

ICS 13.080
Z 18
备案号: 42282-2014

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 2084—2014

土壤中有机氯农药残留检测 气相色谱-质谱法

Determination of organochlorine pesticides residues in soil by GC—MS

2014 - 05 - 04 发布

2014 - 06 - 01 实施

吉林省质量技术监督局

发布

本标准仅供内部使用 不得翻印

本标准仅供内部使用 不得翻印

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009和GB/T 20001.4-2001给出的规则起草。

本标准由吉林省农业委员会提出并归口。

本标准起草单位：吉林农业大学（农业部参茸产品质量监督检验测试中心）、吉林出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：李月茹、侯志广、陈丹、孟欣欣、张敏、陈颖、朱艳萍、许焯炜、冯家、陈晓林。

本标准仅供内部使用

不得翻印

不得翻印

本标准仅供内部使用 不得翻印

本标准仅供内部使用 不得翻印

土壤中有机氯农药残留检测 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了土壤中 α -六六六、 β -六六六、林丹、 δ -六六六，五氯硝基苯、OP'-DDT、PP'-DDT、PP'-DDE、PP'-DDD 9种有机氯农药残留量的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于土壤中 α -六六六、 β -六六六、林丹、 δ -六六六，五氯硝基苯、OP'-DDT、PP'-DDT、PP'-DDE、PP'-DDD 9种有机氯农药残留量的测定。

本标准方法的检出限为 1.5×10^{-3} mg/kg ~ 2.0×10^{-3} mg/kg (参见附录A)。

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，仅所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 6379(所有部分) 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）

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

试料中的农药用石油醚和丙酮混合溶剂经索氏提取器提取，提取液经过弗罗里硅土柱净化后，用气相色谱-质谱仪测定，选择离子定性和内标法定量。

4 试剂与材料

除非有说明，所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682中规定的一级水。

4.1 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：650 °C灼烧4 h，在干燥器中保存。

4.2 石油醚 (60 °C ~ 90 °C)：全玻璃系统重蒸馏后使用。

4.3 正己烷 (C_6H_{14})：优级纯。

4.4 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)。

4.5 助滤剂：Celite 545。

4.6 SPE 弗罗里硅土小柱：1 000 mg，6 ml。

4.7 α -六六六、 β -六六六、林丹、 δ -六六六，五氯硝基苯、OP'-DDT、PP'-DDT、PP'-DDE、PP'-DDD 9种有机氯农药标准品，纯度 $\geq 98.0\%$ ；内标物环氧七氯，纯度为99.9%。

4.8 农药标准储备溶液

逐一分别称取0.01 g 有机氯农药标准品（精确至0.000 01 g），分别置于10 ml 容量瓶中，用丙酮定容。逐一分别配制成1000 mg/L的单一有机氯农药标准储备液，贮存在-18 °C以下冰箱中，有效期6

个月。逐一分别移取0.5 ml单一有机氯农药标准储备液混合于50 ml 容量瓶中，用丙酮定容至刻度，配制成10 mg/L 9种有机氯农药混合标准储备液，置4 °C保存，有效期3个月。（参见附录A）。

4.9 农药标准工作液

准确移取1 ml 质量浓度为10 mg/L 9种有机氯农药混合标准储备液于100 ml 容量瓶中，用正己烷定容，配制成0.1 mg/L 9种有机氯农药混合标准工作液，置避光4 °C保存，有效期1个月。

4.10 内标物溶液

4.10.1 内标物储备液

准确称取0.01 g（精确至0.000 01 g）环氧七氯于烧杯中，用丙酮溶解并转移至100 ml容量瓶中，用丙酮定容，该溶液质量浓度为100 mg/L，贮存在-18°C以下冰箱中，有效期6个月。移取1 ml内标物溶液于10 ml 容量瓶中，用丙酮定容至刻度，该溶液质量浓度为10 mg/L转移至储备瓶中，4 °C保存，有效期3个月。

4.10.2 内标物工作液

准确移取1 ml 内标物储备液（4.10.1）于100 ml 的容量瓶中，用正己烷定容，配制成0.1 mg/L 环氧七氯农药标准工作液，现用现配。。

4.11 农药混合标准使用液

分别准确移取5 ml 0.1 mg/L内标物工作液（4.10.2）和5 ml 0.1 mg/L 混合标准工作液（4.9）于10 ml 的容量瓶中，摇均，配制成0.05 mg/L的农药混合标准使用液，现用现配。

5 仪器设备

5.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击电离源（EI）。

5.2 分析天平，感量±0.000 01 g、感量±0.0 1 g。

5.3 旋涡混和器。

5.4 层析柱：30 cm×1.5 cm。

5.5 旋转蒸发仪。

5.6 氮吹仪。

6 试样的制备

按照NY/T 395中有关规定采集土壤，采集后风干至含水量为5%以下去杂物，研碎过0.3 mm筛，充分混匀，取500 g装入样品瓶中备用。装瓶密封写好编号后，置于冷藏室内，待测。

7 分析步骤

7.1 提取

称取试样20 g（精确至0.01 g），置于100 mL烧杯中，加水2 mL，助滤剂4 g，充分混匀后置于37 μm 纱网中（或确认无干扰的滤纸）。将纱网放入索氏提取器中，用100 mL石油醚—丙酮混合溶液（1+1）在60 °C~70 °C条件下回流提取8 h。取下烧瓶过滤，预先用1 g助滤剂装好层析柱，用250 mL烧瓶接过滤

液，收集过滤液，5 mL~10 mL石油醚湿润，倒入提取液后，用负压迅速抽干，每次用10 mL石油醚刷洗烧瓶后倒入层析柱，抽滤，重复3次。每次倒入石油醚前，应停止抽滤，最后用10 mL石油醚分2次洗层析柱壁。

7.2 浓缩与净化

7.2.1 浓缩

提取液用旋转蒸发仪在40 °C水浴、减压蒸馏，浓缩试液少于1 mL，取下用氮气吹至近干，立即加入2.0 mL正己烷，摇匀后待净化。

7.2.2 净化

依次用5 mL的丙酮+正己烷混合溶液（10+90）、5 mL的正己烷预淋洗弗罗里硅土小柱，弃去流出液，当溶剂液面到达柱吸附层表面时，立即倒入待净化样品溶液，用100 mL烧杯接收洗脱液，用5 mL丙酮+正己烷混合溶液（15+85）冲洗烧瓶后淋洗弗罗里硅土柱，并重复一次，取下用氮气吹干后，立即加入2 mL石油醚和2 mL内标物溶液，摇匀，供气相色谱-质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 仪器条件

7.3.1.1 色谱柱

DB-17 ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 石英毛细管柱或相当者；

7.3.1.2 温度

柱温箱温度：60 °C (保持1 min) 25 °C/min 180 °C (保持10 min) 5 °C/min 260 °C (保持20 min)；

进样口温度：250 °C；

离子源温度：230 °C；

接口温度：280 °C；

7.3.1.3 电离电压：70 eV。

7.3.1.4 载气

氮气：纯度≥99.999%，恒流模式，流速为1.0 mL/min；

7.3.1.5 进样方式和进样量

不分流进样，1.5 min 后打开分流阀；进样量：1 μL；

7.3.1.6 扫描方式

选择离子监测，每种目标化合物分别选择一个定量离子和一至三个定性离子，保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值参见附录B。每组检测离子的开始时间和组内各个离子的驻留时间参见附录C。

7.3.2 定性测定

进行样品测定时，如果检出的色谱峰保留时间与标准样品相一致（±0.05 min），并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的离子均出现，而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比相一致，则可判断样品中存在这种农药化合物。

7.3.3 定量测定

采用内标法，以单离子定量。内标物为环氧七氯（heptachlor epoxide）。本方法的农药标准混合溶液的选择离子监测色谱图参见附录D。

7.4 空白试验

除不加试料外，其余均按7.1~7.3步骤进行。

8 结果计算

试料中农药的残留量用质量分数 w 计，数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示，按公式 (1) 计算：

$$w = \frac{\rho_S \times A_X \times A_{is} \times V_0}{A_{iX} \times A_s \times m \times F} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

w —— 试料中农药的残留量用质量分数，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

ρ_S —— 标准溶液质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

V_0 —— 试样溶液最终定容体积，单位为毫升 (ml)；

A_s —— 标准溶液中农药的峰面积；

A_{is} —— 标准溶液中内标物的峰面积；

A_X —— 试样溶液中农药的峰面积；

A_{iX} —— 试样溶液中内标物的峰面积；

m —— 试样质量，单位为克 (g)；

F —— 分取体积/提取液体积。

注：计算结果保留两位有效数字。

9 精密度

本标准精密度数据是按照GB/T 6379.2的规定确定的，获得重复性和再现性的值以95%的可信度来计算。本方法的精密度数据参见附录E。

附 录 A
(规范性附录)

9 种农药中英文名称、方法检出限、分组、溶剂选择和混合标准溶液浓度表

表A.1 9 种农药中英文名称、方法检出限、分组、溶剂选择和混合标准溶液浓度表

序号	中文名称	英文名称	方法检出限 mg/kg	混合标准工作液 质量浓度 mg/L (正己烷)	备注
1	α-六六六	alpha-BHC	2.0×10^{-3}	10	
2	五氯硝基苯	PCNB	2.0×10^{-3}	10	
3	林丹	Lindane	2.0×10^{-3}	10	
4	β-六六六	beta-BHC	2.0×10^{-3}	10	
5	δ-六六六	delta-BHC	2.0×10^{-3}	10	
6	环氧七氯	Heptachlor-epoxide	—	—	内标
7	p, p'-DDE	p, p'-DDE	1.5×10^{-3}	10	
8	o, p'-DDT	o, p'-DDT	2.0×10^{-3}	10	
9	p, p'-DDD	p, p'-DDD	1.5×10^{-3}	10	
10	p, p'-DDT	p, p'-DDT	2.0×10^{-3}	10	

附 录 B
(资料性附录)

9 种农药和内标化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的比值

表B.1 9 种农药和内标化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的比值

序号	中文名称	英文名称	保留时间 min	定量离子	定性离子1	定性离子2	定性离子3
1	α -六六六	alpha-BHC	13.18	219(100)	183(98)	221(47)	254(6)
2	五氯硝基苯	PCNB	14.96	295(100)	237(159)	249(114)	
3	林丹	Lindane	16.05	183(100)	219(93)	254(13)	221(40)
4	β -六六六	beta-BHC	17.79	219(100)	217(78)	181(94)	254(12)
5	δ -六六六	delta-BHC	19.78	219(100)	217(80)	181(99)	254(10)
6	环氧七氯	Heptachlor-epoxide	23.60	353(100)	355(75)	351(52)	
7	p, p'-DDE	p, p'-DDE	26.71	318(100)	316(80)	246(39)	248(70)
8	o, p'-DDT	o, p-DDT	29.03	235(100)	237(63)	165(37)	199(14)
9	p, p'-DDD	p, p'-DDD	29.36	235(100)	237(64)	199(12)	165(46)
10	p, p'-DDT	p, p'-DDT	30.51	235(100)	237(65)	246(7)	165(34)

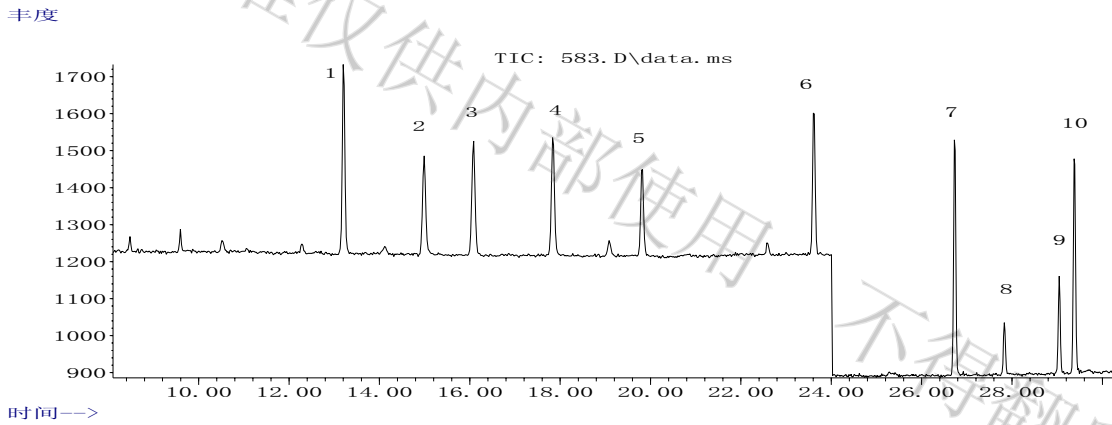
附录 C
(资料性附录)

9 种农药和内标选择离子监测分组表

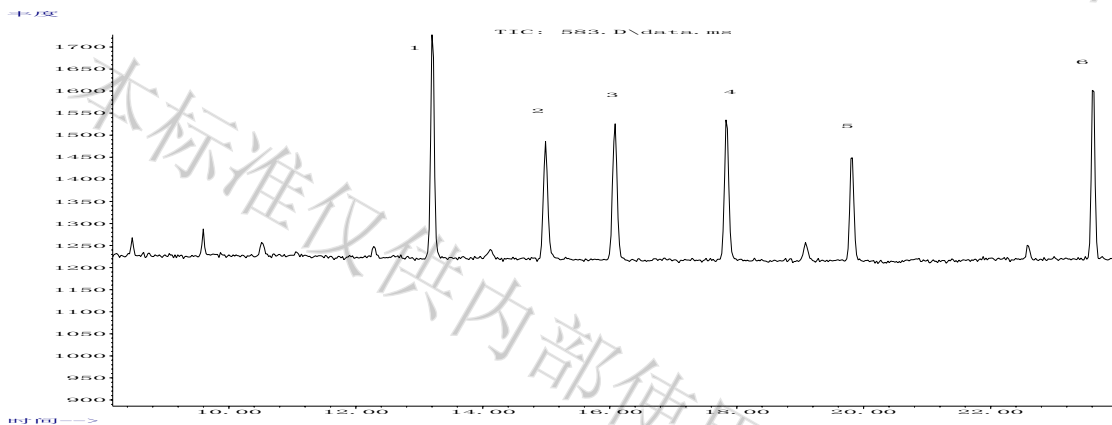
序号	时间/min	离子 amu	驻留时间 ms
A	1~24	181, 183, 217, 219, 221, 237, 249, 254, 351, 353, 355	50
B	24~35	165, 199, 235, 237, 246, 248, 316, 318	50

附录 D
(资料性附录)

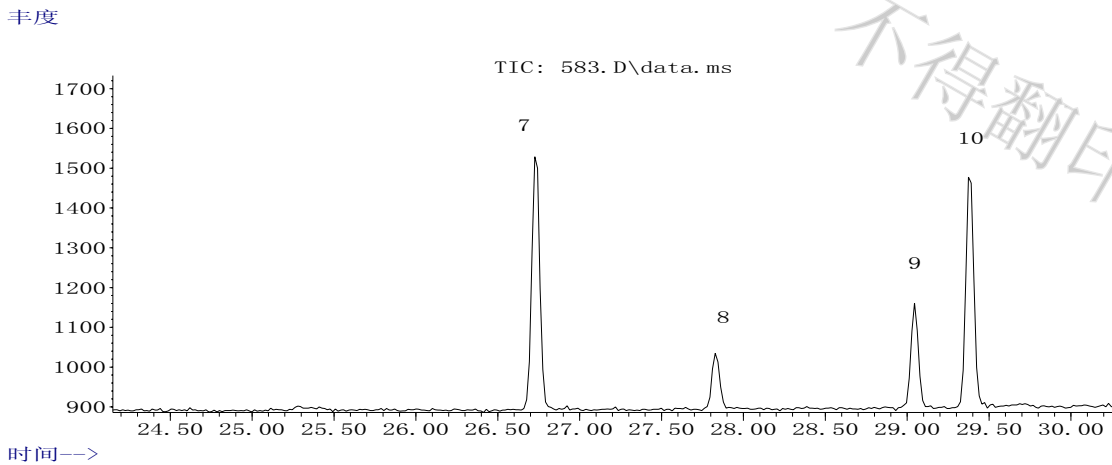
农药标准混合溶液的选择离子监测 GC-MS 图



图D.1 农药标准混合溶液的选择离子监测 GC-MS 图



图D.2 8min~24min 放大图



图D.3 24min~31min 放大图

附录 E
(资料性附录)

9 种农药精密度数据表

表E.1 9 种农药精密度数据表

序号	农药名称	添加水平 mg/kg	重复性限 r	再现性限 R	添加水平 mg/kg	重复性限 r	再现性限 R
1	α -六六六	0.05	0.007	0.013	0.25	0.015	0.033
2	五氯硝基苯	0.05	0.009	0.012	0.25	0.023	0.032
3	林丹	0.05	0.013	0.011	0.25	0.027	0.033
4	β -六六六	0.05	0.011	0.009	0.25	0.034	0.044
5	δ -六六六	0.05	0.007	0.009	0.25	0.046	0.052
6	p, p'-DDE	0.05	0.008	0.012	0.25	0.036	0.042
7	o, p'-DDT	0.05	0.011	0.012	0.25	0.026	0.032
8	p, p'-DDD	0.05	0.007	0.009	0.25	0.046	0.051
9	p, p'-DDT	0.05	0.011	0.008	0.25	0.027	0.036