

HJ

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

2014-03-31 发布

2014-07-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2014 年 第 24 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测工作，现批准《水质 松节油的测定 气相色谱法》等 4 项标准为国家环境保护标准，并于发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 松节油的测定 气相色谱法》(HJ 696—2014)。
- 二、《水质 丙烯酰胺的测定 气相色谱法》(HJ 697—2014)。
- 三、《水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法》(HJ 698—2014)。
- 四、《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 699—2014)。

以上标准自 2014 年 7 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 (bz.mep.gov.cn) 查询。

特此公告。

环境保护部
2014 年 3 月 31 日

目 次

前 言.....	iv
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.....	3
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。

本标准为首次发布。

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站和泰州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2014 年 3 月 31 日批准。

本标准自 2014 年 7 月 1 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 100 ml 时，本标准的方法检出限：百菌清为 0.07 $\mu\text{g/L}$ ，溴氰菊酯为 0.40 $\mu\text{g/L}$ ；测定下限：百菌清为 0.28 $\mu\text{g/L}$ ，溴氰菊酯为 1.60 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

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 4 h，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 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

HJ 698—2014

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

称取 142 g 硫酸钠 (5.5) 溶于少量水中，稀释至 1 000 ml。

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， $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ ，内涂 5% 苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 $0.25 \mu\text{m}$ 。或其他等效毛细管色谱柱。

6.3 色谱柱 2：石英毛细管柱， $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ ，内涂 35% 苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 $0.25 \mu\text{m}$ 。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：100 ml，250 ml。

6.7 微量注射器：10 μl ，50 μl ，100 μl 。

6.8 干燥柱：长 250 mm，内径 20 mm，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 10 g 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 500 ml 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 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 下保存，7 d 内完成萃取，萃取液可保存 40 d。

7.2 试样的制备

7.2.1 量取 100.0 ml 样品置于 250 ml 分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠 (5.6)，溶解后，加入 10 ml 正己烷 (5.1)，振摇放气后置于振荡器上剧烈振荡 5 min，静置 10 min 分层，将正己烷萃取液转移至 100 ml 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 5 ml 浓硫酸，振荡放气，静置 1 min 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 5.0 ml，待测。

7.3 空白试样的制备

量取 100.0 ml 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：1.0 ml/min。

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

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 10 ml 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 0.0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L，溴氰菊酯质量浓度分别为 0.0 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/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。

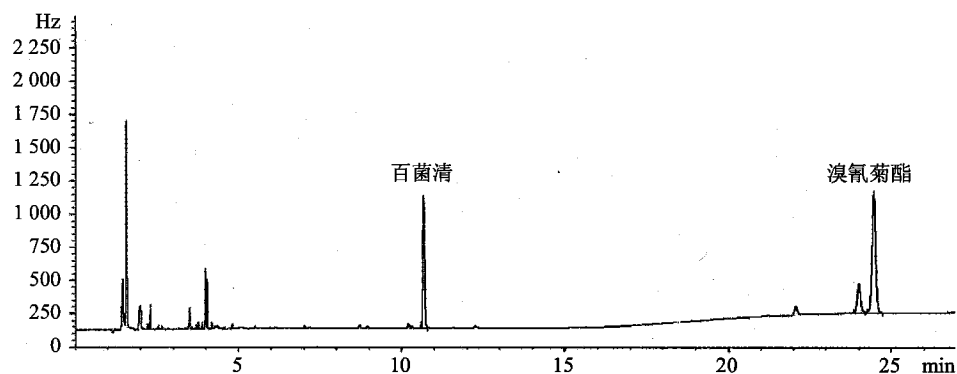


图 1 百菌清和溴氰菊酯标准色谱图 (色谱柱 1)

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。

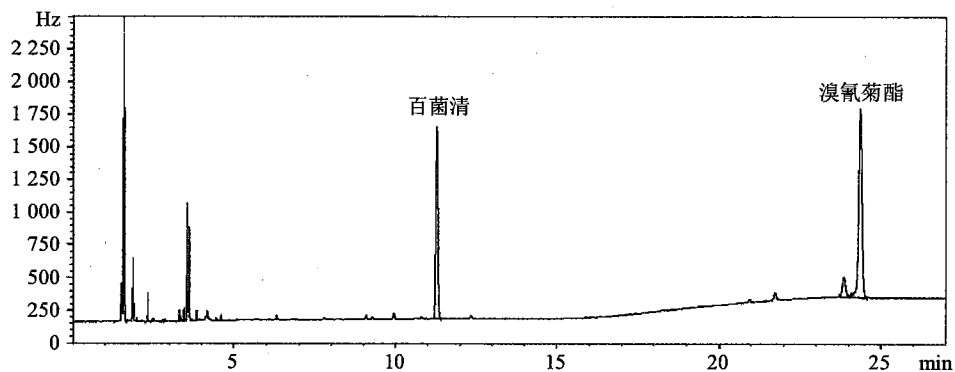


图 2 百菌清和溴氰菊酯辅助定性色谱图（色谱柱 2）

9.2 定量分析

样品中百菌清和溴氰菊酯的质量浓度，按照式（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、溴氰菊酯的质量浓度， 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；当测定结果大于或等于 $1.00 \mu\text{g/L}$ 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质量浓度为 $0.500 \mu\text{g/L}$ 、 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 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质量浓度为 $2.50 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \mu\text{g/L}$ 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% ；重复性限分别为 $0.37 \mu\text{g/L}$ 、 $1.4 \mu\text{g/L}$ 、 $5.6 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.43 \mu\text{g/L}$ 、 $1.8 \mu\text{g/L}$ 、 $6.1 \mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6 家实验室分别对含百菌清质量浓度为 $0.500 \mu\text{g/L}$ 、 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 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 $0.050 \mu\text{g}$ 、 $0.200 \mu\text{g}$ 、 $1.00 \mu\text{g}$ ，加标回收率分别为 $82.0\% \sim 92.0\%$ 、 $89.0\% \sim 95.5\%$ 、 $89.0\% \sim 97.3\%$ ，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质量浓度为 $2.50 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \mu\text{g/L}$ 的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为 $-4.6\% \sim 7.2\%$ 、 $-4.8\% \sim 3.9\%$ 、 $-4.9\% \sim 1.4\%$ ，相对误差最终分别为 $0.2\% \pm 11\%$ 、 $-1.4\% \pm 6.8\%$ 、 $-1.9\% \pm 5.1\%$ 。

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 $0.250 \mu\text{g}$ 、 $1.00 \mu\text{g}$ 、 $5.00 \mu\text{g}$ ，加标回收率分别为 $92.5\% \sim 111\%$ 、 $90.3\% \sim 97.4\%$ 、 $93.8\% \sim 101\%$ ，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，加标回收率应为 $70\% \sim 130\%$ 。

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。

中华人民共和国国家环境保护标准
水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法
HJ 698—2014

*

中国环境出版社出版发行
(100062 北京市东城区广渠门内大街16号)
网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2014年6月第1版 开本 880×1230 1/16

2014年6月第1次印刷 印张 1

字数 30千字

统一书号: 135111·333

定价: 16.00元

*



135111333