

F-HZ-HJ-SZ-0030

水质—六六六、滴滴涕的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于地面水、地下水以及部分污水中六六六、滴滴涕的分析。

本方法用石油醚萃取水中六六六、滴滴涕，净化后用带电子捕获检测器气相色谱仪测定。当所用仪器不同时，方法的检出范围不同。 α -六六六通常检测至 4ng/L，滴滴涕可检测至 200ng/L。

样品中的有机磷农药、不饱和烃以及邻苯二甲酸酯等有机化合物在电子捕获鉴定器上也有响应，这些干扰物质可用浓硫酸除掉。

2 试剂

2.1 载气

氯气：纯度 99.9%，氧的含量小于 5ppm，用装 5A 分子筛净化管净化。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料。

2.2.1 石油醚：沸程 30~60℃或 60~90℃，浓缩 20 倍后色谱测定无干扰峰，如有干扰需用全玻璃蒸馏器重新蒸馏。

2.2.2 浓硫酸(H_2SO_4)： $\rho=1.84g/mL$ 。

2.2.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4)：在 300℃烘箱中烘烤 4h，放入干燥器中冷却至室温，装入玻璃瓶备用。

2.2.4 硫酸钠($(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$)：20g/L 溶液，使用前用石油醚提取三次，溶液与石油醚之比为 10:1。

2.2.5 异辛烷(C_8H_{18})。

2.2.6 苯(C_6H_6)：优级纯。

2.2.7 色谱标准物： α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、PP'-DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT，纯度为 95~99%。

2.2.8 储备溶液：称取每种标准物(2.2.7)100mg，准确至 1mg，溶于异辛烷(2.2.5)(γ -六六六，先用少量苯溶解)，在容量瓶中定容至 100mL。在 4℃可储存一年。

2.2.9 中间溶液：用移液管量取八种储备溶液，移至 100mL 容量瓶中，用异辛烷(2.2.5)稀释至刻度。八种储备液量取的体积比为 $V_{\alpha\text{-六六六}}:V_{\beta\text{-六六六}}:V_{\gamma\text{-六六六}}:V_{\delta\text{-六六六}}:V_{PP'\text{-DDE}}:V_{OP'\text{-DDT}}:V_{PP'\text{-DDD}}:V_{PP'\text{-DDT}}=1:1:3.5:1:3:5:3:8$ 。

2.2.10 气相色谱用标准工作溶液，根据检测器的灵敏度及线性要求。用石油醚(2.2.1)稀释中间溶液，配制几种浓度的标准工作溶液，在 4℃可储存 2 个月。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物参考 3.6 的有关内容。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂：丙酮。

3 仪器

3.1 仪器的主要部件：带电子捕获检测器气相色谱仪，附柱加热炉、温度调节器、注入口加热器、检测器加热器及相应的温度调节器、放大器等。

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 记录器：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 器件的特性：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：1~2 支。

3.6.2 色谱柱的特征：

3.6.2.1 材料：硬质玻璃。

3.6.2.2 长度：1.8~2m。

3.6.2.3 内径：2~3.5mm。

3.6.3 色谱柱类型：填充柱。

3.6.4 载体

3.6.4.1 名称：chromosorb W AW DMCS。

3.6.4.2 粒度：80~100 目。

3.6.5 固定液

3.6.5.1 名称及其化学性质：(苯基 50%)甲基硅酮(OV—17)，最高使用温度 350℃；氟代烷基硅氧烷聚合物(QF—1)，最高使用温度 250℃。

3.6.5.2 液相载荷量：OV—17 为 1.5%；QF—1 为 1.95%。

3.6.5.3 涂渍固定液的方法：静态法。

根据担体的重量称取一定量的固定液，准确至 10mg，溶解在丙酮中，待完全溶解后，倒入担体，使担体刚好浸没在溶液中，轻轻摇动容器，让溶剂均匀挥发，待溶剂全部挥发后，即涂渍完毕。

3.6.6 色谱柱的填充方法

硬质玻璃柱的一端用硅烷化玻璃棉塞住，接真空泵，柱的另一端通过软管接漏斗，将固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内。在装填固定相的同时开动真空泵抽气，并轻轻敲击色谱柱，使固定相在色谱柱内填充紧密，填装完毕后用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。为防止真空泵油倒抽进入色谱柱，在色谱柱和泵之间联接缓冲瓶。

3.6.7 柱效能和分离度

在给定条件下色谱柱总的分离效能大于 0.8。

3.7 试样预处理时使用仪器

3.7.1 样品瓶：1L 玻璃细口瓶，具磨口瓶塞。

3.7.2 蒸发浓缩器：K—D 式，50mL 梨形瓶下部联接具有 1mL 刻度管的底瓶，或相当型式的仪器。

3.7.3 分液漏斗：500mL。

3.7.4 量筒：250mL；25mL。

3.7.5 微量注射器：5 μ L；10 μ L。

3.7.6 玻璃棉(过滤用)：在索氏提取器上用石油醚提取 4h，凉干后备用。

3.7.7 水浴锅。

3.7.8 振荡器：每分钟振荡次数不小于 200 次，备有分液漏斗固定架。

4 试样制备

4.1 样品性质

4.1.1 样品名称：水样品。

4.1.2 样品状态：液体。

4.1.3 样品的稳定性：水中六六六、滴滴涕化学性质稳定，可被微生物及碱分解。

4.2 水样采集和储存方法

4.2.1 水样采集

采集要符合采样计划的要求并在到达实验室之前使它不至变质或受到污染。用玻璃瓶(3.7.1)采集样品。在灌瓶前要把采样瓶用所需采样的水冲洗 2~3 次。

4.2.2 水样保存

采集水样后应尽快分析。如不能及时分析，可在 4℃冷藏箱中储存，不多于七天。

4.3 试样的预处理

4.3.1 水样的提取

摇匀水样，用 256mL 量筒(3.7.4)准确量取 250mL 水样，放入 500mL 分液漏斗(3.7.3)中，再向分液漏斗中加入 25mL 石油醚(2.2.1)。振摇分液漏斗，放出气体，然后将分液漏斗置于振荡机(3.7.8)上，振摇 5~10min，取下分液漏斗，静置 10~30min，使两相分层，弃去水相，上层石油醚供净化操作用。

4.3.2 提取液净化

将 2~2.5mL 浓硫酸(2.2.2)注入石油醚提取液中，开始轻轻振摇分液漏斗(注意随时放气，以防受热不均引起爆裂)，然后激烈振摇 5~10s，静置分层后弃去下层硫酸。重复上述操作数次，至硫酸层无色为止。向净化后的有机相中加入 25mL 硫酸钠水溶液(2.2.4)洗涤有机相两次(振摇分液漏斗时注意放气)，弃去水相，有机相通过铺有 5~8mm 厚无水硫酸钠(2.2.3)的三角漏斗，使有机相脱水，无水硫酸钠用玻璃棉(3.7.6)支托。有机相流入配有 1mL 刻度管的 K—D 浓缩器(3.7.2)。用 3~5mL 石油醚(2.2.1)洗涤分液漏斗和无水硫酸钠层，洗涤液收集至 K—D 浓缩器中。

4.3.3 样品的浓缩

将 K—D 浓缩器置于水浴锅(3.7.7)上，水浴温度 40~70℃(70~100℃)。当体积缩小至 0.5~1mL 时取下 K—D 浓缩器，冷却至室温。用石油醚(2.2.1)冲洗玻璃接口并定容至 1mL，备色谱分析。

注：样品预处理时使用的石油醚易挥发着火，预处理操作需注意通风。

5 操作步骤

5.1 调整仪器

5.1.1 气化室温度：200℃。

5.1.2 柱烘箱温度：恒温，180℃。

5.1.3 载气流速：恒压，流速 60mL/min，根据色谱柱的阻力调节柱前压。

5.1.4 检测器

5.1.4.1 温度及允许极限：检测器温度 220℃，根据放射源种类确定最高允许温度。

5.1.4.2 电压和电流的控制：根据被测组分的出峰情况调节脉冲电压的周期或直流电源的电压。

5.1.4.3 辅助气体的调节：如有辅助气体线路，可调节总气体量不小于 60mL/min。

5.1.5 记录器

5.1.5.1 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录仪衰减。

5.1.5.2 纸速：5mm/min。

5.2 校准

5.2.1 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。决定周期长短需视仪器的稳定性，一般可在测定三个试样后校准一次。

5.2.2.2 标准样品的制备：在线性范围内配制一系列浓度的标准工作溶液。

5.2.2.3 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. 调节仪器的重复性条件：一个样品连续注射进样二次，其峰高相对偏差不大于 7%，即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，直接与单个标准比较以测定农药的浓度。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式(1)校准：

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

式中：\$X_i\$——试样中组分 i 的含量；
 \$E_i\$——标准样品中组分 i 的含量；
 \$A_i\$——试样中组分 i 的峰高，毫米；
 \$A_E\$——标准溶液中组分 i 的峰高，毫米。

5.3 试验

5.3.1 进样

5.3.1.1 进样方式：注射器进样。

5.3.1.2 进样量：一次进样量为 3~5μL。

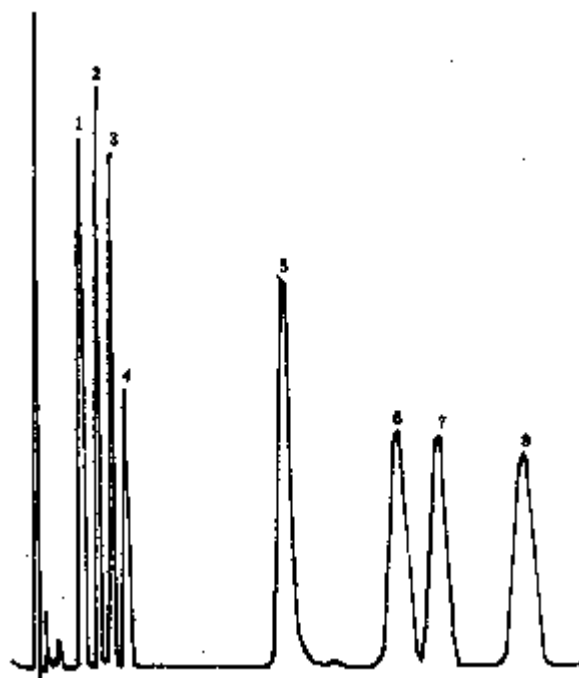
5.3.1.3 操作：用待注射的样品润湿针头及针筒。抽取待测样品，排出所有气泡后使注射器(3.7.5)中的样品体积准确至 3~5μL，迅速将注射器中样品注射至色谱仪中，并立即将注射器拔出。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图(见下图)

柱填充剂：1.5%OV—17+1.95%QF—1。

载气：氮气 60mL/min，柱温 180℃。



六六六、滴滴涕气相色谱图

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、PP' -DDE、OP'-DDT、PP' -DDD、PP' -DDT。

5.4.2.2 检验可能存在的干扰：用另一根色谱柱进行色谱分析，可确定样品色谱峰有无干扰。

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，从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:

$$c = \frac{m \cdot h_1 \cdot V_1 \cdot K}{h_2 \cdot V_2 \cdot V_3} \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——试样中农药浓度, $\mu\text{g/L}$;
 m ——标准农药, ng ;
 h_1 ——样品峰高, mm ;
 V_1 ——提取液体积, μL ;
 K ——稀释因子;
 h_2 ——标准农药的峰高; mm ;
 V_2 ——提取液进样体积; μL ;
 V_3 ——被提取的样品体积; mL 。

6 结果计算

6.1 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

根据计算公式计算出出现组分的含量, 结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密度(见表 1)。

6.2.3 准确度(见表 2)。

6.2.4 检出限

当气相色谱仪仪器的灵敏度最大时, 以噪音的 2.5 倍作为仪器的检出限。本方法要求仪器的灵敏度不低于 10^{-11}g 。

7 参考文献

GB7492-87。

表 1 精密度(重复性和再现性) mg/L

| 浓度 | | 试样 | α —666 | γ —666 | β —666 | δ —666 | PP'—DDE | OP'—DDT | PP' —DDD | PP' —DDT |
|-----|---|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | 加入量 项目 | L=0.0040 | L=0.0040 | C=0.015 | L=0.0040 | L=0.015 | L=0.020 | L=0.012 | L=0.032 |
| | | | H=0.080 | H=0.080 | H=0.30 | H=0.080 | H=0.30 | H=0.40 | H=0.24 | H=0.64 |
| 重复性 | L | 重 复 性 | 11.6×10^{-4} | 11.1×10^{-4} | 14.7×10^{-4} | 9.3×10^{-4} | 16.5×10^{-4} | 18.6×10^{-4} | 27.4×10^{-4} | 7.9×10^{-3} |
| | | 实验室数量 | 10 | 9 | 4 | 7 | 6 | 5 | 5 | 5 |
| | H | 重 复 性 | 11.5×10^{-3} | 6.1×10^{-3} | 10.6×10^{-3} | 9.4×10^{-3} | 14.6×10^{-3} | 8.6×10^{-2} | 5.8×10^{-2} | 14.6×10^{-2} |
| | | 实验室数量 | 11 | 7 | 6 | 10 | 6 | 11 | 7 | 10 |
| 再现性 | L | 再 现 性 | 12.7×10^{-4} | 10.2×10^{-4} | 3.4×10^{-4} | 11.9×10^{-4} | 3.2×10^{-3} | 9.3×10^{-3} | 7.1×10^{-3} | 10.5×10^{-3} |
| | | 实验室数量 | 9 | 8 | 6 | 6 | 6 | 8 | 6 | 7 |
| | H | 再 现 性 | 14.7×10^{-3} | 12.7×10^{-3} | 7.6×10^{-2} | 0.9×10^{-3} | 6.8×10^{-2} | 11.6×10^{-2} | 9.1×10^{-2} | 16.1×10^{-2} |
| | | 实验室数量 | 9 | 8 | 9 | 8 | 10 | 11 | 9 | 9 |

注：L——低浓度溶液，H——高浓度溶液

表 2 准确度（地表水加标回收率）

| 浓 度 | 试样 | α —666 | γ —666 | β —666 | δ —666 | PP' —DDE | OP'—DDT | PP' —DDD | PP' —DDT |
|--------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | 加入量 项目 | L=0.0040 H=0.080 mg/L | L=0.0040 H=0.080 mg/L | L=0.015 H=0.30 mg/L | L=0.0040 H=0.080 mg/L | L=0.015 H=0.30 mg/L | L=0.020 H=0.40 mg/L | L=0.012 H=0.24 mg/L | L=0.032 H=0.64 mg/L |
| | | | | | | | | | |
| L | 回收率，% | 96.7 | 94.1 | 97.9 | 96.5 | 96.5 | 99.7 | 96.8 | 96.5 |
| | 实验室数量 | 8 | 7 | 6 | 7 | 7 | 9 | 8 | 6 |
| H | 回收率，% | 103.6 | 101.6 | 103.0 | 99.8 | 101.6 | 100.3 | 98.2 | 99.6 |
| | 实验室数量 | 10 | 11 | 8 | 8 | 8 | 9 | 10 | 10 |