

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-201□

---

## 固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法

Solid Waste-Determination of Organic Phosphorous Pesticides

by Gas Chromatography

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 发 布

# 目 次

前言.....	III
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	6
附录 A （资料性附录） 方法的检出限、测定下限、精密度和准确度 .....	8

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，改善生态环境，保障人体健康，规范固体废物中有机磷农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中有机磷农药的气相色谱-火焰光谱检测器法或气相色谱-氮磷检测器法。

本标准为首次发布。

本标准的附录A为资料性附录。

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：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：苏州市环境监测中心站、上海市浦东新区环境监测站、上海市嘉定区环境监测站、上海市黄浦区环境监测站、上海纺织节能环保中心、上海市普陀区环境监测站。

本标准环境保护部20□□年□□月□□日发布。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法

## 1 适用范围

本方法适用于固体废物中甲拌磷、乐果、二嗪农、乙拌磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、毒死蜱、稻丰散、丙溴磷、乙硫磷等12种有机磷农药的气相色谱法测定。

测定固体废物时，样品量为10g时，12种有机磷农药的检出限为0.54~1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为2.2~6.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，具体见附表A.1。

本方法适用于固体废物中生活污水和工业废渣的测定。

## 2 规范性引用文件

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

HJ/T 20	工业固体废物采制样技术规范
NY/T 52	土壤水分测定法
HJ299-2007	固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

## 3 方法原理

本方法采用气相色谱-火焰光谱检测器或气相色谱-氮磷检测器法测定固体废物中的有机磷农药。样品全量的测定是通过有机溶剂索氏提取或等同的其它预处理方法，样品浸出液的测定是通过翻转震荡，正压过滤，液液萃取，然后经净化浓缩转化为最终分析试样，使用气相色谱-火焰光谱检测器或气相色谱-氮磷检测器检测，根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量分析。

## 4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水。

- 4.1 正己烷：农残级。
- 4.2 丙酮：农残级。
- 4.3 二氯甲烷：农残级。
- 4.4 乙酸乙酯：农残级。
- 4.5 浓硫酸：优级纯。
- 4.6 浓硝酸：优级纯。

- 4.7 甲醇：优级纯。
- 4.8 有机磷农药标准品： $\rho=200\text{mg/L}$ ，12种市售有证有机磷农药标准品。
- 4.9 有机磷农药混合标准使用溶液： $5.0\text{mg/L}$ 。分别取  $250\mu\text{L}$  各有机磷农药标准品（4.8）于  $10\text{ml}$  容量瓶中，正己烷稀释定容，配制成有机磷农药混合标准使用液。避光  $4^\circ\text{C}$  冷藏，保存期半年。
- 4.10 无水硫酸钠：分析纯。 $400^\circ\text{C}$  加热处理  $4\text{h}$ ，冷却密封保存。
- 4.11 浸提剂：将质量比为 2:1 的浓硫酸(4.5)和浓硝酸(4.6)混合液加入到试剂水中,使 pH 为  $3.20\pm 0.05$ 。
- 4.12 硅胶：色谱纯，100-200 目。使用前需进行活化和净化处理。在烧杯中用甲醇（4.7）洗净，待甲醇挥发完全后，在蒸发皿中摊开，厚度小于  $10\text{mm}$ ， $130^\circ\text{C}$  下活化至少  $16\text{h}$ ，然后放入干燥器冷却  $30\text{min}$ ，装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中。
- 4.13 石英玻璃棉：在  $400^\circ\text{C}$  加热  $1\text{h}$ ，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。
- 4.14 固相萃取柱：填料硅胶， $1\text{g}/6\text{ml}$ 。
- 4.15 石英砂：分析纯， $400^\circ\text{C}$  加热处理  $4\text{h}$ ，冷却密封保存。

## 5 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

- 5.1 气相色谱仪：具有程序升温功能和火焰光谱检测器（FPD）或氮磷检测器（NPD）。
- 5.2 毛细管色谱柱：  
色谱柱1：填料为（14%氰丙基苯基）甲基聚硅氧烷， $30\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$ ；  
色谱柱2：填料为100%的二甲基聚硅氧烷， $60\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$ ；  
其它可对有机磷农药类化合物进行良好分离，并能判明这些化合物色谱峰流出顺序的色谱柱。
- 5.3 索氏提取器。
- 5.4 翻转震荡仪。
- 5.5 正压过滤器。
- 5.6 浓缩装置：吹氮浓缩仪、K-D 浓缩器或旋转蒸发装置等性能相当的设备。
- 5.7 2L 分液漏斗。
- 5.8 微量注射器： $10\mu\text{L}$ 、 $100\mu\text{L}$ 、 $500\mu\text{L}$ 、 $1\text{mL}$ 。
- 5.9 玻璃层析柱：内径  $20\text{mm}$  左右，长  $10\sim 20\text{cm}$  的带聚四氟乙烯阀门，下端具筛板的玻璃柱。
- 5.10 其它实验室常用仪器设备。

## 6 样品

### 6.1 采集与保存

参照HJ/T20的相关规定采集和保存固体废物样品。样品必须采集在预先洗净烘干的棕色玻璃采样瓶中。样品采集后应尽快分析，避光于4℃以下冷藏，在7d内萃取。萃取后的样品应避光于4℃以下冷藏，在40d内分析完毕。

### 6.2 含水率的测定

按照《土壤水分测定法》NY/T 52 测定固废样品中水分含量。

### 6.3 试样的制备

#### 6.3.1 提取

细颗粒固体废物或湿样的全量测定：称取10g左右的样品，加入无水硫酸钠（4.10）混合均匀，通过索氏提取装置，以100ml正己烷-丙酮（9:1）萃取18~24小时。亦可使用等同的其它前处理方法。

浸出液的测定参照HJ299-2007：通过翻转震荡、正压过滤和液液萃取的方法。具体如下：称取150-200g样品，置于2L提取瓶中，根据样品的含水率，按液固比为10:1（L/kg）计算出所需浸提剂（4.11）的体积，加入浸提剂，盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置（5.4），翻转18±2h。取下翻转瓶，正压过滤。取1L浸出液，用160ml二氯甲烷（4.3）分2次液液萃取。

萃取液经浓缩、正己烷溶剂转换、浓缩，定容至1ml，供分析。试样保存在4℃冰箱中，在40天内分析完毕。

#### 6.3.2 净化

因为FPD和NPD是特征性检测器，当固废样品提取液不存在严重干扰时，可以不净化，当存在干扰严重时，需要净化处理。

##### 6.3.2.1 玻璃层析柱法

硅胶层析柱制备：在玻璃层析柱的底部加入石英玻璃棉（4.13），加入10mm厚的无水硫酸钠（4.10），用少量二氯甲烷进行冲洗。在层析柱上放一磨口小分液漏斗，倒入二氯甲烷直至充满层析柱，漏斗内存留一部分二氯甲烷，称取10g活性硅胶（4.12）倒入漏斗，用玻璃棒轻轻敲打层析柱，除去气泡，使硅胶填实，并放出二氯甲烷。在其上部加入10mm厚的无水硫酸钠。

硅胶层析柱的净化步骤：用40ml正己烷淋洗净化柱，淋洗速度控制在2ml/min，在无水硫酸钠层暴露于空气之前，关闭层析柱底端聚四氟乙烯，弃取流出液。将1ml萃取浓缩液移入层析柱上，用少量正己烷清洗装样品的浓缩瓶，将其全部移入层析柱上，弃取流出液。在无水硫酸钠层暴露于空气之前，加入25ml正己烷淋洗层析柱，弃取流出液。然后用25ml乙酸乙酯（4.4）洗脱，洗脱液收集于浓缩瓶中浓缩至1ml。

##### 6.3.2.2 固相萃取柱法

商品化硅胶柱净化：依次用5ml乙酸乙酯和15ml正己烷活化固相萃取柱（4.14），将上述1ml萃取浓缩液移至硅胶柱上，再以1ml正己烷淋洗，淋洗3次，弃去流出液，最后以15ml乙酸乙酯洗脱。洗脱液收集于浓缩管中，浓缩定容至1ml，待色谱分析。

## 7 分析步骤

### 7.1 气相色谱法测定条件

#### 7.1.1 气相色谱-氮磷检测器色谱条件

7.1.1.1 进样方式：不分流进样，进样量 1 $\mu$ L；

7.1.1.2 进样口温度：240 $^{\circ}$ C；

7.1.1.3 检测器：氮磷检测器（NPD），温度 325 $^{\circ}$ C；

7.1.1.4 气体流速：载气（氮气）1.2ml/min；氢气 3ml/min；空气 60ml/min；尾吹氮气 10ml/min；

7.1.1.5 程序升温：初始温度 80 $^{\circ}$ C，保持 1min，以 15 $^{\circ}$ C/min 速度升温至 200 $^{\circ}$ C，停留 3min，以 20 $^{\circ}$ C/min 速度升温至 250 $^{\circ}$ C，停留 5min。也可使用其它相应色谱操作条件。

#### 7.1.2 气相色谱-火焰光谱检测器色谱条件

7.1.2.1 进样方式：不分流进样，进样量 1 $\mu$ L；

7.1.2.2 进样口温度：250 $^{\circ}$ C；

7.1.2.3 检测器：火焰光谱检测器（FPD），温度 240 $^{\circ}$ C；

7.1.2.4 气体流速：载气（氮气）15ml/min；氢气 75ml/min；空气 100ml/min；尾吹氮气 60ml/min；

7.1.2.5 程序升温：初始温度 60 $^{\circ}$ C，以 60 $^{\circ}$ C/min 速度升温至 180 $^{\circ}$ C，以 10 $^{\circ}$ C/min 速度升温至 200 $^{\circ}$ C，停留 15min，以 10 $^{\circ}$ C/min 速度升温至 250 $^{\circ}$ C，停留 5min。也可使用其它相应色谱操作条件。

### 7.2 标准曲线的绘制

7.2.1 标准系列的制备：分别取一定量有机磷农药混合标准使用溶液（4.9），正己烷稀释定容，制备至少 5 个浓度点的标准系列，0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L 和 1.00mg/L。其浓度应与实际样品浓度范围一致，并在检测器监测范围内呈现线性。

7.2.2 初始校准曲线：按照色谱测定条件（7.1）分析上述标准使用液，得到各个不同浓度的色谱图。以保留时间定性，以峰高或峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。标准曲线的相关系数要求  $>0.995$ 。

7.2.3 标准样品的色谱图：见图 1 和图 2。不同填料的色谱柱，化合物出峰位置有所不同。

#### 7.2.4 连续校准

每个工作日应测定曲线中间点溶液，来检验标准曲线。有机磷校准标准溶液每一到两个月应该更换一次，或在样品检测或历史数据出现问题时及时更换。

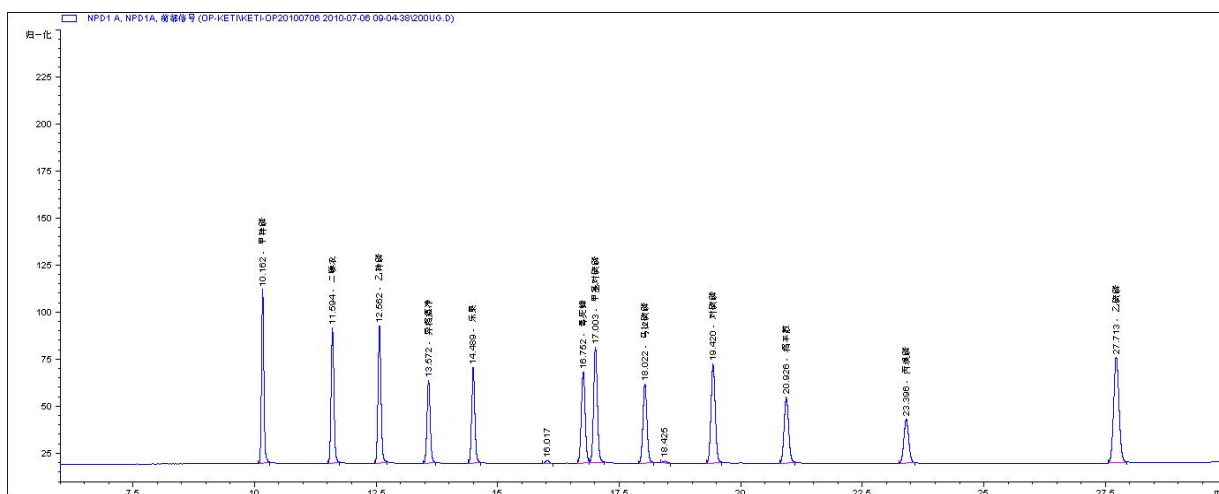


图 1 色谱柱 1 上有机磷农药出峰图

色谱峰流出顺序为：1、甲拌磷 2、二嗪农 3、乙拌磷 4、异稻瘟净 5、乐果 6、毒死蜱 7、甲基对硫磷 8、马拉硫磷 9、对硫磷 10、稻丰散 11、丙溴磷 12、乙硫磷

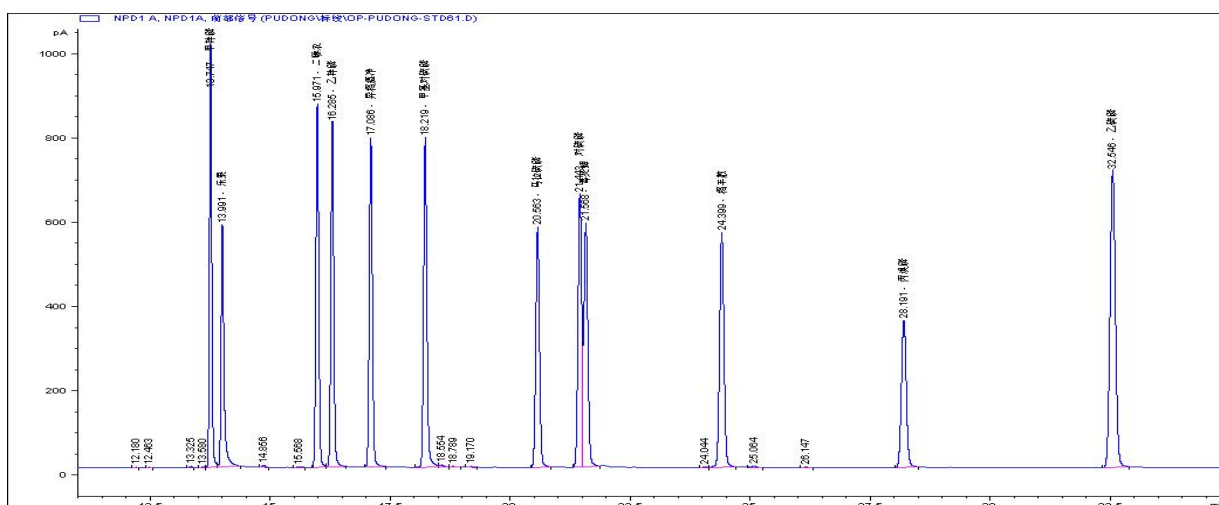


图 2 色谱柱 2 上有机磷农药出峰图

色谱峰流出顺序为：1、甲拌磷 2、乐果 3、二嗪农 4、乙拌磷 5、异稻瘟净 6、甲基对硫磷 7、马拉硫磷 8、对硫磷 9、毒死蜱 10、稻丰散 11、丙溴磷 12、乙硫磷

### 7.3 测定

取待测试样按色谱测定条件（7.1），记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。采用保留时间定性，外标法定量。

## 8 结果计算与表示



采用外标法进行定量，按下式计算：

$$X = c \times \frac{V_x}{m_x} \times 1000 \quad (1)$$

式中：X——目标化合物的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

c——由校准曲线得到的被测组分浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

$V_x$ ——土壤样品浓缩定容体积，ml；

$m_x$ ——土壤样品的干基质量，g。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

6个实验室对含有有机磷农药浓度为 $2.50\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $10.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $25.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一固体废物空白样品（石英砂）进行了测定，具体参见附表A.2：

实验室内相对标准偏差分别为：0.0%~30%、0.8%~34%、1.8%~37%；

实验室间相对标准偏差分别为：6.2%~46%、8.0%~47%、4.9%~43%；

重复性限为：0.34~1.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.85~4.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.37~9.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

再现性限为：0.67~2.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.03~10.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.52~27.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 9.2 准确度

6个实验室对含有有机磷农药浓度为 $10.0\text{mg}/\text{kg}$ 的统一样品石英砂、实际干样、实际湿样进行了加标分析测定，具体参见附表A.3：

加标回收率分别为：36.9%~134%，43.0%~149%，47.7%~122%。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 仪器系统

系统空白没有干扰物，干扰较多或样品浓度较高的进针后应做一个系统空白检查，必要时采取更换衬管、割柱等措施。

### 10.2 全程序空白样品

每批样品必须带一个试剂空白样品，试剂空白样品可用干净的无水硫酸钠代替，进行全程序分析。全程序空白样品应没有干扰物质。

### 10.3 空白加标和基体加标试验

每批样品须做1个空白加标，加标回收率在50%~150%以内。每批样品（或20个样品）须做1个基体加标，加标回收率在30%~150%以内。加标浓度为原样品浓度的1~5倍或0.1~0.2 $\text{mg}/\text{l}$ 。

### 10.4 平行样品

每批样品应做 10~20%的平行样分析，相对标准偏差小于 30%。

#### 10.5 连续校准

在每个工作日须对初始校准曲线进行重新校准，可以用原来曲线的中间浓度点。连续校准（CC）的响应因子与  $\overline{RF}$  的偏差（D%）小于 20%。改变仪器条件后，必须重新配置新的校准曲线。

---

附 录 A  
(资料性附录)

方法的检出限、测定下限、精密度和准确度

A.1 方法的检出限、测定下限

采用索氏提取和硅胶柱净化方法，石英砂为空白样品，样品量为 10.0g 时，分析固体废物中 12 种有机磷农药的方法检出限、测定下限，具体见附表 A.1。

检出限和测定下限的确定方法按照 HJ168 附录 A 的方法计算：检出限  $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S$ ，测定下限  $RQL=4 \times MDL$ 。本文不另行说明。

表 A.1 12 种有机磷农药的检出限和测定下限

序号	化合物	方法检出限 (μg/kg)		测定下限 (μg/kg)	
		GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD
1	甲拌磷	0.57	0.75	2.29	3.01
2	二嗪农	0.67	0.88	2.66	3.53
3	乙拌磷	0.66	1.64	2.65	6.56
4	异稻瘟净	0.60	0.89	2.39	3.57
5	乐果	1.14	0.90	4.57	3.62
6	毒死蜱	0.54	0.70	2.17	2.80
7	甲基对硫磷	1.41	1.47	5.63	5.88
8	马拉硫磷	0.61	0.86	2.42	3.46
9	对硫磷	1.20	1.12	4.79	4.47
10	稻丰散	0.69	0.90	2.76	3.60
11	丙溴磷	0.84	0.68	3.35	2.73
12	乙硫磷	0.76	1.17	3.05	4.67

A.2 方法的精密度

采用索氏提取和硅胶柱净化方法，测定 3 种有机磷农药含量分别为 2.50μg/kg、10.0μg/kg 和 25.0μg/kg 的空白石英砂加标样品，样品量为 10.0g，分析确定固体废物中 12 种有机磷农药的精密度，见附表 A.2。

表 A.2 12 种有机磷农药的精密度测定结果

序号	化合物名称	浓度	实验室内相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)		实验室间相对标准偏差 RSD' (%)		重复性 r (μg/kg)		再现性 R (μg/kg)	
			GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD
1	甲拌磷	2.50	2.7~22	7.9~9.5	46	11	0.35	0.58	1.96	0.90
		10.0	5.3~26	6.7~26	26	15	2.73	3.76	5.89	5.00
		25.0	2.4~25	5.0~24	31	43	6.78	7.01	16.0	20.3

2	二嗪农	2.50	3.5~10	5.2~14	11	19	0.41	0.52	0.76	1.31
		10.0	5.9~12	7.6~10	8.0	25	2.41	2.15	3.03	5.96
		25.0	1.8~15	2.2~4.4	4.9	15	5.55	2.37	5.94	9.69
3	乙拌磷	2.50	2.7~30	20~29	40	29	0.42	1.21	1.77	1.78
		10.0	4.3~34	13~27	41	19	3.62	4.15	7.57	5.32
		25.0	1.9~33	6.9~31	25	9	7.58	9.82	13.5	9.84
4	异稻瘟净	2.50	5.2~10	3.9~13	13	22	0.45	0.50	0.91	1.58
		10.0	6.3~21	6.0~13	33	28	2.50	2.39	8.40	6.96
		25.0	5.0~10	2.4~6.5	26	25	4.03	3.58	15.7	16.1
5	乐果	2.50	5.2~15	3.2~15	6.2	33	0.60	0.48	0.67	2.45
		10.0	7.4~19	8.2~11	31	34	3.42	2.45	9.64	8.40
		25.0	4.8~14	2.6~9.6	28	20	6.29	4.83	19.7	13.5
6	毒死蜱	2.50	2.5~7.4	4.1~13	14	25	0.34	0.53	0.87	1.71
		10.0	2.5~14	7.0~9.4	18	31	2.24	2.08	4.87	7.17
		25.0	2.3~15	4.5~18	13	21	5.28	6.03	9.00	13.4
7	甲基对硫磷	2.50	1.8~27	4.5~24	25	10	0.99	0.78	1.51	0.84
		10.0	3.2~25	7.5~9.5	18	34	3.60	1.85	5.33	7.13
		25.0	2.1~33	5.7~29	22	34	9.81	7.23	15.0	18.5
8	马拉硫磷	2.50	1.8~10	5.0~14	15	19	0.41	0.52	1.02	1.30
		10.0	2.2~12	8.5~12	16	29	2.33	2.45	4.72	7.23
		25.0	2.0~19	2.9~5.3	7.4	20	7.01	2.83	8.06	13.0
9	对硫磷	2.50	0.0~23	6.4~21	27	11	0.78	0.64	1.44	0.77
		10.0	3.1~34	6.3~14	16	47	4.37	2.99	5.56	10.9
		25.0	2.1~25	9.8~13	33	37	6.78	8.24	18.4	27.2
10	稻丰散	2.50	3.3~19	7.0~16	23	12	0.43	0.68	1.02	0.85
		10.0	3.5~18	9.0~22	29	19	2.52	2.88	6.81	4.49
		25.0	1.9~37	4.1~8.8	25	6	9.13	3.46	17.0	4.52
11	丙溴磷	2.50	4.5~11	3.8~9.0	16	18	0.50	0.49	1.20	1.37
		10.0	3.2~18	5.7~13	14	30	3.09	2.48	4.88	7.55
		25.0	3.4~17	4.0~7.5	14	22	7.14	3.63	11.2	15.0
12	乙硫磷	2.50	1.8~14	9.5~24	12	19	0.52	0.90	0.84	1.39
		10.0	0.8~17	15~24	22	40	2.50	3.53	5.59	8.77
		25.0	2.0~14	4.4~7.7	22	21	4.13	3.70	13.5	13.1

### A.3 方法的准确度

采用索氏提取和硅胶柱净化方法,对空白石英砂、实际干样和实际湿样三种统一样品进行加标回收率测定,样品量为 10.0g,加标量为 10.0 $\mu$ g/kg,分析确定固体废物中 12 种有机磷农药的准确度,见表 A.3。

表 A.3 12 种有机磷农药的准确度测定结果

序号	化合物	加标回收率 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)					
		石英砂		实际干样		实际湿样	
		GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD
1	甲拌磷	71.4±44.3	87.2±26.0	79.6±36.6	93.9±42.5	70.2±41.6	85.8±27.7
2	二嗪农	92.8±14.9	80.9±40.2	91.8±26.2	81.7±53.9	85.3±20.2	104±13.6
3	乙拌磷	59.3±49.8	70.9±26.7	76.2±35.1	77.6±56.6	65.7±41.0	76.8±35.6
4	异稻瘟净	86.9±57.8	84.0±47.2	107±75.4	/	88.5±16.5	98.5±24.5
5	乐果	105±65.2	84.9±57.8	95.7±80.5	79.5±29.7	107±30.0	89.7±37.7
6	毒死蜱	89.0±31.6	80.7±49.4	99.4±13.5	85.6±58.0	89.8±27.0	87.5±23.4
7	甲基对硫磷	85.5±30.0	71.8±49.5	90.6±39.1	79.6±63.1	86.9±37.7	91.1±38.7
8	马拉硫磷	95.2±30.0	86.1±49.1	89.5±44.6	78.2±57.9	88.8±21.3	91.4±24.7
9	对硫磷	84.9±27.7	81.3±71.5	89.0±30.2	77.8±58.6	80.0±32.4	84.5±37.6
10	稻丰散	79.6±45.8	68.3±26.0	96.8±55.1	71.3±64.9	83.9±39.6	69.7±25.1
11	丙溴磷	103±28.4	86.4±51.4	98.9±45.1	75.5±65.0	90.8±14.6	76.3±49.2
12	乙硫磷	82.9±36.4	73.6±58.3	88.6±25.2	73.0±69.7	80.2±40.1	82.7±51.9

注：干土样品中存在基体干扰，影响异稻瘟净出峰，其中异稻瘟净NPD检测器方法的准确度最终值报干扰。