ICS 13.060

Z50

**DB6101**

西安市地方标准

DB 6101/T XXX—2019



水质 16种有机氯农药的测定

气相色谱法

**（征求意见稿）**

2019-XX-XX 发布 2019-XX-XX 实施



西安市市场监督管理局 发 布

DB6101/T -2019

目 次

前  言 II

1 范围 3

2 规范性引用文件 3

3 术语和定义 3

4 方法原理 4

5 试剂和材料 4

6 仪器和设备样品 5

7 样品 5

8 样品前处理 5

9 气相色谱分析 6

10 校准和数据处理 6

11 质量控制和质量保证 7

12 方法的精密度、准确度和检出限 8

13 注意事项 11

**前 言**

为满足当前水质监测的需要，编写制订本标准。

本标准在执行过程中如有意见或建议，请将有关资料和意见函寄至西安市水环境监测中心（地址：西安市航天中路129号兴水苑，邮编：710100）。

本标准根据GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由西安市水环境监测中心提出。

本标准由西安市水务局归口。

本标准主要起草单位：西安市水环境监测中心。

本标准主要起草人：习羽

本标准参与起草人：蔺凯、刘旭

本标准为首次发布。

水质 16种有机氯农药的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了测定水中16种有机氯农药的气相色谱法的定义和术语、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和保存、分析步骤、结果计算、精密度和准确度以及注意事项等。

本标准适用于地表水、地下水和生活饮用水中有机氯农药的测定。

本标准可检测的化合物见表1。

**表1 本标准可检测的化合物**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 化合物中文名称 | 化合物英文名称 |
| 1 | α-六六六 | α-BHC(HCH) |
| 2 | 六氯苯 | Hexachlorobenzene |
| 3 | β-六六六 | β-BHC(HCH) |
| 4 | γ-六六六 | λ-BHC(HCH)(lindane) |
| 5 | 七氯 | Heptachlo |
| 6 | 艾氏剂 | ALDRIN |
| 7 | 环氧七氯 | Heptachlor epoxide |
| 8 | 硫丹-Ⅰ | Endosulfen Ⅰ |
| 9 | p-p’-DDE | p-p’-DDE |
| 10 | 狄试剂 | dieldrin |
| 11 | 异狄试剂 | endrin |
| 12 | 硫丹-Ⅱ | Endosulfen Ⅱ |
| 13 | p-p’-DDD | p-p’-DDD |
| 14 | o-p’-DDT | o-p’-DDT |
| 15 | p-p’-DDT | p-p’-DDT |
| 16 | 甲氧滴滴涕 | methoxychlor |

2 规范性引用文件

 下列标准对于本规程的引用是必不可少的。凡是注日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本规程。凡是不注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规程。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

GB/T 14848-2017 地下水质量标准

GB/T 5749-2006 生活饮用水卫生标准

GB/T 5750-2006 生活饮用水标准检验方法

3 术语和定义

 下列术语和定义适用于本标准。

3.1 直接进样

直接进样是指采用微量进样针通过手工或自动进样器将一定体积液体样品引入气相色谱系统的方式。

3.2 实验室样品基质加标(LFM)

在实测样品中加入已知量的待测物，按照样品分析步骤进行前处理和测定，基质加标实验用来检查样品基质中是否含有干扰物质。

3.3 现场平行样(FD)

同一时段、同一采样地点，在相同采样和保存条件下，采集平行双样送实验室，按照相同的分析步骤进行前处理和测定。

3.4 现场空白样(FRB)

在采样现场，按水样采集的方法与步骤，采用相同的装置和试剂，用高纯水充满采样瓶，密封后随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与水样一致。

4 方法原理

该方法16种有机氯为α-六六六、六氯苯、β-六六六、γ-六六六、七氯、艾氏剂、环氧七氯、硫丹-Ⅰ、p-p´-DDE、狄试剂、异狄试剂、硫丹-Ⅱ、p-p´-DDD、o-p´-DDT、p-p´-DDT、甲氧滴滴涕。水样采集后，用环己烷萃取，萃取液经净化后，用带电子捕获检测器的气相色谱测定，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 水（H2O）

符合GB/T 6682-2008中规定的一级水。

5.2 无水硫酸钠（Na2SO4）

优级纯，于450℃烘烤4h，冷却后。

无水硫酸钠：优级纯，浅盘中于400℃下烘烤4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存保存。

5.3 环己烷

色谱级

5.4 16种有机氯农药标准物质，ρ=10µg/mL（HPLC级）

购买商品化有证标准物质。

5.5 氮气（N2）

纯度≥99.999%。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪

具有毛细管分流/不分流进样口，可程序升温，配电子捕获检测器（ECD）。

6.2 色谱柱

石英毛细管柱，型号：HP-5，30m×0.32mm×0.25μm；

6.3 微量进样针

1μL、10μL、100μL、500μL、1000μL。

6.4 一次性巴斯德玻璃吸管

6.5 容量瓶 200mL

6.6 具聚四氟乙烯活塞分液漏斗 250mL

7 样品

7.1 样品采集

参照HJ/T 91-2002、HJ/T 164-2004和GB/T 5750.2-2006的相关规定采集样品。

样品采集在棕色玻璃瓶中，加盖密封，采样前用待测水样将样品瓶清洗2～3次。

每批样品应至少采集一个现场空白样，并采集约10%的现场平行样。

7.2 样品保存

水样采集后应及时送回实验室尽快分析，如需保存，应避光，4ºC以下冷藏，7天内萃取。萃取液在4℃避光保存，40天内分析完毕。

8 样品前处理

用容量瓶准确量取200mL水样，加入到250mL分液漏斗中，再加入1mL环己烷，手动摇匀液液萃取5min，过程中注意放气。静置，有机相经无水硫酸钠脱水后，定容至1mL，转移到自动进样瓶中，待仪器设备稳定后进样分析。保留时间定性，记录目标物峰面积，外标法计算样品浓度。

当样品浓度超出校准曲线线性范围时，将样品稀释至校准曲线线性范围再测定。

9 气相色谱分析

9.1 进样方式

采用自动进样器直接进样。

9.1.1 仪器分析条件

进样口温度为250℃；

毛细管色谱柱为色谱柱（6.2）；

检测器温度为300℃；

载气流量为1.0mL/min；

进样量为1μL；

分流比为190:1；

程序升温：160℃为起始温度，以10℃/min升温至200℃保持3min，再以20℃/min升温至240℃保持8min。

10 校准与数据处理

10.1 定性分析

10.1.1 保留时间定性

取一定量的16种有机氯农药标准使用液（5.4），用色谱柱（6.2）定性，按照9.1.1方法进行分析。16种有机氯农药标准色谱图见图1。

 

**图1 16种有机氯农药标准色谱图**

10.1.2 样品加标

使用样品加标方法进行辅助定性。

10.2 定量分析

绘制标准曲线工作液中各组分浓度对该组分峰面积（Ei）或峰高（Ai）的标准曲线,用线性回归方程得出的标准曲线方程进行定量计算，得到样品中目标化合物的上机检测浓度（Ci）。

样品中16种有机氯农药的原始浓度（Xi）按公式（1）计算：

 Xi=Ciq/Q （1）

式中：

Xi—水样中组分i的浓度，单位为微克每升（µg/L）；

Ci—萃取浓缩液中组分i的检出浓度，单位为微克每升（µg/L）；

q—萃取液浓缩后定容体积，单位为毫升（mL）；

Q—萃取用水样体积，单位为毫升（mL）。

10.3 绘制标准曲线

准确吸取标准液（5.4）不同体积于1.5mL棕色样品瓶中，用环己烷定容至1mL，配成不同浓度的标准系列溶液。按照9.1.1条件测定标准系列溶液，保留时间定性，以浓度为横坐标，峰面积（峰高）为纵坐标，绘制标准曲线，线性相关性良好，线性系数应≥0.99，应至少采取6个浓度点进行绘制。

11 质量控制与质量保证

11.1 空白试验

每批样品至少做一个空白试验，用实验用水（5.1）代替样品，按样品测定相同的步骤分析。空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

11.2 平行样测定

每批样品应至少测定10%的平行双样。样品数量少于10个，应至少测定一个平行双样，测定结果相对偏差在20%（依据《生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制》和地表水、地下水、生活饮用水标准限值）。

11.3 校准曲线

每个工作日应进行校准曲线测定，16个组分相关系数均应≥0.99，否则应重新绘制校准曲线。

11.4 工作曲线核查

每20个样品或每批次样品（少于20个样品）应测定一个校准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应≤15%，否则，应建立新的校准曲线。

11.5 基体加标

每20个样品或每批次样品（少于20个样品）应进行一个基体加标样的分析。每一种加标化合物的回收率按公式（2）计算：

 $R=(A-B)/C×100\%$ （2）

式中：

A—样品检出浓度，单位为毫克每升（µg/L）；

B—样品背景浓度，单位为毫克每升（µg/L）；

C—加标浓度，单位为毫克每升（µg/L）；

控制加标回收率在70%～130%。

12 方法的精密度、准确度和检出限

12.1 方法检出限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中附录A1.1所示方法确定16种有机氯农药测定的检出限。即，以实验室纯水为空白样品，加入一定量16种有机氯农药混合标准溶液，配制成浓度为预计方法检出限2～5倍浓度值的空白加标样品。按照样品分析的全部步骤，平行测定7份空白加标样品，计算方法检出限。以4倍检出限作为方法测定下限。

测定步骤：

1.将样品加到空白中配制成约为0.0075μg/L的水样，该浓度值约为估计检出限的2～5倍所对应的浓度值。按水样前处理方法浓缩至1mL，上机测定。

2.按照样品分析的全过程连续分析7次样品，用所得的结果来计算方法检出限。

3.计算平行测定的标准偏差。

4.计算公式 $MDL=S×t(n-1,0.99)$ （3）

式中：

*MDL*——方法检出限（μg/L）

S——平行测定（批内）的标准偏差；

n——重复分析的样品数；

t(n-1,0.99)——置信度为99%、自由度为n-1时的t值；

MDL——检出限（μg/L）

本方法检出限、测定下限的测试结果见表2。

**表2 16种有机氯标准曲线、相关系数、方法检出限及测定下限**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **线性回归方程** | **相关系数** | **方法检出限（µg/L）** | **测定下限(µg/L)** |
| α-六六六 | y=9.21224x+1.12451 | 0.9988 | 0.002 | 0.008 |
| 六氯苯 | y=8.34267x+10.43584 | 0.9986 | 0.002 | 0.008 |
| β-六六六 | y=4.10236x+14.45508 | 0.9977 | 0.004 | 0.016 |
| γ-六六六 | y=8.85346x+3.17484 | 0.9989 | 0.003 | 0.012 |
| 七氯 | y=8.83616x+7.34464 | 0.9989 | 0.006 | 0.024 |
| 艾氏剂 | y=8.40868x+6.59461 | 0.998 | 0.003 | 0.012 |
| 环氧七氯 | y=8.19111x+24.42041 | 0.9978 | 0.003 | 0.012 |
| 硫丹-Ⅰ | y=5.95353x+17.53473 | 0.9980 | 0.003 | 0.012 |
| p-p´-DDE | y=7.71599x+32.49837 | 0.9967 | 0.003 | 0.012 |
| 狄试剂 | y=7.77394x+28.02601 | 0.9974 | 0.002 | 0.008 |
| 异狄试剂 | y=8.17265x+30.92669 | 0.9975 | 0.003 | 0.012 |
| 硫丹-Ⅱ | y=3.89858x+16.64757 | 0.9985 | 0.002 | 0.008 |
| p-p´-DDD | y=6.24898x+25.16812 | 0.9968 | 0.002 | 0.008 |
| o-p´-DDT | y=6.07968x+25.16812 | 0.9969 | 0.002 | 0.008 |
| p-p´-DDT | y=11.12626x+44.59175 | 0.9969 | 0.003 | 0.012 |
| 甲氧滴滴涕 | y=4.53953x+23.35567 | 0.9974 | 0.002 | 0.008 |

12.2 精密度

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中规定，本实验采集了地表水（黑河金盆水库）、地下水（临潼第一水厂汇流井）和生活饮用水（西安市某小区，排水口）三种实际环境水样，按照样品分析全过程进行前处理和测定，三个水样检测值均小于检出限。对三种实际环境水样进行三个浓度水平（校准曲线范围内低浓度、中浓度、高浓度）加标，每个浓度制备和分析7个加标平行样品，对加标水样进行精密度测试。计算每个组分的测定浓度、平均浓度、标准偏差和相对标准偏差。结果见表3。

12.3准确度

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中规定，本实验采集了地表水（黑河金盆水库）、地下水（临潼第一水厂汇流井）和生活饮用水（西安市某小区，排水口）三种实际环境水样，按照样品分析全过程进行前处理和测定，三个水样检测值均小于检出限。对三种实际环境水样进行三个浓度水平（校准曲线范围内低浓度、中浓度、高浓度）加标，每个浓度制备和分析7个加标平行样品，对加标水样进行准确度测试。计算每个组分的测定浓度、平均浓度和加标回收率。结果见表4。

 **表3 三种水体基质加标精密度测试结果（相对标准偏差） 单位：%**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **地表水** | **地下水** | **生活饮用水** |
| **低浓度** | **中浓度** | **高浓度** | **低浓度** | **中浓度** | **高浓度** | **低浓度** | **中浓度** | **高浓度** |
| α-六六六 | 1.63 | 1.00 | 0.64 | 1.68 | 0.43 | 0.37 | 2.20 | 0.89 | 0.33 |
| 六氯苯 | 1.63 | 1.01 | 0.51 | 3.79 | 0.49 | 0.52 | 5.32 | 0.97 | 0.33 |
| β-六六六 | 5.82 | 1.20 | 0.82 | 4.36 | 0.52 | 0.49 | 1.67 | 0.96 | 0.75 |
| γ-六六六 | 2.60 | 0.96 | 0.74 | 2.26 | 0.41 | 0.25 | 1.88 | 1.06 | 0.37 |
| 七氯 | 1.52 | 1.54 | 0.64 | 9.40 | 3.80 | 0.39 | 7.06 | 0.77 | 0.39 |
| 艾氏剂 | 8.01 | 0.51 | 1.03 | 8.52 | 1.69 | 1.15 | 6.14 | 0.98 | 0.81 |
| 环氧七氯 | 5.77 | 1.38 | 0.82 | 4.10 | 1.06 | 0.42 | 3.52 | 1.27 | 0.24 |
| 硫丹-Ⅰ | 3.42 | 1.36 | 0.75 | 5.01 | 0.55 | 0.68 | 1.10 | 0.94 | 0.62 |
| p-p’-DDE | 2.70 | 1.01 | 1.35 | 3.79 | 0.30 | 0.39 | 3.06 | 0.91 | 0.40 |
| 狄试剂 | 3.57 | 1.39 | 1.00 | 5.49 | 0.78 | 0.39 | 4.11 | 1.26 | 0.44 |
| 异狄试剂 | 3.03 | 1.26 | 0.91 | 3.05 | 0.92 | 0.59 | 2.48 | 0.97 | 0.32 |
| 硫丹-Ⅱ | 1.83 | 1.03 | 0.69 | 1.93 | 0.70 | 0.45 | 3.27 | 0.94 | 0.25 |
| p-p’-DDD | 2.09 | 1.01 | 0.71 | 2.73 | 0.45 | 0.53 | 1.38 | 0.92 | 0.28 |
| o-p’-DDT | 0.76 | 1.14 | 0.70 | 2.47 | 0.61 | 0.55 | 3.65 | 0.88 | 0.24 |
| p-p’-DDT | 4.02 | 1.31 | 0.66 | 2.43 | 0.74 | 0.38 | 2.97 | 0.71 | 0.39 |
| 甲氧滴滴涕 | 4.51 | 1.49 | 0.77 | 9.70 | 0.60 | 0.68 | 15.9 | 1.15 | 0.73 |

**表4 三种水体基质加标回收率测试结果 单位：%**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **地表水** | **地下水** | **生活饮用水** |
| **低浓度** | **中浓度** | **高浓度** | **低浓度** | **中浓度** | **高浓度** | **低浓度** | **中浓度** | **高浓度** |
| α-六六六 | 88.1 | 83.9 | 90.7 | 84.7 | 88.7 | 92.7 | 91.0 | 88.0 | 91.7 |
| 六氯苯 | 84.6 | 87.9 | 93.2 | 76.0 | 93.2 | 93.8 | 88.3 | 92.6 | 94.0 |
| β-六六六 | 84.4 | 85.2 | 91.2 | 79.0 | 89.4 | 93.4 | 87.3 | 89.8 | 93.7 |
| γ-六六六 | 86.5 | 84.6 | 90.7 | 82.0 | 89.4 | 93.0 | 90.0 | 89.4 | 94.5 |
| 七氯 | 89.8 | 85.4 | 90.7 | 81.7 | 89.1 | 93.2 | 99.7 | 90.2 | 91.4 |
| 艾氏剂 | 93.8 | 87.7 | 84.5 | 84.7 | 90.9 | 94.1 | 96.3 | 93.4 | 93.5 |
| 环氧七氯 | 83.3 | 86.4 | 92.1 | 79.0 | 91.8 | 94.3 | 88.3 | 91.5 | 99.6 |
| 硫丹-Ⅰ | 85.0 | 86.4 | 91.7 | 78.0 | 91.1 | 93.8 | 87.7 | 91.0 | 94.3 |
| p-p’-DDE | 86.2 | 86.8 | 91.8 | 79.3 | 89.9 | 94.7 | 88.3 | 93.2 | 95.0 |
| 狄试剂 | 87.8 | 86.8 | 91.7 | 80.3 | 90.2 | 94.3 | 88.7 | 91.4 | 94.3 |
| 异狄试剂 | 85.3 | 85.8 | 84.5 | 81.7 | 87.7 | 95.8 | 91.7 | 90.3 | 91.5 |
| 硫丹-Ⅱ | 83.6 | 86.9 | 87.2 | 78.7 | 90.3 | 94.3 | 86.7 | 91.6 | 95.6 |
| p-p’-DDD | 82.6 | 86.8 | 91.9 | 78.7 | 89.9 | 94.7 | 87.6 | 91.7 | 94.9 |
| o-p’-DDT | 85.7 | 86.8 | 90.4 | 78.7 | 89.2 | 93.6 | 89.3 | 80.7 | 94.0 |
| p-p’-DDT | 87.3 | 85.1 | 89.0 | 82.7 | 87.4 | 93.1 | 90.3 | 90.0 | 89.5 |
| 甲氧滴滴涕 | 89.7 | 83.9 | 86.4 | 81.0 | 85.4 | 92.6 | 93.3 | 88.4 | 94.5 |

13 注意事项

13.1 实验用水中不得检出待测物质和干扰测定的杂质。

13.2 有机氯农药及实验中所用的各种有机溶剂均具有毒性或潜在致癌性，试验人员必须尽可能减少对这类化合物的曝露，使用适当的防护设备（如通风橱、防护服、抗溶剂手套等），以确保试验人员安全。实验室日常防护应符合SL/Z 390的规定。

13.3 标准系列溶液应现用现配。

13.4水溶液中痕量的有机氯农药可粘附于玻璃表面，应尽量减少样品的转移，并且要对玻璃表面进行充分的冲洗。

13.5 试验过程中产生的废弃物应委托有资质的单位进行处置，不能随意丢弃。