

TB

团体标准

水质 敌百虫、敌敌畏、内吸磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷的测定 气相色谱法

Water quality - determination of trichlorphon, Dichlorvos, demeton, Dimethoate, methyl parathion, Malathion, parathion by gas chromatography

宁夏化学分析测试协会 发布

前言

本标准按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定编写。

本标准由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本标准起草单位：银川中铁水务集团有限公司、宁夏水润检测技术有限公司、中铁水务集团有限公司、宁夏化学分析测试协会。

本标准主要起草人：王庆利、何康丽、杨宏娟、宋云、张任丽、徐宁宁、王旭乾、雷岩斌、赵羽、孟红福、汪寅莹、徐宁宁、刘铭、张彦文、李晓强、陈浩浩、袁廷彦、黄永亮、郑琳琳、唐晓宇、晋雪婷。

本标准为首次发布。

水质 敌百虫、敌敌畏、内吸磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷的测定 气相色谱法

1. 适用范围

本标准规定了测定生活饮用水和水源水中敌百虫、敌敌畏、内吸磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷化合物的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活饮用水中敌百虫、敌敌畏、内吸磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷等 7 种有机磷农药类化合物的测定。

当取样体积为 250ml 水样萃取后测定，7 种有机磷农药类化合物的方法检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 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》。

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

3 方法原理

水中微量有机磷经二氯甲烷萃取、浓缩，定量注入色谱仪，各有机磷在色谱柱上逐一分离，依次在火焰光度检测器富氢火焰中燃烧，发射出 526 nm 波长的特征光。光强度与含磷量成正比，此特征光通过滤光片，由光电倍增管检测进行定量分析。

4 试剂或材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的蒸馏水或通过纯水设备制备的水

4.1 载气：氮气[$\phi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

4.2 辅助气体：氢气、空气。

4.3 二氯甲烷：色谱纯。

4.4 丙酮：色谱纯

4.5 无水硫酸钠。

4.6 标准储备溶液：将敌敌畏、敌百虫、内吸磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷标准溶液用丙酮配制，其浓度：敌敌畏、敌百虫、内吸磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷均为 100 $\mu\text{g/mL}$ ，0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。或使用有证标准物质。

4.7 标准使用溶液：临用前吸取一定量的标准储备溶液用二氯甲烷稀释至浓度均为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用溶液。

5 仪器设备

5.1 气相色谱仪：火焰光度检测器（FPD），记录仪或工作站。

5.2 色谱柱：石英玻璃毛细管柱 HP-5（30m \times 320 μm \times 0.25 μm ），或同等极性色谱柱。

5.3 微量注射器：10 μL 。

5.4 全自动定量浓缩仪。

5.5 分液漏斗：500 mL。

6 样品

6.1 水样的采集和保存

水样采集于硬质磨口玻璃瓶中，0 °C~4 °C冷藏保存，保存时间为 24 h。

6.2 水样的预处理

6.2.1 萃取：取 250 mL 水样置于 500 mL 分液漏斗中，用 50 mL 二氯甲烷（重蒸）分两次萃取，合并萃取液，用无水硫酸钠脱水。

6.2.2 浓缩：将 6.2.1 的样品萃取液，于 40 °C~60 °C水浴中浓缩至 1.0 mL，供分析用。

7 试验步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气化室温度：270 °C。

7.1.2 柱温：程序升温，初温 120 °C，保持 1 min，以 20 °C/min 升至 190 °C，保持 5 min。

7.1.3 检测器温度：270 °C。

7.1.4 载气流量：氮气（30 mL/min）；尾吹气流量（15 mL/min）；氢气和空气根据所用仪器选择最佳流量。

7.1.5 衰减：根据样品中被测组分含量调节衰减。

7.2 校准

7.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

7.2.2 标准样品使用次数：每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

7.2.3 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的进样体积相同；

b) 标准样品与试样尽可能同时分析。

7.2.4 标准曲线的绘制：取不同体积标准使用溶液，用二氯甲烷稀释成有机磷混合标准系列，各取 1 μL 注入气相色谱仪。以测得的峰高为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

7.3 进样

7.3.1 进样方式：液体直接进样。

7.3.2 进样量：1.0 μL。

7.4 记录

以标准样品核对，记录色谱峰高的保留时间及对应的化合物。

7.5 色谱图考察

标准物质色谱图，见图 1。

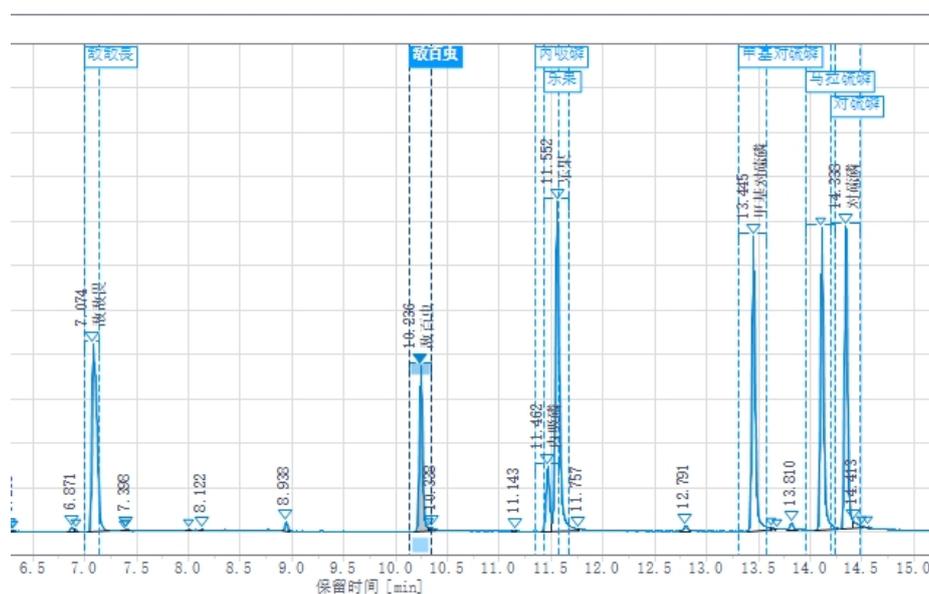


图 1 有机磷农药标准物质色谱图

8 试验数据处理

8.1 定性分析

8.1.1 出峰顺序：敌敌畏，敌百虫，内吸磷，乐果，甲基对硫磷，马拉硫磷和对硫磷。

8.1.2 保留时间：敌敌畏，7.074 min；敌百虫，10.236min；内吸磷，11.462 min；乐果，11.552 min；甲基对硫磷，13.445 min；马拉硫磷，14.336 min；对硫磷，14.413 min。

8.2 定量分析

根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出萃取液中有机磷的质量浓度。按式（1）计算水样中有机磷的质量浓度。

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- ρ (B)——水样中有机磷的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- ρ 1——从标准曲线上查出有机磷的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；
- V1——浓缩后的体积，单位为毫升（mL）；
- V——水样体积，单位为毫升（mL）。

8.3 结果表示

8.3.1 定性结果：根据标准色谱图中各组分保留时间确定被测水样中有机磷农药的种类。

8.3.2 定量结果：按式（1）计算出水样中各组分的质量浓度，含量的表示方法以毫克每升（mg/L）表示。

8.3.3 结果表示测定结果小数位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

4 个实验室测定加标水样，有机磷各组分的加标回收的测定，分别加 0.025 mg/L, 0.050 mg/L, 0.350 mg/L 3 个浓度作回收试验，测定 7 次，测定结果为 7 次的平均值。

表 1 加标回收试验结果

化合物名称	加标 0.025mg/L	加标 0.050 mg/L	加标 0.350mg/L
	测定值/（mg/L）	测定值/（mg/L）	测定值/（mg/L）
敌敌畏	0.023	0.045	0.328
敌百虫	0.020	0.057	0.302
内吸磷	0.020	0.051	0.285
乐果	0.022	0.049	0.301
甲基对硫磷	0.022	0.055	0.303
马拉硫磷	0.021	0.058	0.298
对硫磷	0.021	0.056	0.294

9.2 准确度

有机磷各组分的精密度及准确度，相对标准偏差分别为：敌敌畏：4.0%~9.0%；敌百虫：7.0%~14%；内吸磷：9.0%~20%；乐果：8.0%~12%；甲基对硫磷：7.0%~11.0%；马拉硫磷：8.0%~14.0%；对硫磷：7.0%~8.0%。平均回收率分别为：敌敌畏：92.0%；敌百虫：93.3%；内吸磷：87.7%；乐果：90.7%；甲基对硫磷：95.0%；马拉硫磷：95.0%；对硫磷：92.3%。Wdd4

表 2 有机磷各组分的准确度及精密度测定

化合物名称	加标量 0.025mg/L		加标量 0.050 mg/L		加标量 0.350mg/L	
	回收率(%)	相对标准偏差 (%)	回收率(%)	相对标准偏差 (%)	回收率(%)	相对标准偏差 (%)
敌敌畏	92	4	90	4.5	94	9
敌百虫	80	14	114	7	86	8
内吸磷	80	20	102	15	81	9
乐果	88	12	98	8	86	8
甲基对硫磷	88	11	110	7	87	8
马拉硫磷	84	14	116	8	85	8
对硫磷	84	7	112	8	84	8

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个/批) 至少做 1 个实验室空白, 测定结果应低于方法检出限。

10.2 校准

标准系列至少需 5 个浓度, 目标化合物相对响应因子的 RSD 应 $\leq 20\%$, 或标准曲线相关系数应 ≥ 0.99 。每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个/批) 应测定一个标准系列中间浓度点, 其测定结果与标准系列该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

10.3 平行样测定

每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个/批) 应至少测定 1 个平行样, 平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

10.4 基体加标回收率

测定每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个/批) 应至少测定 1 个基体加标样品, 基体加标回收率应在 65%~110%之间。

11 废物处理

实验中产生的废物应分类收集, 统一保管, 并做好相应标识, 依法委托有资质的单位进行处理。

附录 A

(规范性附录)

方法检出限和测定下限表 A

序号	化合物名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	敌敌畏	0.1	0.4
2	敌百虫	0.1	0.4
3	内吸磷	0.1	0.4
4	乐果	0.1	0.4
5	甲基对硫磷	0.1	0.4
6	马拉硫磷	0.1	0.4
7	对硫磷	0.1	0.4