涕气相色谱图

1— α -六六六;2— γ -六六六;3— β -六六六;4— δ -六六六;5— p, p' -DDE;

6— o, p' -DDT;7— p, p' -DDD;8— p, p' -DDT

5.4.1.1 柱填充剂:1.5%OV-17+1.95%QF-1/chromosorb W AW-DMCS,80~100目;或1.5%OV-

17+1.95%OV-210/chromosorb W AW-DMCS-HP, 80~100 目。

5.4.1.2 载气:氮气, 40~70 mL/min。柱温 185~195℃。

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 组分的出峰次序, α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、 p, p' -DDE, o, p' -DDT, p, p' -DDD, p, p' -DDT。

5.4.2.2 检验可能存在的干扰, 采用双柱定性。用另一根色谱柱(1.5%OV-17+1.95%QF-1/chromosorb W AW-DMCS, 80~100 目)进行准确检验色谱分析, 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连线作为峰底, 以峰高极大值对时间轴作垂线, 对应的时间即为保留时间, 此线从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.4.3.2 计算

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

式中: R_i ——样品中 i 组分农药的含量, mg/kg;

h_i ——样品中 i 组分农药的峰高, cm(或峰面积 cm^2);

W_{is} ——标样中 i 组分农药的绝对量, ng;

V —— G (g)样品定容体积, mL;

h_{is} ——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。

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 5.4.3.2 计算出的各组分的含量, 以 mg/kg 表示。

6.2.2 精密度见表 1。

6.2.3 准确度见表 2。

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量低于 10^{-12} g(见表 3)。

表 1 精密度(重复性和再现性)

(土壤样) mg/kg

项目		试样	α-六六六	β-六六六	γ-六六六	δ-六六六	p',p-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
		加入量	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
		浓度	M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
			L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
重复性	H	重复性	8.0×10^{-3}	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-3}	4.0×10^{-2}	2.4×10^{-2}	5.2×10^{-2}	2.9×10^{-2}	3.3×10^{-2}
	M	重复性	0.8×10^{-3}	6.4×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.4×10^{-3}	3.2×10^{-3}	9.1×10^{-3}	3.9×10^{-3}	5.7×10^{-3}
	L	重复性	2.0×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
再现性	H	再现性	1.0×10^{-2}	8.3×10^{-3}	6.9×10^{-2}	4.6×10^{-2}	2.8×10^{-2}	8.1×10^{-2}	3.4×10^{-2}	5.9×10^{-2}
	M	再现性	1.8×10^{-3}	9.3×10^{-3}	1.9×10^{-3}	6.6×10^{-3}	5.6×10^{-3}	11.3×10^{-3}	5.0×10^{-3}	8.6×10^{-3}
	L	再现性	1.3×10^{-3}	9.0×10^{-4}	2.00×10^{-4}	3.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	9.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	1.2×10^{-4}
协作实验室数量			5	5	5	5	5	5	5	5

注: H——高浓度;M——中浓度;L——低浓度。

表 2 准确度(土壤样加标回收率,%)

试 样 加入量 浓 度 项 目		α-六六六	β-六六六	γ-六六六	δ-六六六	p',p-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
		H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
H	回收率, %	94.8	93.8	93.8	94.3	97.0	99.2	97.1	91.8
M	回收率, %	95.0	90.0	91.0	93.6	93.8	95.7	93.9	97.5
L	回收率, %	95.0	94.0	92.5	91.0	95.0	94.0	92.0	96.0
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5

GB/T 14550-93

表 3 检测限

农药种类	最小检测量, g
α-六六六	3.577×10^{-13}
β-六六六	2.523×10^{-12}
γ-六六六	1.190×10^{-12}
δ-六六六	9.770×10^{-13}
p,p'-DDE	1.756×10^{-12}
o,p'-DDT	6.960×10^{-12}
p,p'-DDD	5.572×10^{-12}
p,p'-DDT	1.460×10^{-12}

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。

本标准主要起草人黄土忠、陈国光、王继军、李治祥、张俊亭、万兆良、袁秀文、冯秀琼。