



中华人民共和国国家标准

GB/T 14550—XXXX
代替 GB/T 14550-2003

土壤中有机氯农药测定的气相色谱和气相 色谱串联质谱法

Method of gas chromatography and gas chromatography-tandem mass spectrometry
for determination of organochlorine pesticides in soil

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照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》的规定起草。

本文件代替GB/T 14550-2003《土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》，与GB/T 14550-2003相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了检测农药种类；
- 增加了气相色谱串联质谱的测定方法；
- 修订了检测条件；
- 删除6.1样品性状部分；
- 修订了样品前处理方法；
- 检测限更改为检出限和定量限；

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中华人民共和国农业农村部提出。

本文件由全国土壤质量标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：农业农村部环境保护科研监测所

本文件主要起草人：贺泽英、王济世、张艳伟、耿岳、王璐、彭祎、张毅

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- GB/T 14550-2003；
- GB/T 14550-1993；
- 本次为第二次修订。

土壤中有机氯农药测定的气相色谱和气相色谱串联质谱法

1 范围

本文件规定了土壤中六六六（包括 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六）、滴滴涕（包括2,4'-滴滴涕、4,4'-滴滴涕、2,4'-滴滴伊、4,4'-滴滴伊、2,4'-滴滴涕、4,4'-滴滴涕）、六氯苯、五氯硝基苯、百菌清、七氯、艾氏剂、环氧七氯、内环氧七氯、氯丹（包括顺式-氯丹、反式-氯丹）、硫丹（包括 α -硫丹、 β -硫丹）、狄氏剂、异狄氏剂、三氯杀螨醇、灭蚁灵等15种有机氯类农药（见附录A）的气相色谱和气相色谱串联质谱检测方法。

本文件适用于土壤中上述15种有机氯类农药残留量的测定。

本文件方法土壤中农药的检出限为0.002 mg/kg，定量限为0.005 mg/kg。（见附录A）。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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

NY/T 52 土壤水分测定法

NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范

NY/T 396 农用水源环境质量监测技术规范

3 原理

土壤试样用乙腈提取，提取溶液经分散固相萃取净化、浓缩后，用正己烷定容，农药组分经毛细管色谱柱分离，经电子捕获检测器（ECD）或气相色谱-质谱联用仪检测。保留时间定性，外标法定量。

4 试剂与材料

除另有说明外，均使用分析纯试剂，水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（ CH_3CN ，CAS号：75-05-8）。

4.1.2 正己烷（ C_6H_{14} ，CAS号：110-54-3），色谱纯。

4.1.3 氯化钠（ NaCl ，CAS号：7647-14-5）。

4.1.4 无水硫酸镁（ MgSO_4 ，CAS号：7487-88-9）。

4.1.5 柠檬酸钠二水合物（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，CAS号：6132-04-3）。

4.1.6 柠檬酸二钠盐倍半水合物（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ，CAS号：6132-05-4）。

4.2 标准品

15种农药及标准品，参见附录A，纯度≥95%。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 标准储备溶液（1 000 mg/L）：准确称取约 10 mg（精确至 0.1 mg）有机氯类农药标准品，用正己烷溶解并分别定容至 10 mL，避光-18℃及以下条件保存，有效期 1 年。

4.3.2 混合标准储备溶液（50 mg/L）：吸取一定量的农药标准储备溶液于容量瓶中，用正己烷定容至刻度，避光-20℃及以下条件保存，有效期 6 个月。

4.3.3 混合标准溶液（5 mg/L）：吸取一定量的混合标准储备溶液于容量瓶中，用正己烷定容至刻度，避光-20℃及以下条件保存，有效期 1 个月。

4.4 材料

4.4.1 陶瓷均质子：2 cm（长）×1 cm（外径），或相当者。

4.4.2 十八烷基硅烷键合硅胶（C18）：粒径 40 μm~60 μm。

4.4.3 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：粒径 40 μm~60 μm。

4.4.4 微孔滤膜（有机相）：13 mm×0.22 μm，或相当者。

5 仪器设备

5.1 气相色谱仪，配有电子捕获检测器。

5.2 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪：配有电子轰击源（EI）。

5.3 分析天平：感量 0.1 mg 和 0.01 g。

5.4 离心机：转速不低于 5 000 r/min。

5.5 旋涡混合器。

5.6 旋转蒸发器。

5.7 氮吹仪。

6 分析步骤

6.1 试样制备

土壤样品按照 NY/T 395 的要求采集，去除石子、植物根茎等杂质后混合均匀，放入聚乙烯瓶或袋中。将样品按照测试和备用分别存放，于-18℃及以下条件保存。按照 NY/T 52 测定样品含水量。水样按照 NY/T 396 采集、处理和贮存。

6.2 提取及净化

称取 5 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 水涡旋混合均匀，静置 30 min。加入 10 mL 乙腈及 1 颗陶瓷均质子，加入提取盐包（4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水合物），涡旋震荡 3 min 后 4 200 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到内含 900 mg 无水硫酸镁、150 mg C18 和 150 mg PSA 的 15 mL 塑料离心管中，涡旋混匀 1 min。4 200 r/min 离心 5 min，准确吸取 4 mL 上清液于 10 mL 试管中，40℃水浴中氮气吹至近干。加入 1 mL 正己烷复溶，过微孔滤膜（4.4.4），用于测定。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱：100%聚苯基甲基硅氧烷石英毛细管柱，30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：80 °C保持2 min，然后以15 °C/min程序升温至150 °C，再以2 °C/min升温至200 °C，保持5 min，再以6°C/min程序升温至240 °C，保持5 min；
- c) 进样口温度：200 °C；
- d) 检测器温度：300 °C；
- e) 进样量：1 μL；
- f) 进样方式：分流进样，分流比 10:1；
- g) 载气：氮气，纯度≥99.999 %，流速为 1 mL/min；。
- h) 辅助气：氮气，纯度≥99.999 %，流速为 60 mL/min。

6.3.2 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱：5%苯基-95%甲基聚硅氧烷石英毛细管柱；30 m×0.25 mm×0.25 μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：60°C保持 1 min，然后以 40°C/min 程序升温至 120°C，再以 5°C/min 升温至 310°C；
- c) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1.0 mL/min；
- d) 进样口温度：280°C；
- e) 进样量：1 μL；
- f) 进样方式：不分流进样；
- g) 吹扫时间：0.75 min；
- h) 电子轰击源：70eV；
- i) 离子源温度：280°C；
- j) 传输线温度：280°C；
- k) 溶剂延迟：3 min；

l) 多反应监测：每种农药分别选择一对定量离子，一对定性离子。每组所有需要检测离子对按照出峰顺序，分时段分别检测。每种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞电压，参见附录 B。

6.3.3 标准工作曲线

将混合标准溶液用正己烷稀释成质量浓度为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.2 mg/L、1.0 mg/L和2.0 mg/L的系列标准工作溶液，参考色谱条件测定。以农药色谱峰面积为纵坐标，相对应的标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制溶液标准工作曲线。

土壤样品按照6.2进行前处理，得到空白基质样品。土壤空白基质溶液氮吹至近干，加入1 mL上述系列标准工作溶液复溶，过微孔滤膜配制成系列基质匹配标准工作溶液，参考仪器条件测定。以农药色谱峰面积为纵坐标，相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

6.3.4 定性及定量

6.3.4.1 定性测定

以目标农药的保留时间定性。被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较，相对误差应在±2.5%之内。

气相色谱-质谱测定时，如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致，并且目标化合物选择的子离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的离子丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比，其允许偏差不超过表1规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表 1 定性时离子丰度比的最大允许偏差

离子丰度比	>50%	>20%至 50% (含)	>10%至 20% (含)	≤10%
允许相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

本方法15种有机氯类农药的色谱见附录C。

6.3.4.2 定量测定

以外标法定量。气相色谱使用溶液标准溶液定量，气相色谱-质谱使用基质匹配标准溶液定量。

6.3.5 试样溶液的测定

将系列混合标准工作溶液和试样溶液依次注入气相色谱仪或气相色谱串联质谱仪中，保留时间和离子丰度比定性，测得目标农药色谱峰面积，待测试样溶液中农药的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内，超过线性范围时应稀释到线性范围内后再进行分析。

6.4 平行测定

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

6.5 空白试验

除不加试料外，按照6.1~6.3的规定进行平行操作。

7 结果计算

试样中被测农药残留量以质量分数 ω 计，单位以毫克每千克 (mg/kg) 表示，按公式(1)或公式(2)试算。

$$\omega = \frac{A \times V_1 \times V_3 \times \rho_1}{A_S \times V_2 \times m \times (1 - \theta_m)} \times \frac{1000}{1000} \dots \dots \dots (1)$$

$$\omega = \frac{V_1 \times V_3 \times \rho_2}{V_2 \times m \times (1 - \theta_m)} \times \frac{1000}{1000} \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- ρ_1 ——标准工作溶液中农药的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；
- ρ_2 ——从标准工作曲线中得到的试样溶液中农药的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；
- A ——样品溶液中被测农药的峰面积；
- A_S ——标准工作溶液中被测农药的峰面积；
- V_1 ——提取溶剂总体积，单位为毫升 (mL)；
- V_2 ——分取的提取溶液的体积，单位为毫升 (mL)；
- V_3 ——样品溶液定容体积，单位为毫升 (mL)；
- m ——新鲜土壤试样的质量，单位为克 (g)；
- θ_m ——新鲜土壤试样的质量含水量。

计算结果保留2位有效数字，当结果大于1 mg/kg时保留3位有效数字。

8 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

附录 A

(资料性)

15 种有机氯类农药中英文名称、分子式、CAS 号、检出限和定量限

15 种有机氯类农药中英文名称、分子式、CAS 号、检出限和定量限，见表 A.1。

表 A.1 15 种有机氯类农药中英文名称、分子式、CAS 号、检出限和定量限

序号	中文名称	英文名称	分子式	CAS号	检出限mg/kg	定量限mg/kg
1	艾氏剂	aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	309-00-2	0.002	0.005
2	α-六六六	alpha-BHC	C ₆ H ₆ Cl ₆	319-84-6	0.002	0.005
	β-六六六	beta-BHC	C ₆ H ₆ Cl ₆	319-85-7	0.002	0.005
	δ-六六六	delta-BHC	C ₆ H ₆ Cl ₆	319-86-8	0.002	0.005
	γ-六六六	gamma-BHC	C ₆ H ₆ Cl ₆	58-89-9	0.002	0.005
3	顺式-氯丹	cis-chlordane	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	5103-71-9	0.002	0.005
	反式-氯丹	trans-chlordane	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	5103-74-2	0.002	0.005
4	百菌清	chlorothalonil	C ₈ Cl ₄ N ₂	1897-45-6	0.002	0.005
5	2,4'-滴滴滴	o,p'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	53-19-0	0.002	0.005
	4,4'-滴滴滴	p,p'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	72-54-8	0.002	0.005
	2,4'-滴滴伊	o,p'-DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	3424-82-6	0.002	0.005
	4,4'-滴滴伊	p,p'-DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	72-55-9	0.002	0.005
	2,4'-滴滴涕	o,p'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	789-02-6	0.002	0.005
	4,4'-滴滴涕	p,p'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	50-29-3	0.002	0.005
6	三氯杀螨醇	dicofol	C ₁₄ H ₉ Cl ₅ O	115-32-2	0.002	0.005
7	狄氏剂	dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	60-57-1	0.002	0.005
8	α-硫丹	alpha-endosulfan	C ₆ H ₆ Cl ₆	959-98-8	0.002	0.005
	β-硫丹	beta-endosulfan	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	33213-65-9	0.002	0.005
9	异狄氏剂	endrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	72-20-8	0.002	0.005
10	七氯	heptachlor	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	76-44-8	0.002	0.005
11	环氧七氯	heptachlor epoxide	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	1024-57-3	0.002	0.005
12	内环氧七氯	heptachlor-endo-epoxide	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	28044-83-9	0.002	0.005
13	六氯苯	hexachlorobenzene	C ₆ Cl ₆	118-74-1	0.002	0.005
14	灭蚁灵	mirex	C ₁₀ Cl ₁₂	2385-85-5	0.002	0.005
15	五氯硝基苯	pentachloronitrobenzene	C ₆ Cl ₅ NO ₂	82-68-8	0.002	0.005

附录 B

(资料性)

15种有机氯类农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

15种有机氯类农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数，见表B.1。

表B.1 15种有机氯类农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

序号	中文名称	英文名称	保留时间 min	离子对I <i>m/z</i>	碰撞能 eV	离子对II <i>m/z</i>	碰撞能 eV
1	艾氏剂	aldrin	19.59	262.9-192.9	35	254.9-220.0	20
2	α -六六六	<i>alpha</i> -BHC	14.31	218.9-183.0	5	216.9-181.0	5
	β -六六六	<i>beta</i> -BHC	15.36	216.9-181.0	5	181.0-145.0	15
	δ -六六六	<i>delta</i> -BHC	16.51	217.0-181.1	5	181.1-145.1	15
	γ -六六六	<i>gamma</i> -BHC	15.57	216.9-181.0	5	181.0-145.0	15
3	顺式-氯丹	<i>cis</i> -chlordane	22.56	271.9-236.9	15	372.9-265.9	20
	反式-氯丹	<i>trans</i> -chlordane	22.00	372.8-265.8	15	271.7-236.9	15
4	百菌清	chlorothalonil	16.66	265.9-133.0	45	265.9-168.0	30
5	2,4'-滴滴滴	<i>o,p'</i> -DDD	23.73	235.0-165.2	20	237.0-165.2	20
	4,4'-滴滴滴	<i>p,p'</i> -DDD	24.99	234.9-165.1	20	236.9-165.2	20
	2,4'-滴滴伊	<i>o,p'</i> -DDE	22.26	246.0-176.2	30	248.0-176.2	30
	4,4'-滴滴伊	<i>p,p'</i> -DDE	23.43	246.1-176.2	30	315.8-246.0	15
	2,4'-滴滴涕	<i>o,p'</i> -DDT	25.07	235.0-165.2	20	237.0-165.2	20
	4,4'-滴滴涕	<i>p,p'</i> -DDT	26.29	235.0-165.2	20	237.0-165.2	20
6	三氯杀螨醇	dicofol	18.91/20.01	139.0-111.0	15	139.0-75.0	15
7	狄氏剂	dieldrin	23.39	262.9-193.0	35	277.0-241.0	5
8	α -硫丹	<i>alpha</i> -endosulfan	22.44	194.9-159.0	5	194.9-125.0	20
	β -硫丹	<i>beta</i> -endosulfan	24.53	206.9-172.0	15	194.9-124.9	25
9	异狄氏剂	endrin	24.18	262.8-193.0	35	244.8-173.0	30
10	七氯	heptachlor	18.24	271.7-236.9	15	273.7-236.9	35
11	环氧七氯	heptachlor epoxide	21.11	354.8-264.9	15	352.8-262.9	15
12	内环氧七氯	heptachlor-endo-epoxide	21.20	252.9-217.9	20	352.7-288.7	10
13	六氯苯	hexachlorobenzene	14.57	283.8-213.9	30	283.8-248.8	15
14	灭蚊灵	mirex	29.53	271.8-236.8	15	273.8-238.8	15
15	五氯硝基苯	pentachloronitrobenzene	15.77	295.0-237.0	20	236.9-142.9	30

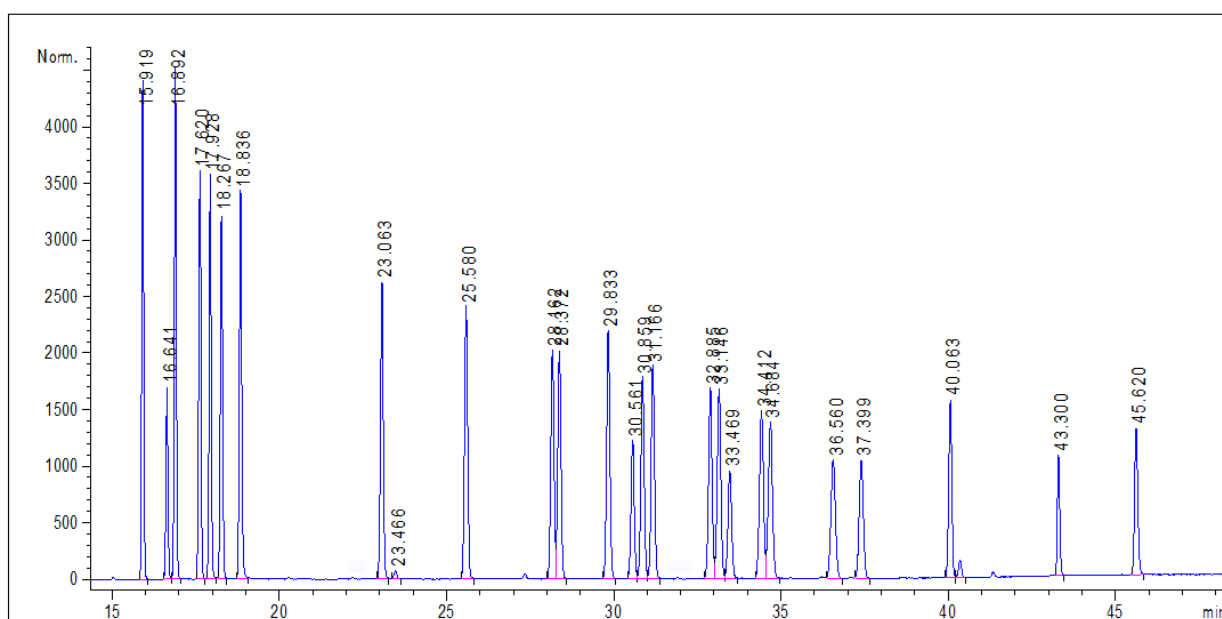
附录 C

(资料性)

15种有机氯类农药标准溶液的色谱图

15种有机氯类农药的色谱图见图C.1

图 C.1 15种有机氯类农药的色谱图



说明:

15.92—— α -六六六	30.86—— α -硫丹
16.64—— β -六六六	31.17—— α -氯丹
16.89——六氯苯	32.89——狄氏剂
17.62—— γ -六六六	33.15——4,4'-滴滴伊
17.93—— δ -六六六	33.47——2,4'-滴滴滴
18.27——五氯硝基苯	34.41——异狄氏剂
18.84——百菌清	34.68—— β -硫丹
23.06——七氯	36.56——4,4'-滴滴滴
25.58——艾氏剂	37.40——2,4'-滴滴涕
28.16——环氧七氯	40.06——4,4'-滴滴涕
28.37——内环氧七氯	23.47/43.30——三氯杀螨醇
29.83—— β -氯丹	45.62——灭蚁灵
30.56——2,4'-滴滴伊	

15种有机氯类农药的多反应监测（MRM）质量色谱图

15种有机氯类农药的多反应监测（MRM）质量色谱图见图 C.2

图 C.2 15种有机氯类农药的多反应监测（MRM）质量色谱图

