

ICS 编号
CCS 编号

团体标准

T/CHES XXX—20XX

水质 涕灭威、克百威和甲萘威的测定 液相色谱法

**Water quality-Determination of aldicarb、carbofuran and
carbaryl by Liquid chromatography**

(报批稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国水利学会 发布

目 次

前言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	2
5 仪器和设备	3
6 样品	4
6.1 样品的采集和保存	4
6.2 样品的制备	4
7 分析步骤	4
7.1 仪器条件	4
7.2 校准曲线绘制	5
7.3 样品测定	5
8 结果计算与表示	6
8.1 定性分析	6
8.2 定量分析	6
8.3 结果表示	6
9 精密度和准确度	7
10 质量保证与质量控制	7
10.1 质量保证	7
10.2 质量控制	7
11 废物处理	7
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限	8

附录 B (资料性附录) 方法精密度和准确度	9
------------------------------	---

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规则起草。

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

本标准由淮河流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心提出，由中国水利学会归口。

本标准起草单位：淮河流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心。

本标准主要起草人：王海兵、曹艳秀、赵祺平、张俊、李慧慧、李明、何莉莉、王萍、张婷婷、谭伟、尚春林、张建国、曾凤莲、王忠、王宝宝、王晖、胡裕明、吴培任、杨刚。

水质 涕灭威、克百威和甲萘威的测定

液相色谱法

警告：实验中使用的标准物质、有机溶剂等均有一定的毒性，使用过程应在通风橱中进行，并注意佩戴防护器具，避免吸入、接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了测定水中涕灭威、克百威和甲萘威的液相色谱方法。

本标准适用于采用液相色谱方法测定地表水、地下水以及饮用水中的涕灭威、克百威和甲萘威。

直接进样，进样量为 100 μL 时，目标化合物的方法检出限为 0.150~0.180 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.600~0.720 $\mu\text{g/L}$ 。

样品经固相萃取浓缩处理，取样量为 100mL 时，目标化合物的方法检出限为 0.015~0.020 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.060~0.080 $\mu\text{g/L}$ 。

目标化合物的方法检出限和测定下限执行附录 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。凡是未注明日期的引用文件，其最新有效版本（包括所用的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

SL 219 水环境监测规范

3 方法原理

水样经预处理后注入液相色谱，经色谱柱分离后，通过柱后衍生装置，目标物在碱性条件下发生水解反应，生成的甲胺与邻苯二甲醛和 2-二甲氨基乙硫醇反应生成强荧光性的异吲哚类物质图 1 所示，利用荧光检测器检测，以保留时间定性，峰面积外标法定量。

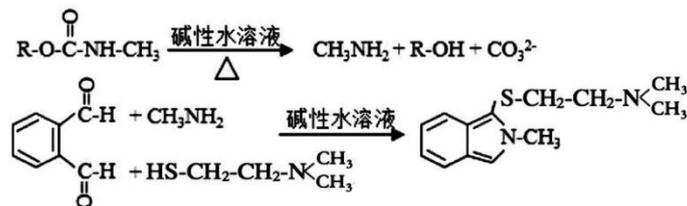


图 1 水解、衍生化反应式图式

4 试剂和材料

4.1 应使用符合相关标准的分析纯化学试剂，另有规定的除外。实验用水应使用二次蒸馏水或纯水设备制备的水。使用前需经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现或其中的目标化合物浓度低于方法检出限。

4.2 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

4.3 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

4.4 甲醇溶液：甲醇 (4.3) 和纯水以 3: 17 的体积比混合。

4.5 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

4.6 聚丙烯酸钠 [$(\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_2)_n$]：分子量 1500~3000。

4.7 邻苯二甲醛 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$)：分析纯。

4.8 2-二甲氨基乙硫醇 ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NS}$)：分析纯。

4.9 十水四硼酸钠 ($\text{B}_4\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)：优级纯。

4.10 涕灭威 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)：纯度 $\geq 98\%$ 。

4.11 克百威 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$)：纯度 $\geq 98\%$ 。

4.12 甲萘威 ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$)：纯度 $\geq 98\%$ 。

4.13 硫酸溶液 (1: 1)：量取 50 mL 硫酸 (4.2)，缓慢加入到 50 mL 水中。

4.14 氢氧化钠溶液 (0.4 g/mL)：称取 40 g 氢氧化钠 (4.5) 溶于水中，定容至 100 mL。

4.15 四硼酸钠溶液：称取 7.6 g 十水四硼酸钠 (4.9) 溶于 800 mL 水中，用水定容至 1000 mL。

4.16 水解试剂：称取 2.0 g 氢氧化钠 (4.5) 溶于 800 mL 水中，再缓缓加入 0.5 g 聚丙烯酸钠 (4.6)，轻轻搅拌使其溶解，用水定容至 1000 mL。该溶液使用前需用微孔滤膜 (4.23) 过滤，并用氮气脱气或在线脱气。

4.17 反应试剂：称取 0.10 g 邻苯二甲醛 (4.7) 溶于 10 mL 甲醇 (4.3) 中，再将其加入 1000 mL 四硼酸钠溶液 (4.15) 中，混合均匀后用微孔滤膜 (4.23) 过滤，用氮气脱气或在线脱气，再加入 2.0 g 2-二甲氨基乙硫醇 (4.8)，混匀。使用氮气储存，该溶液可保存 3 d。

4.18 涕灭威标准贮备液 (1000.0 mg/L)：准确称取 0.0500 g 涕灭威 (4.10)，用少量甲醇 (4.3) 溶解后转移入 50 mL 容量瓶中，用甲醇 (4.3) 定容，密封存储于棕色玻璃样品瓶中。4℃ 避光保存，可保存 6 个月。也可购买有证标准物质。

4.19 克百威标准贮备液 (1000.0 mg/L)：准确称取 0.0500 g 克百威 (4.11)，用少量甲醇 (4.3)

溶解后转移入 50 mL 容量瓶中，用甲醇（4.3）定容，密封存储于棕色玻璃样品瓶中。4℃避光保存，可保存 6 个月。也可购买有证标准物质。

4.20 甲萘威标准贮备液（1000.0 mg/L）：准确称取 0.0500 g 甲萘威（4.12），用少量甲醇（4.3）溶解后转移入 50 mL 容量瓶中，用甲醇（4.3）定容，密封存储于棕色玻璃样品瓶中。4℃避光保存，可保存 6 个月。也可购买有证标准物质。

4.21 涕灭威、克百威、甲萘威混合标准中间液（10.0 mg/L）：移取涕灭威标准贮备液（4.18）、克百威标准贮备液（4.19）、甲萘威标准贮备液（4.20）各 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用甲醇溶液（4.4）定容。

4.22 涕灭威、克百威、甲萘威混合标准使用液（100 μg/L）：移取 1.00 mL 甲萘威、克百威、涕灭威混合标准中间液（4.21）于 100 mL 容量瓶中，用甲醇溶液（4.4）定容。

4.23 微孔滤膜：尼龙滤膜，孔径 0.45 μm。

4.24 固相萃取柱：填料为以二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮为单体的聚合物或等效类型填料或组合型填料，500 mg/6mL，可购买。或固相萃取盘等具有同等萃取性能的物品。

4.25 氮气：纯度≥99.999%。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱仪：可梯度淋洗，配荧光检测器。

5.2 柱后衍生仪。

5.3 色谱柱：C18 柱，柱长 150 mm，内径 4.6 mm，填料粒径 5 μm。

5.4 电子天平：精度为 0.1 mg。

5.5 浓缩装置：氮吹仪或其他浓缩装置。

5.6 过滤装置：包括板式过滤器、抽滤瓶、真空泵。

5.7 采样器：材质为玻璃、不锈钢或聚四氟乙烯。

5.8 采样瓶：500 mL，玻璃材质，棕色。

5.9 样品瓶：非针头式滤器，带过滤功能，滤膜为玻璃纤维材质，孔径 0.45 μm。

5.10 微量注射器：100 μL、500 μL、1000 μL。

5.11 浓缩管：10 mL、25 mL、50 mL，下端带有 1 mL 刻度。

5.12 固相萃取装置：包括真空玻璃缸、萃取柱托盘、收集架和真空泵。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

6.1.1 地表水、地下水样品的采集按照 SL 219 的相关规定执行。

6.1.2 生活饮用水样品的采集按照 GB/T 5750.2 的相关规定执行。

6.1.3 用具有玻璃塞的棕色磨口瓶或具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶储存样品。样品采集后用硫酸溶液（4.13）或氢氧化钠溶液（4.14）调节 pH 至中性，4℃下避光保存，3 d 内完成直接进样测定或固相萃取，萃取后 3 d 内完成洗脱测定。

6.2 样品的制备

6.2.1 水样中待测物浓度 $\geq 1.00 \mu\text{g/L}$ 时，可直接进样。操作如下：

取 50 mL 容量瓶，用水样润洗三遍，加入 7.50 mL 甲醇（4.3），再加水样至刻度，摇匀后取适量样品用微孔滤膜（4.23）过滤或置于样品瓶（5.9）中过滤，待测。

6.2.2 水样中待测物浓度 $< 1.00 \mu\text{g/L}$ 时，应固相萃取浓缩后进样。操作如下：

依次用 10 mL 甲醇（4.3）和 10 mL 纯水（4.1）活化固相萃取柱（4.24），在活化过程中确保萃取柱中填料不露出液面。量取 100 mL 水样，以 5 mL/min 的流速（约 2 滴/秒）通过萃取柱，再用 10 mL 纯水淋洗萃取柱，用真空泵抽干萃取柱 15 min。用 10 mL 甲醇（4.3）以 2 mL/min 的流速（约 1 滴/秒）洗脱萃取柱，收集洗脱液于浓缩管（5.11）中。用浓缩装置（5.5）将洗脱液浓缩至 1.0 mL，浓缩温度不高于 40℃，待测。

7 分析步骤

7.1 仪器条件

7.1.1 液相色谱参考条件如下：

- a) 流动相：纯水和甲醇（4.3），浓度及流速可参考表 1；
- b) 柱温：40℃；
- c) 进样量：直接进样为 100 μL ；固相萃取浓缩后进样为 10 μL ；
- d) 荧光检测器：激发波长为 330 nm；发射波长为 465 nm；
- e) 后运行时间：3 min；

表 1 流动相浓度与流速

时间 (min)	水 (%)	甲醇 (%)	流速 (mL/min)
0	85	15	0.50
2	75	25	0.50
8	75	25	0.50
9	60	40	0.80
10	55	45	0.80
19	20	80	0.80
20	85	15	0.50

注：表中纯水和甲醇（4.3）的含量为体积分数。

7.1.2 柱后衍生参考条件如下：

- a) 水解试剂（4.16）：0.30 mL/min；
- b) 水解温度：100℃；
- c) 水解线圈体积：0.50 mL；
- d) 反应试剂（4.17）：0.30 mL/min；
- e) 反应温度：室温；
- f) 反应线圈体积：0.10 mL。

7.2 校准曲线绘制

取 6 支 10 mL 容量瓶，分别加入 0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.60 mL、2.00 mL 涕灭威、克百威、甲萘威混合标准使用液（4.22），用甲醇溶液（4.4）定容，混匀，配制成涕灭威、克百威、甲萘威的质量浓度为 1.00 μg/L、2.00 μg/L、4.00 μg/L、8.00 μg/L、16.0 μg/L、20.0 μg/L 的标准系列溶液。按仪器条件（7.1）从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测试，以标准物质的进样质量（进样量×质量浓度，ng）为横坐标，对应的色谱峰面积（或峰高）为纵坐标，拟合校准曲线。

7.3 样品测定

7.3.1 样品按照步骤（6.2）和仪器条件（7.1）进行制备、测定。

7.3.2 水样浓度超出校准曲线线性范围时，应将水样稀释至校准曲线范围内再测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据水样中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间，对目标化合物进行定性。

水样测定前，建立保留时间窗 $t \pm 3s$ 。t 为标准系列溶液中目标化合物保留时间均值，s 为标准系列溶液中目标化合物保留时间的标准偏差。水样测定时，保留时间窗内出峰即可认定为目标化合物。

涕灭威、克百威和甲萘威混合标准溶液色谱图如图 2 所示。

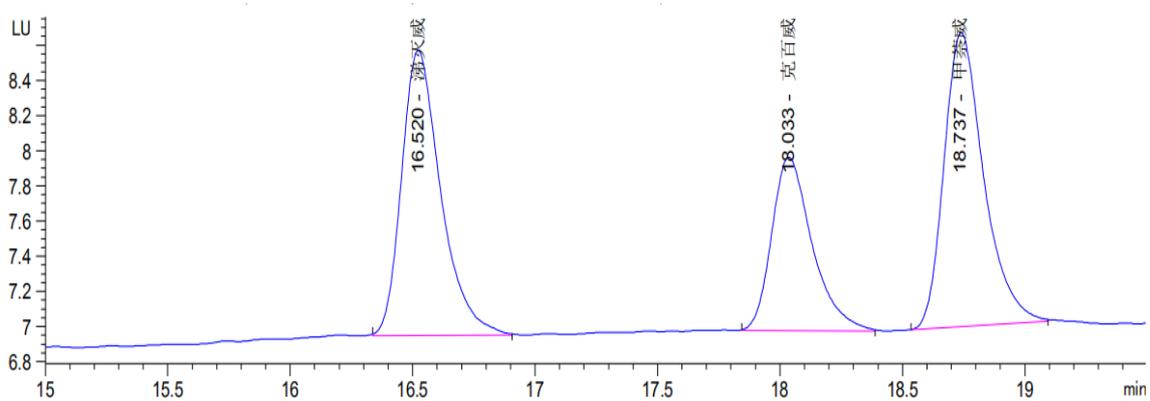


图 2 涕灭威、克百威和甲萘威混合标准溶液色谱图

注：涕灭威、克百威和甲萘威质量浓度均为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 。

8.2 定量分析

用外标校准曲线法按照公式（1）计算水样中涕灭威、克百威、甲萘威的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \times f \times \frac{V_2}{V_1} \times 1000 \quad (1)$$

式中：

ρ_i —水样中各目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

m_i —根据校准曲线计算出试液中各目标化合物的含量，ng；

V —仪器进样体积， μL ；

f —样品稀释因子；

V_1 —样品制备使用水样体积，mL；

V_2 —样品制备后定容体积，mL。

8.3 结果表示

测定结果大于等于 1.00 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留三位有效数字；小于 1.00 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留到小数

点后三位。

9 精密度和准确度

实验室内相对标准偏差应在 20% 以内；实验室内加标回收率应在 70%~120% 以内。4 家实验室测定的精密度和准确度数据参见附录 B。

10 质量保证与质量控制

10.1 质量保证

10.1.1 试剂、玻璃器皿和仪器可能存在干扰测定的污染物，应采用实验室空白和全程序空白控制试验过程中的污染。

10.1.2 样品 3 d 内完成直接进样测定或固相萃取，萃取后 3 d 内完成洗脱测定。

10.2 质量控制

10.2.1 样品分析前应分析一个实验室空白，用纯水代替水样，按照样品分析步骤进行分析。实验室空白测定值应低于方法检出限，若超出方法检出限，应查明污染源并进行消除。

10.2.2 每批水样应分析一个全程序空白，按照样品采集与保存（6.1）的步骤，采用与水样采集相同的装置、试剂和步骤，在采样现场，用纯水代替水样进行样品采集，然后同水样一起运回实验室，与水样同步分析。全程序空白测定值应低于方法检出限，若超出方法检出限，应查明污染源并进行消除。

10.2.3 分析样品前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的校准曲线，其相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新制作校准曲线。每测定 20 个样品应测定一个校准曲线中间浓度点溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应为 $\pm 10\%$ ，否则应重新制作校准曲线。

11 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。

附录 A

(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标化合物的方法检出限和测定下限

表 A.1 方法的检出限和测定下限

单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	直接进样 (进样量 100 μL)		固相萃取 (取样量 100 mL)	
	方法检出限	测定下限	方法检出限	测定下限
涕灭威	0.180	0.720	0.020	0.080
克百威	0.180	0.720	0.018	0.072
甲萘威	0.150	0.600	0.015	0.060

附录 B

(资料性附录)

方法精密度和准确度

表 B.1 给出了 4 家实验室测定的方法重复性限、再现性限等精密度指标和加标回收率、加标回收率最终值等准确度指标。

表 B.1 方法精密度和准确度

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
涕灭威	0.100	0.088	1.62~7.45	10.9	0.013	0.130	74.2~95.7	88.2 \pm 19.3
	1.00	0.982	2.79~8.35	1.46	0.163	1.43	94.9~101	98.2 \pm 4.83
	10.0	10.1	1.02~4.53	1.97	0.867	14.7	98.5~103	101 \pm 3.99
克百威	0.100	0.088	1.05~6.52	11.2	0.011	0.020	74.0~96.8	88.1 \pm 19.7
	1.00	0.900	3.77~7.32	3.98	0.151	1.32	85.5~93.5	90.4 \pm 7.20
	10.0	9.97	1.38~3.81	3.21	0.780	14.5	95.9~104	99.7 \pm 6.40
甲萘威	0.095	0.087	1.58~5.19	17.0	0.010	0.129	70.1~101	90.1 \pm 27.4
	0.945	0.880	3.11~5.37	17.2	0.098	1.32	70.2~102	91.6 \pm 28.9
	9.45	9.65	1.18~3.76	2.05	0.857	14.0	98.0~104	101 \pm 5.10

表 B.2 给出了 4 家实验室测定地下水、地表水和饮用水时，方法的加标回收率范围、加标回收率最终值等准确度指标。

表 B.2 实际水样加标回收率

样品类型	化合物名称	加标浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
地下水	涕灭威	0.500~10.0	89.5~99.0	94.2 \pm 8.44
	克百威	0.500~10.0	87.3~102	93.3 \pm 13.2
	甲萘威	0.473~9.45	88.3~106	95.6 \pm 14.7
地表水	涕灭威	5.00~10.0	95.1~101	99.0 \pm 5.28
	克百威	5.00~10.0	93.2~106	98.2 \pm 10.9
	甲萘威	4.73~9.45	91.4~105	96.3 \pm 12.2
饮用水	涕灭威	5.00~10.0	91.4~99.3	97.0 \pm 7.50
	克百威	5.00~10.0	91.9~98.5	94.4 \pm 5.74
	甲萘威	4.73~9.45	92.4~95.9	94.7 \pm 3.26