

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 698-2014

水质 百菌清和溴氰菊酯的测定
气相色谱法

Water quality-Determination of chlorothalonil and deltamethrin

- Gas chromatography method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-03-31发布

2014-07-01实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	2
9 结果计算与表示	3
10 精密度和准确度	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中百菌清和溴氰菊酯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中百菌清和溴氰菊酯的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：泰州市环境监测中心站。

本标准方法验证单位：江苏省环境监测中心、南京市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、无锡市环境监测中心站、常州市环境监测中心和泰州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2014 年 03 月 31 日批准。

本标准自 2014 年 07 月 01 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法

警告：本方法所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制过程应在通风柜中进行；应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了水中百菌清和溴氰菊酯的气相色谱测定方法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中百菌清和溴氰菊酯的测定。

当样品量为 100ml 时，本标准的方法检出限：百菌清为 0.07 μ g/L，溴氰菊酯为 0.40 μ g/L；测定下限：百菌清为 0.28 μ g/L，溴氰菊酯为 1.60 μ g/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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

3 方法原理

用正己烷萃取样品中百菌清和溴氰菊酯，萃取液经无水硫酸钠脱水、浓缩、定容后用气相色谱仪-电子捕获检测器（ECD）分离、检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

电子捕获检测器由于其高灵敏度，易因杂质峰较多而产生干扰，当目标化合物有检出时，应用色谱柱 2 辅助定性确认以消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

5.1 正己烷：农残级。

5.2 百菌清标准溶液： $\rho=100\text{mg/L}$ ，溶剂为石油醚。

5.3 溴氰菊酯标准溶液： $\rho=100\text{mg/L}$ ，溶剂为石油醚。

5.4 浓硫酸（ H_2SO_4 ）

5.5 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）

于 400 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.6 氯化钠（ NaCl ）

于 400 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.7 硫酸钠溶液： $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=1.0\text{mol/L}$ 。

称取 142g 硫酸钠（5.5）溶于少量水中，稀释至 1000ml。

5.8 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：具电子捕获检测器。

6.2 色谱柱 1：石英毛细管柱，30m×0.25mm，内涂 5%苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 0.25μm。或其他等效毛细管色谱柱。

6.3 色谱柱 2：石英毛细管柱，30m×0.25mm，内涂 35%苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 0.25μm。或其他等效毛细管色谱柱。

6.4 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

6.5 振荡器。

6.6 分液漏斗：100ml，250ml。

6.7 微量注射器：10μl，50μl，100μl。

6.8 干燥柱：长 250mm，内径 20mm，玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。在柱的下端，放入少量玻璃毛或玻璃纤维滤纸，加入 10g 无水硫酸钠（5.5）。或采用其他类型的干燥设备。

6.9 箱式电炉。

6.10 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 采集和保存

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。

用 500ml 硬质磨口玻璃瓶或具特氟龙材质隔垫的棕色螺纹口玻璃瓶采集样品，所采集的样品于 2℃~5℃ 下保存，7 天内完成萃取，萃取液可保存 40 天。

7.2 试样的制备

7.2.1 量取 100.0ml 样品置于 250ml 分液漏斗中，加入 10g 氯化钠（5.6），溶解后，加入 10ml 正己烷（5.1），振荡放气后置于振荡器上剧烈振荡 5min，静置 10min 分层，将正己烷萃取液转移至 100ml 分液漏斗中。

7.2.2 重复萃取一次，合并正己烷萃取液。

注 1：对于成分比较复杂的样品，如果萃取过程中乳化现象严重，宜采用机械手段完成两相分离，包括搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

7.2.3 净化：向萃取液中加入 5ml 浓硫酸，振荡放气，静置 1 分钟分层，弃去硫酸层。多次清洗至硫酸层为无色，弃去硫酸层；用适量硫酸钠溶液（5.7）洗涤正己烷，重复洗至水相呈中性，弃去水相。

注 2：对于较为清洁的地下水和地表水样品，可省略净化步骤。

7.2.4 将正己烷萃取液通过干燥柱（或采用其他类型的干燥设备）脱水，再以少量正己烷洗涤分液漏斗 2~3 次，将洗涤液一并通过干燥柱脱水，收集所有脱水后的正己烷，浓缩定容至 5.0ml，待测。

7.3 空白试样的制备

量取 100.0ml 蒸馏水代替样品，按照试样的制备（7.2）相同操作步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 推荐的色谱分析条件

进样口温度：250℃，色谱柱流速：1.0ml/min；

柱箱：50℃（1min） $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃（8min） $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290℃（10min）；

分流进样，分流比 5：1；进样体积：1.0 μl 。

检测器温度：320℃。

8.2 绘制校准曲线

取 6 个 10ml 容量瓶，加入适量的正己烷（5.1），分别加入 0.0 μl 、1.0 μl 、2.0 μl 、5.0 μl 、10.0 μl 、20.0 μl 百菌清标准溶液（5.2）和 0.0 μl 、5.0 μl 、10.0 μl 、25.0 μl 、50.0 μl 、100.0 μl 溴氰菊酯标准溶液（5.3），用正己烷（5.1）定容、混匀，配制成百菌清质量浓度分别为 0.0mg/L，0.010mg/L，0.020mg/L，0.050mg/L，0.100mg/L，0.200mg/L，溴氰菊酯质量浓度分别为 0.0mg/L，0.050mg/L，0.10mg/L，0.25mg/L，0.50mg/L，1.00mg/L 的标准系列。以标准溶液系列浓度（mg/L）为横坐标，对应的色谱峰响应值（峰面积或峰高）为纵坐标，绘制校准曲线。

8.3 样品的测定

用微量注射器取 1.0 μl 待测试样（7.2）注入气相色谱仪中，在与校准曲线相同的色谱条件下测定，记录色谱峰的保留时间和峰面积（或峰高）。

8.4 空白试验

在分析样品的同时，应做空白试验。取 1.0 μl 空白试样（7.3）注入气相色谱仪中，按与 8.3 测定相同步骤进行分析。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

取一定量的百菌清和溴氰菊酯标准溶液，用正己烷（5.1）稀释至 20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100.0 $\mu\text{g/L}$ ，取 1.0 μl 进样，使用色谱柱 1 分离，以百菌清、溴氰菊酯色谱峰的保留时间定性。百菌清、溴氰菊酯的标准色谱图见图 1。

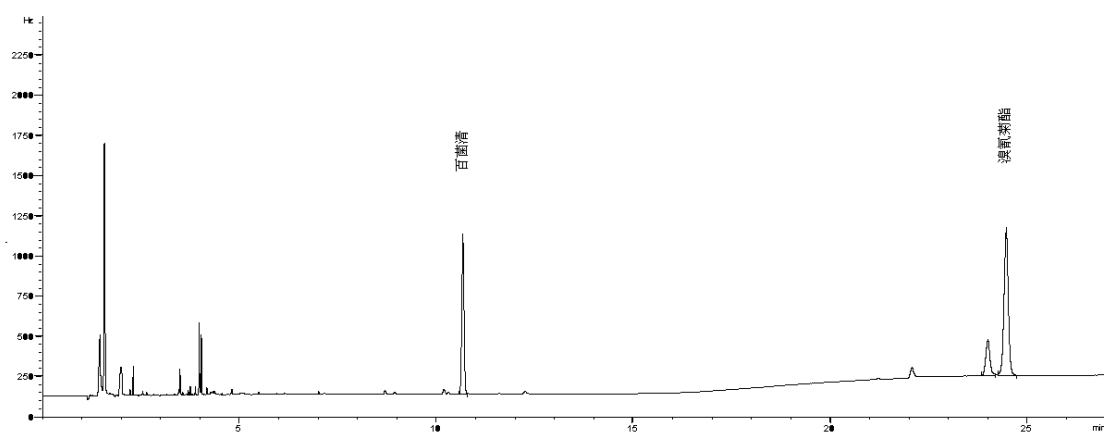


图 1 百菌清和溴氰菊酯标准色谱图（色谱柱 1）

如果目标化合物有检出，应用色谱柱 2 辅助定性予以确认，见图 2。

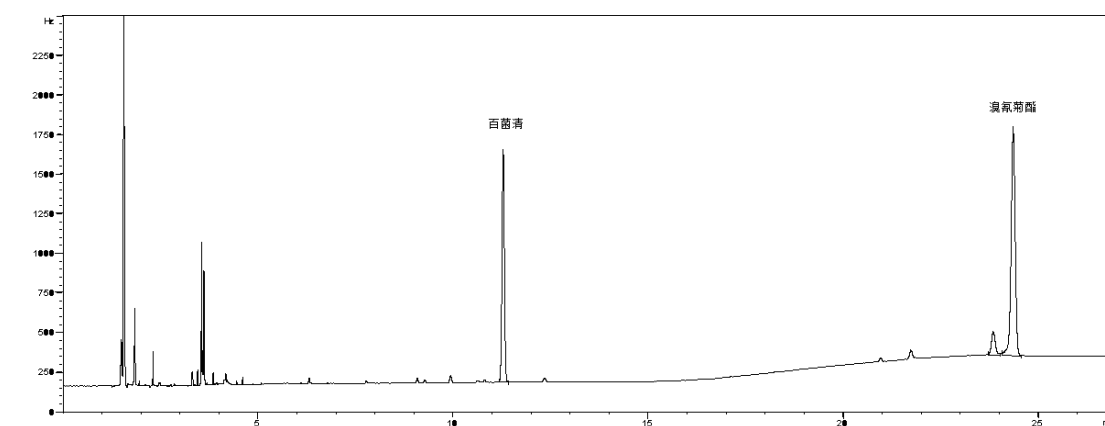


图 2 百菌清和溴氰菊酯辅助定性色谱图（色谱柱 2）

9.2 定量分析

样品中百菌清和溴氰菊酯的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ），按照公式（1）计算。

$$\rho = \frac{\rho_1}{V_1} \times V_2 \times 10^3 \quad (1)$$

式中：

ρ ——百菌清、溴氰菊酯的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——根据校准曲线计算出待测样品中百菌清、溴氰菊酯的浓度， mg/L ；

V_1 ——水样体积， ml ；

V_2 ——试样体积， ml 。

9.3 结果表示

当测定结果小于 $1.00\mu\text{g/L}$ 时，保留至小数点后两位；当测定结果大于等于 $1.00\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对百菌清浓度为 $0.500\mu\text{g/L}$ 、 $2.00\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为： $6.1\% \sim 9.0\%$ 、 $1.2\% \sim 7.4\%$ 、 $1.5\% \sim 5.3\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 5.4% 、 4.7% 、 2.9% ；重复性限分别为： $0.11\mu\text{g/L}$ 、 $0.27\mu\text{g/L}$ 、 $1.1\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为： $0.12\mu\text{g/L}$ 、 $0.35\mu\text{g/L}$ 、 $1.3\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对溴氰菊酯浓度为 $2.50\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\mu\text{g/L}$ 、 $50.0\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为： $4.5\% \sim 7.8\%$ 、 $2.6\% \sim 6.7\%$ 、 $3.1\% \sim 4.7\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 4.4% 、 4.2% 、 2.4% ；重复性限为： $0.37\mu\text{g/L}$ 、 $1.4\mu\text{g/L}$ 、 $5.6\mu\text{g/L}$ ；再现性限为： $0.43\mu\text{g/L}$ 、 $1.8\mu\text{g/L}$ 、 $6.1\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6 家实验室分别对含百菌清浓度为 $0.500\mu\text{g/L}$ 、 $2.00\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\mu\text{g/L}$ 的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为： $-6.2\% \sim 0.0\%$ 、 $-5.1\% \sim 3.9\%$ 、 $-3.0\% \sim 3.0\%$ 。相对误差最终值分别为： $-2.7\% \pm 5.0\%$ ， $1.6\% \pm 7.2\%$ ， $0.3\% \pm 5.2\%$ 。

6家实验室分别对地表水、生活污水、工业废水样品进行了百菌清加标测定，加标量分别为：0.050 μg 、0.200 μg 、1.00 μg ，加标回收率分别为：加标回收率为82.0%~92.0%、89.0%~95.5%、89.0%~97.3%，加标回收率最终值为88.0% \pm 8.4%、92.8% \pm 4.5%、93.4% \pm 6.1%。

6家实验室分别对溴氰菊酯浓度为2.50 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为：-4.6%~7.2%、-4.8%~3.9%、-4.9%~1.4%，相对误差最终分别值：0.2% \pm 11%，-1.4% \pm 6.8%，-1.9% \pm 5.1%。

6家实验室分别对地表水、生活污水、工业废水样品进行了溴氰菊酯加标测定，加标量分别为：0.250 μg 、1.00 μg 、5.00 μg ，加标回收率分别为92.5%~111%、90.3%~97.4%、93.8%~101%，加标回收率最终值分别为101% \pm 17.5%、94.3% \pm 6.0%、97.0% \pm 5.4%。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品应至少做一个实验室空白，空白值应低于方法检出限，否则应查明原因。

11.2 校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 连续校准：每测定20个样品应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 20\%$ 。否则，需重新绘制校准曲线。

11.4 每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10时，应至少测定一个平行双样。当测定结果为10倍检出限以内（包括10倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ ；当测定结果大于10倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.5 每批样品应至少测定一个加标样品，加标回收率应在70%~130%之间。

12 废物处理

实验产生的有机废物应集中保管，委托有资质的单位进行处理。
