

ICS 65.160
X 87
备案号: 31587—2011

YC

中华人民共和国烟草行业标准

YC/T 386—2011

土壤中有机氯农药残留量的测定 气相色谱法

**Determination of organochlorine pesticide residues in soil—
Gas chromatographic method**

2011-03-25 发布

2011-04-01 实施

国家烟草专卖局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准参考美国环境保护署 EPA 8081A:1996《有机氯农药的气相色谱法》制定。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家烟草专卖局提出。

本标准由全国烟草标准化技术委员会卷烟分技术委员会(SAC/TC 144/SC 1)归口。

本标准起草单位：湖北省烟草科研所(中国烟草白肋烟试验站)、华中科技大学同济药学院。

本标准主要起草人：林国平、周群、王毅、程君奇、赵云飞、陈家春。

土壤中有机氯农药残留量的测定

气相色谱法

1 范围

本标准规定了土壤中有机氯农药残留量的气相色谱测定法。

本标准适用于土壤中 21 种有机氯农药残留量的测定。本方法测定土壤中 21 种有机氯农药残留量的检出限和定量限见附录 A。

注 1：对于不同地区的土壤，本方法不会因非有机氯农药物质产生的干扰色谱峰而对测定结果造成误差。但这并不意味着本方法适用于所有种类、地区的土壤，因此对未知原因造成的测定结果明显偏高需仔细研究，可使用质谱检测器确证色谱图中物质的化学结构。

注 2：ISO 1750 中列出了附录 A 中有机氯农药俗名所相对应的化学名称和结构式。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范

3 原理

使用混合有机溶剂在索氏提取器中提取土壤样品，经弗罗里硅土小柱净化后，用配有电子捕获检测器的气相色谱仪检测有机氯农药成分，采用外标校准曲线法定量。

4 试剂与材料

所用试剂应适用于农药残留量分析，依照与样品测定(萃取和气相色谱测定)相同的程序做空白试验以检查其纯度，应达到空白试剂色谱图基线上无明显影响残留农药测定的峰出现。水应达到 GB/T 6682 二级水的要求。

4.1 正己烷，农残级或相当规格。

4.2 丙酮，农残级或相当规格。

4.3 无水硫酸钠，分析纯。使用前在 450 °C 条件下灼烧 4 h，然后贮存于干燥器中，冷却后备用。

4.4 正己烷-丙酮洗脱液

取 100 mL 的丙酮(4.2)于 1 L 容量瓶中，加 900 mL 正己烷(4.1)混合得到正己烷-丙酮洗脱液。

4.5 0.1 μg/mL 狄氏剂溶液

移取 100 μg/mL 狄氏剂标准溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中，用正己烷(4.1)稀释定容。移取 1 mL 于 100 mL 容量瓶中，用正己烷(4.1)稀释定容得到 0.1 μg/mL 狄氏剂溶液。

4.6 标准物质，附录 A 中所列物质的有证单一标准溶液，浓度为 100 μg/mL。

4.7 有机氯农药标准溶液，在 0 °C~4 °C 条件下避光贮存，有效期为 6 个月。

4.7.1 混合标准储备液 A

移取 1 mL 各有机氯农药单一标准溶液(4.6)于 25 mL 容量瓶中,用正己烷(4.1)稀释定容,得到各单一有机氯农药浓度为 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准储备液 A。

4.7.2 混合标准储备液 B

移取 1 mL 混合标准储备液 A(4.7.1)于 10 mL 容量瓶中,用正己烷(4.1)稀释定容,得到各单一有机氯农药浓度为 0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准储备液 B。

4.7.3 基质混合标准工作溶液

移取 2.5 mL 混合储备液 B(4.7.2)于盛有约 5 mL 无待测有机氯农药的土壤样品空白溶液的 10 mL 容量瓶中,用正己烷(4.1)稀释定容,得到各单一有机氯农药浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的基质混合标准工作溶液。基质混合标准工作溶液应现用现配。

4.8 弗罗里硅土,150 μm ~250 μm (60 目~80 目)。

4.8.1 弗罗里硅土应按 4.8.2 预处理,以 4.8.3 验证其活性。使用前应在 130 $^{\circ}\text{C}$ 条件下活化至少 16 h,于干燥器中冷却备用。

4.8.2 将弗罗里硅土置于石英坩埚(5.7)内,于马弗炉(5.3)中在 550 $^{\circ}\text{C}$ 条件下灼烧至少 5 h,在无干燥剂的干燥器(5.6)中冷却后,转入圆底烧瓶,每 100 g 弗罗里硅土加 5 mL 水,在旋转蒸发仪(5.1)上转动烧瓶充分混合约 1 h。将弗罗里硅土置于密闭玻璃容器中平衡至少 48 h。

4.8.3 通过萃取 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 狄氏剂(4.5)的正己烷溶液验证弗罗里硅土的活性,若狄氏剂的回收率在 95% 以上,说明预处理后弗罗里硅土的活性是合适的。

4.9 弗罗里硅土萃取柱(硅酸镁 SPE 固相萃取小柱),1 000 mg/6 mL,其净化效果与 4.8 相当。

5 仪器

常用实验仪器及下述各项,应避免使用塑料容器和密封油脂。

5.1 旋转蒸发仪。

5.2 粉碎机,配 0.25 mm(65 目)筛网。

5.3 马弗炉。

5.4 水浴锅。

5.5 索氏提取器,内径为 40 mm,具 500 mL 圆底烧瓶(见图 1)。

5.6 干燥器。

5.7 石英坩埚。

5.8 玻璃层析柱,10 mm(i. d.) \times 30 cm,底部塞石英棉。

5.9 气相色谱仪,具有进样口、柱箱和检测器应分别配有独立的加热单元。

5.9.1 色谱条件

按照制造商操作手册运行气相色谱仪。以下条件适合于某一型号的仪器,供参考。采用其他条件应验证其适合性。

a) 温度

进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。程序升温如下:

——初始温度: 60 $^{\circ}\text{C}$;

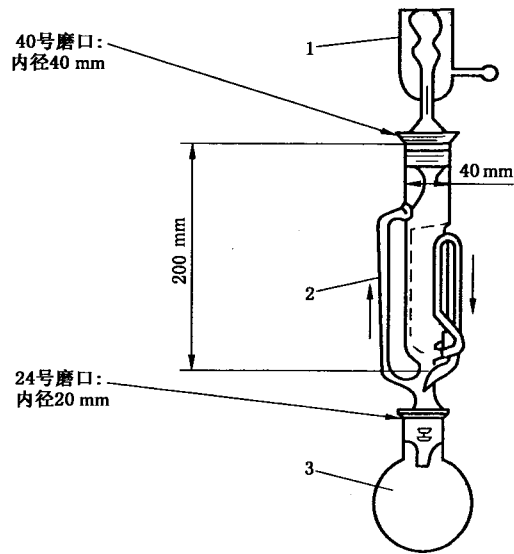
——保持时间: 2 min;

——程序升温 1: 以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率由 60 $^{\circ}\text{C}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$;

——程序升温 2: 以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率由 150 $^{\circ}\text{C}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;

——程序升温 3: 以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率由 200 $^{\circ}\text{C}$ 升至 206 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;

——程序升温 4: 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率由 206 $^{\circ}\text{C}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。



说明：

- 1——回流冷凝管；
2——索氏提取管；
3——圆底烧瓶。

图 1 土壤萃取装置

b) 气流速率

根据仪器操作手册设定气流速率,合适的气流速率如下:

- 载气: 氮气, 1.2 mL/min;
- 尾吹气: 氮气, 60 mL/min;
- 分流流量: 30 mL/min。

c) 进样模式

进样量 2 μ L, 不分流进样, 进样后分流阀关闭 1 min。

d) 进样方式

自动进样器或其他合适的进样装置。

5.9.2 色谱柱, 长 30 m, 内径 0.25 或 0.32 mm, 固定相: 5% 甲基苯基硅氧烷, 膜厚 0.25 μ m。如采用其他色谱柱应验证其适用性。

5.9.3 检测器

使用电子捕获检测器, 灵敏度应达到能够检出进样量 2 μ L、浓度 0.001 5 μ g/mL 的 *p, p'*-DDT (峰高 3 倍于基线噪音)。

6 取样及试样制备

6.1 取样

按 NY/T 395 的规定采集土壤样品。

6.2 试样制备

土壤采集后应在室温条件下风干, 除去石块、草根等杂物, 粉碎过 65 目筛 (5.2), 充分混匀, 置于密闭容器中。

7 分析步骤

7.1 提取

称取 10 g 试样(6.2),于 50 mL 烧杯中,精确至 0.01 g,加 10 g 无水硫酸钠(4.3),混匀,移入滤纸筒中,将滤纸筒上端口封好,装入索氏提取器(5.5)。按照图 1 所示安装索氏提取器(5.5),并确保每一连接处密封良好。于 500 mL 烧瓶中加入 150 mL 的正己烷(4.1)和 150 mL 丙酮(4.2)的混合液作为提取溶剂。在 65℃~70℃ 的恒温水浴锅(5.4)上加热提取 16 h,每小时提取约 4 个~6 个循环。提取结束后,放至常温。在旋转蒸发仪(5.1)中将提取液浓缩至约 6 mL。

7.2 净化

在玻璃层析柱(5.8)中依次装入 1 cm~2 cm 高度的无水硫酸钠(4.3),5 g 弗罗里硅土(4.8),1 cm~2 cm 高度的无水硫酸钠(4.3),制成弗罗里硅土柱,或加入 1 cm~2 cm 高度的无水硫酸钠(4.3)至商品弗罗里硅土小柱(4.9)。加入 40 mL~60 mL 正己烷(4.1)润湿和冲洗硫酸钠和弗罗里硅土载体。在硫酸钠刚要暴露于空气之前,关闭层析柱(5.8)上的活塞以停止正己烷(4.1)的洗脱,弃去洗脱液。转移提取液(7.1)至层析柱(5.8)上,用 15 mL 正己烷-丙酮洗脱液(4.4)分两次冲洗烧瓶,将每次冲洗液加入柱中。然后用 40 mL~60 mL 正己烷-丙酮洗脱液(4.4)以 1.0 mL/min~2.0 mL/min 的速率洗脱有机氯农药,用 250 mL 烧瓶收集洗脱液,洗脱液在旋转蒸发仪(5.1)中浓缩至约 5 mL,以正己烷(4.1)定容至 10 mL 容量瓶中,用于气相色谱分析。

7.3 标准曲线的制作

为减少基质对定量测定的影响,应采用基质标准工作溶液(4.7.3)制作标准曲线。

如检测器的响应呈线性,则可采用单一水平标准曲线。单一水平标准曲线应使用基质混合标准工作溶液(4.7.3),标准溶液的浓度应与待测农药的浓度相近。

7.4 气相色谱测定

运行气相色谱仪(5.9),平衡系统。用基质混合标准工作溶液(4.7.3)进样三次检查结果的重复性,若单个结果的偏差不得超过平均值的 5%,即认为仪器处于稳定状态。

采用外标校准曲线法定量。在实际测定中,每个试样进样两次,标准样品和试样交叉进样分析,由标准曲线得出单个测定值,并计算平均值。

基质混合标准工作溶液和样品空白溶液的示例色谱图参见附录 B 中图 B.1 和图 B.2。

8 结果计算

有机氯农药残留量 R_p ,以 $\mu\text{g/g}$ 表示,由式(1)计算得出:

$$R_p = \frac{c \times 10}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——由标准曲线得出的有机氯农药浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

10 ——溶液最终定容的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

9 回收率

本方法的回收率参见附录 C。

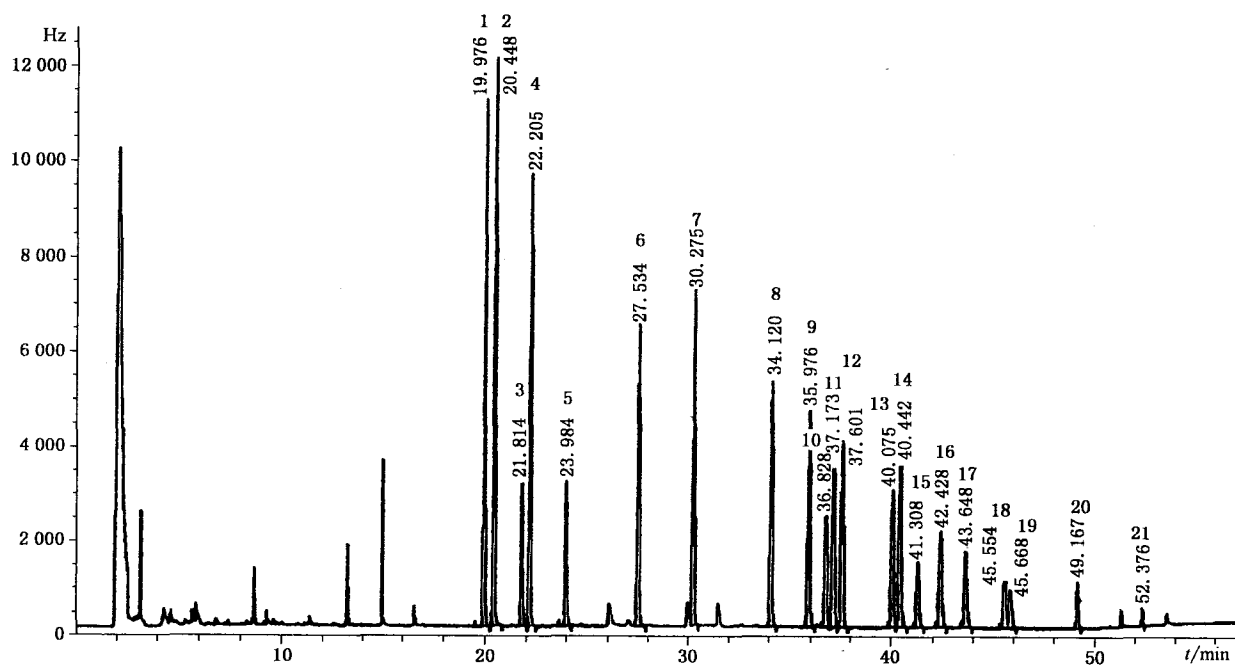
附 录 A
(规范性附录)
有机氯农药名称、检出限及定量限

适合于本标准检测的有机氯农药名称、检出限及定量限见表 A.1。

表 A.1 适合于本标准检测的有机氯农药名称、检出限及定量限

通用名称(GB 4839—2009)	物质名称(英文)	检出限 $\mu\text{g/g}$	定量限 $\mu\text{g/g}$
甲体-六六六	α -HCH or α -BHC	0.001	0.003
六氯苯	hexachlorobezene	0.004	0.013
乙体-六六六	β -HCH or β -BHC	0.005	0.017
丙体-六六六	γ -HCH or γ -BHC	0.001	0.003
丁体-六六六	δ -HCH or δ -BHC	0.001	0.003
七氯	heptachlor	0.004	0.015
艾氏剂	aldrin	0.001	0.003
环氧七氯	heptachlor epoxide	0.001	0.003
反式氯丹	trans-chlordane	0.001	0.003
<i>o,p'</i> -滴滴伊	<i>o,p'</i> -DDE	0.006	0.020
α -硫丹	α -endosulfan	0.004	0.013
顺式氯丹	cis-chlordane	0.004	0.013
狄氏剂	dieldrin	0.001	0.003
<i>p,p'</i> -滴滴伊	<i>p,p'</i> -DDE	0.002	0.007
<i>o,p'</i> -滴滴滴	<i>o,p'</i> -TDE or <i>o,p'</i> -DDD	0.001	0.003
异狄氏剂	endrin	0.001	0.003
β -硫丹	β -endosulfan	0.001	0.003
<i>p,p'</i> -滴滴滴	<i>p,p'</i> -TDE or <i>p,p'</i> -DDD	0.001	0.003
<i>o,p'</i> -滴滴涕	<i>o,p'</i> -DDT	0.001	0.003
<i>p,p'</i> -滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDT	0.001	0.003
甲氧滴滴涕	methoxychlor	0.007	0.023

附录 B
(资料性附录)
色谱图示例



说明:

- | | | |
|-----------|-----------------------|-----------------------|
| 1—甲体-六六六; | 8—环氧七氯; | 15— <i>o,p'</i> -滴滴滴; |
| 2—六氯苯; | 9—反式氯丹; | 16—异狄氏剂; |
| 3—乙体-六六六; | 10— <i>o,p'</i> -滴滴伊; | 17— β -硫丹; |
| 4—丙体-六六六; | 11— α -硫丹; | 18— <i>p,p'</i> -滴滴滴; |
| 5—丁体-六六六; | 12—顺式氯丹; | 19— <i>o,p'</i> -滴滴涕; |
| 6—七氯; | 13—狄氏剂; | 20— <i>p,p'</i> -滴滴涕; |
| 7—艾氏剂; | 14— <i>p,p'</i> -滴滴伊; | 21—甲氧滴滴涕。 |

图 B.1 每种农药浓度 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 工作标准溶液在空白土壤基质中的气相色谱图

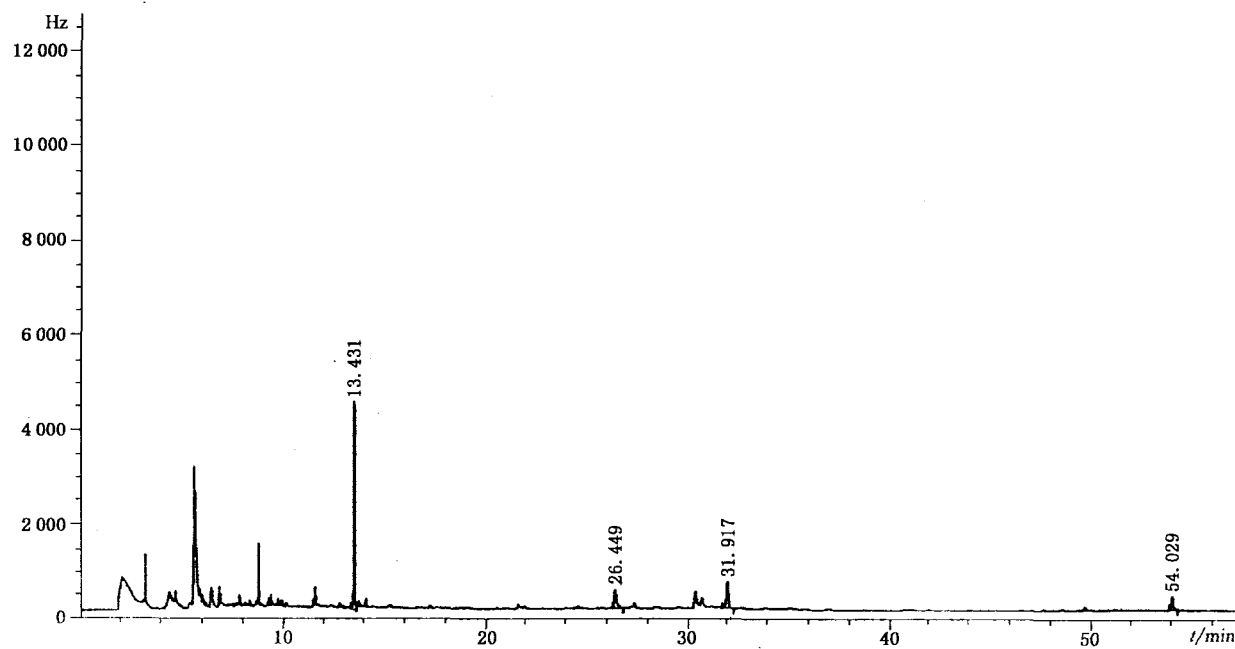


图 B.2 无农药残留土壤样品的气相色谱图

附 录 C
(资料性附录)
精密度试验研究结果

由 4 个实验室参加、用 3 个农药添加水平样品(F₁、F₂、F₃)进行的共同试验研究得出了表 C.1 所列出的平均回收率(Rec.)。每个实验室对每个添加水平的样品进行了 6 次测定,因此在每个添加水平上每种农药共有 24 个测定结果。

表 C.1 方法的精密度试验研究结果

农药名称	回收率 %		
	F ₁ (添加量 0.008 μg/g)	F ₂ (添加量 0.08 μg/g)	F ₃ (添加量 0.4 μg/g)
甲体-六六六	92.63	91.63	93.39
六氯苯	93.08	91.94	90.23
乙体-六六六	91.80	94.24	94.63
丙体-六六六	94.19	92.67	94.02
丁体-六六六	89.74	92.06	94.04
七氯	98.20	95.58	92.88
艾氏剂	89.70	89.78	90.25
环氧七氯	95.71	95.49	95.75
反式氯丹	95.47	94.60	95.14
o,p'-滴滴伊	93.29	94.50	95.01
α-硫丹	92.33	95.32	94.75
顺式氯丹	93.75	96.29	93.80
狄氏剂	95.40	94.76	95.00
p,p'-滴滴伊	91.95	92.75	94.97
o,p'-滴滴滴	90.66	90.09	95.17
异狄氏剂	92.12	91.90	95.71
β-硫丹	91.83	94.94	95.30
p,p'-滴滴滴	91.56	93.38	94.60
o,p'-滴滴涕	95.65	96.04	95.00
p,p'-滴滴涕	93.72	92.37	94.09
甲氧滴滴涕	95.17	95.49	89.60

参 考 文 献

- [1] GB 4839—2009 农药中文通用名称
 - [2] EPA 8081A, Method 3540C:1996, Soxhlet extraction
 - [3] EPA 8081A, Method 3600:1996, Cleanup
 - [4] EPA 8081A:1996, Organochlorine pesticides by Gas chromatography
-