



中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.9—2006
部分代替 GB/T 5750—1985

生活饮用水标准检验方法 农药指标

Standard examination methods for drinking water—
Pesticides parameters

2006-12-29 发布

2007-07-01 实施



中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 滴滴涕	1
2 六六六	7
3 林丹(γ -666)	7
4 对硫磷	7
5 甲基对硫磷	14
6 内吸磷	14
7 马拉硫磷	14
8 乐果	14
9 百菌清	14
10 甲萘威	17
11 溴氰菊酯	21
12 灭草松	28
13 2,4-滴	30
14 敌敌畏	30
15 呋喃丹	31
16 毒死蜱	34
17 莠去津	36
18 草甘膦	39
19 七氯	41
20 六氯苯	43
21 五氯酚	43
附录 A (规范性附录) 引用文件	44

前 言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》分为以下部分：

- 总则；
- 水样的采集和保存；
- 水质分析质量控制；
- 感官性状和物理指标；
- 无机非金属指标；
- 金属指标；
- 有机物综合指标；
- 有机物指标；
- 农药指标；
- 消毒副产物指标；
- 消毒剂指标；
- 微生物指标；
- 放射性指标。

本标准代替 GB/T 5750—1985《生活饮用水标准检验法》第二篇中的滴滴涕、六六六。

本标准与 GB/T 5750—1985 相比主要变化如下：

- 依据 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》与 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》调整了结构；
- 依据国家标准的要求修改了量和计量单位；
- 当量浓度改成摩尔浓度(氧化还原部分仍保留当量浓度)；
- 质量浓度表示符号由 C 改成 ρ ，含量表示符号由 M 改成 m ；
- 增加了生活饮用水中林丹、对硫磷、甲基对硫磷、内吸磷、马拉硫磷、乐果、百菌清、甲萘威、溴氰菊酯、灭草松、2,4-滴、敌敌畏(含敌百虫)、呋喃丹、毒死蜱、莠去津、草甘膦、七氯、六氯苯、五氯酚 19 项指标的 30 个检验方法；
- 增加了生活饮用水中滴滴涕、六六六的毛细管柱气相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准负责起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。

本标准参加起草单位：江苏省疾病预防控制中心、唐山市疾病预防控制中心、重庆市疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心、广东省疾病预防控制中心、辽宁省疾病预防控制中心、广州市疾病预防控制中心、武汉市疾病预防控制中心、吉林省疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心、黑龙江省疾病预防控制中心、北京市东城区疾病预防控制中心、北京市西城区疾病预防控制中心、北京市海淀区疾病预防控制中心、无锡市疾病预防控制中心、扬州市疾病预防控制中心、湖南省疾病预防控制中心、河南省疾病预防控制中心、四川省疾病预防控制中心、安徽省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：金银龙、鄂学礼、陈亚妍、张岚、陈昌杰、陈守建、邢大荣、王正虹、魏建荣、杨业、张宏陶、艾有年、庄丽、姜树秋、卢玉棋、周明乐。

本标准参加起草人：陈丽华、丁茜、王坚民、祝孝巽、王岙、李少霞、吴西梅、周珊、张丽薇、赵舰、万丽奎、高建、张冠英、黄伟雄、雒丽娜、白梅、顾万江、李冬梅、马腾蛟、郭蒙京、王晓威、曹忠波、刘文卫、夏俊鹏、刘长福、崔勇、李莉、肖白曼、王斌、肖义夫、冯家力、潘振球、施小平、王爱月。

本标准于1985年8月首次发布，本次为第一次修订。

生活饮用水标准检验方法

农药指标

1 滴滴涕

1.1 填充柱气相色谱法

1.1.1 范围

本标准规定了用填充柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中滴滴涕和六六六的各种异构体。

本法适用于生活饮用水及其水源水中滴滴涕和六六六各种异构体的测定。

本法最低检测质量:滴滴涕为 6.0 pg,六六六的各异构体为 2.0 pg,若取 500 mL 水样测定,则最低检测质量浓度滴滴涕为 0.03 μg/L,六六六各异构体为 0.008 μg/L。

在选定的分析条件下,本法对滴滴涕和六六六的各种异构体分离效果好,干扰小。

1.1.2 原理

用环己烷萃取水中滴滴涕和六六六的各种异构体,浓缩后用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和测定。

1.1.3 试剂和材料

1.1.3.1 载气和辅助气体:氮气(99.999%)。

1.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂。

1.1.3.2.1 环己烷或石油醚:用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至测定时不出现干扰峰。

1.1.3.2.2 苯,色谱纯。

1.1.3.2.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4):经 350℃烘烤 4 h 后置干燥器内备用。

1.1.3.2.4 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$):优级纯。

1.1.3.2.5 硫酸钠溶液(40 g/L):称取 4 g 无水硫酸钠(1.1.3.2.3),溶于纯水中,稀释至 100 mL。

1.1.3.2.6 色谱标准物:滴滴涕和六六六的各种异构体标准物的纯度均为色谱纯。

1.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂。

1.1.3.3.1 色谱柱和填充物,见 1.1.4.1.3 有关内容。

1.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

1.1.4 仪器

1.1.4.1 气相色谱仪。

1.1.4.1.1 电子捕获检测器,Ni-63 源或氡源。

1.1.4.1.2 记录仪或工作站。

1.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 2 m,内径 3 mm。

B 填充物

a 载体:Chromosorb W 酸洗硅烷化担体,80 目~100 目,经筛分干燥后备用。

b 固定液:3%OV-210(或 QF-1)与 0.5%OV-17 的混合液。

C 涂渍固定液的方法及老化方法:根据载体的质量称取一定量的固定液,溶于二氯甲烷(1.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入载体,摇匀,置于通风柜内于室温下自然挥干,采用普通装柱法装柱,将装好的色谱柱于色谱仪上通氮老化 24 h。

1.1.4.2 微量注射器,5 μL。

1.1.4.3 磨口玻璃瓶,2 000 mL。

1.1.4.4 分液漏斗,1 000 mL。

1.1.4.5 具塞比色管,10 mL。

1.1.4.6 容量瓶,10 mL。

1.1.5 样品

1.1.5.1 样品稳定性

滴滴涕和六六六的各种异构体在水中性质稳定,具有臭味。

1.1.5.2 水样采集和保存方法

用磨口玻璃瓶(1.1.4.3)采集样品,采集后的样品于4℃冰箱内保存。

1.1.5.3 水样的预处理

1.1.5.3.1 洁净的水样:取水样500 mL置于1 000 mL分液漏斗中,加入10 mL环己烷或石油醚(1.1.3.2.1),充分振荡3 min,静置分层,弃去水相,环己烷萃取液经无水硫酸钠(1.1.3.2.3)脱水后,供测定用。

1.1.5.3.2 污染较重的水样:取水样500 mL置于1 000 mL分液漏斗中,加入10 mL环己烷(1.1.3.2.1)。充分振荡3 min,静置分层,弃去水相。加入2 mL硫酸(1.1.3.2.4),轻轻振荡数次,静置分层,弃去硫酸相。加入10 mL硫酸钠溶液(1.1.3.2.5),振荡,静置分层后,弃去水相,环己烷萃取液经无水硫酸钠(1.1.3.2.3)脱水后,供测定用。

1.1.6 分析步骤

1.1.6.1 仪器的调整

1.1.6.1.1 气化室温度:250℃。

1.1.6.1.2 柱温:210℃。

1.1.6.1.3 检测器温度:225℃(Ni-63检测器)。

1.1.6.1.4 载气流量:32 mL/min。

1.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

1.1.6.2 校准

1.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

1.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数

每次分析样品时标准使用液需临时配制。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备:称取色谱纯 α -666, β -666, γ -666, δ -666和 o,p -DDE, p,p' -DDE, o,p -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDT各10.00 mg。分别置于10 mL容量瓶中,用苯溶解并稀释至刻度。 $\rho(\text{DDT和六六六各异构体})=1\ 000\ \mu\text{g/mL}$ 。

b 标准中间溶液的制备:分别吸取1.0 mL各物质的标准储备溶液(1.1.6.2.2 B a)分别置于9个100 mL容量瓶中,用环己烷(1.1.3.2.1)稀释至刻度,九种标准中间溶液的浓度为 $\rho(\alpha\text{-666},\gamma\text{-666},\delta\text{-666},\beta\text{-666},o,p\text{-DDE},o,p\text{-DDT},p,p'\text{-DDD},p,p'\text{-DDE},p,p'\text{-DDT})=10\ \mu\text{g/mL}$ 。

c 混合标准使用溶液的制备:取标准中间液(1.1.6.2.2 B b)中 α -666, γ -666各0.10 mL; δ -666 0.2 mL; β -666, o,p -DDE, p,p' -DDE各0.5 mL; o,p -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDT各1.0 mL,合并于10 mL的容量瓶中,加环己烷(1.1.3.2.1)稀释至刻度,摇匀。混合标准液1.00 mL含 α -666, γ -666各0.1 μg ; δ -666 0.20 μg ; β -666, o,p -DDE, p,p' -DDE各0.5 μg ; o,p -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDT各1.00 μg 。根据仪器的灵敏度,用环己烷将此混合标准再稀释成标准系列,储存于冰箱中。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准偏差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

1.1.6.2.3 标准曲线的绘制:分别吸取混合标准系列溶液(1.1.6.2.2 B c)5.0 μL 注入色谱柱,以测得的峰高或峰面积为纵坐标,各单体滴滴滴和六六六的浓度为横坐标,分别绘制标准曲线。

1.1.6.3 试验

1.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样;

B 进样量:5 μL ;

C 操作:用洁净注射器(1.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

1.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

1.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图

见图 1。

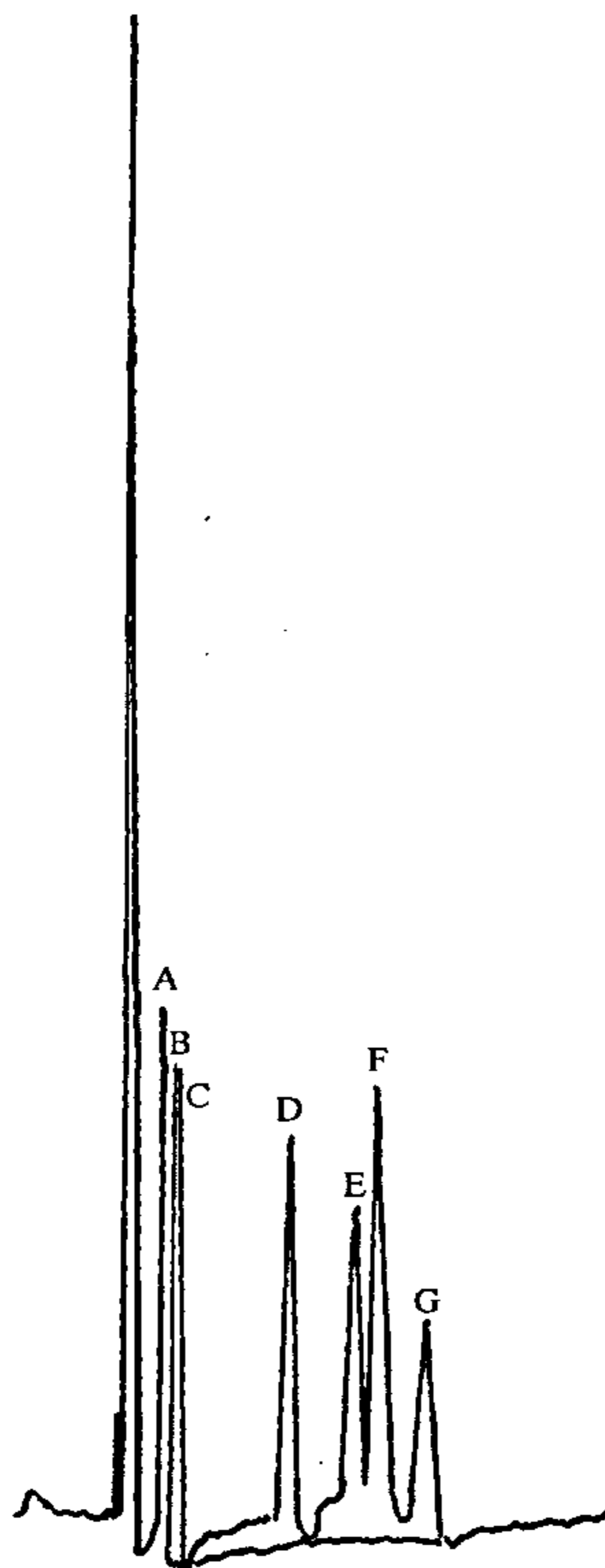


图 1 滴滴滴和六六六标准色谱图

B 定性分析

a 各组分的出峰次序为:(1) α -666, (2) γ -666, (3) β -666, (4) p, p' -DDE, (5) o, p -DDT, (6) p, p' -DDD, (7) p, p' -DDT。

b 保留时间: α -666 1 min 6 s, γ -666 1 min 24 s, β -666 1 min 43 s, p, p' -DDE 5 min, o, p -DDT 7 min 6 s, p, p' -DDD 7 min 48 s, p, p' -DDT 9 min 18 s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线做垂线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离为峰高。

b 计算:根据色谱峰的峰高,在标准曲线上查出各组分的含量,按式(1)计算。

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$\rho(B)$ ——水样中各单体滴滴涕或六六六异构体的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——相当于标准曲线标准的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——萃取液总体积,单位为毫升(mL);

V ——水样的体积,单位为毫升(mL)。

滴滴涕和六六六总量分别为各单体量之和。

1.1.7 结果的表示

1.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分数目及组分名称。

1.1.7.2 定量结果

含量的表示方法:按式(1)算出水样中各组分含量,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

1.2 毛细管柱气相色谱法

1.2.1 范围

本标准规定了用毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的滴滴涕、六六六。

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中滴滴涕和六六六的各种异构体。

本法最低检测质量:滴滴涕为 1.0 pg,六六六为 0.50 pg;若取 500 mL 水样测定,则最低检测质量浓度:滴滴涕为 0.02 $\mu\text{g/L}$,六六六为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

1.2.2 原理

用环己烷萃取水中滴滴涕和六六六的各种异构体,浓缩后用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和测定。

1.2.3 试剂和材料

1.2.3.1 载气:高纯氮气(99.999%)。

1.2.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

1.2.3.2.1 环己烷或石油醚:用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至测定时不出现干扰峰。

1.2.3.2.2 苯:色谱纯。

1.2.3.2.3 无水硫酸钠:600℃烘烤 4 h,冷却后密封保存。

1.2.3.2.4 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$):优级纯。

1.2.3.2.5 硫酸钠溶液(40 g/L):称取 4 g 无水硫酸钠(1.2.3.2.3),溶于纯水中,稀释至 100 mL。

1.2.3.2.6 色谱标准物:滴滴涕和六六六的各种异构体标准物的纯度均为色谱纯。

1.2.4 仪器

1.2.4.1 气相色谱仪。

1.2.4.1.1 电子捕获检测器。

1.2.4.1.2 记录仪或工作站。

1.2.4.1.3 色谱柱:DM-1701(30 m×0.32 mm×0.25 μm)高弹石英毛细管色谱柱,或者同等极性的毛细管色谱柱。

1.2.4.2 微量注射器:1 μL 。

1.2.4.3 分液漏斗:1 000 mL。

1.2.4.4 具塞比色管:10 mL。

1.2.4.5 容量瓶:10 mL。

1.2.5 样品

1.2.5.1 水样采集和保存方法

用磨口玻璃瓶采集样品,采集后的样品于4℃冰箱内保存。

1.2.5.2 水样的预处理

1.2.5.2.1 洁净的水样:取水样500 mL置于1 000 mL分液漏斗中,用70 mL环己烷或石油醚(1.2.3.2.1)分三次萃取(30 mL,20 mL,20 mL),每次充分振荡3 min,静置分层,合并环己烷萃取液经无水硫酸钠(1.2.3.2.3)脱水后,浓缩至10 mL,供测定用。

1.2.5.2.2 污染较重的水样:取水样500 mL置于1 000 mL分液漏斗中,用70 mL环己烷(1.2.3.2.1)分三次萃取(30 mL,20 mL,20 mL),每次充分振荡5 min,静置分层,合并环己烷萃取液经无水硫酸钠(1.2.3.2.3)脱水后,浓缩至10 mL,加入2 mL硫酸(1.2.3.2.4),轻轻振荡数次,静置分层,弃去硫酸相。加入10 mL硫酸钠溶液(1.2.3.2.5),振荡,静置分层后,弃去水相,环己烷萃取液经无水硫酸钠(1.2.3.2.3)脱水后,供测定用。

1.2.6 分析步骤

1.2.6.1 仪器的调整

1.2.6.1.1 汽化室温度:260℃。

1.2.6.1.2 柱温:210℃。

1.2.6.1.3 检测器温度:260℃(Ni-63检测器)。

1.2.6.1.4 载气流量:1 mL/min。

1.2.6.1.5 分流比:10:1。

1.2.6.1.6 尾吹气流量:40 mL/min。

1.2.6.2 校准

1.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

1.2.6.2.2 标准样品

A 使用次数

每次分析样品时标准使用液需临时配制。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备:称取色谱纯 α -666, β -666, γ -666, δ -666和 p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDT各10.00 mg。分别置于10 mL容量瓶中,用苯溶解并稀释至刻度。此溶液 ρ (DDT和666各异构体)=1 000 μ g/mL。

b 标准中间溶液的制备:分别取各物质的标准储备溶液(1.2.6.2.2 B a)1.0 mL分别置于九个100 mL容量瓶中,用环己烷(1.2.3.2.1)稀释至刻度,九种标准中间溶液的浓度为 ρ (α -666, β -666, γ -666, δ -666和 p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDT)=10 μ g/mL。

c 混合标准使用溶液的制备:取标准中间液(1.2.6.2.2 B b)中各物质的标准储备溶液10.0 mL分别置于一个100 mL容量瓶中,用环己烷(1.2.3.2.1)稀释至刻度,九种标准中间溶液的浓度为 ρ (α -666, β -666, γ -666, δ -666和 p,p' -DDE, o,p' -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDT)=1.0 μ g/mL。根据仪器的灵敏度,用环己烷将此混合标准溶液再稀释成标准系列。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内,相对标准偏差小于10%,即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

1.2.6.2.3 标准曲线的绘制:取6个10 mL容量瓶分别加入混合标准溶液(1.2.6.2.2 B c)配制成浓

度为 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 六六六; 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 滴滴涕标准系列。分别吸取混合标准系列溶液 1.0 μL 注入色谱柱, 以测得的峰高或峰面积为纵坐标, 各单体滴滴涕或六六六的浓度为横坐标, 分别绘制标准曲线。

1.2.6.3 试验

1.2.6.3.1 进样

1.2.6.3.1.1 进样方式: 直接进样。

1.2.6.3.1.2 进样量: 1 μL 。

1.2.6.3.1.3 操作: 用洁净微量注射器 (1.2.4.1.4) 于待测样品中抽吸几次后, 排出气泡, 取所需体积迅速注射至色谱仪中。

1.2.6.3.1.4 色谱图考察

A 标准色谱图

见图 2。

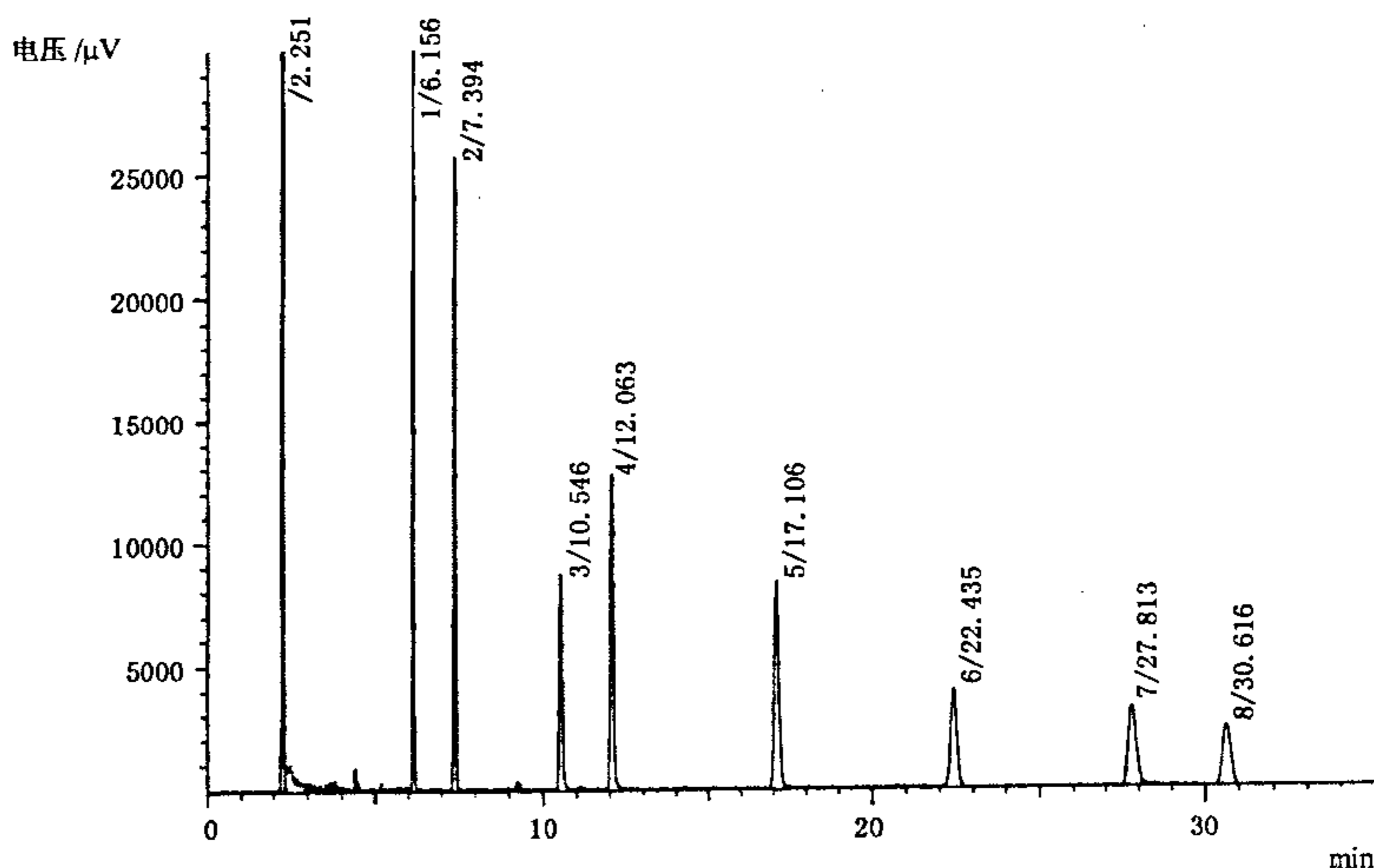


图 2 标准色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰顺序 (1) α -666, (2) γ -666, (3) β -666, (4) δ -666, (5) p, p' -DDE, (6) o, p' -DDT, (7) p, p' -DDD, (8) p, p' -DDT。

b 各组分保留时间: α -666 (6.156 min); γ -666 (7.394 min); β -666 (10.546 min); δ -666 (12.063 min) 和 p, p' -DDE (17.106 min); o, p' -DDT (22.435 min); p, p' -DDD (27.813 min); p, p' -DDT (30.616 min)。

C 定量分析

a 色谱峰的测量: 连接峰的起点和终点作为峰底, 从峰高极大值对峰底做垂线, 此线即为峰高。

b 计算: 根据色谱峰的峰高或峰面积, 在标准曲线上查出萃取液中被测组分的质量浓度, 按式 (2) 计算水样中被测组分的质量浓度。

$$\rho(\text{B}) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\rho(\text{B})$ ——水样中各单体滴滴涕或六六六的各种异构体的质量浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{L}$);

ρ_1 ——相当于标准曲线的质量浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_1 ——萃取液总体积,单位为毫升(mL);

V ——水样的体积,单位为毫升(mL)。

滴滴涕和六六六总量分别为各单体量之和。

1.2.7 结果的表示

1.2.7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分数目及组分名称。

1.2.7.2 定量结果

1.2.7.2.1 含量的表示方法:以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

1.2.7.2.2 精密度和准确度:4个实验室测定添加六六六标准的水样(六六六的质量浓度为 $0.01\ \mu\text{g/L}$ ~ $10\ \mu\text{g/L}$ 时),其相对标准偏差为 2.5% ~ 7.9% ,其平均回收率为 85.8% ~ 108% 。测定加滴滴涕标准的水样(滴滴涕的质量浓度为 $0.02\ \mu\text{g/L}$ ~ $10\ \mu\text{g/L}$ 时),其相对标准偏差为 3.2% ~ 10% ,其平均回收率为 91.3% ~ 102% 。

2 六六六

2.1 填充柱气相色谱法

2.1.1 检验方法

见 1.1。

2.1.2 精密度和准确度

见表 1。

表 1 天然水中加入六六六各异构体的回收率

项 目	α -666	β -666	γ -666	δ -666
加入标准/ $(\mu\text{g/L})$	0.01	0.02	0.01	0.02
测定次数/ (n)	22	22	22	20
平均回收率/ $(\%)$	109	94.9	105	98.9
相对标准偏差/ $(\%)$	6.9	8.2	5.2	16

2.2 毛细管柱气相色谱法

见 1.2。

3 林丹(γ -666)

见第 1 章滴滴涕。

4 对硫磷

4.1 填充柱气相色谱法

4.1.1 范围

本标准规定了用填充柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的对硫磷(E-605)、甲基对硫磷(甲基 E-605)、内吸磷(E-059)、马拉硫磷(4049)、乐果和敌敌畏(DDVP)六种有机磷农药。

本法适用于生活饮用水及其水源水中 E-605、甲基 E-605、E-059、4049、乐果和 DDVP 的测定。

本法测定对硫磷(E-605)等 6 种有机磷的最低检测质量均为 $0.20\ \text{ng}$ 。若取 $100\ \text{mL}$ 水样萃取后测定,对硫磷(E-605)等 6 种有机磷的最低检测质量浓度均为 $2.5\ \mu\text{g/L}$ 。

4.1.2 原理

水中微量有机磷经二氯甲烷萃取,浓缩,定量注入色谱柱,各有机磷在柱上逐一分离,依次在火焰光度检测器富氢火焰中燃烧,发射出 $526\ \text{nm}$ 波长的特征光。光强度与含磷量成正比,此特征光通过磷滤

光片,由光电倍增管检测进行定量分析。

4.1.3 试剂和材料

4.1.3.1 载气和辅助气体

4.1.3.1.1 载气:氮气。

4.1.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

4.1.3.2 试样预处理和配制标准使用的试剂

4.1.3.2.1 二氯甲烷(重蒸)。

4.1.3.2.2 丙酮。

4.1.3.2.3 无水硫酸钠。

4.1.3.2.4 标准

A E-605; $\omega(\text{E-605})=90\%$ 。

B E-059; $\omega(\text{E-059})=50\%$ 。

C 乐果; $\omega(\text{乐果})=95\%$ 。

D 甲基 E-605; $\omega(\text{甲基 E-605})=99\%$ 。

E 4049; $\omega(4049)=99\%$ 。

F DDVP; $\omega(\text{DDVP})=99\%$ 。

4.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

4.1.3.3.1 色谱柱及填充物见 4.1.4.1.3 有关内容。

4.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:三氯甲烷。

4.1.4 仪器

4.1.4.1 气相色谱仪

4.1.4.1.1 火焰光度检测器。

4.1.4.1.2 记录仪或工作站。

4.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型

硬质玻璃填充柱,长 1.5 m,内径 3 mm。

B 填充物

a 载体:Chromosorb-W 酸洗硅烷化担体(60 目~80 目)。

b 固定液及含量:2% SE-30+3% QF-1。

C 涂渍固定液及老化的方法

根据担体的用量,称取 0.2 g 的 SE-30 和 0.3 g 的 QF-1,分别用三氯甲烷溶解后,将两种固定液合并在一起,然后加入 10 g Chromosorb-W 担体,混匀,置于红外灯下烤干,采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机通氮气,柱温 190℃,老化 24 h。

4.1.4.2 微量注射器:10 μL 。

4.1.4.3 KD 浓缩器。

4.1.4.4 分液漏斗:250 mL。

4.1.5 样品

4.1.5.1 采样

水样采集于硬质磨口玻璃瓶中,在冰箱中保存,于 24 h 内测定。

4.1.5.2 水样预处理

4.1.5.2.1 萃取:取 100 mL 水样置于 250 mL 分液漏斗中,用二氯甲烷 30 mL 分两次萃取,合并萃取液,用无水硫酸钠脱水。

4.1.5.2.2 浓缩:将 4.1.5.2.1 的样品萃取液于 40℃~60℃水浴中减压浓缩至 5 mL,供分析用。

4.1.6 分析步骤

4.1.6.1 仪器的调整

4.1.6.1.1 气化室温度:220℃。

4.1.6.1.2 柱温:180℃。

4.1.6.1.3 检测器温度:250℃。

4.1.6.1.4 载气流量:氮气 50 mL/min;氢气和空气根据所用仪器选择最佳流量。

4.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

4.1.6.2 校准

4.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

4.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数

每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液:将 E-605、E-059、乐果、甲基 E-605、4049、DDVP 标准用丙酮配制;其浓度均为 $\rho(\text{E-605、E-059、乐果、甲基 E-605、4049、DDVP}) = 100 \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样的进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时分析。

4.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取标准储备溶液(4.1.6.2.2 B a)用二氯甲烷稀释至浓度分别为 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、0.70 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.2 $\mu\text{g/mL}$ 、1.5 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液。各取 4 μL 有机磷混合标准系列,注入气相色谱仪。用测得的峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

4.1.6.3 试验

4.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:4 μL 。

C 操作:用洁净微量注射器(4.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中。

4.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

4.1.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图

见图 3。

B 定性分析

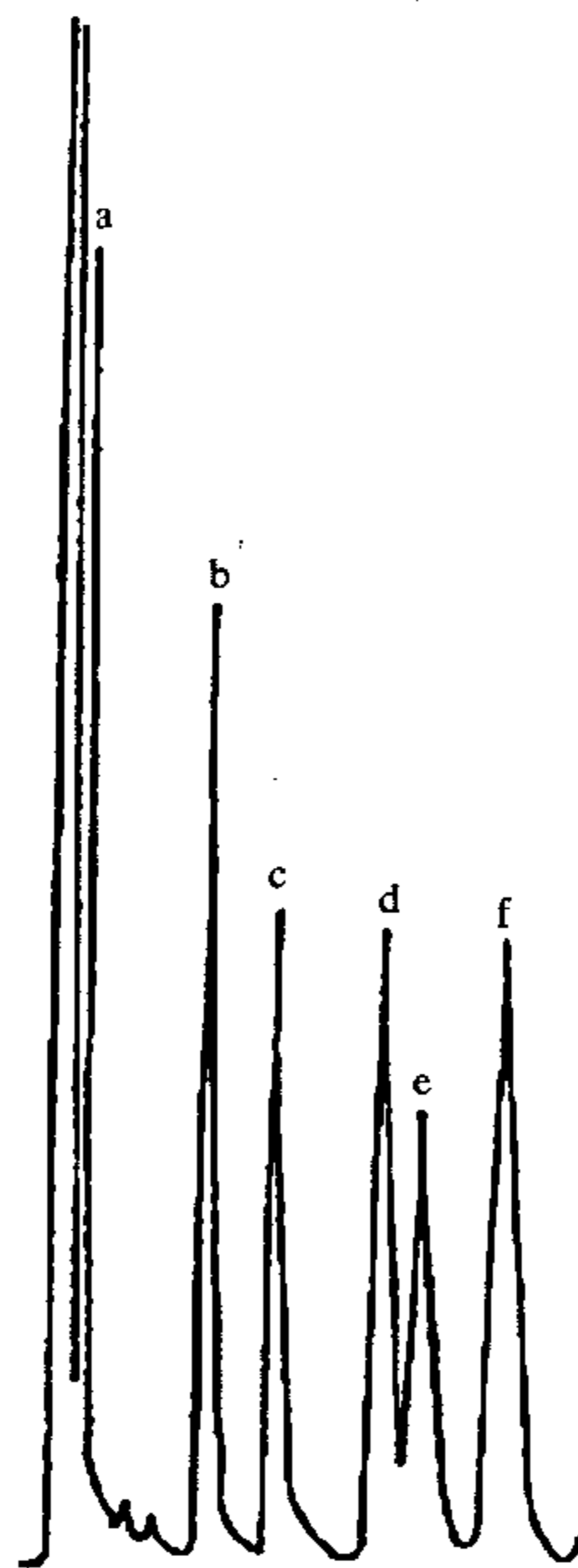
a 各组分出峰顺序为 DDVP、E-059、乐果、甲基 E-605、4049 和 E-605。

b 保留时间:DDVP 47 s, E-059 3 min 16 s, 乐果 4 min 38 s, 甲基 E-605 6 min 51 s, 4049 7 min 39 s, E-605 9 min 24 s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出有机磷的质量浓度。按式(3)进行计算水样中有机磷的质量浓度。



- a——DDVP;
- b——E-059;
- c——乐果;
- d——甲基 E-605;
- e——4049;
- f——E-605。

图 3 标准色谱图

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- $\rho(B)$ ——水样中有机磷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_1 ——从标准曲线上查出有机磷的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V_1 ——浓缩后的体积,单位为毫升(mL);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.1.7 结果表示

4.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分保留时间确定被测水样中有机磷农药的种类。

4.1.7.2 定量结果

4.1.7.2.1 含量的表示方法:以 mg/L 表示。

4.1.7.2.2 精密度和准确度:3 个实验室测定加标水样质量浓度为 0.05 mg/L 时,其相对标准偏差为:DDVP 3.9%~6.5%,乐果 2.4%~8.5%,甲基 E-605 2.7%~4.5%,4049 2.9%~4.4% 和 E-605 2.2%~6.2%。回收率为:DDVP 94.0%~97.0%,乐果 97.0%~99.0%,甲基 E-605 95.0%~100%,4049 95.0%~100%和 E-605 91.0%~101%。

4.2 毛细管柱气相色谱法

4.2.1 范围

本标准规定了用毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中敌敌畏、甲拌磷、内吸磷

(E-059)、乐果、甲基对硫磷(甲基 E-605)、马拉硫磷(4049)和对硫磷(E-605)七种有机磷农药。

本法适用于生活饮用水及其水源水中敌敌畏、甲拌磷、E-059、乐果、甲基 E-605、4049 和 E-605 的测定。

本法最低检测质量分别为:敌敌畏,0.012 ng;甲拌磷,0.025 ng;内吸磷,0.025 ng;乐果,0.025 ng;甲基对硫磷,0.025 ng;马拉硫磷,0.025 ng;对硫磷,0.025 ng。若取 250 mL 水样萃取后测定,则最低检测质量浓度分别为:敌敌畏,0.05 $\mu\text{g/L}$;甲拌磷,0.1 $\mu\text{g/L}$;内吸磷,0.1 $\mu\text{g/L}$;乐果,0.1 $\mu\text{g/L}$;甲基对硫磷,0.1 $\mu\text{g/L}$;马拉硫磷,0.1 $\mu\text{g/L}$;对硫磷,0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

4.2.2 原理

水中微量有机磷经二氯甲烷萃取、浓缩,定量注入色谱柱,各有机磷在柱上逐一分离,依次在火焰光度检测器富氢火焰中燃烧,发射出 526 nm 波长的特征光。光强度与含磷量成正比,此特征光通过磷滤光片,由光电倍增管检测进行定量分析。

4.2.3 试剂和材料

4.2.3.1 载气和辅助气体

4.2.3.1.1 载气:氮气(纯度:99.999%)。

4.2.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

4.2.3.2 试样预处理和配制标准的试剂的材料

4.2.3.2.1 二氯甲烷(重蒸)。

4.2.3.2.2 丙酮。

4.2.3.2.3 无水硫酸钠。

4.2.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

色谱柱见 4.2.4.1.3 有关内容。

4.2.4 仪器

4.2.4.1 气相色谱仪

4.2.4.1.1 火焰光度检测器。

4.2.4.1.2 记录仪或工作站。

4.2.4.1.3 色谱柱:石英玻璃毛细管柱 DB-1701(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm);或同等极性色谱柱。

4.2.4.2 微量注射器:10 μL 。

4.2.4.3 旋转蒸发器。

4.2.4.4 500 mL 分液漏斗。

4.2.5 样品

4.2.5.1 采样

水样采集于硬质磨口玻璃瓶中,在冰箱中保存,于 24 h 内测定。

4.2.5.2 水样预处理

4.2.5.2.1 萃取:取 250 mL 水样置于 500 mL 分液漏斗中,用二氯甲烷(4.2.3.2.1)50 mL 分两次萃取,合并萃取液,用无水硫酸钠(4.2.3.2.3)脱水。

4.2.5.2.2 浓缩:将 4.2.5.2.1 的样品萃取液,于 40 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中减压浓缩至 1 mL,供分析用。

4.2.6 分析步骤

4.2.6.1 仪器的调整

4.2.6.1.1 气化室温度:270 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.6.1.2 柱温:程序升温,初温 120 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 190 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

4.2.6.1.3 检测器温度:270 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.2.6.1.4 载气流量:氮气(30 mL/min);尾吹气流量(15 mL/min);氢气和空气根据所用仪器选择最佳流量。

4.2.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节衰减。

4.2.6.2 校准

4.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

4.2.6.2.2 标准样品

A 使用次数

每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液:将敌敌畏、甲拌磷、内吸磷(E-059)、乐果、甲基对硫磷(甲基 E-605)、马拉硫磷(4049)和对硫磷(E-605)标准用丙酮配制,其浓度:敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、E-059、乐果、甲基 E-605、4049、E-605 均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。储存于冰箱中。

b 标准使用溶液:临用前吸取一定量的标准储备溶液(4.2.6.2.2 B a)用二氯甲烷稀释为浓度均为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准使用溶液。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样的进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时分析。

4.2.6.2.3 标准曲线的绘制:取不同体积标准使用溶液(4.2.6.2.2 B b),用二氯甲烷稀释成有机磷混合标准系列,各取 1 μL 注入气相色谱仪。以测得的峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

4.2.6.3 试验

4.2.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1.0 μL 。

C 操作:用洁净微量注射器(4.2.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中。

4.2.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰高的保留时间及对应的化合物。

4.2.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图

见图 4。

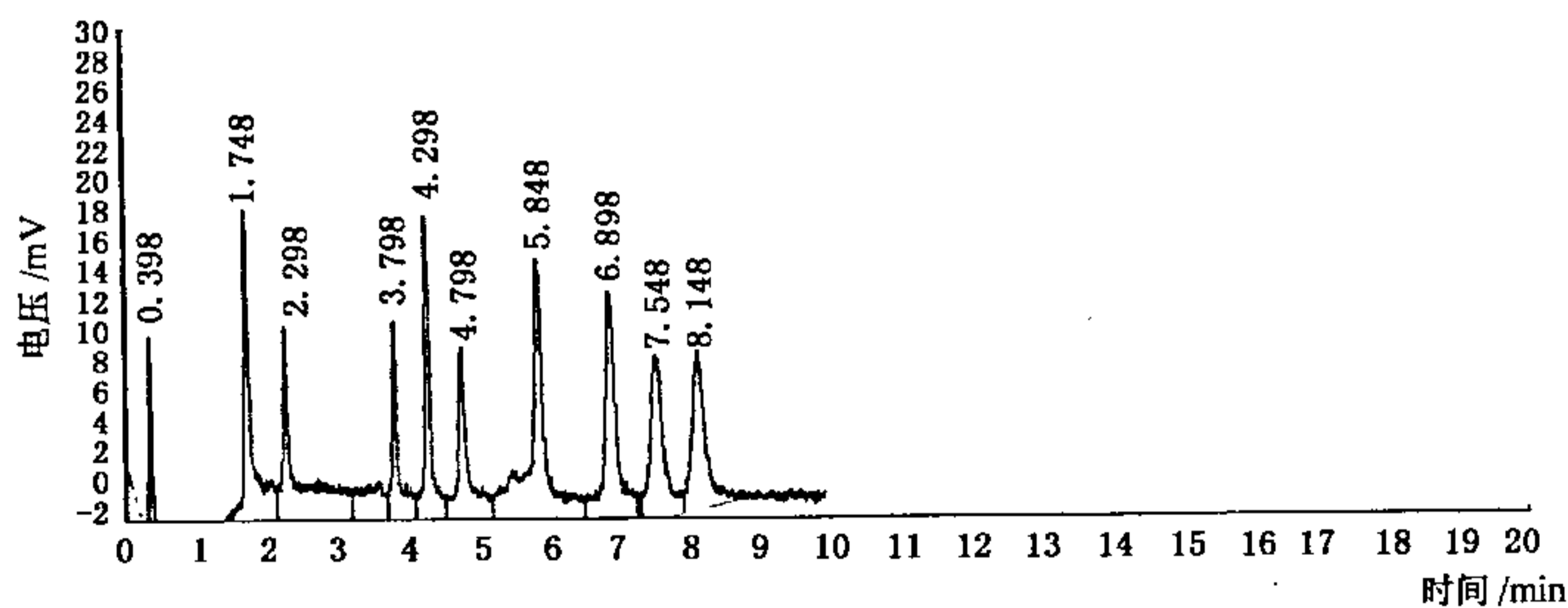


图 4 有机磷农药标准色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰顺序为 DDV、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、乐果、E-059、甲基 E-605、4049 和 E-605。

b 保留时间:DDV(1.748 min),甲胺磷(2.298 min),乙酰甲胺磷(3.798 min),甲拌磷(4.298 min),E-059(4.798 min),乐果(5.848 min),甲基 E-605(6.898 min),4049(7.548 min),E-605(8.148 min)。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出萃取液中有机磷的质量浓度。按式(4)计算水样中有机磷的质量浓度:

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$\rho(B)$ ——水样中有机磷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——从标准曲线上查出有机磷的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——浓缩后的体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.2.7 结果表示

4.2.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分保留时间确定被测水样中有机磷农药的种类。

4.2.7.2 定量结果

4.2.7.2.1 含量的表示方法:按式(4)计算出水样中各组分的质量浓度,以 mg/L 表示。

4.2.7.2.2 精密度和准确度:4 个实验室测定加标水样,有机磷各组分的加标回收的测定,分别加 0.05 mg/L、0.25 mg/L、0.45 mg/L 三个浓度作回收试验,测定 7 次,测定结果为 7 次的平均值,结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果

组分名称	加标 0.05 mg/L	加标 0.25 mg/L	加标 0.45 mg/L
	测定值/(mg/L)	测定值/(mg/L)	测定值/(mg/L)
敌敌畏	0.050	0.24	0.44
甲拌磷	0.041	0.20	0.40
内吸磷	0.042	0.20	0.38
乐果	0.045	0.21	0.41
甲基对硫磷	0.039	0.20	0.37
马拉硫磷	0.045	0.22	0.39
对硫磷	0.042	0.22	0.37

有机磷各组分的准确度及精密度,平均回收率分别为:敌敌畏:98.3%;甲拌磷:83.5%;内吸磷:83.0%;乐果:89.1%;甲基对硫磷:80.7%;马拉硫磷:88.5%;对硫磷:84.8%。相对标准偏差分别为:敌敌畏:5.6%;甲拌磷:6.3%;内吸磷:6.3%;乐果:5.9%;甲基对硫磷:6.2%;马拉硫磷:6.0%;对硫磷:6.0%。结果见表 3。

表 3 有机磷各组分的准确度及精密度

组分名称	加标量 0.05 mg/L		加标量 0.25 mg/L		加标量 0.45 mg/L	
	回收率/ (%)	相对标准偏差/ (%)	回收率/ (%)	相对标准偏差/ (%)	回收率/ (%)	相对标准偏差/ (%)
敌敌畏	99.2	5.8	97.2	5.0	98.4	6.1
甲拌磷	82.8	6.3	79.2	5.8	88.4	6.7
内吸磷	83.6	6.9	80.8	6.1	84.7	5.9

表 3(续)

组分名称	加标量 0.05 mg/L		加标量 0.25 mg/L		加标量 0.45 mg/L	
	回收率/ (%)	相对标准偏差/ (%)	回收率/ (%)	相对标准偏差/ (%)	回收率/ (%)	相对标准偏差/ (%)
乐果	90.1	6.2	85.2	5.4	92.0	6.0
甲基对硫磷	78.4	6.4	81.6	6.0	82.0	6.3
马拉硫磷	90.0	5.6	88.4	6.3	87.1	6.1
对硫磷	84.4	6.1	88.0	5.5	82.0	6.4

4.2.8 干扰试验

实验结果表明,在上述实验条件下,氧化乐果对内吸磷的测定有干扰,久效磷、甲基毒死蜱对乐果的测定有干扰,毒死蜱对甲基对硫磷的测定有干扰。如果上述几种干扰存在时,可以用 HP-1(30 m×0.53 mm×2.65 μm)色谱柱进行确证(仪器条件:气化室温度 270℃;柱温:程序升温,初温 140℃,保持 1 min,以 10℃/min 升至 190℃,保持 4 min,以 5℃/min 升至 220℃,保持 1 min;检测器温度:270℃;载气流量:氮气 30 mL/min;尾吹气流量 15 mL/min)。

由于甲胺磷和乙酰甲胺磷在水中的溶解度大,直接用二氯甲烷提取时其回收率很低,故此方法不适合于甲胺磷及乙酰甲胺磷的测定。

5 甲基对硫磷

见第 4 章对硫磷。

6 内吸磷

见第 4 章对硫磷。

7 马拉硫磷

见第 4 章对硫磷。

8 乐果

见第 4 章对硫磷。

9 百菌清

9.1 气相色谱法

9.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的百菌清。

本法适用于生活饮用水及其水源水中百菌清的测定。

本法最低检测质量为 0.02 ng,若取 500 mL 水样经处理后测定,则最低检测质量浓度为 0.4 μg/L。

9.1.2 原理

水中百菌清农药经有机溶剂萃取后,进入色谱柱进行分离,电子捕获检测器检测,以保留时间定性,外标法定量。

9.1.3 试剂和材料

9.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

9.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

9.1.3.2.1 苯:用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至色谱图上不出现干扰峰。

9.1.3.2.2 石油醚:沸程 $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$,用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至色谱图上不出现干扰峰。

9.1.3.2.3 无水硫酸钠:经 350°C 灼烧 4 h,储存于密闭容器中。

9.1.3.2.4 标准品:百菌清, $\omega[\text{C}_6(\text{CN})_2\text{Cl}_4]=98\%$ 。

9.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

9.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 9.1.4.1.3 有关内容。

9.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:三氯甲烷。

9.1.4 仪器

9.1.4.1 气相色谱仪

9.1.4.1.1 电子捕获检测器。

9.1.4.1.2 记录仪或工作站。

9.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 2 m,内径 3 mm。

B 填充物:

a 载体:Chromosorb W AW DMCS 60 目~80 目。

b 固定液及含量:2% OV-17。

C 涂渍固定液及老化的方法:将载体(9.1.4.1.3 B a)过筛,称取 10 g(60 目~80 目)备用。准确称取 0.2 g OV-17 固定液,溶于适量的三氯甲烷中(溶剂能刚淹没载体即可),待完全溶解后,将载体一次加入,轻轻摇匀,放在通风橱中,待溶剂完全挥干后,采用普通装柱法装柱。把填充好的色谱柱接到色谱仪上,出口与检测器断开,用 20 mL/min 载气流量,于柱温 250°C 老化 24 h 以上。

9.1.4.2 进样器:微量注射器,10 μL 。

9.1.4.3 分液漏斗,1 000 mL。

9.1.5 样品

9.1.5.1 样品的稳定性:常温下对酸、碱稳定,不挥发。

9.1.5.2 水样的采集及保存方法:水样采集在磨口塞玻璃瓶中,尽快分析。

9.1.5.3 水样的预处理:取 500 mL 水样于分液漏斗中,用 20.0 mL 石油醚,分两次萃取,每次充分振荡 3 min,静止分层弃去水相后,合并石油醚萃取液用无水硫酸钠脱水,浓缩至 10.0 mL 供测试用。

9.1.6 分析步骤

9.1.6.1 仪器的调整

9.1.6.1.1 气化室温度: 300°C 。

9.1.6.1.2 柱温: 200°C 。

9.1.6.1.3 检测器温度: 300°C 。

9.1.6.1.4 气体流量:载气 60 mL/min,氢气和空气根据所用仪器选择最佳流量。

9.1.6.1.5 衰减:根据样品被测组分含量调节记录器衰减。

9.1.6.2 校准

9.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

9.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线或用响应因子计算。

B 标准样品的制备:

a 百菌清标准储备溶液 $\rho[\text{C}_6(\text{CN})_2\text{Cl}_4]=1\text{ mg/mL}$:称取 0.051 0 g 百菌清,以少量苯溶解后,用石油醚定容至 50 mL 摇匀。此液 1.00 mL 含 1.00 mg 百菌清,置冰箱中保存。

b 百菌清标准中间液:吸取 1.00 mL 百菌清标准储备溶液(9.1.6.2.2 B a)于 50 mL 容量瓶中,用石油醚(9.1.3.2.2)定容至刻度摇匀,此液 $\rho[\text{C}_6(\text{CN})_2\text{Cl}_4]=20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

c 百菌清标准使用溶液:吸取百菌清标准中间溶液 5.00 mL 置 50 mL 容量瓶中,用石油醚(9.1.3.2.2)定容至刻度。此液 $\rho[\text{C}_6(\text{CN})_2\text{Cl}_4]=2 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件:

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

b 在工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

9.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 7 个 10 mL 容量瓶,分别加入百菌清标准使用溶液(9.1.6.2.2 B c)0, 0.25, 0.50, 2.5, 5.0, 7.5, 10 mL,加石油醚至刻度,使标准系列质量浓度分别为:0, 0.050, 0.10, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 摇匀,准确吸取 1.0 μL 注入色谱仪,按 9.1.6.1 的条件测定,以浓度为横坐标对应的峰高或峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

9.1.6.3 试验

9.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1.0 μL 。

C 操作:用洁净注射器(9.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

9.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

9.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图

见图 5。



a——溶剂;

b——四氯对苯二腈;

c——百菌清。

图 5 标准色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:溶剂;四氯对苯二腈;百菌清。

b 各组分保留时间:溶剂 0.542 min;四氯对苯二腈 10.475 min;百菌清 11.508 min。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线作垂线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离即为峰高。

b 计算:通过色谱峰高或峰面积,在标准曲线上查出百菌清的质量浓度,按式(5)计算:

$$\rho[\text{C}_6(\text{CN})_2\text{Cl}_4] = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$\rho[\text{C}_6(\text{CN})_2\text{Cl}_4]$ ——水样中的百菌清的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——相当于标准的百菌清的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_1 ——萃取液总体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

9.1.7 结果的表示

9.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

9.1.7.2 定量结果

9.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(5)计算出水样中各组分含量,以 mg/L 表示。

9.1.7.2.2 精密度和准确度:6个实验室测定人工合成水样,百菌清质量浓度为 $0.6 \mu\text{g}/\text{L} \sim 2.0 \mu\text{g}/\text{L}$,其相对标准偏差为 $0.5\% \sim 8.7\%$;6个实验室测定加标回收试验,百菌清质量浓度为 $0.5 \mu\text{g}/\text{L} \sim 20.0 \mu\text{g}/\text{L}$,其回收率范围为 $83.0\% \sim 112\%$;平均回收率为 97.2% 。

10 甲萘威

10.1 高压液相色谱法-紫外检测器

10.1.1 范围

本标准规定了用高压液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的甲萘威。

本法适用于生活饮用水及其水源水中甲萘威的测定。

本法的最低检测质量为 2 ng 。若取 100 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 $0.01 \text{ mg}/\text{L}$ 。

10.1.2 原理

水中甲萘威经有机溶剂萃取浓缩后,用高压液相色谱柱分离,根据保留时间定性,外标法定量。

10.1.3 试剂和材料

10.1.3.1 流动相

甲醇+水=3+2。

10.1.3.2 配制标准样品和试剂预处理时使用的试剂和材料

10.1.3.2.1 甲醇(色谱纯),使用前经过滤脱气处理。

10.1.3.2.2 无水乙醇:使用前用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。

10.1.3.2.3 二氯甲烷:使用前用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。

10.1.3.2.4 去离子水。

10.1.3.2.5 磷酸($\rho_{20} = 1.69 \text{ g}/\text{mL}$)。

10.1.3.2.6 色谱标准物质:甲萘威纯品($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$)。

10.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

10.1.3.3.1 色谱柱见 10.1.4.1.3 有关内容。

10.1.4 仪器

10.1.4.1 高压液相色谱仪

10.1.4.1.1 紫外检测器。

10.1.4.1.2 记录仪或工作站。

10.1.4.1.3 色谱柱：

A 色谱柱的类型：不锈钢柱，长 250 mm，内径 3.9 mm。

B 填充物： μ -Bondapak C₁₈。

10.1.4.2 微量注射器：10 μ L。

10.1.4.3 分液漏斗：250 mL。

10.1.4.4 浓缩瓶。

10.1.4.5 过滤脱气装置。

10.1.5 样品

10.1.5.1 样品的稳定性

水样自然放置时甲萘威易分解。

10.1.5.2 水样的采集和储存方法

用玻璃磨口瓶采集样品，于样品中滴加磷酸调节 pH 为 3，尽快分析。

10.1.5.3 水样预处理

10.1.5.3.1 萃取：将水样经 0.45 μ m 滤膜过滤后，取 100 mL 于分液漏斗(10.1.4.3)中，用 15 mL 二氯甲烷(10.1.3.2.3)分二次萃取，第一次 10 mL，第二次 5 mL，每次振摇约 5 min，静置分层将萃取液移至浓缩瓶(10.1.4.4)中。

10.1.5.3.2 浓缩：合并两次萃取液于 45℃～50℃ 的水浴上挥干溶剂。加入 5.0 mL 无水乙醇(10.1.3.2.2)摇匀待测。

10.1.5.3.3 如水样中甲萘威浓度大于 0.75 mg/L 时，可将水样过滤后直接进行测定。

10.1.6 分析步骤

10.1.6.1 仪器的调整

10.1.6.1.1 检测波长：280 nm。

10.1.6.1.2 流速：1.0 mL/min。

10.1.6.1.3 温度：室温。

10.1.6.1.4 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

10.1.6.2 校准

10.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

10.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数

每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 甲萘威标准储备溶液[$\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2)=1 \text{ mg/mL}$]：称取 0.050 0 g 甲萘威(10.1.3.2.6)用无水乙醇(10.1.3.2.2)溶解，于 50 mL 容量瓶稀释至刻度。置于冰箱中保存。

b 甲萘威标准使用溶液：吸取 2.50 mL 甲萘威标准储备溶液(10.1.6.2.1 B a)，用无水乙醇(10.1.3.2.2)定容至 50 mL，此溶液 $\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2)=50 \mu\text{g/mL}$ 。

C 液相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

10.1.6.2.3 标准曲线绘制：吸取甲萘威标准使用溶液(10.1.6.2.2 B b)以无水乙醇(10.1.3.2.2)稀释，配成浓度为 0, 0.20, 0.50, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 15 $\mu\text{g/mL}$ 的甲萘威标准系列，各取 10 μL 注入高压液相

色谱仪分析。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

10.1.6.3 试验

10.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:10 μL 。

C 操作:用洁净注射器(10.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取 10 μL 注入高压液相色谱仪中。

10.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

10.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图

见图 6。



a——溶剂;

b——甲萘威。

图 6 标准色谱图

B 定性分析

a 组分出峰顺序:溶剂、甲萘威。

b 保留时间:甲萘威 9 min 4 s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出甲萘威的质量浓度,按式(6)进行计算。

$$\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2)$ ——水样中甲萘威的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——从标准曲线上查出甲萘威的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_1 ——萃取液浓缩后体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

10.1.7 结果的表示

10.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间,确定被测组分的名称。

10.1.7.2 定量结果

10.1.7.2.1 含量的表示方法:以毫克每升(mg/L)表示。

10.1.7.2.2 精密度和准确度:5个实验室进行加标测定,加标量为 $5.0\ \mu\text{g}\sim 10.0\ \mu\text{g}$ 时,相对标准偏差范围为 $2.0\%\sim 5.9\%$,平均回收率范围为 $93.0\%\sim 98.0\%$;加标量为 $20\ \mu\text{g}\sim 50\ \mu\text{g}$ 时,相对标准偏差范围为 $2.3\%\sim 5.2\%$,平均回收率范围为 $95.0\%\sim 98.0\%$ 。

10.2 分光光度法

10.2.1 范围

本标准规定了用分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的甲萘威。

本法适用于生活饮用水及其水源水中甲萘威的测定。

本法最低检测质量为 $2.0\ \mu\text{g}$,若取 $100\ \text{mL}$ 水样,则最低检测质量浓度为 $0.02\ \text{mg/L}$ 。

水中存在1-萘酚及着色成分时对测定有干扰,可通过碱性水解的测定值减去弱酸稀释的测定值加以扣除。余氯对测定有明显干扰可加入抗坏血酸消除,乐果、马拉硫磷等对测定有一定的负干扰。

10.2.2 原理

水样中甲萘威先在碱性条件下水解成1-萘酚,然后在酸性的条件下,1-萘酚与对硝基氟硼化重氮盐进行偶合反应,生成橙色化合物,用分光光度法测定。

10.2.3 试剂

10.2.3.1 乙酸钠。

10.2.3.2 二氯甲烷。

10.2.3.3 丙酮。

10.2.3.4 氢氧化钠溶液($80\ \text{g/L}$):称取 $8\ \text{g}$ 氢氧化钠溶液溶于 $100\ \text{mL}$ 纯水中。

10.2.3.5 乙酸钠-乙酸缓冲溶液:取 $5.0\ \text{mL}$ 乙酸钠溶液 $[c(\text{CH}_3\text{COONa})=2\ \text{mol/L}]$ 与 $50\ \text{mL}$ 的乙酸溶液 $[c(\text{CH}_3\text{COOH})=2\ \text{mol/L}]$,混匀。

10.2.3.6 甲萘威标准储备溶液 $[\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2)=100\ \mu\text{g/mL}]$:称取 $0.0250\ \text{g}$ 甲萘威纯品,用丙酮(10.2.3.3)溶解并定容至 $250\ \text{mL}$ 。保存于 4°C 冰箱内。

10.2.3.7 甲萘威标准使用溶液:临用时取 $1.00\ \text{mL}$ 储备液(10.2.3.6),用纯水定容至 $100\ \text{mL}$,此溶液 $\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2)=1\ \mu\text{g/mL}$ 。室温下可使用一天。

10.2.3.8 冰乙酸($\rho_{20}=1.06\ \text{g/mL}$) + 乙醇 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%]$ 溶液(1+4)。

10.2.3.9 对硝基氟硼化重氮盐显色溶液:称取 $0.025\ \text{g}$ 对硝基氟硼化重氮盐,溶于 $25\ \text{mL}$ 冰乙酸-乙醇溶液(10.2.3.8)中,静置片刻,取上清溶液使用(因重氮盐易分解,必须临用前配制)。

10.2.3.10 磷酸+冰乙酸溶液(1+499):吸取 $1\ \text{mL}$ 磷酸($\rho_{20}=1.69\ \text{g/mL}$),用冰乙酸($\rho_{20}=1.06\ \text{g/mL}$)稀释至 $500\ \text{mL}$ 。

10.2.4 仪器

10.2.4.1 比色管: $25\ \text{mL}$ 。

10.2.4.2 分液漏斗: $250\ \text{mL}$ 。

10.2.4.3 分光光度计。

10.2.4.4 秒表。

10.2.5 分析步骤

10.2.5.1 水样的预处理

若水样中甲萘威含量低于 $0.1\ \text{mg/L}$,需先行萃取浓缩。

10.2.5.1.1 萃取:取 $100\ \text{mL}$ 水样置于 $250\ \text{mL}$ 分液漏斗中,加入 $5\ \text{g}$ 乙酸钠(10.2.3.1),振摇溶解,

加入 5.00 mL 二氯甲烷(10.2.3.2)振摇 30 s,静置分层后,将二氯甲烷放入 25 mL 比色管中,然后用 5.00 mL 二氯甲烷(10.2.3.2)再萃取一次,合并两次萃取液。

10.2.5.1.2 浓缩:将萃取液置于 50℃~60℃ 水浴中,将二氯甲烷蒸干,取出烧杯,放冷,沿四壁加入 1 mL 丙酮(10.2.3.3),再用少量水洗涤烧杯,洗涤剂合并于 25 mL 比色管中,用纯水稀释至 10 mL(供测定用)。

10.2.5.2 碱性水解

吸取 10.0 mL 水样于 25 mL 比色管中,然后加入 1.0 mL 氢氧化钠(10.2.3.4),放置 2 min 后加入 2.0 mL 磷酸+冰乙酸溶液(10.2.3.10)混匀。

10.2.5.3 弱酸性稀释

另取 10.0 mL 水样于 25 mL 比色管中,加入 3.0 mL 乙酸钠-乙酸缓冲溶液(10.2.3.5),混匀。

10.2.5.4 标准曲线的制备

吸取 0,2.0,4.0,6.0,8.0,10.0 mL 甲萘威标准使用溶液(10.2.3.7)于 25 mL 比色管中,加入纯水至 10 mL,然后加入 1.0 mL 氢氧化钠溶液(10.2.3.4)混匀。

10.2.5.5 标准曲线的绘制

分别向上述比色管中(10.2.5.2,10.2.5.3 和 10.2.5.4)加入 10 mL 对硝基氟硼化重氮盐显色溶液(10.2.3.9),混匀,于 10 min 内在 475 nm 处比色测定,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线,从标准曲线上查出样品中甲萘威的含量。

10.2.6 计算

水样中甲萘威的质量浓度按式(7)计算。

$$\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2) = \frac{m_1 - m_2}{V} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

$\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2)$ ——水样中甲萘威的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m_1 ——通过碱性水解测出的甲萘威的质量,单位为微克(μg);

m_2 ——通过弱酸性稀释测出的甲萘威的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

10.2.7 精密度和准确度

6 个实验室测定 0.10,0.50,1.0 mg/L 甲萘威,相对标准偏差范围分别为 0.40%~4.2%、1.1%~3.2%及 6.5%~9.2%。6 个实验室加标 0.10 mg/L 时,平均回收率为 94.0%~98.6%,加标 0.40 mg/L~1.00 mg/L 时,平均回收率为 95.1%~102%,加标 4.0 mg/L~8.0 mg/L 时,平均回收率为 98.0%。

10.3 高压液相色谱法-荧光检测器

见 15.1。

11 溴氰菊酯

11.1 气相色谱法

11.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的溴氰菊酯、甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯和氰戊菊酯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中溴氰菊酯、甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯和氰戊菊酯的测定。

本法的最低检测质量分别为:甲氰菊酯,0.02 ng;功夫菊酯,0.008 ng;二氯苯醚菊酯,0.128 ng;氯氰菊酯,0.028 ng;氰戊菊酯,0.052 ng;溴氰菊酯,0.040 ng。若取 200 mL 水样测定,则最低检测质量

浓度分别为：甲氰菊酯，0.10 $\mu\text{g/L}$ ；功夫菊酯，0.04 $\mu\text{g/L}$ ；二氯苯醚菊酯，0.64 $\mu\text{g/L}$ ；氯氰菊酯，0.14 $\mu\text{g/L}$ ；氰戊菊酯，0.26 $\mu\text{g/L}$ ；溴氰菊酯，0.20 $\mu\text{g/L}$ 。

在选定的本分析条件下六六六、DDT、DDVP、敌百虫、乐果等农药皆不干扰测定，但所用试剂和玻璃器皿不洁时将干扰测定。

11.1.2 原理

本法用石油醚萃取水中溴氰菊酯及五种拟除虫菊酯，浓缩后用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和测定。

11.1.3 试剂和材料

11.1.3.1 载气和辅助气体

11.1.3.1.1 载气：高纯氮(99.999%)。

11.1.3.1.2 燃气：纯氢(>99.6%)。

11.1.3.1.3 助燃气：压缩空气，经净化管净化。

11.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

11.1.3.2.1 石油醚：沸程 60℃~90℃，用全玻璃蒸馏器重蒸馏，直至测定时不出现干扰峰。

11.1.3.2.2 丙酮：净化方法同 11.1.3.2.1。

11.1.3.2.3 氯化钠：经 500℃烘烤 4 h 后置干燥器内备用。

11.1.3.2.4 无水硫酸钠：处理方法同 11.1.3.2.3。

11.1.3.2.5 色谱标准物：标准物纯度分别如下： ω (溴氰菊酯)=97.5%； ω (甲氰菊酯)=92.3%； ω (功夫菊酯)=92.2%； ω (二氯苯醚菊酯)=97%； ω (氯氰菊酯)=95%； ω (氰戊菊酯)=94.3%。

11.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

11.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 11.1.4.1.3 有关内容。

11.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂：二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

11.1.4 仪器

11.1.4.1 气相色谱仪

11.1.4.1.1 电子捕获检测器。

11.1.4.1.2 记录仪或工作站。

11.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型：硬质玻璃填充柱，长度 2 m，内径 2 mm。

B 填充物：

a 载体：Chromosorb W AW DMCS 80 目~100 目，经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量：3% OV-101(甲基硅油 OV-101)。

C 涂渍固定液及老化的方法：根据载体的质量称取一定量的固定液，溶于二氯甲烷(11.1.3.3.2)溶剂中，待完全溶解后加入载体摇匀，置于通风柜内于室温下自然挥干。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开，然后将填充好的色谱柱装机通氮气。以 100℃为起点，每 2 h 上升 50℃，到 260℃后继续老化至 30 h。

11.1.4.2 微量注射器：10 μL 。

11.1.4.3 振荡器。

11.1.4.4 高温炉：自控调温。

11.1.4.5 KD 浓缩器。

11.1.4.6 磨口玻璃瓶：1 000 mL。

11.1.4.7 分液漏斗：250 mL。

11.1.4.8 锥形瓶:150 mL。

11.1.5 样品

11.1.5.1 样品的稳定性

溴氰菊酯及五种拟除虫菊酯类农药在水中不稳定,易分解。

11.1.5.2 水样的采集及储存方法

用磨口玻璃瓶(11.1.4.6)采集样品,所采集的样品于4℃冰箱内保存,尽快在24 h内萃取。

11.1.5.3 水样的预处理

11.1.5.3.1 水样的萃取:取200 mL均匀水样置于250 mL分液漏斗中(11.1.4.7),加入5.0 g氯化钠(11.1.3.2.3),摇匀。用20 mL石油醚(11.1.3.2.1)分两次萃取,每次10 mL,于振荡器(11.1.4.3)上振荡5 min。静置分层后弃去水层,石油醚萃取液并入同一锥形瓶(11.1.4.8)内,加无水硫酸钠(11.1.3.2.4)脱水干燥。

11.1.5.3.2 样品浓缩:将萃取液移入KD浓缩器中,用少量石油醚(11.1.3.2.1)洗涤锥形瓶和无水硫酸钠层,洗涤液转入KD浓缩器内。于50℃~70℃水浴中浓缩至1.0 mL。

11.1.6 分析步骤

11.1.6.1 仪器的调整

11.1.6.1.1 气化室温度:260℃。

11.1.6.1.2 柱温:240℃。

11.1.6.1.3 检测器温度:270℃。

11.1.6.1.4 载气流量:50 mL/min。

11.1.6.2 校准

11.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

11.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,用新标准使用液绘制标准曲线或用其响应因子进行计算。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液:分别称取0.100 0 g的甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯,分别用石油醚(11.1.3.2.1)溶解并定容至100 mL。六种储备溶液的浓度分别为 $\rho(\text{甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯})=1 \text{ mg/mL}$ 。

b 标准中间溶液:分别吸取1.0 mL溴氰菊酯及五种拟除虫菊酯的标准储备溶液(11.1.6.2.2 B a)置于6个100 mL容量瓶中,用石油醚(11.1.3.2.1)定容至刻度。6种标准中间液的浓度均为10 $\mu\text{g/mL}$ 。

c 混合标准使用溶液:吸取标准中间溶液(11.1.6.2.2 B b)中甲氰菊酯2.50 mL、功夫菊酯1.00 mL、二氯苯醚菊酯16.00 mL、氯氰菊酯3.50 mL、氰戊菊酯6.50 mL、溴氰菊酯5.00 mL于50 mL容量瓶中,用石油醚(11.1.3.2.1)定容至刻度。此混合标准使用溶液中各种物质的质量浓度分别为:甲氰菊酯0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、功夫菊酯0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、二氯苯醚菊酯3.20 $\mu\text{g/mL}$ 、氯氰菊酯0.70 $\mu\text{g/mL}$ 、氰戊菊酯1.30 $\mu\text{g/mL}$ 、溴氰菊酯1 $\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 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。

b 在工作范围内相对标准偏差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

11.1.6.2.3 标准曲线的绘制:用6个10 mL容量瓶,依次加入0,0.40,1.00,1.50,2.00,2.50 mL混合标准使用溶液(11.1.6.2.2 B c),用石油醚(11.1.3.2.1)稀释至刻度,摇匀。配制成甲氰菊酯浓度为0,0.020,0.050,0.075,0.100,0.125 $\mu\text{g/mL}$;功夫菊酯浓度为0,0.008,0.020,0.030,0.040,0.050 $\mu\text{g/mL}$;二氯苯醚菊酯浓度为0,0.128,0.320,0.480,0.640,0.800 $\mu\text{g/mL}$;氯氰菊酯浓度为0,0.028,0.070,0.105,0.140,0.175 $\mu\text{g/mL}$;氰戊菊酯浓度为0,0.052,0.130,0.195,0.260,

0.325 μg/mL; 溴氰菊酯浓度为 0, 0.04, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 μg/mL 的标准系列。各取 1.0 μL 注入色谱仪。以峰高或峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

11.1.6.3 试验

11.1.6.3.1 进样

A 进样方式: 直接进样。

B 进样量: 1 μL。

C 操作: 用洁净注射器(11.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后, 排出气泡, 取所需体积迅速注射至色谱仪中, 并立即拔出注射器。

11.1.6.3.2 记录

以标样核对, 记录色谱峰的保留时间及对应化合物。

11.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图

见图 7。

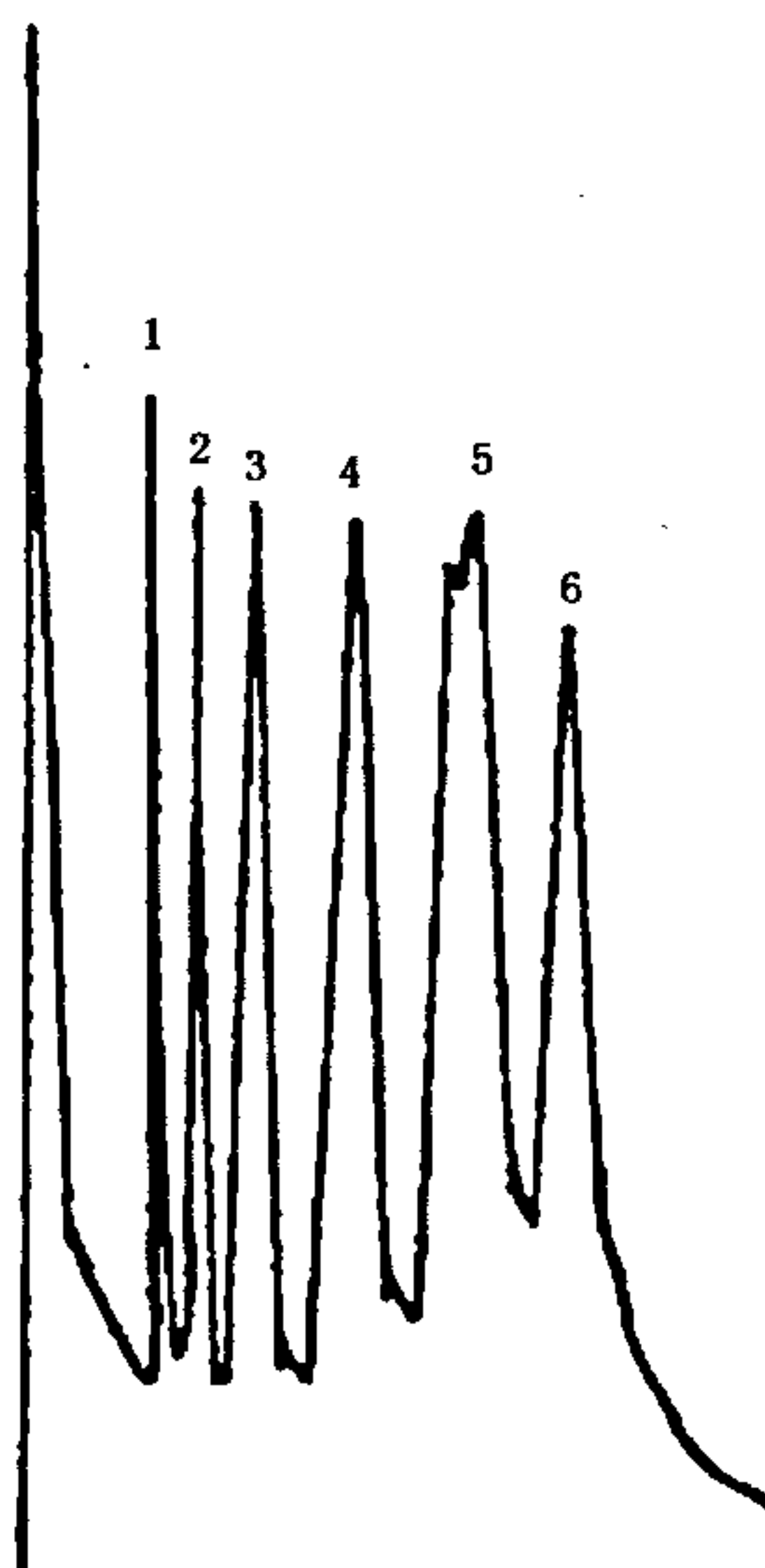


图 7 标准色谱图

B 定性分析

a 各组分的出峰次序: 甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。

b 保留时间: 甲氰菊酯 1.39 min; 功夫菊酯 1.78 min; 二氯苯醚菊酯 2.28 min; 氯氰菊酯 3.19 min; 氰戊菊酯 4.10, 4.20 min; 溴氰菊酯 5.05 min。其中氰戊菊酯有两种异构体, 则出现两个小峰, 本法测定其总量。

C 定量分析

a 色谱峰的测量: 连接峰的起点和终点作为峰底, 从峰高极大值对峰底做垂线, 此线即为峰高。

b 计算: 水样中拟除虫菊酯的质量浓度按式(8)计算。

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots(8)$$

式中:

$\rho(B)$ ——水样中拟除虫菊酯的质量浓度, 单位为微克每升(μg/L);

ρ_1 ——相当于标准曲线拟除虫菊酯标准的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_1 ——萃取液浓缩后的体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

11.1.7 结果的表示

11.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样的组分数目及组分名称。

11.1.7.2 定量结果

11.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(8)计算出水样中各组分含量,以 $\mu\text{g}/\text{L}$ 表示。

11.1.7.2.2 精密度和准确度:4个实验室用本标准测定,测定结果见表4。

表4 精密度和准确度

农药的名称	低浓度相对标准偏差/(%)	高浓度相对标准偏差/(%)	平均回收率/(%)
甲氰菊酯	2.8~4.5	2.2~4.6	91.3~98.4
功夫菊酯	2.3~7.6	2.5~5.1	87.8~104
二氯苯醚菊酯	2.4~5.8	2.6~4.8	94.5~96.9
氯氰菊酯	3.4~5.6	2.8~6.9	94.8~98.7
氰戊菊酯	2.2~6.3	3.1~4.6	95.5~99.8
溴氰菊酯	1.9~7.2	2.7~4.4	100~107

11.2 高压液相色谱法

11.2.1 范围

本标准规定了用高压液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的溴氰菊酯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中溴氰菊酯的测定。

本法最低检测质量为 5.0 ng。若取 250 mL 水样经处理后测定,则最低检测质量浓度为 0.002 mg/L。

11.2.2 原理

水中溴氰菊酯经萃取溶剂萃取后,用高压液相色谱仪进行测定,用峰面积(或峰高)定量。

11.2.3 试剂和材料

11.2.3.1 流动相:环己烷+乙醚=92+8。

11.2.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料。

11.2.3.2.1 环己烷:重蒸馏。

11.2.3.2.2 乙醚:重蒸馏。

11.2.3.2.3 萃取溶剂:环己烷+乙醚=92+8。

11.2.3.2.4 色谱标准物质: ω (溴氰菊酯)=98%。

11.2.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料:色谱柱和填充物见 11.2.4.1.3 有关内容。

11.2.4 仪器

11.2.4.1 高压液相色谱仪

11.2.4.1.1 紫外检测器。

11.2.4.1.2 记录器或工作站。

11.2.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:不锈钢填充柱,长 250 mm,内径 3.9 mm。

B 填充物:Uporasil。

11.2.4.2 微量注射器:20 μL 。

11.2.4.3 分液漏斗:500 mL。

11.2.4.4 比色管:10 mL。

11.2.4.5 容量瓶:10 mL。

11.2.4.6 KD浓缩器。

11.2.5 样品

11.2.5.1 水样的采集和储存方法

用玻璃磨口瓶采集样品,样品在24 h内用溶剂萃取,萃取液于4℃冰箱内保存,在48 h内进行测定。

11.2.5.2 水样的预处理

11.2.5.2.1 离心沉淀:浑浊的水样需离心后取上清液备用;洁净的水样可直接取样分析。

11.2.5.2.2 萃取:取250 mL水样于500 mL分液漏斗中,加入10.0 mL萃取溶剂(11.2.3.2.3),充分振摇1 min,将萃取液收集于10 mL比色管中,然后用KD浓缩器(11.2.4.6)浓缩至1.0 mL,供分析。

11.2.6 分析步骤

11.2.6.1 仪器的调整

11.2.6.1.1 检测波长:280 nm。

11.2.6.1.2 流量:1.0 mL/min。

11.2.6.1.3 温度:室温。

11.2.6.2 校准

11.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

11.2.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 溴氰菊酯标准储备溶液[$\rho=500 \mu\text{g/mL}$]:准确称取25.5 mg溴氰菊酯(11.1.3.2.4),用萃取溶剂(11.2.3.2.3)定容至50 mL。

b 溴氰菊酯标准使用溶液:取溴氰菊酯标准储备溶液(11.2.6.2.2 B a)用萃取溶剂(11.2.3.2.3)稀释成 $\rho=50 \mu\text{g/mL}$ 。

C 液相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样与试样尽可能同时进样分析。

11.2.6.2.3 标准曲线的绘制:取7个10 mL容量瓶(11.2.4.5)分别加入溴氰菊酯标准使用溶液(11.2.6.2.2 B b)0,0.10,0.20,0.40,0.60,1.00,2.00 mL,用萃取溶剂(11.2.3.2.3)稀释至刻度(每毫升分别含0,0.5,1.0,2.0,3.0,5.0,10 μg 溴氰菊酯)。用微量注射器各取10 μL 标准系列溶液注入高压液相色谱仪中测定。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

11.2.6.3 试验

11.2.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:10 μL 。

C 操作:用洁净注射器(11.2.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取10 μL 注入高压液相色谱仪中进行测定。

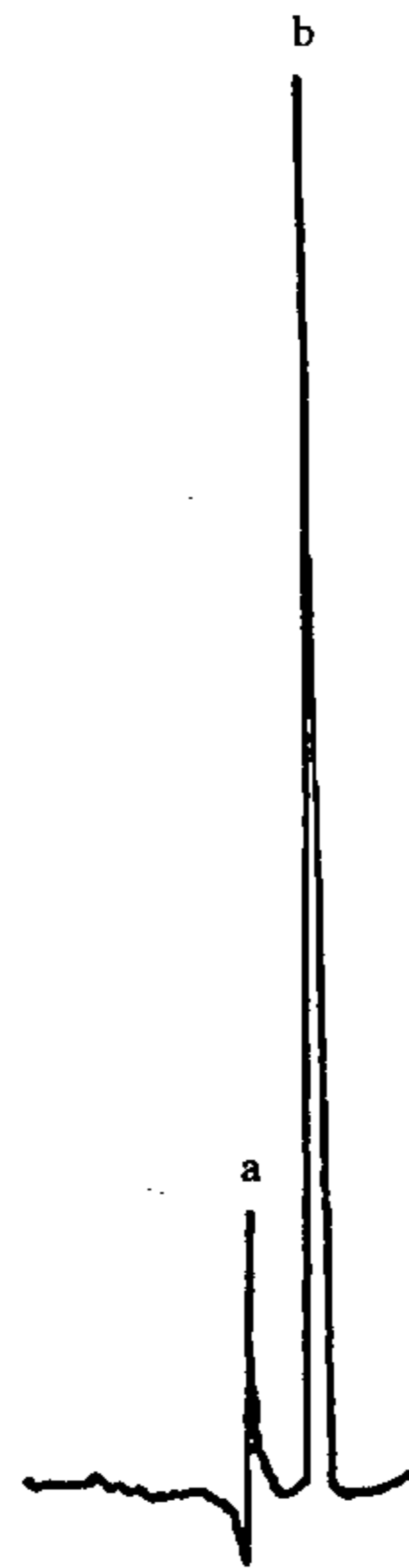
11.2.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

11.2.6.3.3 色谱峰的考察

A 标准色谱图

见图8。



a——溶剂；
b——溴氰菊酯。

图8 溴氰菊酯标准色谱图

B 定性分析

- a 组分出峰顺序：溶剂、溴氰菊酯。
b 保留时间：溴氰菊酯 4.71 min。

C 定量分析

- a 色谱峰的测量：连接峰的起点和终点作为峰底，从峰高极大值对峰底做垂线，此线即为峰高。
b 计算：根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出溴氰菊酯的质量浓度，按式(9)进行计算。

$$\rho(\text{溴氰菊酯}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(9)$$

式中：

- ρ (溴氰菊酯)——水样中溴氰菊酯的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 ρ_1 ——从标准曲线上查出溴氰菊酯的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
 V_1 ——萃取液总体积，单位为毫升(mL)；
 V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

11.2.7 结果的表示

11.2.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间，确定被测组分。

11.2.7.2 定量结果

11.2.7.2.1 浓度的表示方法：按式(9)计算出水样中溴氰菊酯的质量浓度，以 mg/L 表示。

11.2.7.2.2 精密度和准确度：4 个实验室分别测定人工合成水样，溴氰菊酯浓度为 0.04 mg/L ~ 0.40 mg/L，相对标准偏差为 1.6% ~ 2.5%；4 个实验室用井水、河水、塘水、自来水、人工合成水样加标回收试验，溴氰菊酯浓度为 0.10、0.20、0.40 mg/L，回收率范围分别为 100% ~ 102%、91.6% ~ 106% 和 95.5% ~ 103%。

12 灭草松

12.1 气相色谱法

12.1.1 范围

本标准规定了液-液萃取毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的灭草松(Bentazone)和2,4-滴(2,4-D)。

本法适用于生活饮用水及其水源水中灭草松(Bentazone)和2,4-滴(2,4-D)的测定。

本法灭草松和2,4-滴的最低检测质量分别为0.1 ng和0.03 ng,若取水样200 mL经处理后测定,则最低检测质量浓度分别为:灭草松,0.2 μg/L;2,4-滴,0.05 μg/L。

12.1.2 原理

水在酸性条件下经乙酸乙酯萃取,然后在碱性条件下用碘甲烷溶液酯化,生成较易挥发的甲基化衍生物,用毛细管柱气相色谱-电子捕获检测器分离测定。

12.1.3 试剂和材料

12.1.3.1 载气:高纯氮气(99.999%)。

12.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料。

12.1.3.2.1 丙酮。

12.1.3.2.2 乙酸乙酯。

12.1.3.2.3 二氯甲烷。

12.1.3.2.4 碘甲烷+二氯甲烷(1+9):量取20 mL碘甲烷,溶于180 mL二氯甲烷溶剂中,混匀,此溶液现用现配。

12.1.3.2.5 四丁基硫酸氢铵-氢氧化钠溶液:分别称取6.8 g四丁基硫酸氢铵和4.0 g氢氧化钠,溶于200 mL纯水,混合均匀。

12.1.3.2.6 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL):优级纯。

12.1.3.2.7 磷酸[$c(\text{H}_3\text{PO}_4)=0.5$ mol/L]:吸取2.9 mL磷酸($\rho_{20}=1.69$ g/mL)溶于100 mL纯水。

12.1.3.2.8 无水硫酸钠:于600℃马福炉中灼烧4 h后置于干燥器中备用。

12.1.3.2.9 氢氧化钠。

12.1.3.2.10 灭草松标准: $\omega(\text{灭草松})=99\%$ 。

12.1.3.2.11 2,4-滴标准: $\omega(2,4\text{-滴})=99.4\%$ 。

12.1.4 仪器

12.1.4.1 气相色谱仪

12.1.4.1.1 电子捕获检测器(ECD)。

12.1.4.1.2 色谱柱:HP-1701(30 m×0.25 μm×0.25 mm)或同等极性石英毛细管柱。

12.1.4.1.3 微量注射器:5 μL。

12.1.4.2 样品容器:全玻璃采样瓶,容积200 mL~250 mL,使用前用稀硝酸(1+9)浸泡处理,纯水冲净,并于180℃烘箱烘烤1 h~2 h备用。

12.1.4.3 容量瓶:10 mL,100 mL。

12.1.4.4 试剂瓶:无色及棕色。

12.1.4.5 比色管:50 mL,100 mL。

12.1.4.6 分液漏斗:50 mL,500 mL。

12.1.4.7 超声波清洗器。

12.1.5 样品

12.1.5.1 水样采集和保存:于250 mL采样瓶中加入约1.1 mL的硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL),使采样后

溶液的 $\text{pH} < 1$, 样品充满采样瓶, 置于 4°C 冰箱保存, 尽快测定。

12.1.5.2 水样预处理: 准确量取水样 ($\text{pH} < 1$) 200 mL 于 500 mL 分液漏斗中, 分别用 50 mL 乙酸乙酯(12.1.3.2.2) 萃取三次, 使乙酸乙酯和水溶液充分混合振摇, 静置分层, 合并有机相, 氮吹浓缩近干。

12.1.5.3 衍生: 将 12.1.5.2 的残留物用少量二氯甲烷溶解并转入 50 mL 或 100 mL 比色管, 加入 10 mL 碘甲烷+二氯甲烷(12.1.3.2.4) 和 10 mL 四丁基硫酸氢铵-氢氧化钠溶液(12.1.3.2.5), 超声反应 50 min。加冰水控制反应温度在 $10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 之间。反应完成后, 转移反应液至 50 mL 分液漏斗, 静置分层, 收集有机相。水相再用 10 mL 二氯甲烷(12.1.3.2.3) 萃取, 合并有机相, 用适量的 0.5 mol/L 磷酸(12.1.3.2.7) 洗涤, 然后有机相用无水硫酸钠(12.1.3.2.8) 干燥, 氮吹浓缩至干, 正己烷定容至 1 mL。

12.1.6 分析步骤

12.1.6.1 仪器调整

12.1.6.1.1 气化室温度: 250°C 。

12.1.6.1.2 色谱柱: 起始温度 150°C , 保持 2 min, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 最终温度 250°C , 保持 1 min。

12.1.6.1.3 检测器: ECD 检测器, 温度 260°C 。

12.1.6.1.4 载气: 氮气, 流量 1.5 mL/min, 线速 40 cm/s; 分流比: 10 : 1; 尾吹气流量: 45 mL/min。

12.1.6.2 校准

12.1.6.2.1 定量分析校准方法: 外标法。

12.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数: 每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 灭草松标准储备溶液: 准确称取 0.101 0 g 灭草松标准(12.1.3.2.10), 用丙酮(12.1.3.2.1) 溶解, 定容于 100 mL 容量瓶中, 此溶液浓度为 $\rho(\text{灭草松}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ 。

b 2,4-滴标准储备溶液: 准确称取 0.100 6 g 2,4-滴标准(12.1.3.2.11), 用丙酮(12.1.3.2.1) 溶解, 定容于 100 mL 容量瓶中, 此溶液浓度为 $\rho(2,4\text{-滴}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ 。

c 标准中间溶液: 分别移取灭草松标准储备溶液(12.1.6.2.2 B a) 及 2,4-滴标准储备溶液(12.1.6.2.2 B b) 各 10 mL 至 100 mL 容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 混匀, 获得混合中间溶液, 置于 4°C 冰箱保存备用, 此溶液浓度为 $\rho(\text{灭草松}, 2,4\text{-滴}) = 100.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

d 标准使用溶液: 移取 10.00 mL 标准中间溶液(12.1.6.2.2 B c) 至 100 mL 容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 混匀, 获得混合标准使用溶液, 此溶液浓度为 $\rho(\text{灭草松}, 2,4\text{-滴}) = 10.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时分析。

12.1.6.2.3 工作曲线制备: 分别吸取标准使用溶液(12.1.6.2.2 B d) 0, 0.050, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 mL, 制成标准系列。将溶剂挥干, 再按 12.1.5.3 衍生步骤进行衍生, 最终定容体积 1.00 mL, 进样 1.00 μL , 注入色谱仪。以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制工作曲线。工作曲线质量浓度相当于水中质量浓度为 0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 $\mu\text{g/L}$ 。

12.1.6.3 试验

12.1.6.3.1 进样

A 进样方式: 直接进样。

B 进样量: 3 μL 。

12.1.6.3.2 记录

用标样核对, 记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

12.1.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图

见图9。

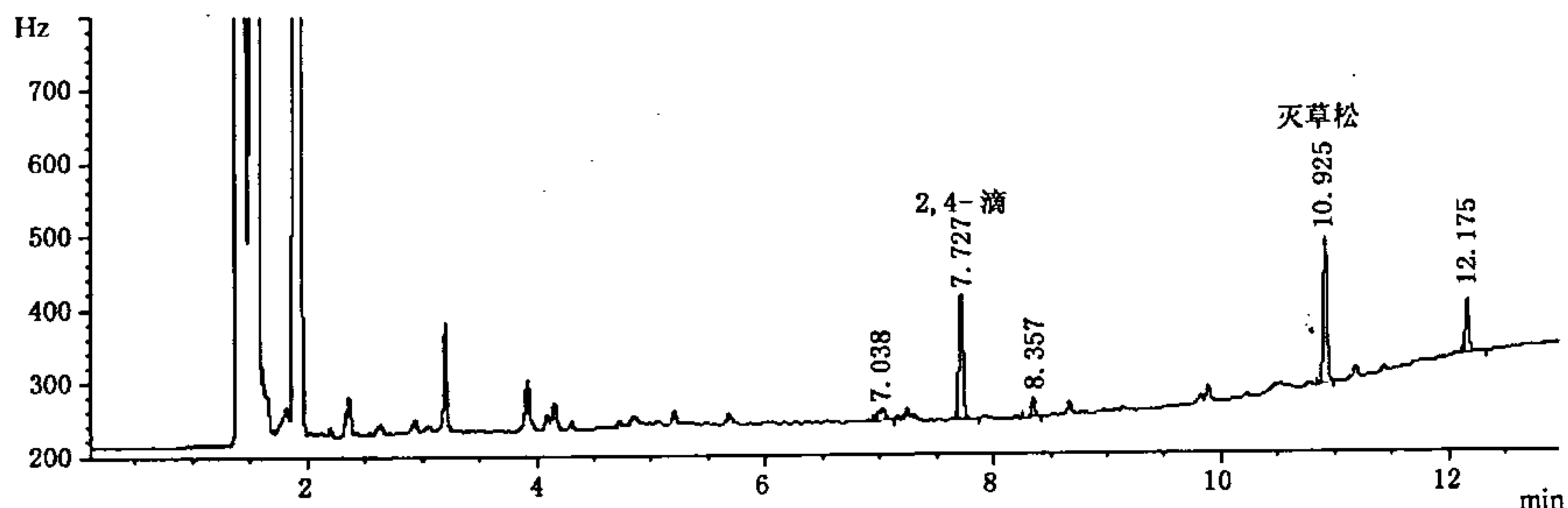


图9 标准色谱图

B 定性分析

a 出峰顺序:2,4-滴;灭草松。

b 保留时间:2,4-滴 7.73 min;灭草松 10.93 min。

C 定量分析

根据样品的峰高或峰面积从工作曲线上查出水样中的被测组分的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

12.1.6.4 结果的表示

12.1.6.4.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的名称。

12.1.6.4.2 定量结果

A 含量的表示方法:以 mg/L 表示。

B 精密度和准确度:见表5。

表5 加标回收率和精密度

化合物	加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	平均测定值/ ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率/ (%)	RSD($n=7$)/ (%)
灭草松	2.5	2.04~2.33	81.6~93.2	5.3
	5.0	4.18~4.93	83.6~98.6	6.4
2,4-滴	2.5	2.04~2.44	81.6~97.6	7.2
	5.0	4.27~4.96	85.4~99.2	5.1

经3个实验室验证表明,测定水样浓度为 $2.5 \mu\text{g/L} \sim 25 \mu\text{g/L}$ 时,分析六次的相对标准偏差为 $3.8\% \sim 12\%$;而在水样中加入灭草松和2,4-滴标准,加标浓度为 $2.5 \mu\text{g/L} \sim 25 \mu\text{g/L}$ 时,回收率为 $81.6\% \sim 120\%$ 。

13 2,4-滴

见第12章灭草松。

14 敌敌畏

见第4章对硫磷。

15 呋喃丹

15.1 高压液相色谱法

15.1.1 范围

本标准规定了高压液相色谱法(HPLC)测定生活饮用水及其水源水中的呋喃丹(Carbofuran)和甲萘威(Carbaryl)。

本法适用于生活饮用水及其水源水中呋喃丹和甲萘威的测定。

本法呋喃丹和甲萘威的最低检测质量为 0.25 ng,若取 200 mL 水样经处理后测定,则最低检测质量浓度为 0.125 $\mu\text{g/L}$ 。

15.1.2 原理

样品经过滤后注入反相 HPLC 柱中,其各种组分经梯度洗脱色谱方式分离。经过柱分离后,氨基甲酸酯类化合物与氢氧化钠发生水解反应,生成的甲胺与邻苯二醛(OPA)和 2-巯基乙醇(MERC)反应生成一种强荧光的异吲哚产物,可用荧光检测器定量。柱后反应,一般对伯胺类比较敏感,因为它们能生成测定的荧光加合物。干扰的大小取决于它们的洗脱时间或荧光强度。干扰还可能来源于污染。因此,要求使用高纯度试剂和溶剂。

15.1.3 试剂和材料

柱后反应产生干扰较大,干扰还可能来源于污染,因此,要求使用高纯度的试剂和色谱纯的或相当的溶剂(以 HPLC 检验无杂峰出现)。衍生剂、流动相、上机样品采用 0.45 μm 过滤膜过滤。

15.1.3.1 甲醇:HPLC 级。

15.1.3.2 纯水:电阻大于 18.0M Ω 。

15.1.3.3 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=0.05 \text{ mol/L}$]:称取 2.0 g 氢氧化钠,溶于 1 000 mL 水中。使用前需过滤,并用氮气脱除气体或在线脱气。

15.1.3.4 2-巯基乙醇乙腈溶液(1+1):将 10 mL 2-巯基乙醇和 10 mL 乙腈混合,加盖密封储存于冰箱中(注意:恶臭)。

15.1.3.5 四硼酸钠溶液[$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)=0.05 \text{ mol/L}$]:称取 19.1 g 十水四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶于 1 000 mL 水中。使用前一天制备,以保证完全溶解。

15.1.3.6 邻苯二醛溶液(*o*-phthaldehyde, OPA):称取 0.100 g 邻苯二醛,溶于 10 mL 甲醇(15.1.3.1)中,再加入 1 000 mL 四硼酸钠溶液(15.1.3.5),混合,过滤,用氮气脱除气体或在线脱气,然后加入 100 μL 2-巯基乙醇乙腈溶液(15.1.3.4),混合。如果隔绝氧气保存,此溶液可稳定存放至少 3 天。否则,需当天配制。

15.1.3.7 硫代硫酸钠。

15.1.3.8 二氯甲烷。

15.1.3.9 甲萘威。

15.1.3.10 呋喃丹。

15.1.3.11 无水硫酸钠。

15.1.4 仪器

15.1.4.1 高压液相色谱仪

15.1.4.1.1 荧光检测器。

15.1.4.1.2 记录仪。

15.1.4.1.3 色谱柱。

色谱柱类型:不锈钢柱, C_{18} , 150 mm \times 4.6 mm \times 5 μm 。

15.1.4.1.4 微量注射器:10 μL 。

15.1.4.1.5 柱后反应器:应装配能将各种试剂以 0.1 mL/min \sim 1.0 mL/min 流量送入流动相并充分

混合的泵。反应圈和柱后管线使用聚四氟乙烯。

15.1.4.1.6 过滤器。

15.1.4.2 采样瓶:500 mL 具螺旋盖聚丙烯瓶,也可采用聚乙烯瓶或玻璃容量器。

15.1.5 样品

15.1.5.1 水样采集及储存方法

在氯浓度较高的情况下,可能造成干扰或损失,应在加氯之前,或离加氯点尽可能远的地方取样。当有余氯存在时,加入硫代硫酸钠(15.1.3.7),使硫代硫酸钠在水样中浓度到 80 mg/L,并混匀。

15.1.5.2 水样预处理

取水样 200 mL 于 250 mL 分液漏斗中,加入 30 mL 二氯甲烷(15.1.3.8),震荡萃取 3 min。静置分层后,放出二氯甲烷流经装有无水硫酸钠(15.1.3.11)的玻璃漏斗,至收集器中。再加入 20 mL 二氯甲烷萃取 3 min,二氯甲烷萃取液与第一次萃取液合并。把二氯甲烷抽提液在旋转蒸发器或 KD 浓缩器中蒸发至近干,用二氯甲烷定容至 1.0 mL,上机测定。

15.1.6 分析步骤

15.1.6.1 仪器的调整

15.1.6.1.1 流动相:梯度洗脱。

时间(min)	甲醇	水
0	42	58
5	55	45
12	60	40
15	42	58

15.1.6.1.2 流量:1.0 mL/min。

15.1.6.1.3 荧光检测器: $E_x=339\text{ nm}$, $E_m=445\text{ nm}$ 。

15.1.6.1.4 柱后反应条件:

A 水解:氢氧化钠[$c(\text{NaOH})=0.05\text{ mol/L}$],流量 0.5 mL/min,9 cm 反应线圈,95℃。

B 衍生:OPA 溶液,流量 0.5 mL/min,室温。

15.1.6.2 校准

15.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

15.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 混合标准储备液(1.00 mg/L):准确称取甲萘威(15.1.3.9)和呋喃丹(15.1.3.10)各 0.010 0 g,用 5 mL 甲醇(15.1.3.1)溶解后,移至 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。若储存于-10℃冰箱中,可保存数月。

b 混合标准系列:取 5 个 10 mL 容量瓶,加入 0,0.02,0.10,0.40,1.00 mL 混合标准储备溶液(15.1.6.2.2 B a),用甲醇(15.1.3.1)稀释至刻度。分别为 1.00 mL 含有 0.0,2.0,10.0,40.0,100 ng 甲萘威和呋喃丹。

C 液相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样的进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时分析。

15.1.6.2.3 标准曲线的绘制:各取 10 μL 混合标准系列(15.1.6.2.2 B b)注入色谱仪,记录色谱峰高或峰面积。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

15.1.6.3 试验

15.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:10 μL 。

C 操作:用洁净微量注射器(15.1.4.1.4)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中。

15.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

15.1.6.3.3 色谱峰的考察

A 标准色谱图

见图 10。

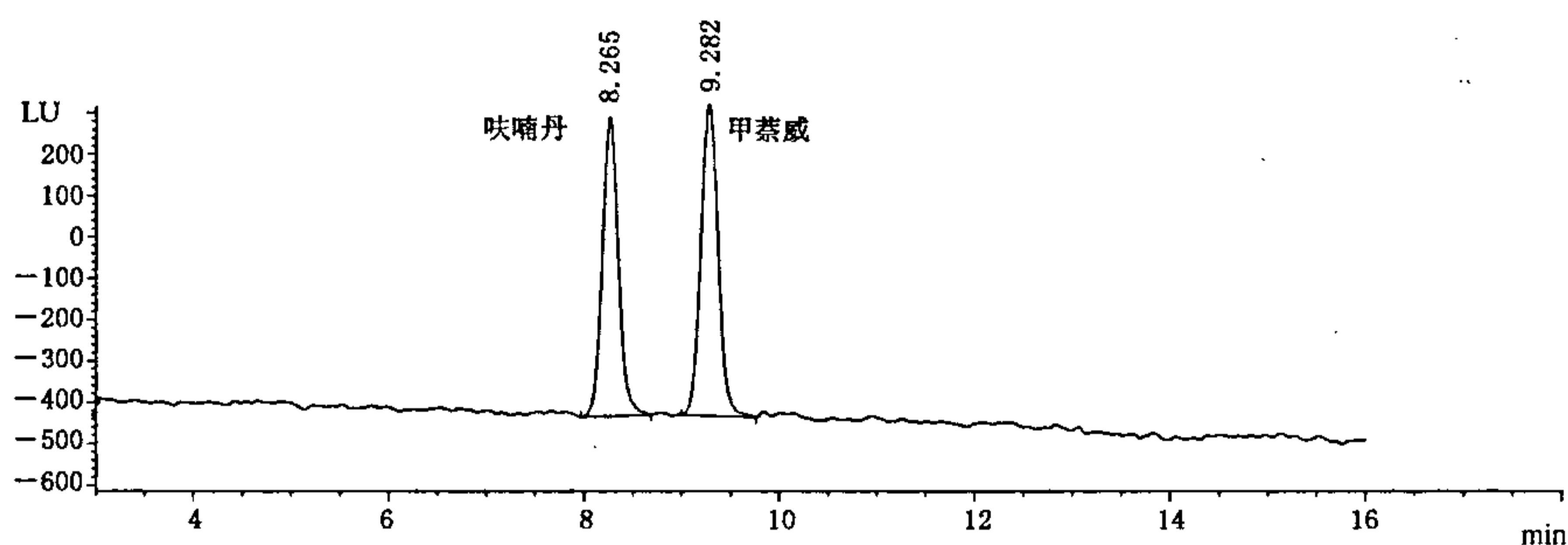


图 10 呋喃丹和甲萘威的标准色谱图

B 定性分析

a 组分出峰顺序:呋喃丹、甲萘威。

b 保留时间:呋喃丹 8.265 min、甲萘威 9.282 min。

C 定量分析

a 色谱峰面积的测量:色谱流出曲线与基线之间所包含的面积即为峰面积。

b 色谱峰高的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底作垂线,此线即为峰高。

c 计算:通过色谱峰面积或峰高,在标准曲线上查出萃取液中呋喃丹或甲萘威的质量浓度。按式(10)计算水样中呋喃丹或甲萘威的质量浓度。

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

$\rho(B)$ ——水样中呋喃丹或甲萘威质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——标准曲线中查得萃取液中呋喃丹或甲萘威的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——萃取液的体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

15.1.7 结果的表示

15.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的名称。

15.1.7.2 定量结果

15.1.7.2.1 含量的表示方法:以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

15.1.7.2.2 精密度和准确度:两个实验室对浓度范围为 0.050 mg/L~0.90 mg/L 的自来水和水源水

测定,其相对标准偏差甲萘威为 3.9%~7.7%,呋喃丹为 4.6%~8.9%;加标回收率甲萘威为 85.0%~120%;呋喃丹为 81.0%~120%。

16 毒死蜱

16.1 气相色谱法

16.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的毒死蜱。

本法适用于生活饮用水及其水源水中毒死蜱的测定。

本法最低检测质量为 0.2 ng,若取 200 mL 水样,则最低检测质量浓度为 2 μg/L。

在本法操作条件下,其他有机磷农药不造成干扰。

16.1.2 原理

水中的毒死蜱经二氯甲烷萃取后,用气相色谱火焰光度检测器测定,以保留时间定性,以峰高或峰面积外标法定量。

16.1.3 试剂和材料

16.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

16.1.3.2 燃气:纯氢(>99.6%)。

16.1.3.3 助燃气:压缩空气,经净化管净化。

16.1.3.4 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料。

16.1.3.4.1 二氯甲烷。

16.1.3.4.2 无水硫酸钠。

16.1.3.4.3 丙酮。

16.1.3.4.4 毒死蜱标准物质。

16.1.3.4.5 脱脂棉。

16.1.4 仪器

16.1.4.1 气相色谱仪。

16.1.4.1.1 火焰光度检测器(FPD)。

16.1.4.1.2 色谱柱:弹性石英毛细管柱 DB-1701,30 m×0.32 mm×0.25 μm,或等效的中极性柱。

16.1.4.2 进样器:微量注射器,10 μL。

16.1.4.3 分液漏斗:500 mL。

16.1.4.4 旋转蒸发器(配真空泵)或 KD 浓缩器。

16.1.4.5 玻璃漏斗。

16.1.5 样品

16.1.5.1 采样

水样采集于硬质磨口玻璃瓶中,在冰箱中保存,尽快测定。

16.1.5.2 水样预处理

取水样 200 mL 于 500 mL 分液漏斗中,加入 30 mL 二氯甲烷(16.1.3.4.1),振摇提取 3 min。静置分层后,将下层二氯甲烷萃取液流经装有无水硫酸钠玻璃漏斗,至收集器中。再加入 20 mL 二氯甲烷(16.1.3.4.1)提取 3 min,二氯甲烷萃取液与第一次萃取液合并。把二氯甲烷萃取液在旋转蒸发器或 KD 浓缩器(16.1.4.4)中,40℃水浴中蒸发至近干,用二氯甲烷(16.1.3.4.1)定容至 2.0 mL,待测。

16.1.6 分析步骤

16.1.6.1 仪器的调整

16.1.6.1.1 气化室温度:250℃。

16.1.6.1.2 柱温:100℃保持 2 min,以 15℃/min 升至 230℃,保留 10 min。

16.1.6.1.3 检测器温度:250℃。

16.1.6.1.4 载气流量:氮气,60 mL/min;氢气,80 mL/min;空气,90 mL/min。

16.1.6.2 校准

16.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

16.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线或用响应因子进行计算。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液:准确称取 10.0 mg 毒死蜱标准物质(16.1.3.4.4)用丙酮(16.1.3.4.3)溶解后,用丙酮(16.1.3.4.3)稀释定容至 100 mL。此溶液浓度为 $\rho=100$ mg/L。

b 标准使用溶液:准确吸取 1.00 mL 毒死蜱标准储备溶液于 5.0 mL 容量瓶中,用丙酮(16.1.3.4.3)定容至刻度。此溶液浓度为 $\rho=20$ mg/L。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

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

b 在工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

16.1.6.2.3 标准曲线的绘制:准确吸取标准使用溶液(16.1.6.2.2 B b),用二氯甲烷(16.1.3.4.1)配制成浓度分别是 0,0.20,0.50,0.80,1.0,5.0,10,15 mg/L 的标准系列。各取 1 μ L 注入色谱仪,按 16.1.6.1 的条件测定,记录色谱峰面积或峰高。以峰面积或峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

16.1.6.3 试验

16.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1 μ L。

C 操作:用洁净的微量注射器(16.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱柱中,并立即拔出注射器。

16.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

16.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图

见图 11。

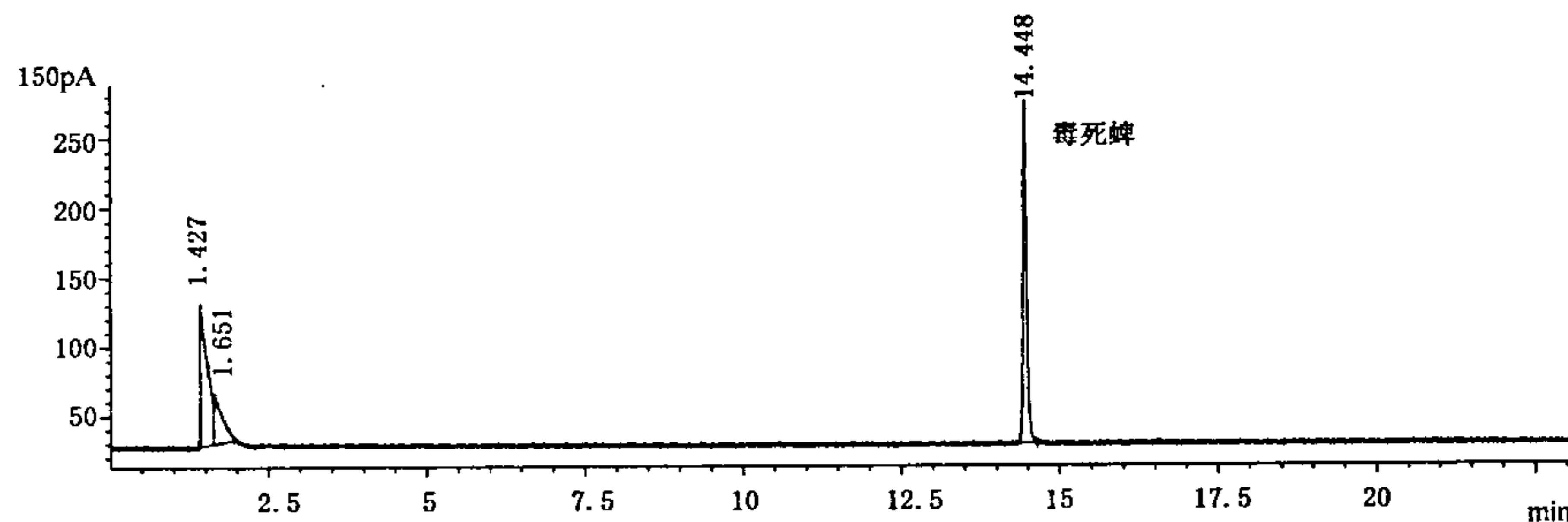


图 11 毒死蜱标准色谱图

B 定性分析

组分出峰时间:毒死蜱,14.448 min。

C 定量分析

- a 色谱峰面积的测量:色谱流出曲线与基线之间所包含的面积即为峰面积。
- b 色谱峰高的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底作垂线,此线即为峰高。
- c 计算:通过色谱峰面积或峰高,在标准曲线上查出萃取液中毒死蜱的质量浓度,按式(11)计算水样中毒死蜱的质量浓度。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- ρ ——水样中毒死蜱质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_1 ——标准曲线中查得萃取液中毒死蜱的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——浓缩后的体积,单位为毫升(mL);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

16.1.7 结果的表示

16.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的名称。

16.1.7.2 定量结果

16.1.7.2.1 含量的表示方法:以 mg/L 表示。

16.1.7.2.2 精密度和准确度:7 个实验室对浓度范围为 0.970 $\mu\text{g/L}$ ~268 $\mu\text{g/L}$ 的加标水样重复 6 次测定,其相对标准偏差均小于 10%,加标回收率为 77.8%~114%。

17 莠去津

17.1 高压液相色谱法

17.1.1 范围

本标准规定了用高压液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中莠去津。

本法适用于生活饮用水及其水源水中莠去津的测定。

本法最低检测质量为 0.5 ng。若取 100 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.000 5 mg/L。

有干扰物质存在时可用硅酸镁吸附柱进行净化。

17.1.2 原理

用二氯甲烷萃取水中的莠去津,浓缩,挥干,用甲醇定容后用液相色谱仪测定。

17.1.3 试剂和材料

17.1.3.1 莠去津(纯度 96.4%)。

17.1.3.2 石油醚。

17.1.3.3 乙醚。

17.1.3.4 甲醇,优级纯。

17.1.3.5 二氯甲烷,有干扰时应进行蒸馏。

17.1.3.6 无水硫酸钠,在 300 $^{\circ}\text{C}$ 温度下加热 4 h,冷却后装入磨口玻璃瓶中,在干燥器内保存。

17.1.3.7 氯化钠。

17.1.3.8 高纯氮气。

17.1.3.9 正己烷。

17.1.4 仪器

17.1.4.1 液相色谱仪:具紫外检测器。

17.1.4.2 色谱柱, C_{18} (250 mm \times 4.6 mm \times 5 μm)。

17.1.4.3 KD 浓缩器。

17.1.4.4 分液漏斗:250 mL。

17.1.4.5 硅酸镁净化柱:200 mm×10 mm,具旋塞。

17.1.4.6 微量注射器,10 μL。

17.1.5 样品

17.1.5.1 采样

水样采集后应尽快分析,否则应在4℃冰箱中保存,保存时间不能超过7天。

17.1.5.2 样品预处理

取100 mL水样于250 mL分液漏斗中,加入5 g氯化钠(17.1.3.7),溶解后加入10 mL二氯甲烷(17.1.3.5)萃取1 min,注意及时放气,静置分层后,转移出有机相,再加入10 mL二氯甲烷(17.1.3.5)萃取,分层,合并有机相,有机相经过无水硫酸钠(17.1.3.6)脱水后转入浓缩瓶中。用KD浓缩器将萃取液浓缩至近干,取下浓缩瓶,用高纯氮气(17.1.3.8)将其刚好吹干,用甲醇(17.1.3.4)定容至1 mL,过0.45 μm滤膜,供色谱分析用。测定有干扰时,采用硅酸镁柱净化。

17.1.5.3 净化

17.1.5.3.1 净化柱的制备:取活化过的硅酸镁吸附剂填入净化柱,轻轻敲打,使硅酸镁填实,最后填入一层大约1 cm厚的无水硫酸钠。

17.1.5.3.2 将浓缩至干的样品用10 mL正己烷(17.1.3.9)溶解。

17.1.5.3.3 用适量石油醚(17.1.3.2)预淋洗净化柱,弃去淋洗液,当硫酸钠刚要露出,将样品萃取液定量加入柱中,随即用20 mL石油醚(17.1.3.2)冲洗。将洗脱流量调至5 mL/min,用20 mL的乙醚-石油醚(1+1)洗脱液洗脱。

17.1.5.3.4 将洗脱液用KD浓缩器浓缩至近干后,用氮气刚好吹干,最后用甲醇定容至1 mL,过0.45 μm滤膜,供HPLC分离测定用。

17.1.6 分析步骤

17.1.6.1 仪器的调整

17.1.6.1.1 色谱柱:C₁₈(250 mm×4.6 mm×5 μm)ODS;柱温:40℃。

17.1.6.1.2 流动相:甲醇+水=5+1。

17.1.6.1.3 流动相流量:0.9 mL/min。

17.1.6.1.4 检测波长:254 nm。

17.1.6.2 校准

17.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

17.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数

每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 莠去津标准储备溶液:称取0.010 0 g莠去津标准样品,用少量二氯甲烷溶解后,再用甲醇准确定容至100 mL,该溶液为100 μg/mL储备溶液。在4℃冰箱中保存。

b 标准系列:分别移取100 μg/mL的莠去津标准储备溶液(17.1.6.2.2 B a)0、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 mL于100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配成浓度分别为0、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 μg/mL的标准系列,过0.45 μm滤膜后供HPLC测定。

C 液相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样的进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时分析。

17.1.6.2.3 标准曲线的绘制:各取10 μL标准系列(17.1.6.2.2 B b)注入色谱仪,记录色谱峰高或峰面积。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

17.1.6.3 试验

17.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:10 μL。

C 操作:用洁净微量注射器(17.1.4.6)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中。

17.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

17.1.6.3.3 色谱峰的考察

A 标准色谱图

见图 12。

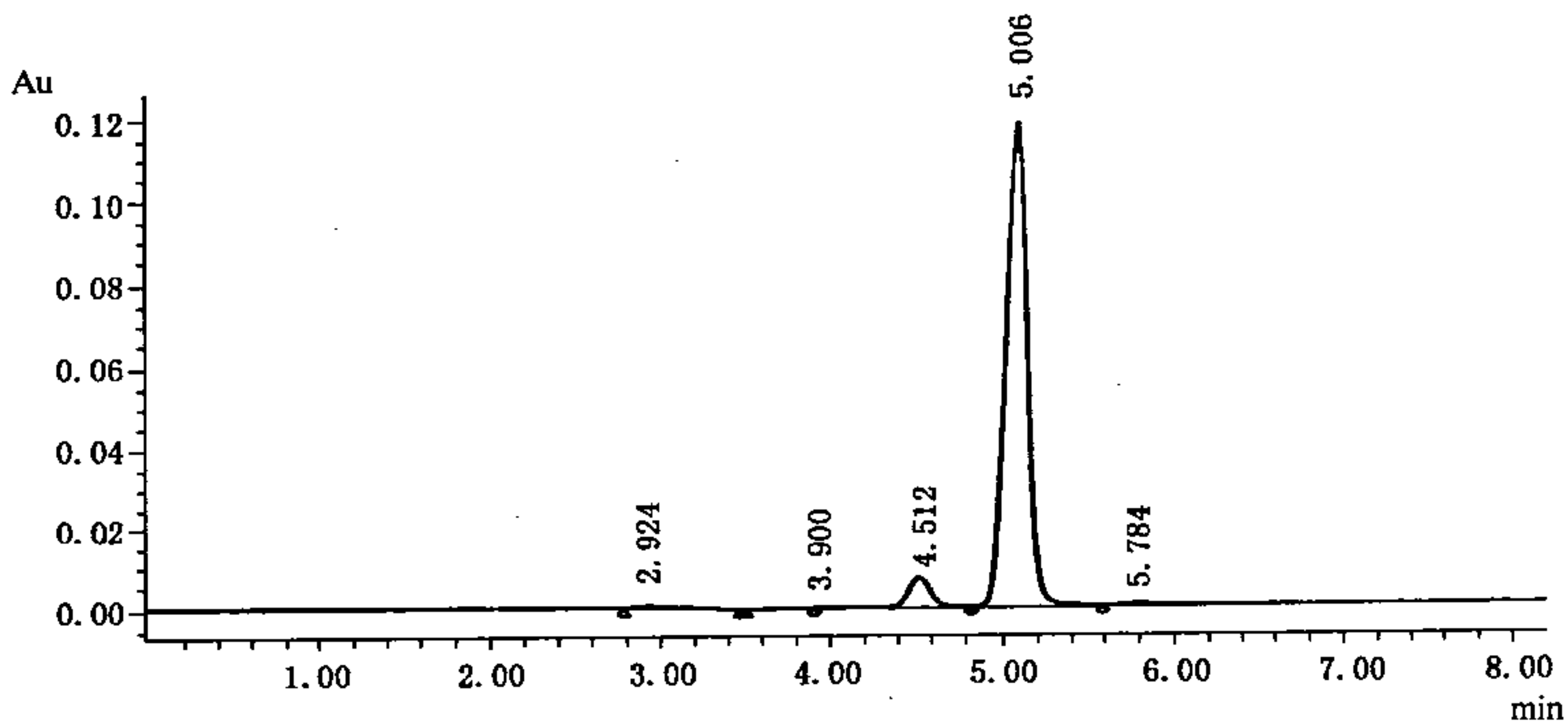


图 12 莠去津的标准色谱图

B 定性分析

a 组分出峰顺序:试剂、莠去津。

b 保留时间:莠去津 5.006 min。

C 定量分析

a 色谱峰面积的测量:色谱流出曲线与基线之间所包含的面积即为峰面积。

b 色谱峰高的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底作垂线,此线即为峰高。

c 计算:通过色谱峰面积或峰高,在标准曲线上查出萃取液中莠去津的质量浓度。按式(12)计算水中莠去津的质量浓度。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

ρ——水样中莠去津的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ₁——水样萃取液中莠去津的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V₁——水样浓缩后体积,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

17.1.7 结果的表示

17.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的名称。

17.1.7.2 定量结果

17.1.7.2.1 含量的表示方法:以 mg/L 表示。

17.1.7.2.2 精密度和准确度:单个实验室对含 1.95 $\mu\text{g/L}$ 、32.5 $\mu\text{g/L}$ 、72.8 $\mu\text{g/L}$ 莠去津水质样品进行测定,其相对标准偏差为 1.6%~6.9%。加标回收率为 84.6%~96.9%。

采用净化方法时的加标回收率为 74.9%~92.9%。

18 草甘膦

18.1 高压液相色谱法

18.1.1 范围

本标准规定了用高压液相色谱法测定饮用水及其水源水中草甘膦和氨甲基膦酸。

本法适用于生活饮用水及其水源水中草甘膦和氨甲基膦酸的测定。

本法草甘膦和氨甲基膦酸的最低检测质量均为 5.0 ng。若取 200 μL 直接进样则最低检测质量浓度均为 25 $\mu\text{g/L}$ 。

目前未见有基质干扰的报道。草甘膦可在氯消毒过的水中降解。草甘膦在矿物和玻璃表面有强吸附作用。

18.1.2 原理

采用阴离子或阳离子交换色谱法分离草甘膦和氨甲基膦酸,经柱后衍生,用荧光检测器检测。柱后衍生反应为先用次氯酸盐溶液将草甘膦氧化成氨基乙酸;然后氨基乙酸与邻苯二醛(OPA)和 2-巯基乙醇(MERC)的混合液反应,形成一种强光的异吲哚产物。氨甲基膦酸可直接与 OPA/MERC 混合液反应,在次氯酸盐存在下,检测灵敏度会下降。

18.1.3 材料与试剂

18.1.3.1 水:用纯水系统生产的水或 HPLC 水。

18.1.3.2 磷酸($\rho_{20}=1.69\text{ g/mL}$)。

18.1.3.3 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)。

18.1.3.4 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$)。

18.1.3.5 甲醇,HPLC 级,或相当的。

18.1.3.6 磷酸二氢钾。

18.1.3.7 乙二胺四乙酸二钠溶液:将 0.37 g 的乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{-EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)加入 1 L 纯水中配制浓度为 0.001 mol/L 的溶液,并经 0.22 μm 或 0.45 μm 的滤膜过滤。将 11.2 g EDTA 二水合物加入 1 L 纯水中,配制浓度为 0.03 mol/L 的溶液,并经 0.22 μm 或 0.45 μm 的滤膜过滤。

18.1.3.8 氯化钠。

18.1.3.9 氢氧化钠。

18.1.3.10 次氯酸钙:有效氯 70.9%。

18.1.3.11 氧化试剂:0.5 g 次氯酸钙溶解于 500 mL 纯水中,用磁力器快速搅拌 45 min。取 10 mL 次氯酸钙储备液于 1 L 的容量瓶中,加入 1.74 g 磷酸二氢钾,11.6 g 氯化钠,0.4 g 氢氧化钠,加水稀释,定容,混匀。经 0.22 μm 或 0.45 μm 的滤膜过滤。

18.1.3.12 邻苯二醛(OPA)。

18.1.3.13 2-巯基乙醇(MERC)。

18.1.3.14 硼酸。

18.1.3.15 氢氧化钾。

18.1.3.16 荧光标记溶液:将 100 g 硼酸和 72 g 氢氧化钾溶于 700 mL 纯水中并转移至 1 L 的容量瓶中,需 1 h~2 h;加入含 0.8 g OPA 的 5 mL 甲醇溶液,2.0 mL MERC,混匀。

18.1.3.17 草甘膦:纯度 $\geq 99\%$ 。

18.1.3.18 甲基膦酸:纯度 $\geq 99\%$ 。

18.1.4 仪器设备

18.1.4.1 高压液相色谱仪:附荧光检测器。

18.1.4.2 色谱柱:使用阳离子交换树脂或阴离子交换树脂柱,4.6 mm×(25~30)cm,加热至 50℃~60℃之间效率最大。

18.1.4.3 柱后反应器:应装配能将试剂以 0.1 mL/min~0.5 mL/min 速度送入流动相并充分混合,可承受 2 000 kPa 的压力的 2 个分离泵,反应圈和柱后管线使用聚四氟乙烯。

18.1.5 样品

18.1.5.1 样品的性质

18.1.5.1.1 样品的名称:水样。

18.1.5.1.2 样品采集后应用聚丙烯容器储存,加入 100 mg/L 的硫代硫酸钠可消除氯带来的影响。样品应储存在 4℃、避光的环境中,并在 2 周内测定。

18.1.5.2 样品预处理

18.1.5.2.1 样品浓度 $\geq 25 \mu\text{g/L}$ 时,不需浓缩,取 9.9 mL 的样品和 0.1 mL 0.1 mol/L 的 EDTA,经 0.22 μm 或 0.45 μm 的滤膜过滤,进样 200 μL 。

18.1.5.2.2 样品浓度低于检出限时需要对样品进行浓缩,取 500 mL 水样,若为悬浮液,将样品通过粗滤膜过滤,先取 250 mL 移至 500 mL 圆底瓶中,加 5 mL 盐酸(18.1.3.4)于烧瓶中,5 mL 盐酸(18.1.3.4)于剩余样品中。在旋转蒸发器中浓缩,缓慢升温从 20℃到 60℃。在第一部分完全蒸发前,加入剩余样品和 2 次 5 mL 清洗液,蒸干,若必要,用干氮去除最后的痕量水。取 2.9 mL 流动相(若必要调节 pH=2)和 0.1 mL 0.03 mol/L 的 EDTA 溶解残留。过 0.45 μm 滤膜,进样。

18.1.6 分析步骤

18.1.6.1 仪器的调整

18.1.6.1.1 流动相

18.1.6.1.1.1 阴离子交换流动相:5 L 纯水中加入 26 mL 磷酸(18.1.3.2)、2.7 mL 硫酸(18.1.3.3)。

18.1.6.1.1.2 阳离子交换流动相:取 0.68 g 磷酸二氢钾溶于 1 L 的甲醇水溶液(4+96)中,用磷酸(18.1.3.2)调节至 pH 为 2.1。

18.1.6.1.2 柱温:50℃。

18.1.6.1.3 流速:0.5 mL/min。

18.1.6.1.4 荧光检测器:激发波长 $E_x=230 \text{ nm}$ (氙)、340 nm(石英卤素或氙),发射波长 $E_m=420 \text{ nm} \sim 455 \text{ nm}$ 。

18.1.6.1.5 柱后反应条件

18.1.6.1.5.1 氧化剂流速:0.5 mL/min。

18.1.6.1.5.2 OPA-MERC 溶液:流速 0.3 mL/min。

18.1.6.2 校准

18.1.6.2.1 定量分析中的标准方法:外标法。

18.1.6.2.2 标准样品

18.1.6.2.2.1 草甘膦和氨甲基膦酸标准溶液:用水配制草甘膦、氨甲基膦酸均为 0.1 mg/mL 储备溶液。稀释储备液配制浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 系列工作液。储存于聚丙烯瓶中,冰箱保存。每月重新配置。

18.1.6.2.2.2 草甘膦和氨甲基膦酸 HPLC 校准溶液:用 0.001 mol/L EDTA 二钠溶液配制草甘膦、氨甲基膦酸浓度均为 0.11 mg/mL 储备液。稀释储备液配制 0、0.025、0.05、0.10、0.50、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 标准系列工作液。储存于聚丙烯瓶中,冰箱保存。每月重新配置。

18.1.6.2.2.3 标准数据的表示:用标准曲线计算测定结果。

18.1.7 定量分析

取 200 μL 水样注入色谱仪,测量峰高或峰面积。通过标准曲线的回归分析计算草甘膦和氨甲基磷酸的浓度。浓缩样品可通过浓缩因子(500 mL 原始样品/3 mL),确定原始水样浓度。

18.1.8 精密度和准确度

对样品(加标浓度 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~5 000 $\mu\text{g/L}$)重复测定六次,草甘膦的相对标准偏差为 12%~20%,平均标准偏差 15%。氨甲基磷酸的相对标准偏差为 6.6%~29%,平均标准偏差 14.5%。草甘膦的加标回收率为 94.6%~120%,平均回收率 104%。氨甲基磷酸的回收率为 86.0%~100%,平均回收率 93.1%。

19 七氯

19.1 液液萃取气相色谱法

19.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的七氯(Heptachlor)。

本法适用于生活饮用水及其水源水中七氯的测定。

本法最低检测质量为 0.02 ng。若取 100 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.000 2 mg/L。

19.1.2 原理

水样经二氯甲烷萃取后,用 KD 浓缩器浓缩。浓缩后的萃取液经气相色谱柱分离,用电子捕获检测器测定。

19.1.3 试剂和材料

19.1.3.1 高纯氮气(99.999%)。

19.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料。

19.1.3.2.1 二氯甲烷。

19.1.3.2.2 正己烷。

19.1.3.2.3 氯化钠。

19.1.3.2.4 七氯标准品。

19.1.4 仪器

19.1.4.1 分液漏斗:250 mL。

19.1.4.2 KD 浓缩器。

19.1.4.3 气相色谱仪

19.1.4.3.1 电子捕获检测器。

19.1.4.3.2 色谱柱:毛细管柱 OV1701(30 m \times 0.53 mm \times 1 μm)或相同极性的毛细管柱。

19.1.4.3.3 微量注射器:10 μL 。

19.1.5 样品

19.1.5.1 水样的预处理

19.1.5.1.1 萃取:取 100 mL 水样于 250 分液漏斗(19.1.4.1)中,加入 5 g 氯化钠(19.1.3.2.3),溶解后加入 10 mL 二氯甲烷(19.1.3.2.1)。振摇萃取 2 min。静置分层(10 min 以上),将有机相移入 KD 浓缩器(19.1.4.2)中,重复萃取三次,将萃取液收集于 KD 浓缩器(19.1.4.2)中。

19.1.5.1.2 样品浓缩:将 KD 浓缩器中水样萃取液在 60 $^{\circ}\text{C}$ ~65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中浓缩近干后,用氮气刚好吹干。用正己烷(19.1.3.2.2)定容至 1 mL,供气相色谱分析。

19.1.6 分析步骤

19.1.6.1 仪器调整

19.1.6.1.1 柱温:180 $^{\circ}\text{C}$ 。

19.1.6.1.2 检测器温度:230 $^{\circ}\text{C}$ 。

19.1.6.1.3 进样口温度:230℃。

19.1.6.2 校准

19.1.6.2.1 定量分析校准方法:外标法。

19.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数

每次分析样品时用新的标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的配制

a 标准储备溶液:准确称取 0.010 0 g 七氯(19.1.3.2.4),溶于装有少量正己烷(19.1.3.2.2)的 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,此溶液 $\rho=100 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。避光于 4℃ 保存。

b 七氯标准使用溶液:吸取 1.00 mL 七氯标准储备溶液(19.1.6.2.2 B a)于 100 mL 容量瓶中,加正己烷(19.1.3.2.2)定容至刻度,此溶液 $\rho=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

C 气相色谱中使用标准样品的条件

a 标准进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时分析。

19.1.6.2.3 标准曲线的绘制

分别吸取七氯标准使用溶液(19.1.6.2.2 B b)0.00,0.20,0.40,0.80,1.00,2.00,5.00,10.00 mL 于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容至刻度,配成浓度分别为 0,0.020,0.040,0.080,0.10,0.20,0.50,1.00 mg/L 的标准系列,混匀,供气相色谱分析。

19.1.6.3 试验

19.1.6.3.1 进样

A 进样方法:直接进样。

B 进样量:1 μL 。

19.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

19.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图

见图 13。

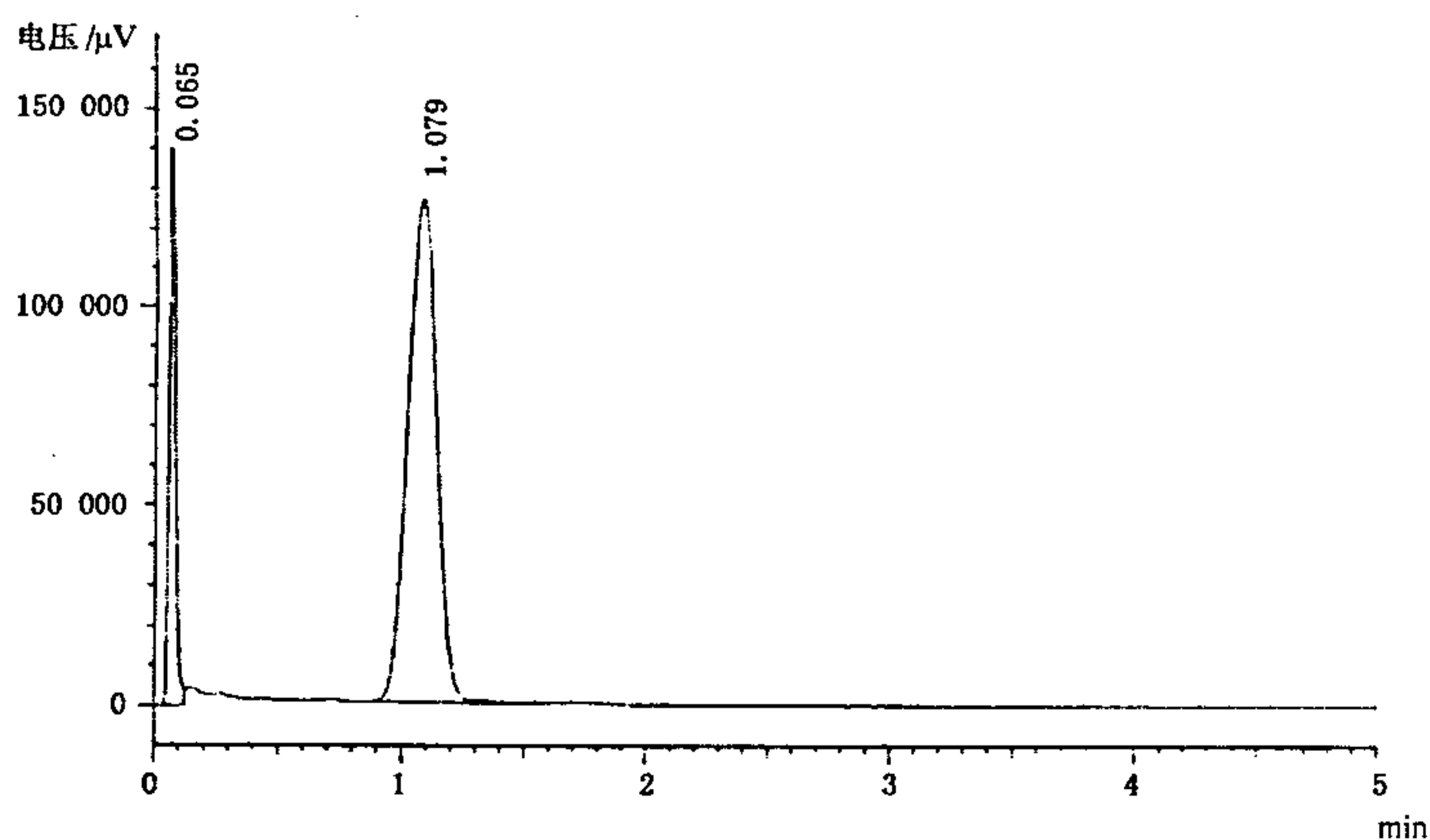


图 13 标准色谱图

B 定性分析

a 出峰顺序:七氯。

b 保留时间:七氯 1.079 min。

C 定量分析

a 色谱峰面积的测量:色谱流出曲线与基线之间所包含的面积即为峰面积。

b 色谱峰高的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底作垂线,此线即为峰高。

c 计算:根据色谱峰的峰高或峰面积,在标准曲线上查出萃取液中七氯的质量浓度,按式(3)计算水样中七氯的质量浓度:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(13)$$

式中:

ρ ——水样中七氯质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——水样萃取液中七氯质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——萃取液定容体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

19.1.7 精密度和准确度

单个实验室对含 0.020 mg/L、0.10 mg/L、1.00 mg/L 七氯水质样品进行测定,其相对标准偏差为 2.1%~5.8%。加标回收率为 83.0%~97.0%。

20 六氯苯

见 GB/T 5750.8—2006 第 24 章二氯苯。

21 五氯酚

见 GB/T 5750.10—2006 第 12 章 2,4,6-三氯酚。

附 录 A
(规范性附录)
引 用 文 件

- GB/T 5750.8—2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标
GB/T 5750.10—2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
生活饮用水标准检验方法
农 药 指 标
GB/T 5750.9—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

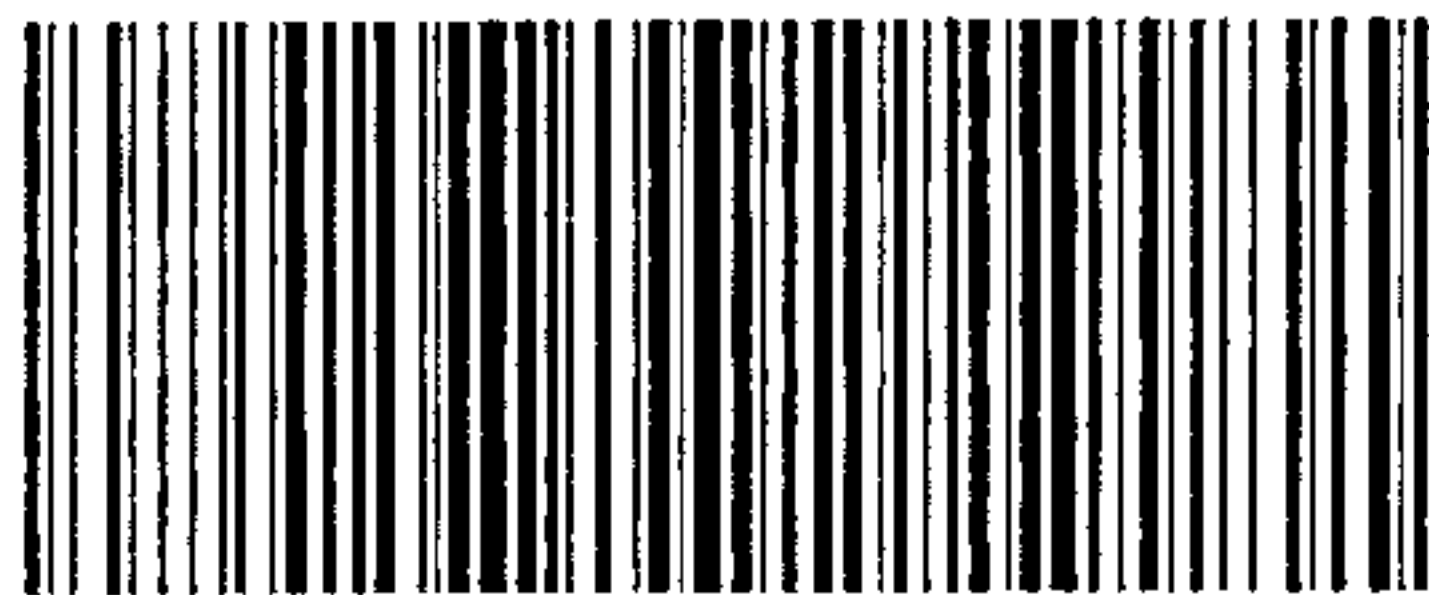
电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 3.25 字数 94 千字
2007年5月第一版 2007年5月第一次印刷

*



GB/T 5750.9-2006

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533