

附件七：

水质 六六六、滴滴涕、林丹、环氧七氯的测定
气相色谱法

(征求意见稿)
编制说明

环境保护部南京环境科学研究所
2008 年 03 月 30 日

1. 修订本标准的必要性及法律依据

1.1 必要性及目的意义

六六六（HCH），滴滴涕（DDT）等有机氯农药等因为杀虫效力强，曾经大量使用，但是作为持久性有机污染物，理化性质稳定，难以降解，有机氯农药的半衰期大概为 2~20 年左右，容易在环境中积累，其对生态环境和人体健康的潜在风险正日益引起人们的关注。虽然中国自1983年开始逐步禁用有机氯农药，但近年来的研究表明，HCH 和DDT 在国内各地区的环境介质中及人体中都有残留。研究证实，低剂量的有机氯农药仍能给生物、人体带来高风险，土壤中的有机氯农药残留对陆地生物有直接危害，也能通过地表径流释放到水体影响水生生物，并通过农产品食物链的生物富集和扩大效应对人体造成间接危害。因此，对于水体中痕量六六六、滴滴涕的残留检测就显的尤为重要。但我国的水体中六六六、滴滴涕的测定标准是1987年制定的，距今已经有20年，其方法已经不能满足当今对其的测定要求。因此，根据当今的分析测试的发展状况，对原标准进行修订。

《水质 六六六、滴滴涕、环氧七氯的测定 气相色谱法》的修订为我国水质监测提供了科学的方法依据。规范了不同实验室，不同监测部门之间的水体中六六六、滴滴涕的测定方法，提高了实验数据互认程度。对保护生态环境，尤其是水生生态环境，减少污染物危害具有十分重要的意义。

1.2 修订本标准的法律依据

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《国务院关于落实科学发展观 加强环境保护的决定》等法律法规，保护环境，防治污染，促进水质监测技术及污染治理技术的进步，根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国家环境保护总局公告 2006 年第 41 号）等文件的有关规定，制定本标准。

2. 任务来源及工作过程

2.1 任务来源

本标准由国家环保总局2006 年（环办函（2006）371 号）下达编制任务，由环境保护部南京环境科学研究所负责起草，项目编号为991 号。本标准是在已颁布的GB7492 -87《水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法》文本基础上修订的。

2.2 工作过程

2.2.1 标准开题论证

标准修订任务下达后，环境保护部南京环境科学研究所即投入了前期的调研工作，并于2007年2月12~13日在南京召开了《水质 六六六、滴滴涕、林丹、环氧七氯的测定 气相色谱法》标准修订开题论证会。会议邀请了浙江大学、南京大学、江苏省环境检测站、南京土壤研究所等与标准制订有关的各方面专家5人，专家组认真听取了承担单位的汇报，详细审阅了承担单位提交的开题报告材料，经过充分讨论，提出了专家组意见。专家组肯定了标准编制原则、技术路线并提出了专家组修改意见，标准修订组根据专家意见对方案进行了修改和补充。

2.2.2 标准修订

(1) 方法调研

开题论证之后，展开了广泛的水体中有机氯农药测定方法调研。通过对国内各相关实验室实地调研及开展国外相关试验方法文献调研，了解了国内外水体中有机氯测定方法的具体情况，并对调研情况进行了汇总，比较分析了国内外方法的优缺点。尤其针对实验生物的选择上，针对我国具体实验室水平情况进行了详细的分析，提出了适合我国国情的实验方法。

(2) 方法确认

在进行方法调研的基础上，进一步明确了本标准的具体试验方法，以现行GB 7492-87标准为基本方法依据，参考OECD，USEPA测定方法，结合我国实际，并针对原有标准的不足，在新修订的标准中增加了固相萃取法，并用现在通用的毛细管气相色谱柱代替了原方法中的填充柱。新增了质量控制标准，对试验方法的质量要求做出具体规定，提高了试验的准确度和可靠性。对液液萃取法、固相萃取法等做出了对比分析，提高了方法的实用性及先进性。

(3) 形成征求意见稿

在综合考虑了国外相关标准的发展现状并广泛参阅国内外现有标准和有关资料后，结合我国相关试验方法发展情况，根据调研结果，充分考虑各方法的优缺点，在原有标准基础上对试验方法进行了修订，并于 2008 年 3 月形成了标准征求意见稿初稿。

3. 标准修订的原则与技术路线

3.1 标准修订的原则

《水质 六六六、滴滴涕、林丹、环氧七氯的测定 气相色谱法》的修订遵循以下原则：

(1) 兼顾国际先进技术和中国实际水平

测试方法中提取方法的选择是水体中有机氯农药测定方法中首先要考虑的问题。原标准中的提取方法为利用石油醚进行液液萃取，然后利用填充柱进行色谱分离，最后利用电子捕获检测器进行检测定量。目前，随着科技水平的发展，分析仪器条件已经有了长足发展，填充柱已经在实验中被毛细管柱代替，检测器灵敏度也更高。

前处理方法中，固相萃取是一种越来越受重视的环保快捷的方法。其自从 70 年代后期问世以来，发展较为迅速，SPE 是一种使用固相吸附剂进行萃取，不仅适于萃取富集空气中痕量有机化合物，而且也广泛用于水样的预处理，当水中痕量的有机化合物通过装有合适吸附剂的 SPE 柱时被富集，再用少量的选择性溶剂进行洗脱，因而 SPE 是同时进行萃取和浓缩有机污染物的有效方法。具有以下优点：(1) 简单、快速和简化了样品预处理操作步骤，缩短了预处理时间。(2) 处理过的样品易于贮藏、运输，便于实验室间进行质控。(3) 可选择不同类型的吸附剂和有机溶剂用以处理各种不同类的有机污染物。(4) 不出现乳化现象，提高了分离效率。(5) 仅用少量的有机溶剂，降低了成本。(6) 易于与其他仪器联用，实现自动化在线分析。

商品化的石英毛细管柱的品种也越来越多，基本都能满足实验分析的需要，而且同填充柱相比，具有更好的柱效。电子捕获检测器也发展为微池电子捕获器，具有更高的灵敏度。

在实验方法修订中，同时考虑到中国的现状和国际分析水平发展，制定适合中国国情的实验检测方法。

(2) 试验方法设置的合理性

在新修订的实验方法中，充分考虑到各个实验室的水平差异，在萃取方法和净化方法以及后面的仪器分析过程，可以在满足分析要求的情况下，选择适合自己实验的方法。

(3) 参考国内外同类标准

在标准的制订过程中，对国内外相关标准进行分析研究。充分吸收国外先进标准的合理成分，结合我国实际国情，在我国原有标准的基础上补充完善相关试验方法，使新修订的标准既充分考虑国际接轨程度，又在我国具有实用性。

(4) 与时俱进原则

标准的制修订本身就是一个自我完善与时俱进的过程，任何标准在特定的历史阶段都有其具体的意义和作用，随着实验技术的不断发展，新的技术必定会取代落后的实验技术，因此标准的修订也要与时俱进。

3.2 技术路线

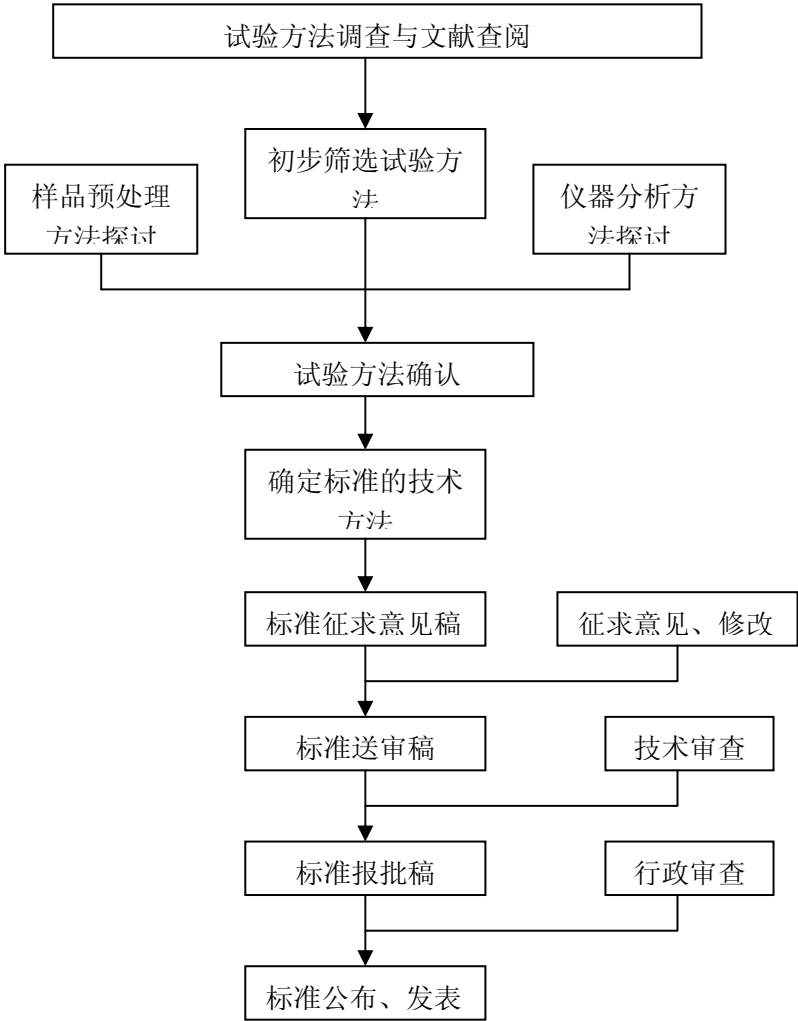


图 1 标准修订的技术路线

4. 标准适用范围

本标准适用于地表水、地下水以及部分污水中六六六、滴滴涕、环氧七氯的测定，其他有机氯农药的测定也可以参照此标准。原项目计划中还有呋喃丹这一个化合物，认为此标准不适合。通过实验确定，该化合物在电子捕获检测器上的响应要比六六六等 9 种化合物低很多。同时，该化合物的前处理方法也与有机氯农药有很大差别。在呋喃丹属于氨基甲酸酯类杀虫剂，该类化合物在美国 EPA 方法中单有分析方法。而氨基甲酸酯农药的标准我国也在制定中。

本修订标准规定了传统的液液萃取方法以及现在较为先进的固相萃取方法，可以根据实验室情况做出选择。

5. 标准的主要内容说明

5.1 方法原理

本标准条款对前处理方法及仪器分析的原理做了简单叙述。

5.2 试剂和材料

标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。对有可能对测试产生干扰的石油醚、无水硫酸钠的处理做处理规定，以减少对测试的影响。

5.3 仪器设备

试验所用仪器设备均应采用全玻璃材料制成，避免接触塑料制品，使分析中有邻苯二甲酸酯等有机化合物进入，造成对分析结果的干扰。

条款 4.1 规定了分析仪器的基础配备条件。电子捕获检测器是有机氯农药分析检测的最佳检测器，如果条件允许，也可以使用更为灵敏的微池电子捕获检测器。由于环境样品的复杂，恒温条件下难以使这些有机化合物很好的分离，而程序升温可以解决这一问题，所以程序升温系统也是必备。进样系统和数据处理系统可以根据实验室条件，配备自动进样器工作站或者手动进样和积分仪。

条款 4.2 对色谱柱的要求进行了说明，推荐 1701 类型的 30m 毛细管色谱柱。经过对比不同型号的毛细管柱，最终 1701 型的毛细管色谱柱的可以使 9 种化合物完全分析。

条款 4.3 对实验前处理中使用的仪器器皿做出要求，实验过程塑料等器皿中的邻苯二甲酸酯等有机化合物对测定结果有干扰。

对于 4.3.4 中固相萃取小柱，规定了填料，但具体规格没有做出规定，视实验情况可以做出选择。

5.4 干扰与消除

条款 5.1 规定了样品中或者操作中可能存在的杂质干扰。这些干扰主要来自与样品本身，可以通过根据实验室条件利用浓硫酸净化或者弗罗里硅土固相萃取法去除。

条款 6.2 规定了测试仪器本身可能引起的干扰。气相色谱气化室不干净或者温度过高都有可能引起样品中滴滴涕分解为 DDE 或者 DDD，这在美国 EPA 标准中有专门章节进行讨论。在实验中，需要保持衬管的洁净，减少 DDT 的分解。

5.5 试验步骤

条款 6.2.1 对样品的前处理进行了叙述。实验室可以根据自身条件选择液液萃取和固相萃取。在净化方面，列出了现在比较先进常用的固相萃取弗罗里硅土净化法以及传统的浓硫酸净化法，以适应不同实验室的条件。

条款 7 中，给出了基础的实验仪器分析条件及步骤。规定了常用的仪器调节要求以及色谱柱分析要求。并给出了经典的色谱图。

5.6 质量控制标准

条款 7.4.2.2 给出了质量控制方法要求，可以选择不同的色谱柱或者利用质谱进行控制。

6. 参考文献

1. GB/T2001.4—2001 《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》
2. HJ/T168—2004 《环境监测分析方法标准制订导则》
3. GB/T15000.5—1994 《标准样品工作导则（5）化学成分标准样品技术通则》
4. 《水质分析大全》 科学技术文献出版社 重庆分社 1989.3
5. 《标准样品实用手册》 中国标准化协会 2003
6. EPA Method 3510 《SEPARATORY FUNNEL》；
7. EPA Method 3520 《CONTINUOUS LIQUID-LIQUID EXTRACTOR》；
8. EPA Method 3535 《SOLID-PHASE EXTRACTION (SPE)》；
9. EPA Method 8081b 《ORGANOCHLORINE PESTICIDES BY GAS CHROMATOGRAPHY》