# 生活饮用水解决方案

ELITEHPLC

ELITE
(+86) 400-66-35483 www.elitehplc.com info@elitehplc.com

# 目录


第 1 章 前言.....4

1.1 仪器配置清单.....4

第 2 章 生活饮用水中丙烯酸的测定.....5

2.1 前言.....5

2.2 仪器设备与试剂.....5

2.3 实验方法.....6

2.4 实验结果.....7

2.5 结论.....11

第 3 章 生活饮用水中双酚 A 的测定.....12

3.1 前言.....12

3.2 仪器设备与试剂.....12

3.3 实验方法.....13

3.4 实验结果.....14

3.5 结论.....18

第 4 章 生活饮用水中萘酚的测定.....19

4.1 前言.....19

4.2 仪器设备与试剂.....19

4.3 实验方法.....20

4.4 实验结果.....21

4.5 结论.....31

第 5 章 生活饮用水中甲萘威的测定.....32

5.1 前言.....32

5.2 仪器设备与试剂.....33

5.3 实验方法.....33

5.4 实验结果.....34

5.5 结论.....39

第 6 章 生活饮用水中氯硝柳胺的测定.....39
6.1 前言.....39
6.2 仪器设备与试剂.....40
6.3 实验方法.....40
6.4 实验结果.....41
6.5 结论.....45
第 7 章 生活饮用水中甲氰菊酯的测定.....47
7.1 前言.....47
7.2 仪器设备与试剂.....47
7.3 实验方法.....48
7.4 实验结果.....49
7.5 结论.....53
第 8 章 生活饮用水中溴氰菊酯的测定.....54
8.1 前言.....54
8.2 仪器设备与试剂.....54
8.3 实验方法.....55
8.4 实验结果.....56
8.5 结论.....60
第 9 章 生活饮用水中莠去津的测定.....61
9.1 前言.....61
9.2 仪器设备与试剂.....61
9.3 实验方法.....62
9.4 实验结果.....63
9.5 结论.....67
第 10 章 生活饮用水中氯菊酯的测定.....68
10.1 前言.....68
10.2 仪器设备与试剂.....68
10.3 实验方法.....69
10.4 实验结果.....70
10.5 结论.....74

第 11 章　生活饮用水中苯并(a)芘的测定 .....76
11.1　前言.....76
11.2　仪器设备与试剂.....76
11.3　实验方法.....77
11.4　实验结果.....78
11.5　结论.....82
第 12 章　生活饮用水中呋喃丹和甲萘威的测定.....82
12.1　前言.....82
12.2　仪器设备与试剂.....83
12.3　实验方法.....83
12.4　实验结果.....85
12.5　结论.....89

# 第1章　前言

水是生命之源，是人类及其他生物繁衍的基本条件，是人类生活不可替代的重要资源，但是近年来，随着科技的发展、社会的进步，水资源日益紧缺、水污染日趋严重，据统计，全球受水源短缺影响人口多达几十亿。

随着人们对生活饮用水水质要求的提高，我国水质检测标准也在不断提高，旨在为了保证人们用水安全奠定基础。我国地大物博，幅员辽阔，但是水资源分配不均，加上人口密集，导致部分地区水资源匮乏。人们在生活饮用水水源选择过程中，并没有结合专业部门检测数据进行分析，而是凭借肉眼观察水质是否存在杂质。水资源中包含多种元素和微生物，在检测过程中保证所有指标满足相关标准，才能将其作为饮用水，让人们安全饮用。

保障生活饮用水安全，助力生活饮用水检测，依利特公司参考 GB5749-2022《生活饮用水卫生标准》及《GB/T 5750-2023 生活饮用水标准检验方法》两套标准，提出了生活饮用水解决方案，供相关人员参考使用。

## 1.1　仪器配置清单

表 1-1 生活饮用水检测方法及配置清单

| 物质 | 参考标准 | 方法及配置 |
|---|---|---|
| 草甘膦 | GB/T 5750.9-2023 | 等度系统+柱温+荧光（激发230/340nm，检测420-455nm）+柱后衍生，Shodex IC SI-90 4E，4.0×250mm |
| 苯并[a]芘 | GB/T 5750.8-2023 | 等度系统+柱温箱+荧光检测器SinoPak C18 5μm 4.6mm×250mm或Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm |
| 微囊藻毒素 | GB/T 5750.8-2023 | 等度系统+柱温箱+DAD、Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm、C18固相萃取柱500mg/6mL |
| 甲萘威 | GB/T 5750.9-2023 | 等度系统+紫外检测器，Supersil ODS2或氨基甲酸酯专用柱 5μm 4.6×250mm |
| 丙烯酸 | GB/T 5750.8-2023 | 梯度系统+紫外检测器，Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm |
| 双酚A | GB/T 5750.8-2023 | 梯度系统+荧光检测器，Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm |
| 萘酚 | GB/T 5750.8-2023 | 等度系统+荧光检测器，SinoPak BEH T-C18 5μm 4.6×250mm |
| 氯硝柳胺 | GB/T 5750.9-2023 | 等度系统+紫外检测器，Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm |
| 甲氰菊酯 | GB/T 5750.9-2023 | 等度系统+紫外检测器，SinoPak BEH T-C18 5μm 4.6×250mm |
| 氯菊酯 | GB/T 5750.9-2023 | 等度系统+紫外检测器，SinoPak BEH T-C18 5μm 4.6×250mm |
| 溴氰菊酯 | GB/T 5750.9-2023 | 等度系统+DAD检测器，Supersil SiO2 5μm 4.6×250mm |
| 呋喃丹 | GB/T 5750.9-2023 | 梯度系统+柱后衍生+荧光（激发339nm，检测445nm），C18色谱柱5μm 4.6×150mm |
| 莠去津 | GB/T 5750.9-2023 | 等度系统+柱温+紫外，Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm |

# 第2章　生活饮用水中丙烯酸的测定

## 2.1　前言

丙烯酸，为无色液体，有刺激性气味，是重要的有机合成原料及合成树脂单体，是聚合速度非常快的乙烯类单体。其可与水、醇、醚和氯仿互溶，是由从炼油厂得到的丙烯制备的，属于 3 类致癌物。

本实验参考《GB/T 5750.8-2023 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的丙烯酸的液相色谱测定法进行方法验证。

## 2.2　仪器设备与试剂

表2-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3210紫外-可见检测器 | 1台 |
| 3 | O3220色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3210自动进样器 | 1台 |
| 5 | TP3200溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm | 1支 |
| 8 | 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 500mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表2-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 乙腈 | 色谱纯 |
| 2 | 磷酸 | 分析纯 |
| 3 | 纯化水 | 自制 |

表2-3 样品前处理设备

| | | |
|---|---|---|
| 4 | 丙烯酸标准品 | |

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(5mL、10mL、50 mL)、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 标准溶液配制

**丙烯酸标准储备液(1000 mg/L)**：准确称取10.0 mg丙烯酸标准品置于有少量纯水的10 mL容量瓶中，并用纯水定容至刻度。

**丙烯酸标准使用液(10 mg/L)**：移取0.5 mL丙烯酸标准储备溶液置于有少量纯水的50 mL容量瓶中，并用纯水定容至刻度。

移取丙烯酸标准使用液0 mL、0.025 mL、0.05 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL置于有少量纯水的5 mL容量瓶中，并用纯水定容至刻度，得到0 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、400 μg/L、600 μg/L、800 μg/L的标准溶液系列。

### 2.3.2 样品前处理

**水样的采集**：用离心管分别采集实验室自来水水样及实验室饮用水水样。

**水样的处理**：取2 mL水样经0.22 μm混合纤维素酯滤膜过滤后直接进行测定。

**加标样品1(50 μg/L)**：取1.5 mL实验室饮用水水样及0.1 mL 800 μg/L丙烯酸标准品经0.22 μm混合纤维素酯滤膜过滤后进行测定。

**加标样品2(200 μg/L)**：取1.2 mL实验室饮用水水样及0.4mL 800 μg/L丙烯酸标准品经0.22 μm混合纤维素酯滤膜过滤后进行测定。

**加标样品3(600 μg/L)**：取0.4 mL实验室饮用水水样及1.2 mL 800 μg/L丙烯酸标准品经0.22 μm混合纤维素酯滤膜过滤后进行测定。

### 2.3.3 色谱条件

流动相：A相：0.2%磷酸水溶液（pH=1.82），

B相：乙腈

表2-4 梯度洗脱条件

| 时间（min） | A（%） | B（%） |
|---|---|---|
| 0 | 90 | 10 |
| 10.0 | 90 | 10 |

色谱柱：Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm

流量：1.0mL/min

检测波长：205nm

进样体积：100μL

柱温：35℃

| | | |
|---|---|---|
| 10.1 | 40 | 60 |
| 17.0 | 40 | 60 |
| 17.1 | 90 | 10 |
| 30.0 | 90 | 10 |

## 2.4 实验结果

### 2.4.1 典型分析谱图

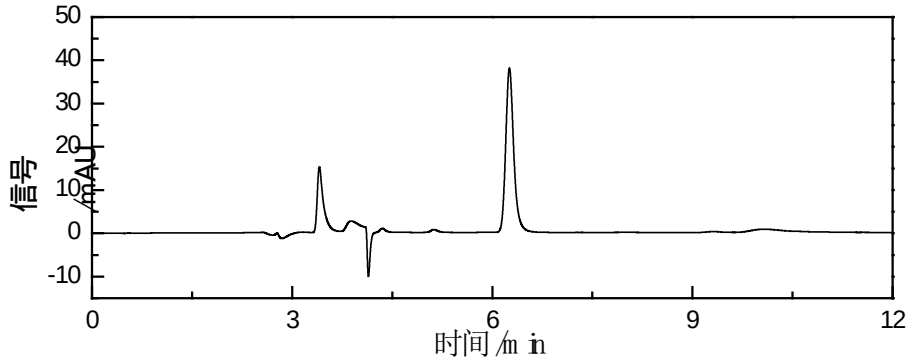



图2-1 600μg/L丙烯酸标准品谱图

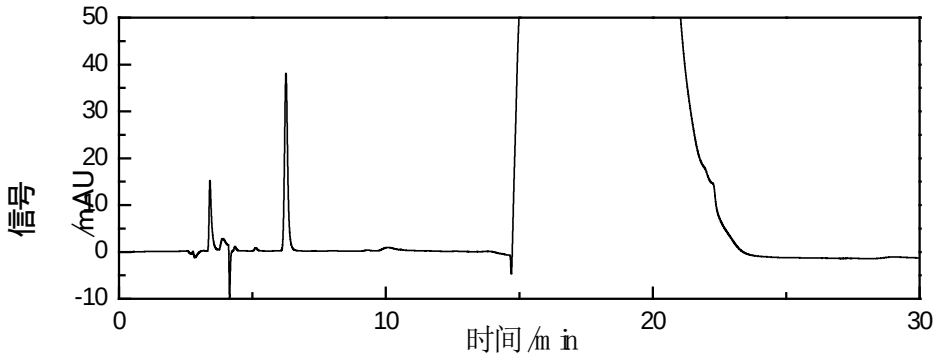



图2-2 600μg/L丙烯酸标准品谱图（含梯度洗脱）

表2-5 丙烯酸标准品分析色谱参数

| 物质 | 保留时间（min） | 峰面积（mAU.s） | 塔板数（N/m） | 不对称度 |
|---|---|---|---|---|
| 丙烯酸 | 6.26 | 317.95 | 56300 | 1.19 |

采用浓度分别为 0 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、400 μg/L、600 μg/L、800 μg/L 的丙烯酸标品按 2.3.3 实验条件，所得数据及线性曲线如下：

表2-6 线性曲线参数表

| 浓度(μg/L) | 0 | 50 | 100 | 200 | 400 | 600 | 800 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 峰面积(mAU.s) | 0 | 26.62 | 51.13 | 102.46 | 204.81 | 302.98 | 403.02 |

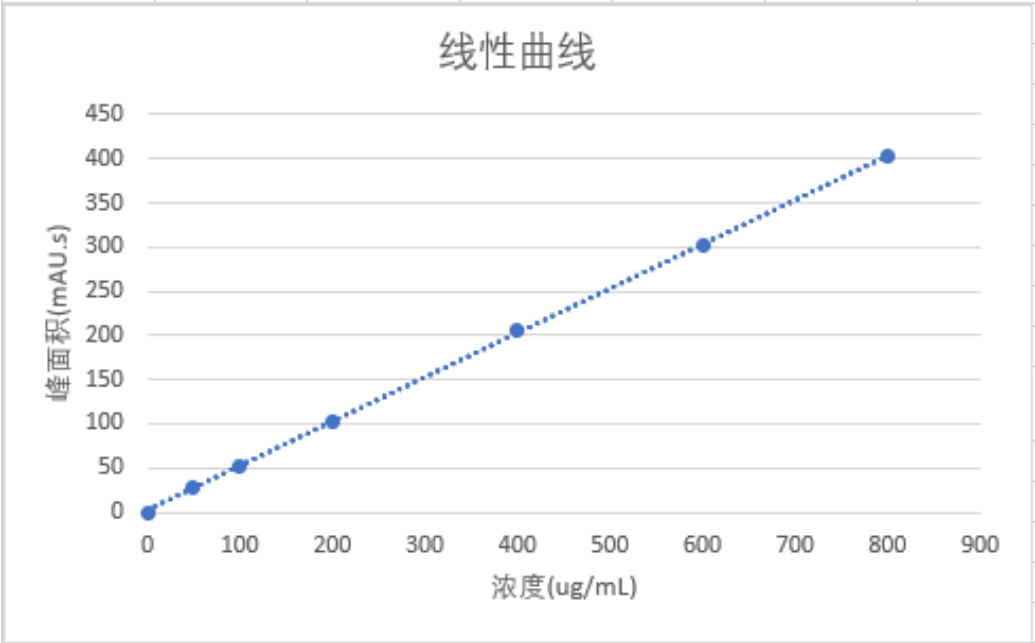



图2-3 线性曲线图

所得曲线方程为 y = 0.5034x + 1.2352, r=0.9999，大于 0.9995，在 0-800μg/L 之间具有良好的线性关系。

## 2.4.2 检出限

将 50μg/L 的丙烯酸标准品按 2.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

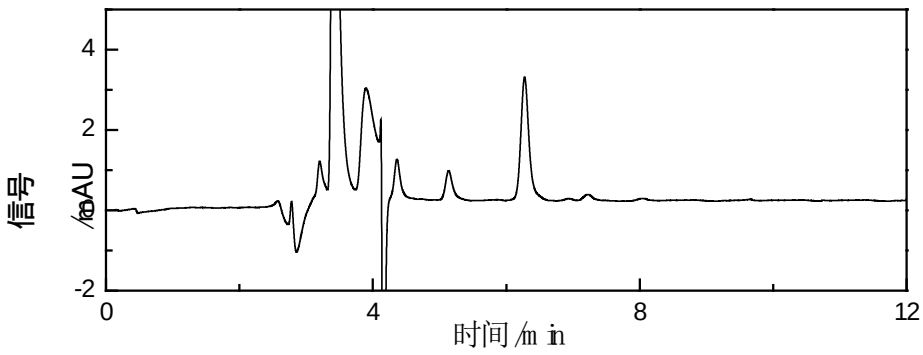


图 2-4 分离色谱图

表 2-7 分离色谱参数表

| 物质 | 仪器检出限（μg/L) | 仪器定量限(mg/L) | 方法检出限(mg/L) | 方法定量限(mg/L) |
|---|---|---|---|---|
| 丙烯酸 | 0.0025 | 0.01 | 0.0025 | 0.01 |

## 2.4.3 方法准确性

将实际样品(实验室饮用水)、加标样品 1 (50μg/L)、加标样品 2 (200 μg/L)、加标样品 3 (600 μg/L)按 2.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

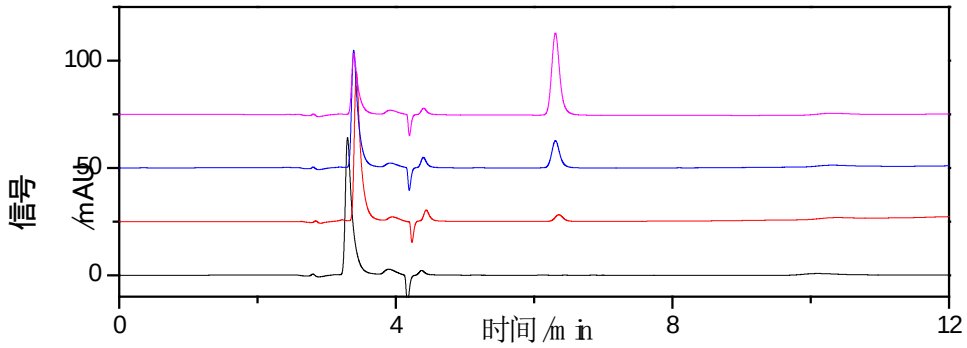



图 2-5 加标样品分离色谱图

表 2-8 加标样品分离色谱参数表

| 序号 | 加标浓度(μg/L) | 峰面积(mAU.s) | 加标回收率(%) |
|---|---|---|---|
| 加标样品 1 | 50 | 26.85 | 101.7 |
| 加标样品 2 | 200 | 106.9 | 100.08 |
| 加标样品 3 | 600 | 313.12 | 103.2 |

## 2.4.4 方法重复性

采用 600 μg/L 丙烯酸标品按 2.3.3 实验条件连续进样 7 针，所得谱图及数据如下：

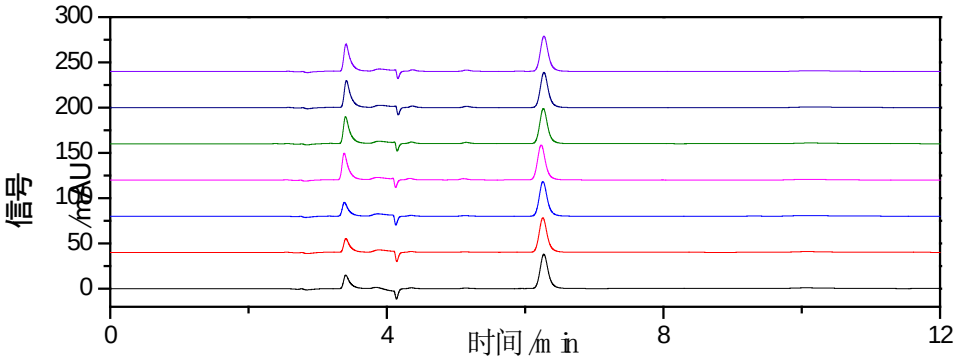



图 2-6 分离重复性色谱图

表 2-9 分离重复性色谱参数表

| 测试项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | RSD (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 保留时间(min) | 6.256 | 6.270 | 6.258 | 6.232 | 6.272 | 6.272 | 6.262 | 0.22 |
| 峰面积(mAU.s) | 317.95 | 316.84 | 316.94 | 318.99 | 319.14 | 318.93 | 318.38 | 0.30 |

保留时间 RSD 为 0.22%，小于 1%；峰面积 RSD 为 0.30%，小于 2%。重复性良好。

### 2.4.5 实际样品分析

将实际样品(实验室饮用水)按 2.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

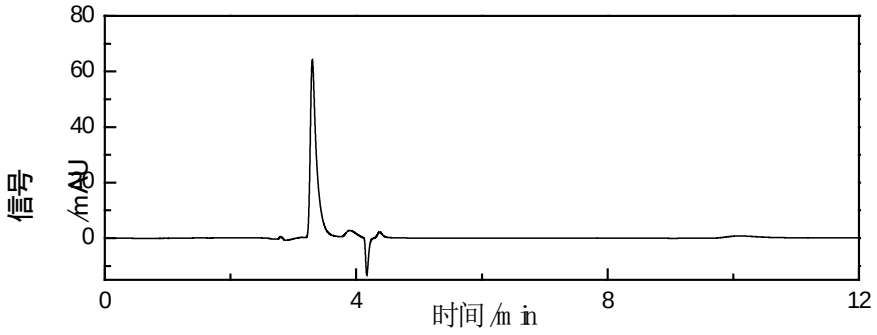



图 2-7 分离色谱图

将实际样品(实验室自来水)按 2.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

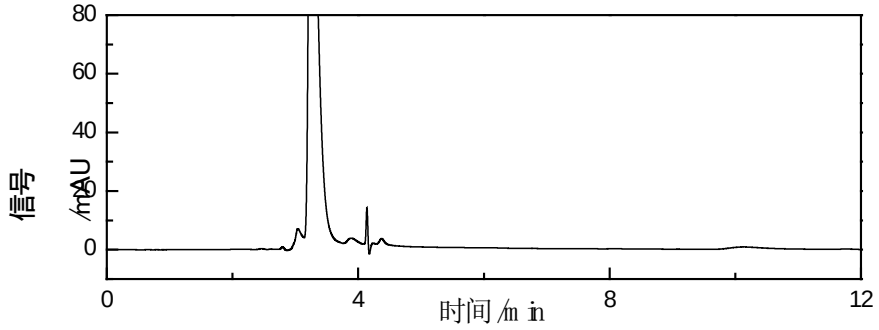



图 2-8 分离色谱图

## 2.5 结论

丙烯酸标准品采用依利特 EClassical 3200 系统及 Supersil ODS2 5um，ID4.6*250mm 色谱柱所测得的各项指标均满足符合系统适用性要求，具体如下表所示。

表 3-10 HPLC 系统适应性验证结果汇总

| 序号 | 项目 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测浓度 | 50μg/L | 1.57μg/L | 满足 |
| 2 | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.22% | 满足 |
| 3 | 峰面积重复性 | ≤2% | 0.30% | 满足 |
| 4 | 线性相关系数 r | ≤0.999 | 0.9999 | 满足 |
| 5 | 加标回收率(50μg/L) | 93.5%~108% | 101.7% | 满足 |
| 6 | 加标回收率(200μg/L) | 98.6%~105% | 100.08% | 满足 |
| 7 | 加标回收率(600μg/L) | 98.2%~105% | 103.2% | 满足 |

# 第3章　生活饮用水中双酚 A 的测定

## 3.1　前言

在工业上双酚 A 被用来合成聚碳酸酯（PC）和环氧树脂等材料。60 年代以来就被用于制造塑料（奶）瓶、幼儿用的吸口杯、食品和饮料（奶粉）罐内侧涂层。BPA 无处不在，从矿泉水瓶、医疗器械到及食品包装的内里，都有它的身影。每年，全世界生产 2700 万吨含有 BPA 的塑料。但 BPA 也能导致内分泌失调，威胁着胎儿和儿童的健康。癌症和新陈代谢紊乱导致的肥胖也被认为与此有关。欧盟认为含双酚 A 奶瓶会诱发性早熟，从 2011 年 3 月 2 日起，禁止生产含化学物质双酚 A（BPA）的婴儿奶瓶。

本实验参考《GB/T 5750.8-2023 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的双酚 A 的液相色谱测定法进行方法验证。

## 3.2　仪器设备与试剂

表3-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3250荧光检测器 | 1台 |
| 3 | O3220色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3210自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm | 1支 |
| 8 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表3-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|

表3-3 样品前处理设备

| | | |
|---|---|---|
| 1 | 甲醇 | 色谱纯 |
| 2 | 纯化水 | 自制 |
| 4 | 双酚A标准品 | |

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(10mL)、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 3.3 实验方法

### 3.3.1 标准溶液配制

**双酚A标准储备液(1.00mg/L)**：准确称取双酚A10.0mg，用少量甲醇溶解，转移10mL容量瓶中，用甲醇定容，混匀，即得浓度为1.00mg/mL标准储备溶液。

**双酚A标准使用液(10.00 μg/L)**：移取双酚A标准储备溶液0.1mL于10mL容量瓶中，用50%甲醇定容，即得浓度为10.00 μg/mL标准使用溶液。

双酚A校准曲线绘制系列标准溶液：移取标准使用溶液0.1mL于10mL容量瓶中，用纯水定容得到100 μg/L标准使用溶液，再移取不同体积标准使用溶液于10mL容量瓶中用纯水稀释至刻度，分别得到2 μg/L、4 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、40 μg/L标准系列使用溶液。

### 3.3.2 样品前处理

饮用水样溶液：使用玻璃烧杯采集饮用水（公司直饮机），经玻璃纤维针头式过滤器过滤，取续滤液待用。

空白水样溶液：用实验室纯水（Millpore-Q超纯净水）通过相同步骤获得空白水样溶液。

自来水样溶液：用实验室自来水通过相同步骤获得自来水样溶液。

### 3.3.3 色谱条件

流动相：甲醇/水=70:30（v/v）

色谱柱：Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm

流量：1.0mL/min

激发波长：228nm

发射波长：312nm

进样体积：100μL

柱温：25℃

## 3.4 实验结果

### 3.4.1 典型分析谱图

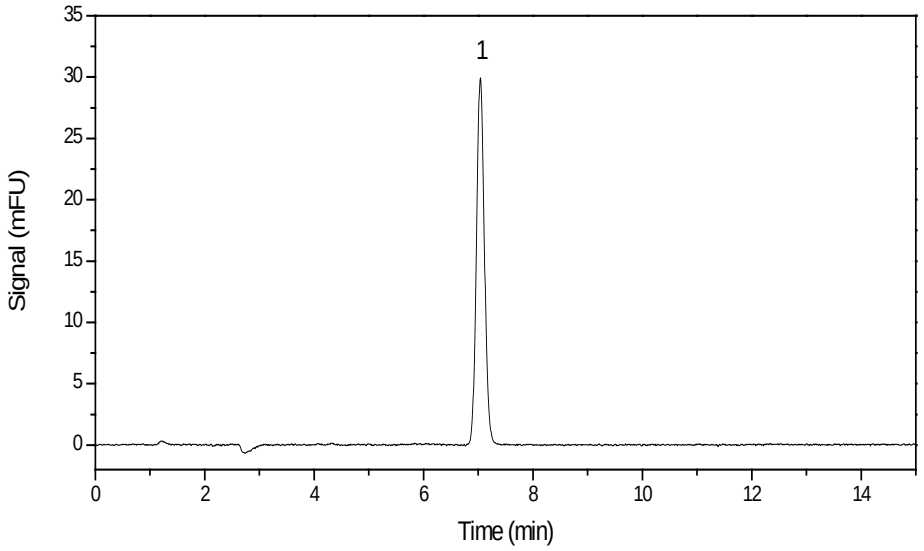



图 3-1 双酚 A 标准品分析色谱图（10 μg/L）

表 3-4 双酚 A 色谱参数表（10 μg/L）

| 序号 | 保留时间(min) | 峰面积(mFU·s) | 不对称度 | 塔板数(N) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 7.03 | 306.606 | 1.2 | 11600 |

### 3.4.2 线性

表 3-5 双酚 A 校准曲线参数表

| 浓度 (μg/L) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|
| 2.0 | 65.629 |
| 4.0 | 132.459 |
| 10.0 | 304.986 |
| 20.0 | 629.296 |
| 40.0 | 1269.727 |

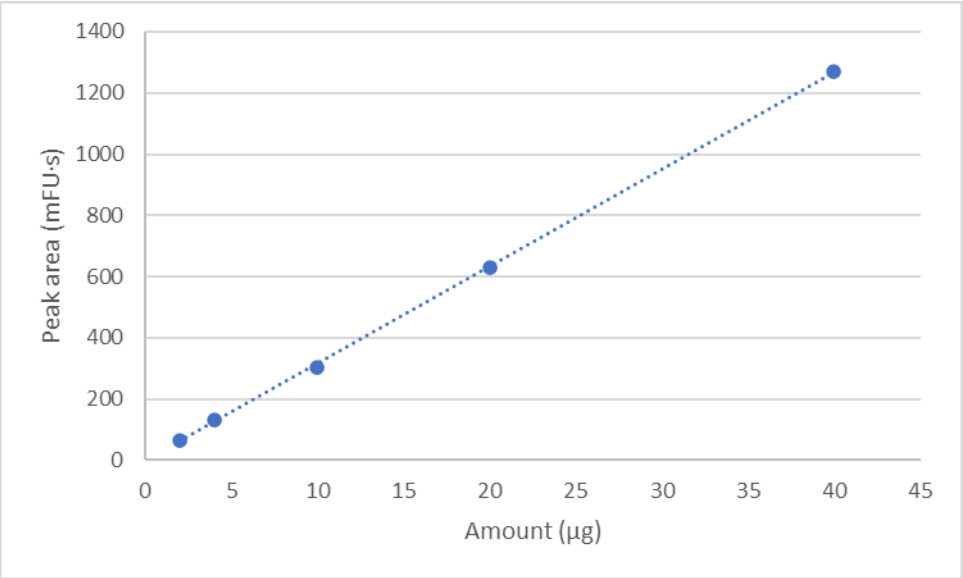



图 3-2 双酚 A 线性校准曲线

双酚 A 含量校准曲线方程为 y=316896x-1.26179，r=0.9999。

### 3.4.3 检出限

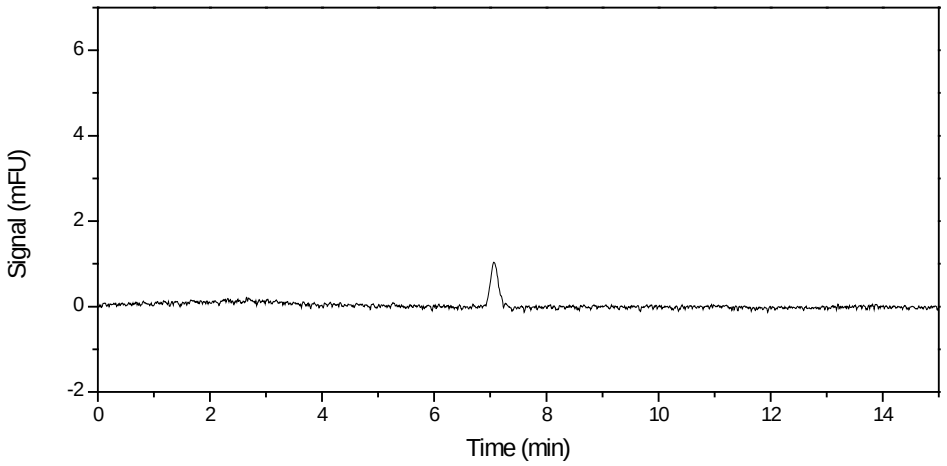



图 3-3 双酚 A 最低检测浓度色谱图（0.4µg/L，LOQ）

表 3-6 双酚 A 最低检测浓度色谱参数(LOQ)

| 序号 | 保留时间(min) | 峰高(mFU) | 基线噪声(mFU) | 信噪比 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 7.06 | 1.075 | 0.1071 | 10.0 |

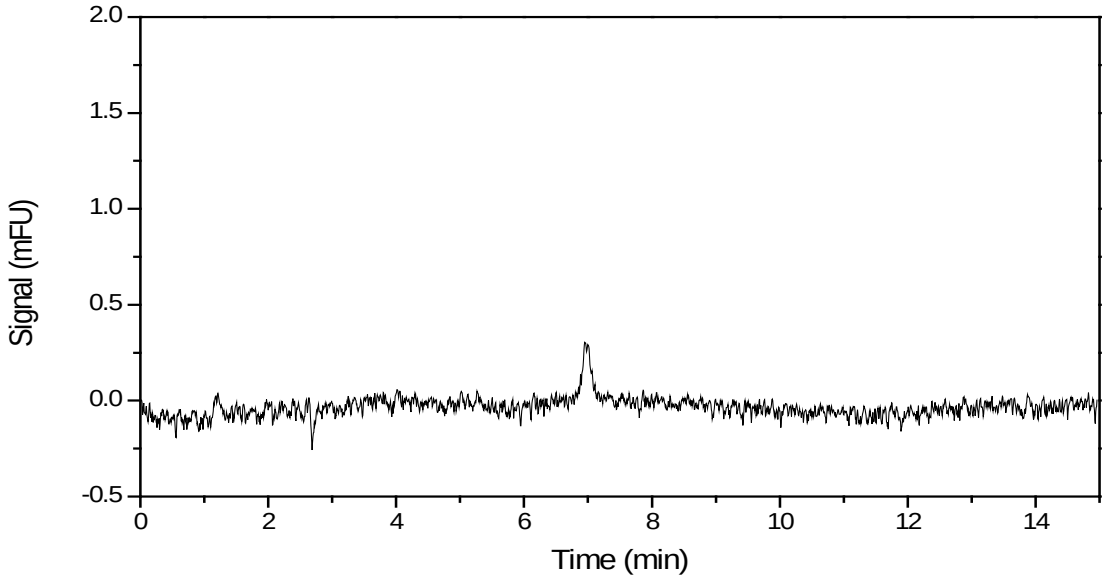



图 3-4 双酚 A 最低检测浓度色谱图（0.1 μg/L, LOD）

表 3-7 双酚 A 最低检测浓度色谱参数(LOD)

| 序号 | 保留时间(min) | 峰高(mFU) | 基线噪声(mFU) | 信噪比 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.947 | 0.319 | 0.1141 | 2.8 |

### 3.4.4 方法准确性

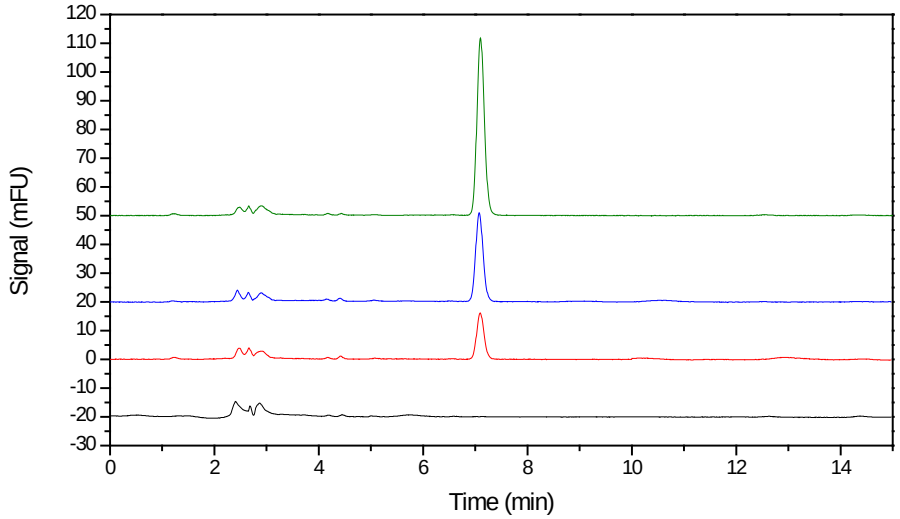



图 3-5 饮用水加标样品色谱图（黑-空白，红-5 μg/L，蓝-10 μg/L，绿-20 μg/L）

表 3-8 加标回收率参数表

| 加标浓度 (μg/L) | 加标量 (μg) | 峰面积 (mFU·s) | 实测含量 (μg) | 样品回收率 (%) | 标准范围 (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0.0005 | 158.893 | 0.000505 | 101.0 | 93.7-107 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0.001 | 314.190 | 0.000995 | 99.5 | 94.2-103 |
| 20 | 0.002 | 626.033 | 0.001980 | 99.0 | 95.8-107 |

### 3.4.5 方法重复性

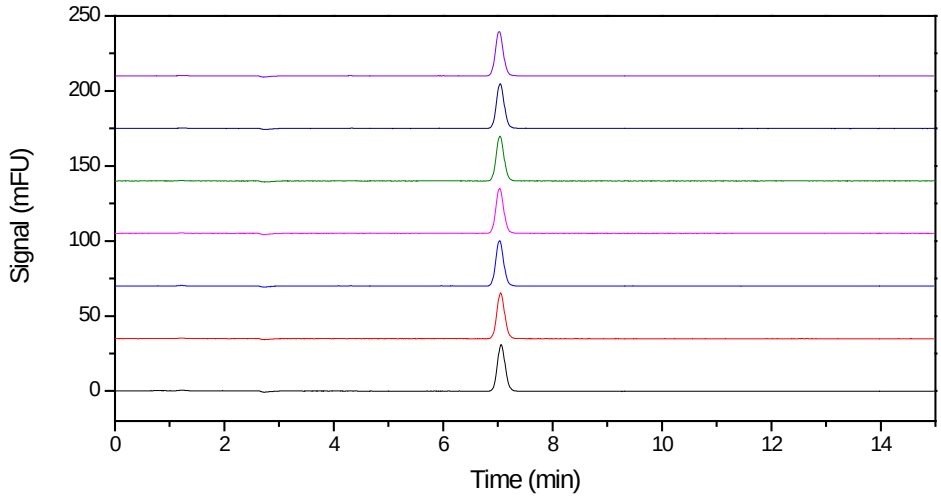
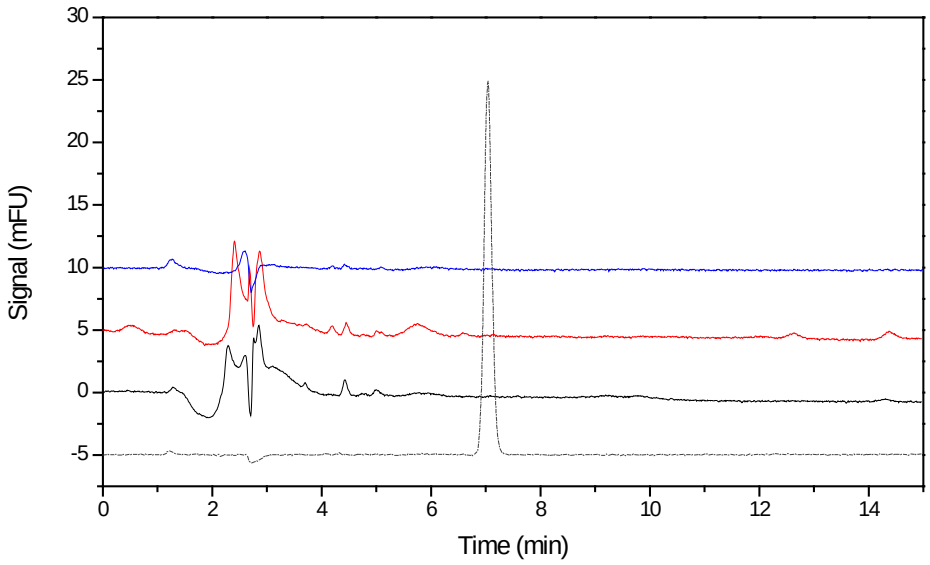



图 3-6 双酚 A 标准品分析色谱图（10 μg/L, n=7）

表 3-9 双酚 A 色谱参数表（10 μg/L, n=7）

| 序号 | 保留时间(min) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|---|
| 1 | 7.054 | 306.403 |
| 2 | 7.047 | 308.190 |
| 3 | 7.027 | 307.385 |
| 4 | 7.027 | 306.094 |
| 5 | 7.034 | 306.606 |
| 6 | 7.040 | 304.752 |
| 7 | 7.020 | 304.202 |
| RSD (%) | 0.17 | 0.46 |

### 3.4.6 实际样品分析




（黑-自来水样，红-饮用水样，蓝-空白水样，虚线-10 μg/L 双酚 A 对照品）

图 3-7 水样分析色谱图

由图，未在水样中检出双酚 A 组分。

## 3.5 结论

按照《GB/T 5750.8-2023 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》分析饮用水中双酚 A，采用依利特 EClassical 3200 系统配 D3250 荧光检测器及 Supersil ODS2 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下所示。

表 4-8 方法验证结果汇总

| 序号 | 指标 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测质量浓度 | 2μg/L | 0.4μg/L | 满足 |
| 2 | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.17% | 满足 |
| 3 | 峰面积重复性 | ≤2% | 0.10% | 满足 |
| 4 | 线性相关系数 | ≥0.999 | 0.9999 | 满足 |
| 5 | 加标回收率 (5 μg/L) | 93.7%-107% | 101.0 | 满足 |
| 6 | 加标回收率 (10 μg/L) | 94.2%-103% | 99.5 | 满足 |
| 7 | 加标回收率 (20 μg/L) | 95.8%-107% | 99.0 | 满足 |

# 第4章　生活饮用水中萘酚的测定

## 4.1　前言

萘酚的化学性质与苯酚相似，也可发生芳环的亲电取代和酚羟基的反应。萘酚与苯酚不同，其羟基可被氨基取代生成萘胺。萘酚能与重氮盐发生偶联反应，这是制偶氮染料的基础。2-萘酚因在 α 位发生偶联，生成物因分子内的氢键，可与氢氧化钠反应。萘酚是制取医药、染料、香料、合成橡胶抗氧剂等的原料，也可用作驱虫和杀菌剂。

本实验参考《GB/T 5750.8-2023 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的萘酚的液相色谱测定法进行方法验证。

## 4.2　仪器设备与试剂

表4-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3250荧光检测器 | 1台 |
| 3 | O3220色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3210自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | SinoPak BEH T-C18 5μm 4.6×150mm | 1支 |
| 8 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表4-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 甲醇 | 色谱纯 |
| 2 | 纯化水 | 自制 |
| 4 | 萘酚标准品 | |

表4-3 样品前处理设备

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(10mL、50mL、100mL)、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头

(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 4.3 实验方法

### 4.3.1 标准溶液配制

α-萘酚标准储备溶液：准确称取0.05g α-萘酚于50mL容量瓶，用甲醇溶解定容至刻度，浓度为1000mg/L。-10℃冰箱中避光保存，可保存6个月。

β-萘酚标准储备溶液：准确称取0.05g β-萘酚于50mL容量瓶，用甲醇溶解定容至刻度，浓度为1000mg/L。-10℃冰箱中避光保存，可保存6个月。

混合标准中间溶液I：准确吸取α-萘酚标准储备溶液5.00mL，β-萘酚标准储备液0.5mL于100mL容量瓶，用甲醇定容至刻度，α-萘酚浓度为50.0mg/L，β-萘酚浓度为5.00mg/L。-10℃冰箱中避光保存，可保存6个月。

混合标准中间溶液II：吸取混合标准使用溶液I 1.00mL于100mL容量瓶，用甲醇定容至刻度。-10℃冰箱中避光保存，可保存6个月。

混合标准系列溶液：

a) 高浓度标准使用溶液配制：用6个10mL容量瓶，依次准确加入0.02mL、0.04mL、0.10mL、0.20mL、0.40mL、1.00mL混合标准中间溶液I，用纯水定容至刻度，摇匀。配制成α-萘酚浓度为0.1mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L，β-萘酚浓度为0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L的标准系列使用溶液，现用现配；

b) 低浓度标准使用溶液配制：用6个10mL容量瓶，依次准确加入0.02mL、0.04mL、0.10mL、0.20mL、0.40mL、2.00mL混合标准中间溶液II，用纯水定容至刻度，摇匀。配制成α-萘酚浓度为0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.10 mg/L，β-萘酚浓度为0.0001 mg/L、0.0002 mg/L、0.0005 mg/L、0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.010 mg/L的标准系列使用溶液，现用现配。

### 4.3.2 样品前处理

水样的采集：准确量取100mL饮用水，加入柠檬酸二氢钾（每100mL水样中加0.92~0.95g），用精密pH试纸调节水样pH至3.8左右，以防水样中可能存在的甲萘威水解干扰α-

萘酚测定。

水样的保存：样品0℃~4℃冷藏，避光保存，可保存28d。

水样的处理：水样经0.22μm滤膜过滤后直接进行测定。

### 4.3.3 色谱条件

流动相：甲醇/水=60:40（v/v）

色谱柱：SinoPak BEH T-C18 5μm, ID4.6mm×150mm

流量：1.0mL/min

激发波长：230nm

发射波长：460nm（α-萘酚分析条件）、360nm（β-萘酚分析条件）

进样体积：10μL

柱温：25℃

## 4.4 实验结果

### 4.4.1 典型分析谱图

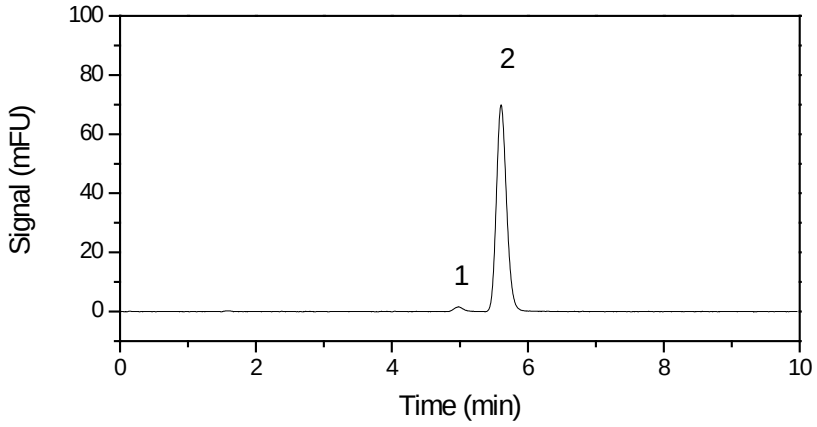



图 4-1 α-萘酚分析条件色谱图（1、β-萘酚 0.05mg/L, 2、 α-萘酚 0.5mg/L）

表 4-4 α-萘酚分析条件色谱参数表（α-萘酚 0.5mg/L）

| 峰编号 | 保留时间(min) | 峰面积(mFU·s) | 拖尾因子 | 塔板数(N) |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 5.600 | 736.276 | 1.190 | 7390 |

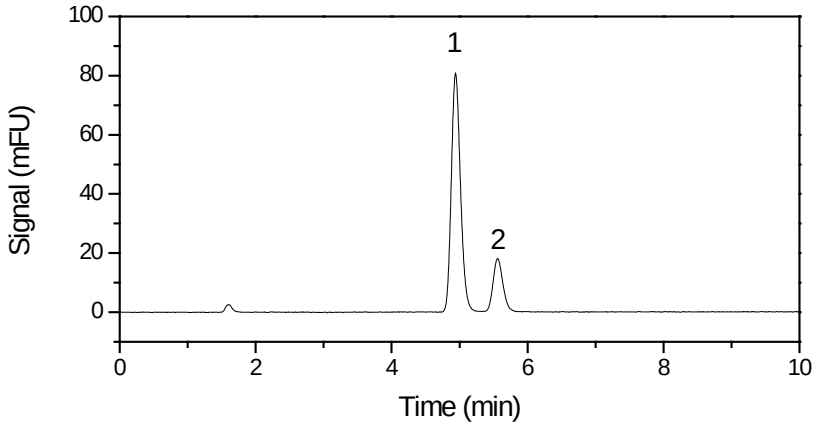



图 4-2 β-萘酚分析条件色谱图（1-β-萘酚 0.05mg/L, 2-α-萘酚 0.5mg/L）

表 4-5 β-萘酚分析条件色谱参数表（β-萘酚 0.05mg/L）

| 峰编号 | 保留时间(min) | 峰面积(mFU·s) | 拖尾因子 | 塔板数(N) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.934 | 755.814 | 1.235 | 6268 |

### 4.4.2 线性

表 4-6 α-萘酚（高浓度）校准曲线参数表

| 浓度 (mg/L) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|
| 0.1 | 136.734 |
| 0.2 | 297.006 |
| 0.5 | 794.185 |
| 1.0 | 1316.968 |
| 2.0 | 2771.408 |
| 5.0 | 6818.767 |

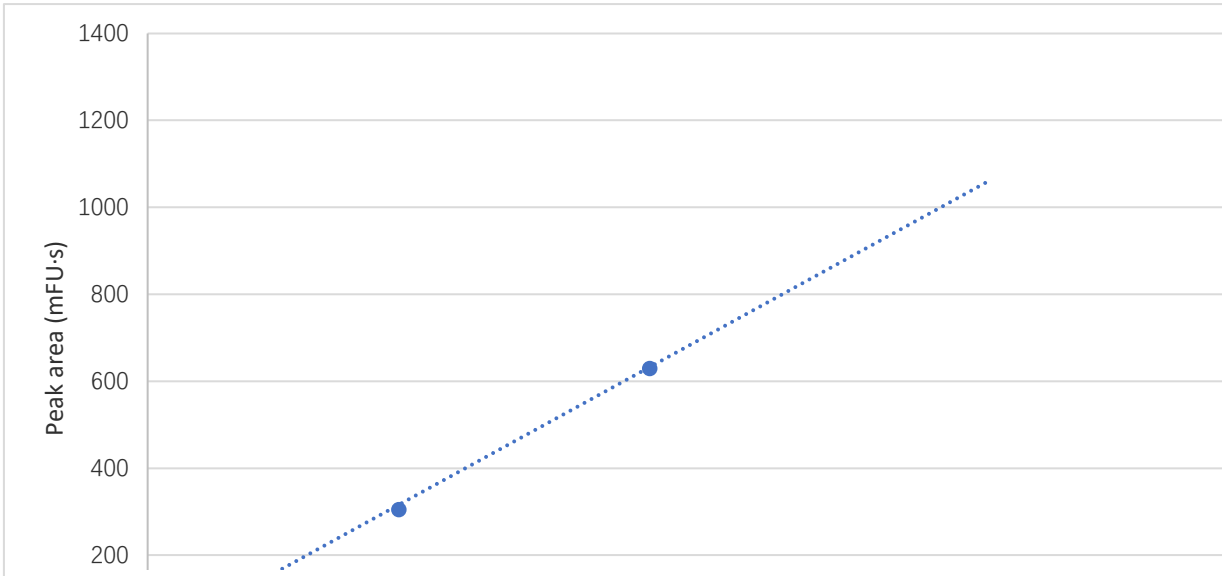



图 4-3 α-萘酚（高浓度）校准曲线

α-萘酚（高浓度）校准曲线方程为 y=1358.32x+30.3109，r=0.9998。在此浓度范围检测器选用灵敏度低档。

表 4-7 α-萘酚（低浓度）校准曲线参数表

| 浓度 (mg/L) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|
| 0.001 | 6.950 |
| 0.002 | 14.940 |
| 0.005 | 21.122 |
| 0.01 | 63.094 |
| 0.02 | 131.836 |
| 0.10 | 708.651 |

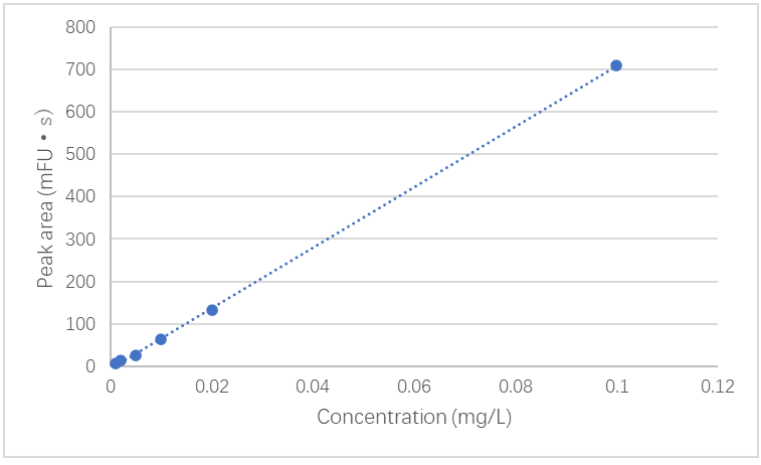



图 4-4 α-萘酚（低浓度）校准曲线

α-萘酚（低浓度）校准曲线方程为 y=7137.52x-6.39735，r=0.9998。在此浓度范围检测器选

用灵敏度中档。

表 4-8 β-萘酚（高浓度）校准曲线参数表

| 浓度 (mg/L) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|
| 0.01 | 158.885 |
| 0.02 | 339.716 |
| 0.05 | 859.212 |
| 0.1 | 1559.884 |
| 0.2 | 2990.452 |
| 0.5 | 7920.440 |

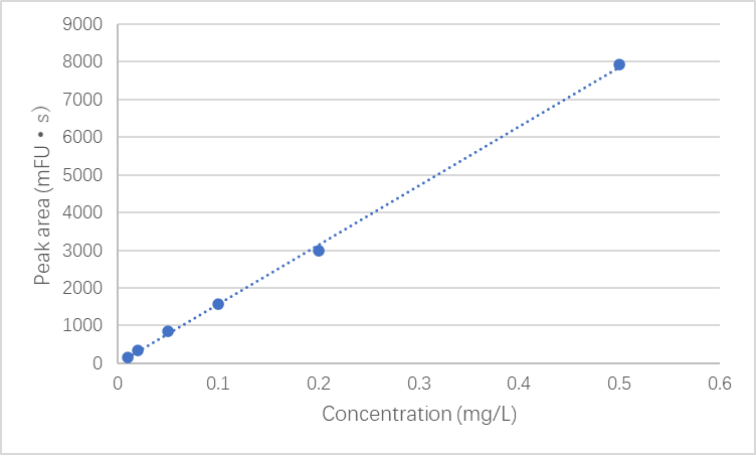



图 4-5 β-萘酚（高浓度）校准曲线

β-萘酚（高浓度）校准曲线方程为 y=15738.5x-3.54829，r=0.9996。在此浓度范围检测器选用灵敏度低档。

表 4-9 β-萘酚（低浓度）校准曲线参数表

| 浓度 (mg/L) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|
| 0.0001 | 8.675 |
| 0.0002 | 13.150 |
| 0.0005 | 30.942 |
| 0.001 | 71.673 |
| 0.002 | 150.075 |
| 0.01 | 810.621 |

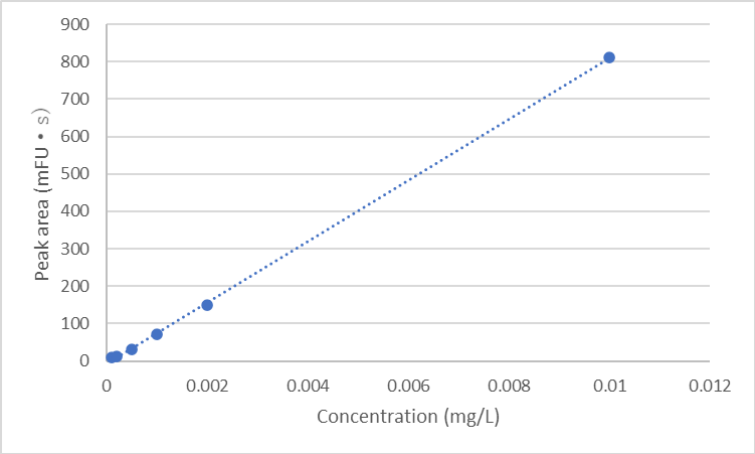



图 4-6 β-萘酚（低浓度）校准曲线

β-萘酚（高浓度）校准曲线方程为 y=81582.2x-6.78312，r=0.9999。在此浓度范围检测器选用灵敏度中档。

### 4.4.3 检出限

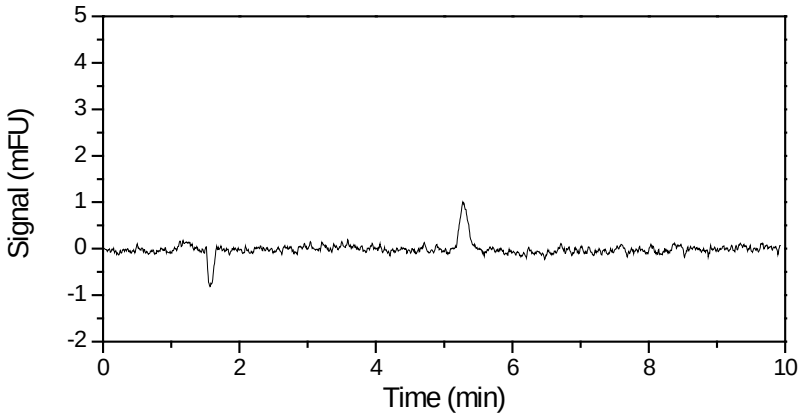



图 4-7 α-萘酚最低检测浓度色谱图（0.001mg/L）

表 4-10 α-萘酚最低检测浓度色谱参数

| 序号 | 保留时间(min) | 峰高(mFU) | 基线噪声(mFU) | 信噪比 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 5.274 | 1.069 | 0.106 | 10.1 |

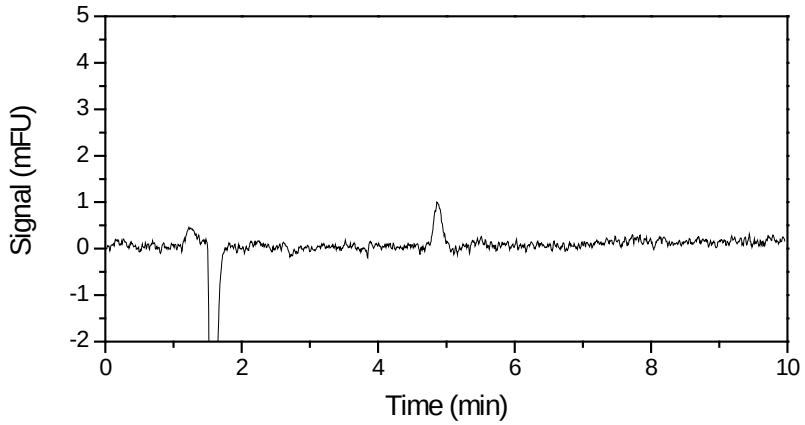
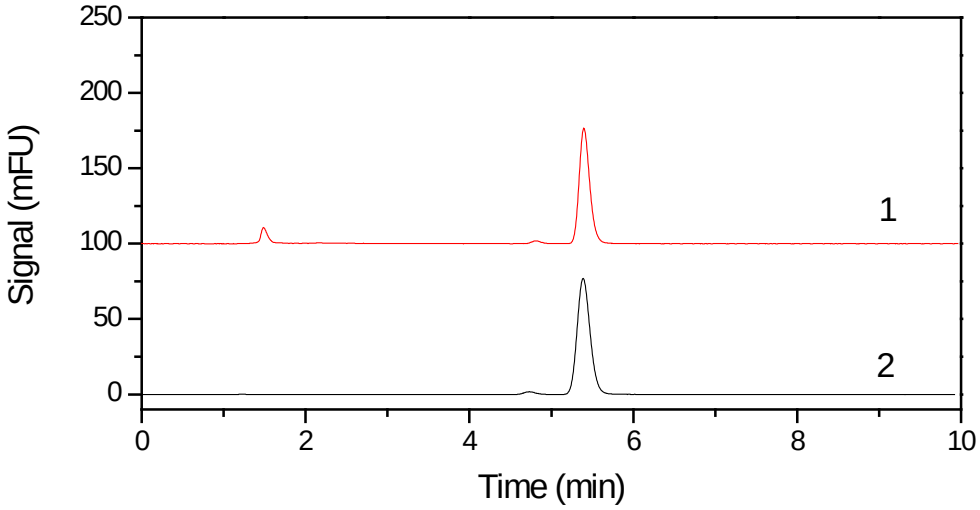



图 4-8 β-萘酚最低检测浓度色谱图（0.0001mg/L）

表 4-11 β-萘酚最低检测浓度色谱参数

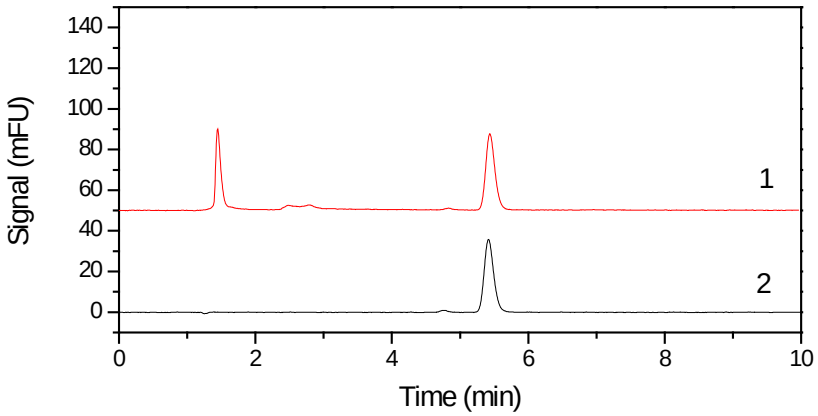
| 序号 | 保留时间(min) | 峰高(mFU) | 基线噪声(mFU) | 信噪比 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.860 | 1.123 | 0.110 | 10.2 |

### 4.4.4 方法准确性



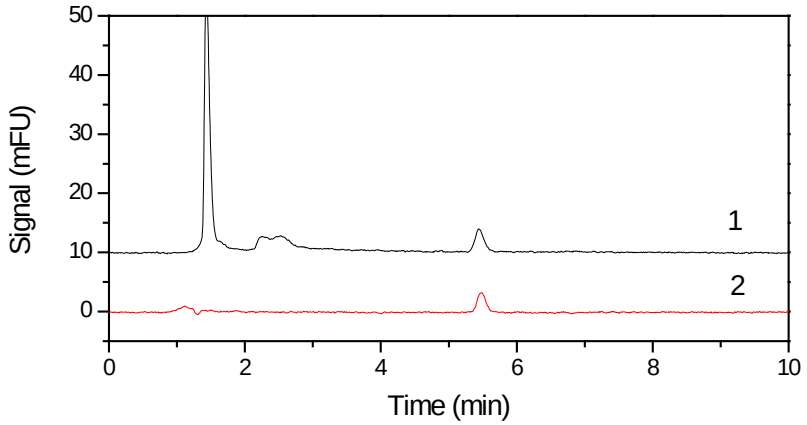

（1-饮用水样加标 α-萘酚 0.5mg/L，2-α-萘酚标准品溶液 0.5mg/L）

图 4-9 α-萘酚分析条件饮用水加标样品色谱图




（1-饮用水样加标 α-萘酚 0.05mg/L，2-α-萘酚标准品溶液 0.05mg/L）

图 4-10 α-萘酚分析条件饮用水加标样品色谱图

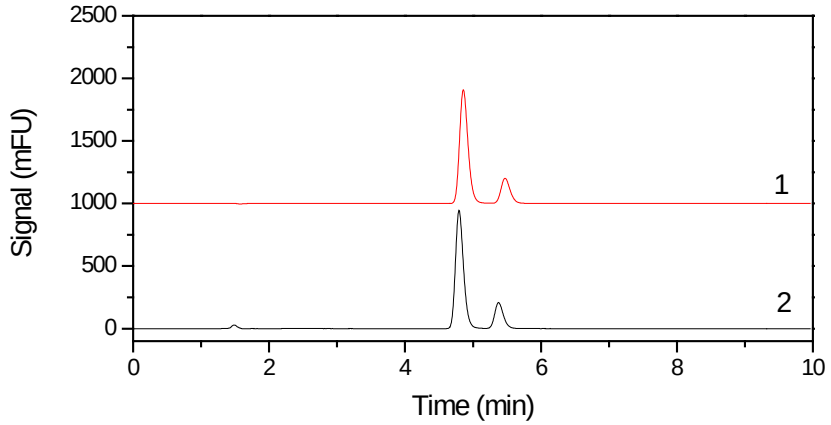



（1-饮用水样加标 α-萘酚 0.005mg/L，2-α-萘酚标准品溶液 0.005mg/L）

图 4-11 α-萘酚分析条件饮用水加标样品色谱图

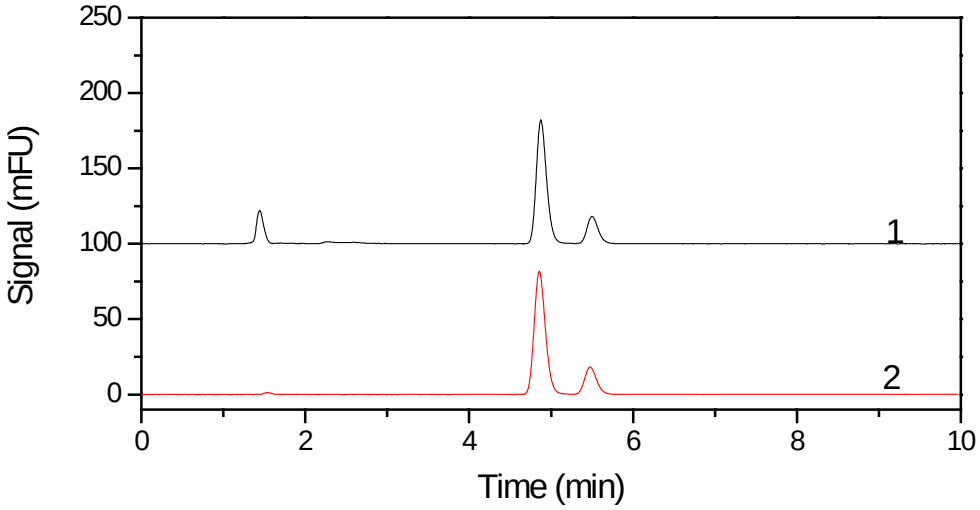
表 4-12 α-萘酚加标回收率参数表

| 序号 | 加标浓度 (mg/L) | 峰面积 (mFU·s) | 实测含量 (ng/mL) | 样品回收率 (%) | 标准回收率 (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.5 | 693.473 | 0.488 | 97.6 | 93.0-100 |
| 2 | 0.05 | 362.050 | 0.049 | 98.0 | 94.7-101 |
| 3 | 0.005 | 32.878 | 0.005 | 100 | 80.0-98.8 |



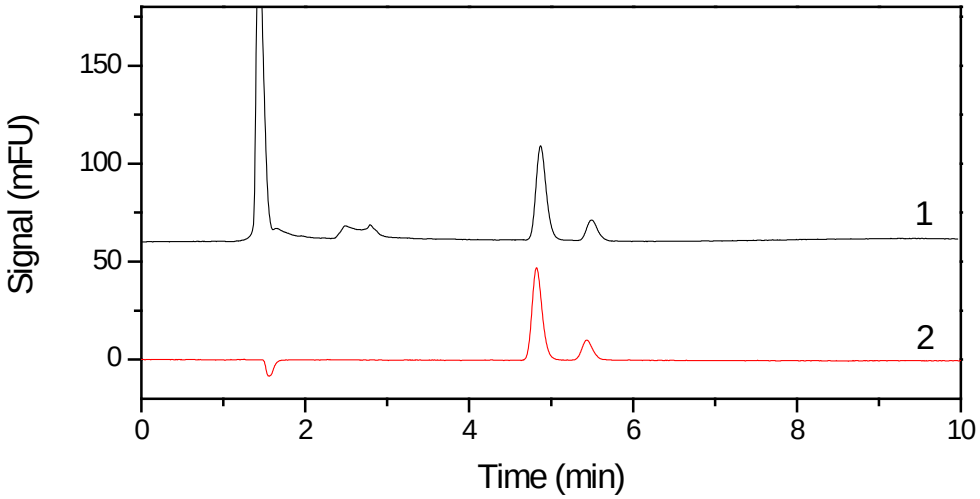

（1-饮用水样加标 β-萘酚 0.5mg/L，2-β-萘酚标准品溶液 0.5mg/L）

图 4-12 β-萘酚分析条件饮用水加标样品色谱图




（1- 饮用水样加标 β-萘酚 0.05mg/L，2-β-萘酚标准品溶液 0.05mg/L）

图 4-13 β-萘酚分析条件饮用水加标样品色谱图




（1- 饮用水样加标 β-萘酚 0.005mg/L，2-β-萘酚标准品溶液 0.005mg/L）

图 4-14 β-萘酚分析条件饮用水加标样品色谱图

表 4-13 β-萘酚加标回收率参数表

| 序号 | 加标浓度 (mg/L) | 峰面积 (mFU·s) | 实测含量 (ng/mL) | 样品回收率 (%) | 标准回收率 (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.5 | 7852.964 | 0.499 | 99.8 | 96.3-99.3 |
| 2 | 0.05 | 763.468 | 0.049 | 98.0 | 84.0-96.9 |
| 3 | 0.005 | 426.517 | 0.005 | 100 | 93.3-104 |

### 4.4.5 方法重复性

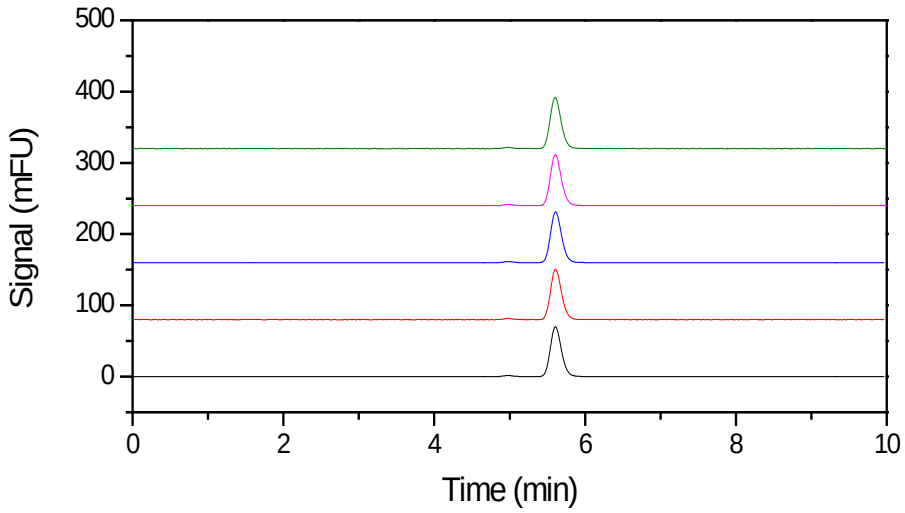



图 4-15-萘酚分析条件色谱图（α-萘酚 0.5mg/L, n=5）

表 4-14 α-萘酚分析条件色谱参数表（α-萘酚 0.5mg/L, n=5）

| 序号 | 保留时间(min) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|---|
| 1 | 5.600 | 736.276 |
| 2 | 5.600 | 735.837 |
| 3 | 5.607 | 735.223 |
| 4 | 5.607 | 736.045 |
| 5 | 5.600 | 735.305 |
| RSD (%) | 0.07 | 0.06 |

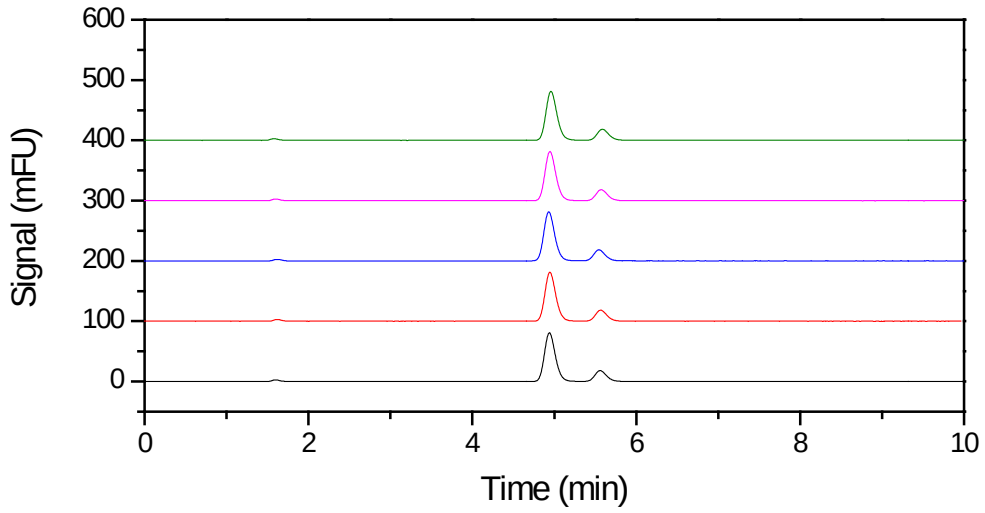
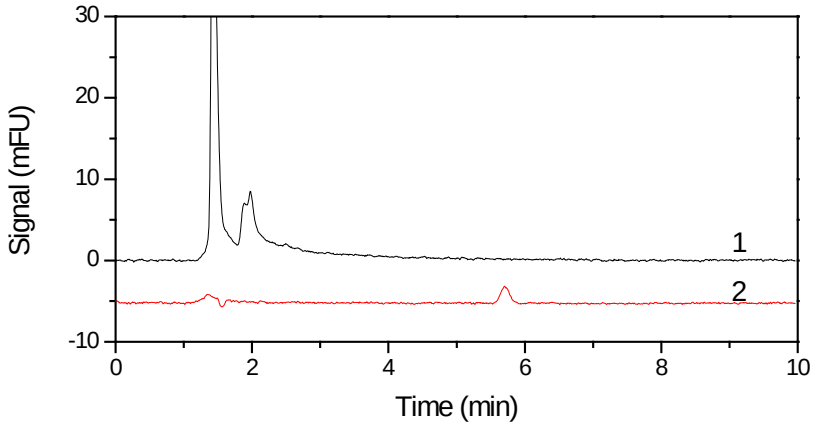



图 4-16 β-萘酚分析条件色谱图（β-萘酚 0.05mg/L, n=5）

表 4-15 β-萘酚分析条件色谱参数表（β-萘酚 0.05mg/L, n=5）

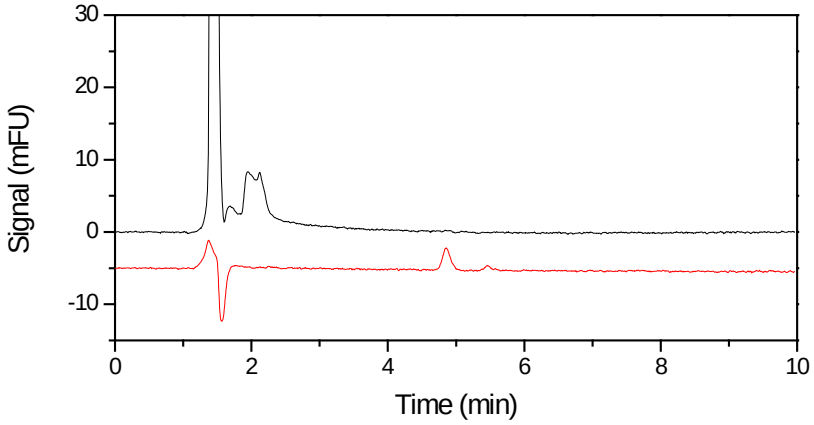
| 序号<br>No. | 保留时间(min)<br>Retention time (min) | 峰面积 (mFU·s)<br>Peak area (mFU·s) |
|---|---|---|
| 1 | 4.934 | 755.814 |
| 2 | 4.940 | 756.568 |
| 3 | 4.927 | 755.939 |
| 4 | 4.947 | 758.781 |
| 5 | 4.954 | 758.242 |
| RSD (%) | 0.21 | 0.18 |

### 4.4.6 实际样品分析




（1-饮用水样，2-0.005mg/L α-萘酚标准品溶液）

图 4-17 α-萘酚分析条件水样分析色谱图




（1-饮用水样，2-0.0005mg/L β-萘酚标准品溶液）

图 4-18 β-萘酚分析条件水样分析色谱图

如图，在水样中未检出 α-萘酚与 β-萘酚。

## 4.5 结论

按照《GB/T 5750.8-2023 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》分析饮用水中萘酚，采用依利特 EClassical 3200 系统配 D3250L 荧光检测器及 SinoPak BEH T-C18 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下所示。

表 5-16 方法验证结果汇总

| 序号 | 指标 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| | | α-萘酚 | | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测质量浓度 | 1.0 μg/L | 1.0 μg/L | 满足 |
| 2 | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.07% | 满足 |
| 3 | 峰面积重复性 | ≤2% | 0.06% | 满足 |
| 4 | 线性相关系数(高浓度) | ≥0.999 | 0.9998 | 满足 |
| 5 | 线性相关系数(低浓度) | ≥0.999 | 0.9998 | 满足 |
| 6 | 加标回收率 (高浓度) | 93.0-100% | 97.6% | 满足 |
| 7 | 加标回收率 (中浓度) | 94.7-101% | 98.0% | 满足 |
| 8 | 加标回收率 (低浓度) | 80.0-98.8% | 100% | 满足 |
| | | β-萘酚<br>β-Naphthol | | |
| 1 | 最低检测质量浓度 | 0.1 μg/L | 0.1 μg/L | 满足 |
| 2 | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.21% | 满足 |
| 3 | 峰面积重复性 | ≤2% | 0.18% | 满足 |
| 4 | 线性相关系数(高浓度) | ≥0.999 | 0.9996 | 满足 |
| 5 | 线性相关系数(低浓度) | ≥0.999 | 0.9999 | 满足 |
| 6 | 加标回收率 (高浓度) | 96.3-99.3% | 99.8% | 满足 |
| 7 | 加标回收率 (中浓度) | 84.0-96.9% | 98.0% | 满足 |
| 8 | 加标回收率 (低浓度) | 93.3-104% | 100% | 满足 |

# 第5章　生活饮用水中甲萘威的测定

## 5.1　前言

甲萘威是白色结晶性粉末，主要用作高效、低毒、低残留、长残效的广谱性氨基甲酸酯类杀虫剂，具有触杀、胃毒作用，并有轻微的内吸作用，主要用于防治棉铃虫、卷叶虫、棉蚜、造桥虫、蓟马和稻叶蝉、稻纵卷叶螟、稻苞虫、稻蓟马及果树害虫，也可防治菜园蜗牛、蛞蝓等软体动物。

本实验参考《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的甲萘威的液相色谱测定法进行方法验证。

## 5.2 仪器设备与试剂

表5-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3210紫外-可见检测器 | 1台 |
| 3 | O3220色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3210自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | SinoPak BEH T-C18 5μm 4.6×250mm | 1支 |
| 8 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表5-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 甲醇 | 色谱纯 |
| 2 | 无水乙醇 | 色谱纯 |
| 3 | 二氯甲烷 | 色谱纯 |
| 4 | 纯化水 | 自制 |
| 5 | 甲萘威标准品 | |

表5-3 样品前处理设备

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(50mL)、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 5.3 实验方法

### 5.3.1 标准溶液配制

甲萘威标准储备液(1.0 mg/L)：称取0.0500 g 甲萘威用无水乙醇溶解，于50 mL容量瓶稀释至刻度。

甲萘威标准使用液(20 μg/mL)：吸取1.0 mL 甲萘威标准储备液于50 mL 容量瓶中，用无水乙醇定容至刻度。

吸取甲萘威标准使用溶液以无水乙醇稀释，配成0 μg/mL，0.20 μg/mL，0.50 μg/mL，1.0

μg/mL，2.0 μg/mL，5.0 μg/mL，10 μg/mL，15 μg/mL的甲萘威标准系列。

### 5.3.2 样品前处理

**水样的采集：**用玻璃磨口瓶采集水样，于样品中滴加磷酸调节pH为3。

**水样的处理：**

(1)萃取：取100 mL 水样经0.45μm滤膜过滤于分液漏斗中，用15 mL 二氯甲烷分两次萃取，第一次10 mL，第二次5 mL，每次振摇约5 min，静置分层将萃取液移至玻璃试管中。

(2)浓缩：合并两次萃取液于45℃~50℃的水浴上挥干溶剂。加入5.0 mL 无水乙醇摇匀待测。

**加标样品1(10.0 μg)：**吸取0.5 mL 甲萘威标准使用液(20 μg/mL)溶于99.5mL 水样中后同上进行萃取、浓缩处理。

**加标样品2(50.0 μg)：**吸取2.5 mL甲萘威标准使用液(20 μg/mL)溶于97.5 mL 水样中后同上进行萃取、浓缩处理

### 5.3.3 色谱条件

流动相：甲醇/水=60:40（v/v）

色谱柱：SinoPak BEH T-C18 5μm, ID4.6mm×250mm

流量：1.0mL/min

检测波长：280nm

进样体积：10μL

柱温：30℃

## 5.4 实验结果

### 5.4.1 典型分析谱图

10μg/mL的甲萘威标准品按5.3.3实验条件进样分析，所得结果如下所示：

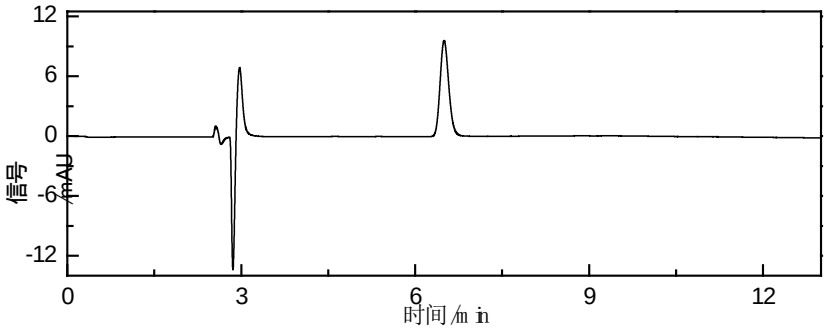



图 5-1 10 μg/mL 甲萘威标准品分析色谱图

表 5-4 分离色谱参数表

| 峰编号 | 保留时间(min) | 峰面积(mFU·s) | 拖尾因子 | 塔板数(N) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.45 | 100.67 | 1.25 | 35800 |

## 5.4.2 线性

采用浓度分别为 0 μg/mL、0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、2.0 μg/mL、5.0 μg/mL、10 μg/mL、15 μg/mL 的丙烯酸标品按 5.3.3 实验条件，所得数据及线性曲线如下：

表 5-5 线性曲线参数表

| 浓度(μg/mL) | 0 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 10 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 峰面积 (mAU·s) | 0 | 1.91 | 5.14 | 10.37 | 19.71 | 50.38 | 100.35 | 146.01 |

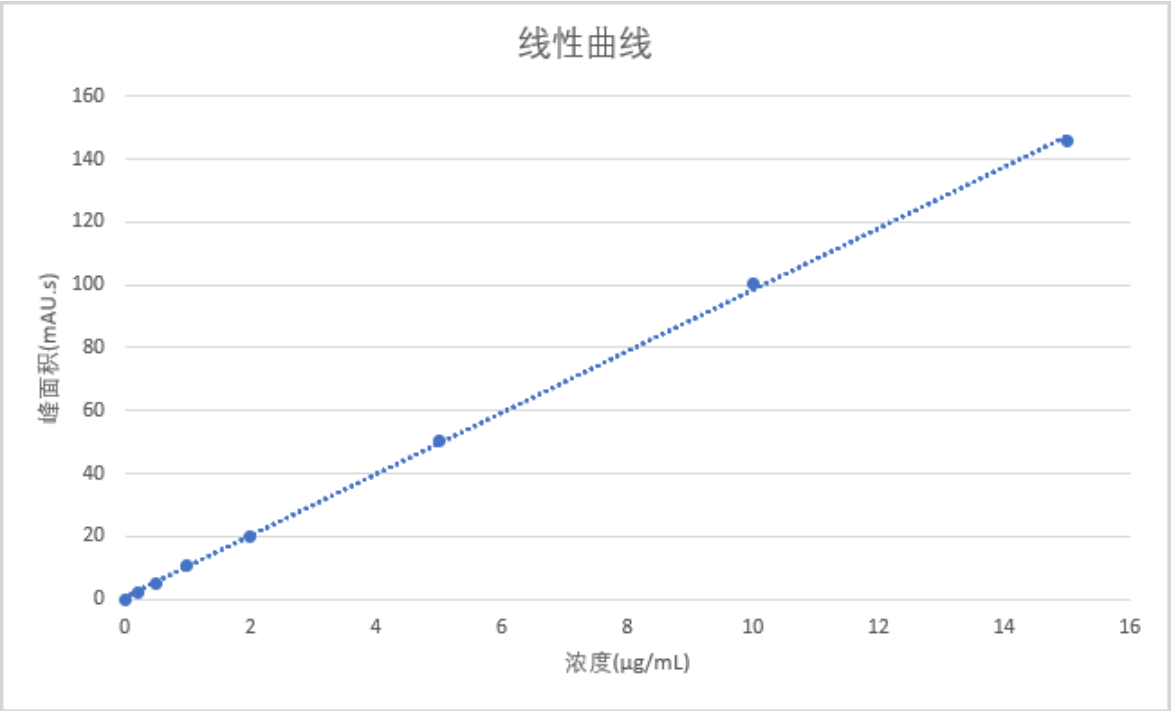



图 5-2 线性曲线

所得曲线方程为 y = 9.8058x + 0.4267, r=0.9997，大于 0.9995，在 0-15μg/mL 之间具有良好的线性关系。

### 5.4.3 检出限

将 0.2μg/mL 的甲萘威标准品按 5.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

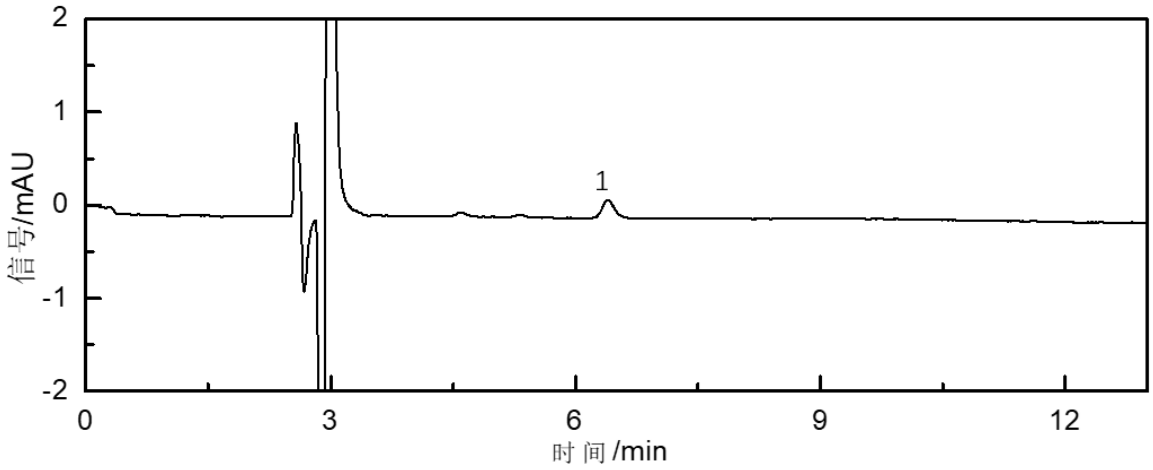



图 5-3 分离色谱图

表 5-6 分离色谱参数表

| 序号 | 保留时间(min) | 峰高(mFU) | 基线噪声(mFU) | 信噪比 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.40 | 1.92 | 0.01 | 19.2 |

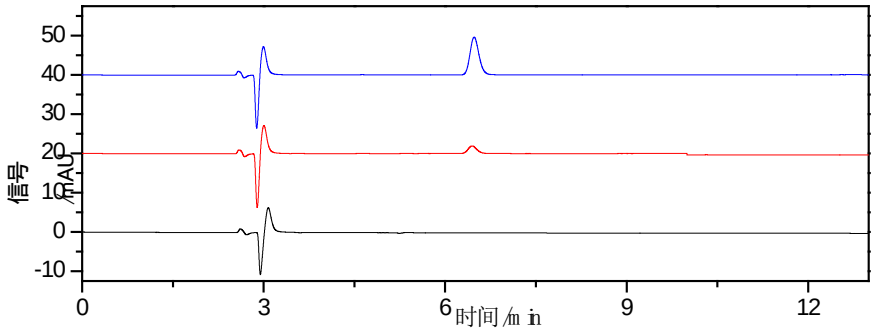
0.2μg/mL 的甲萘威色谱峰信噪比(S/N)为 19.2，大于 10。进一步计算检出限和定量限，如下表 5-7 所示。

表 5-7 仪器 LOD/LOQ 计算结果

| 物质名称 | 仪器检出限 (LOD)(μg/mL) | 仪器定量限 (LOQ)(μg/mL) | 方法检出限 (MDL)(μg/mL) | 方法定量限 (MQL)(μg/mL) |
|---|---|---|---|---|
| 甲萘威 | $3.12\times10^{-2}$ | $1.04\times10^{-1}$ | $1.56\times10^{-3}$ | $5.2\times10^{-3}$ |

## 5.4.4 方法准确性

将实际样品(实验室自来水)、加标样品 1 (10.0μg)、加标样品 2 (50.0 μg)按 5.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：




注：蓝色谱图是加标 50μg 的谱图，红色谱图是加标 10μg 的谱图，黑色谱图是实验室自来水。

图 5-4 加标样品分离色谱图

表 5-8 加标样品分离色谱参数表

| 序号 | 加标量(μg) | 峰面积(mAU·s) | 加标回收率(%) |
|---|---|---|---|
| 加标样品 1 | 10.0 | 19.37 | 96.5 |
| 加标样品 2 | 50.0 | 96.91 | 98.0 |

## 5.4.5 方法重复性

采用 10 μg/mL 甲萘威标品按 5.3.3 实验条件连续进样 7 针，所得谱图及数据如下：

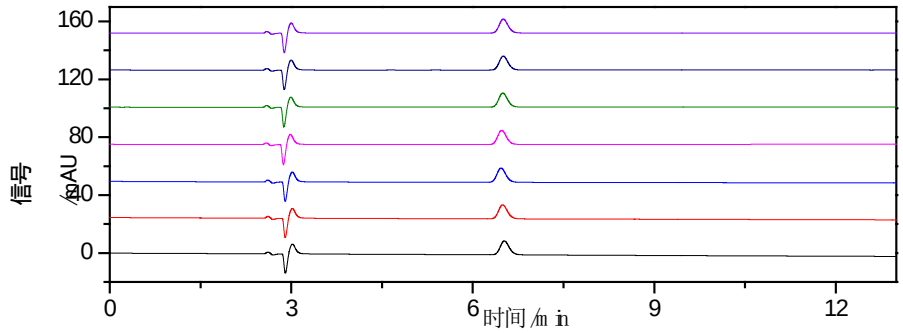



图 5-5 分离重复性色谱图(n=7）

表 5-9 分离重复性色谱参数

| 测试项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | RSD (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 保留时间 (min) | 6.499 | 6.522 | 6.493 | 6.467 | 6.477 | 6.496 | 6.504 | 0.27 |
| 峰面积 (mAU·s) | 100.67 | 100.92 | 101.92 | 101.91 | 101.08 | 100.63 | 100.35 | 0.61 |

保留时间 RSD 为 0.27%，小于 1%；峰面积 RSD 为 0.61%，小于 2%。重复性良好。

## 5.4.6 实际样品分析

将实际样品(实验室饮用水)按 5.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

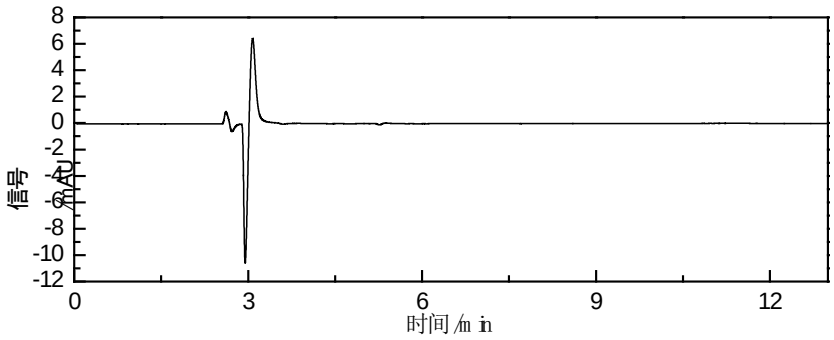



图 5-6 分离色谱图

将实际样品(实验室自来水)按 5.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

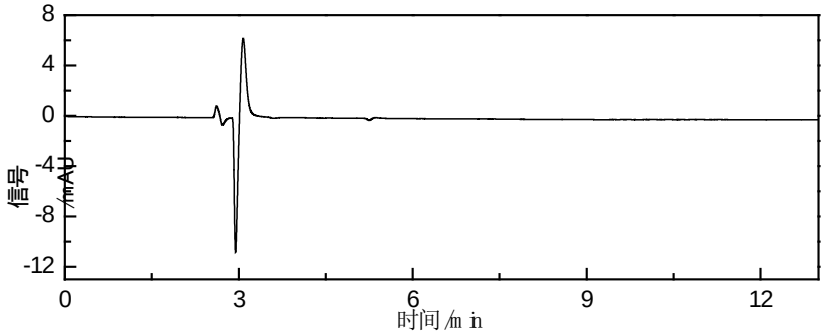



图 5-7 分离色谱图

## 5.5 结论

按照《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》分析饮用水中甲萘威，采用依利特 EClassical 3200 系统配 SinoPak BEH T-C18 5um, ID4.6*250mm 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下所示。

表 6-10 HPLC 系统适应性验证结果汇总

| 序号 | 项目 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测浓度 | 0.01mg/L | $1.56\times10^{-3}$ mg/L | 满足 |
| 2 | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.27 | 满足 |
| 3 | 峰面积重复性 | ≤2% | 0.61 | 满足 |
| 4 | 线性相关系数 r | ≥0.999 | 0.9997 | 满足 |
| 5 | 加标回收率(10 μg) | 93.0%~98.0% | 96.5% | 满足 |
| 6 | 加标回收率(50 μg) | 95.0%~98.0% | 98.0% | 满足 |

# 第6章 生活饮用水中氯硝柳胺的测定

## 6.1 前言

氯硝柳胺为水杨酰胺类衍生物，其抗虫机制为抑制虫体细胞内线粒体氧化磷酸化过程，能量

物质 ATP 生成减少，使绦虫的头节和邻近节片变质，虫体从肠壁脱落随粪便排出体外。在农业上主要用于杀灭稻田中的福寿螺。同时在公共卫生防治方面，用于杀灭钉螺。氯硝柳胺能在水中迅速产生代谢变化，作用时间不长。

本实验参考《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的氯硝柳胺的液相色谱测定法进行方法验证。

## 6.2 仪器设备与试剂

表6-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3210紫外-可见检测器 | 1台 |
| 3 | O3220色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3210自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm | 1支 |
| 8 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表6-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 甲醇 | 色谱纯 |
| 2 | 二氯甲烷 | 色谱纯 |
| 3 | 氯化钾 | 分析纯 |
| 4 | 纯化水 | 自制 |
| 4 | 氯硝柳胺标准品 | |

表6-3 样品前处理设备

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(2mL)、分液漏斗（500mL）、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 6.3 实验方法

### 6.3.1 标准溶液配制

氯硝柳胺标准储备液(1.0 mg/L)：称取52.08 mg 氯硝柳胺，以甲醇溶解，于50 mL 容量瓶中

稀释至刻度。

吸取氯硝柳胺标准使用溶液以甲醇稀释，配成，0.20 μg/mL， 1.00 μg/mL，5.00 μg/mL，25.0 μg/mL 的氯硝柳胺标准系列。

### 6.3.2 样品前处理

**水样的采集：**用玻璃磨口瓶采集水样，于1升水样中加入0.01 g~0.02 g 抗坏血酸，以消除余氯干扰，保存时间24 h。

**水样的处理：**

(1)萃取：取200 mL 水样于500 mL 分液漏斗中，加入5.0 g 氯化钾，振摇溶解，再加入盐酸2 mL 摇匀，用20 mL 二氯甲烷分两次萃取，每次振摇5 min，静置分层后弃去水层，合并萃取液。

(2)浓缩：合并两次萃取液于45℃~50℃的水浴，氮吹浓缩至干，用甲醇定容至2 mL，经0.45 μm 滤膜过滤。

**加标样品(0.5μg/mL)：**吸取4mL氯硝柳胺标准使用液(25 μg/mL)溶于196mL水样中后同上进行萃取、浓缩处理。

### 6.3.3 色谱条件

流动相：甲醇/水=85/15（v/v）

色谱柱：Supersil ODS2 5μm, ID4.6mm×250mm

流量：1.0mL/min

检测波长：330nm

进样体积：10μL、5μL（加标样品）

柱温：30℃

## 6.4 实验结果

### 6.4.1 典型分析谱图

5.0μg/mL 的氯硝柳胺标准品按 6.3.3 实验条件进样分析，所得结果如下所示：

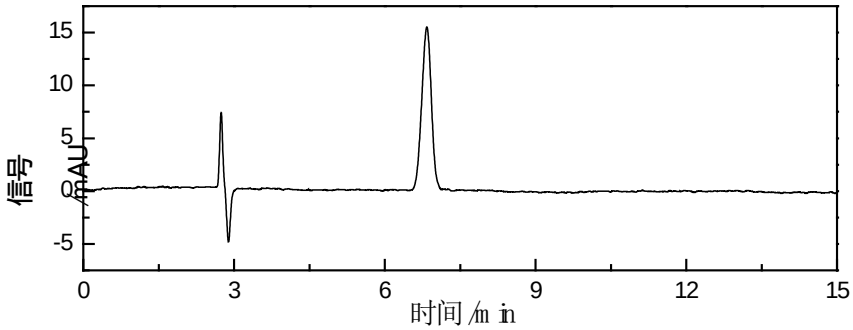



图 6-1 分离色谱图

表 6-4 分离色谱参数表

| 序号 | 保留时间(min) | 峰面积(mFU·s) | 拖尾因子 | 塔板数(N) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.86 | 210.645 | 0.96 | 22900 |

## 6.4.2 线性

采用浓度分别为 0.2 μg/mL、1.0 μg/mL、5.0 μg/mL、25 μg/mL 的氯硝柳胺标品按 6.3.3 实验条件，所得数据及线性曲线如下：

表 6-5 线性曲线参数表

| 浓度(μg/mL) | 0.2 | 1.0 | 5.0 | 25 |
|---|---|---|---|---|
| 峰面积(mAU.s) | 9.855 | 47.851 | 210.645 | 979.682 |

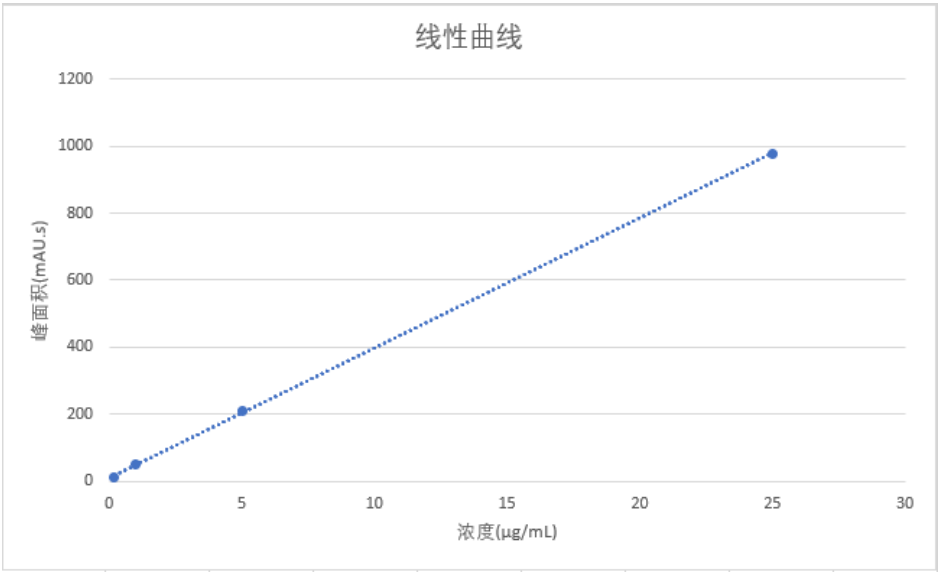


图 6-2 线性曲线

所得曲线方程为 y = 38.904x + 8.556, r=0.9998，大于 0.9995，在 0.2-25.0 μg/mL 之间具有良好的线性关系。

### 6.4.3 检出限

将 0.2μg/mL 的氯硝柳胺标准品按 6.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

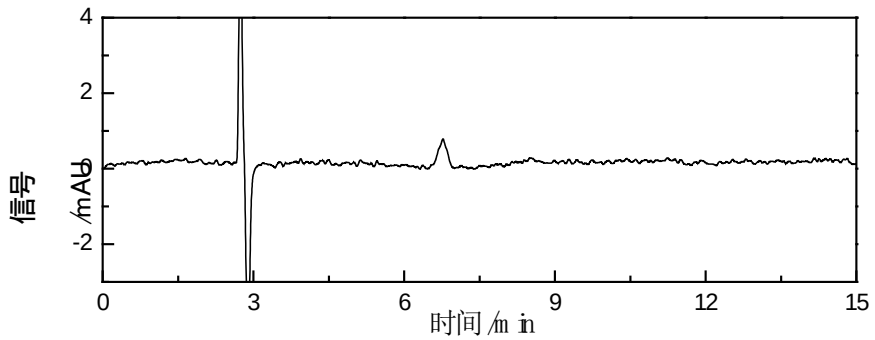



图 6-3 分离色谱图

表 6-6 分离色谱参数表

| 序号 | 保留时间(min) | 峰高(mFU) | 基线噪声(mFU) | 信噪比 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.77 | 0.769 | 0.1 | 7.7 |

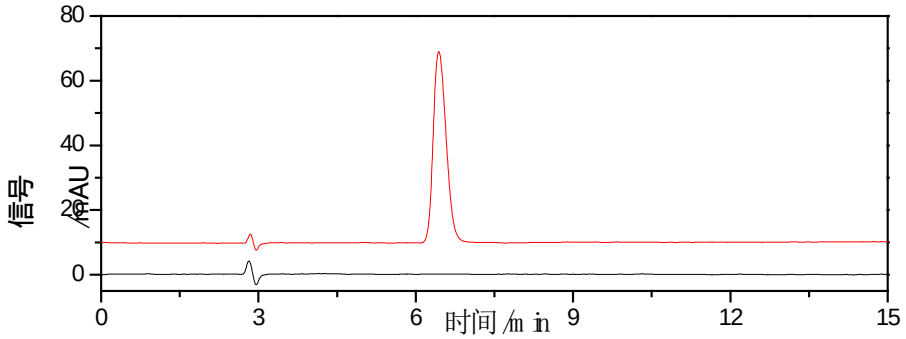
0.2 μg/mL 的氯硝柳胺色谱峰信噪比(S/N)为 7.7，小于 10。进一步计算检出限和定量限，如下所示。

表 6-7 仪器 LOD/LOQ 计算结果

| 物质名称 | 仪器检出限 (LOD) (μg/mL) | 仪器定量限 (LOQ) (μg/mL) | 方法检出限 (MDL) (μg/mL) | 方法定量限 (MQL) (μg/mL) |
|---|---|---|---|---|
| 氯硝柳胺 | 0.078 | 0.26 | 0.0008 | 0.0026 |

### 6.4.4 方法准确性

将实际样品(实验室自来水)、加标样品 (0.5 μg/mL)按 3.2 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：




注：红色谱图是加标的谱图，黑色谱图是实验室自来水。

图 6-4 加标样品分离色谱图

表 6-8 加标样品分离色谱参数表

| 序号 | 加标浓度(μg/mL) | 峰面积(mAU·s) | 加标回收率(%) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0.5 | 1013.56 | 103.3 |

## 6.4.5 方法重复性

采用 5.0 μg/mL 氯硝柳胺标品按 6.3.3 实验条件连续进样 7 针，所得谱图及数据如下：

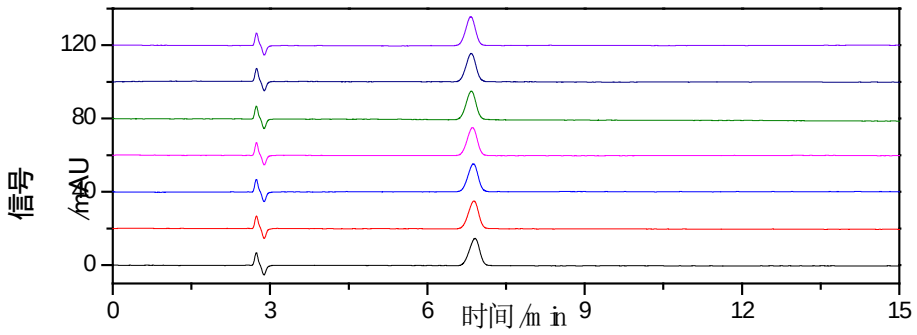



图 6-5 分离重复性色谱图

表 6-9 分离重复性色谱参数

| 测试项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | RSD (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 保留时间 (min) | 6.907 | 6.887 | 6.877 | 6.860 | 6.837 | 6.834 | 6.827 | 0.44 |
| 峰面积 (mAU.s) | 207.219 | 214.184 | 209.390 | 210.645 | 210.874 | 206.190 | 206.167 | 1.40 |

保留时间 RSD 为 0.44%，小于 1%；峰面积 RSD 为 1.40%，小于 2%。重复性良好。

### 6.4.6 实际样品分析

将实际样品(实验室饮用水)按 6.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

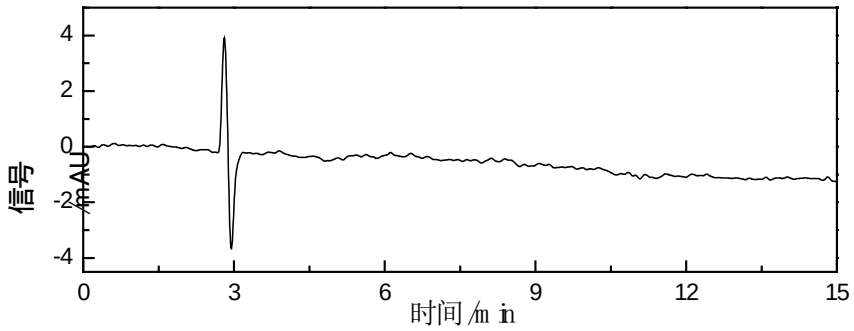



图 6-6 分离色谱图

将实际样品(实验室自来水)按 6.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示：

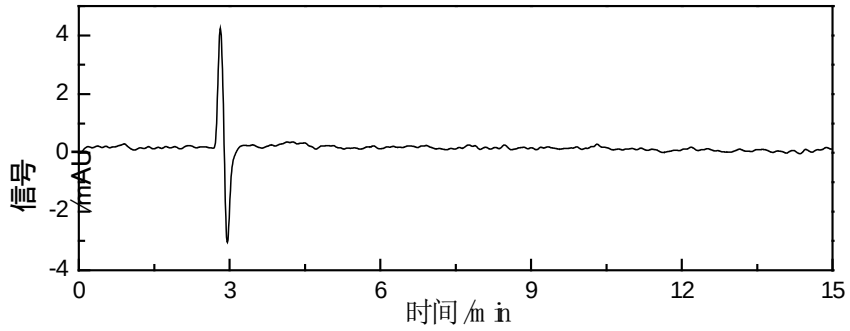



图 6-7 分离色谱图

## 6.5 结论

按照《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》分析饮用水中氯硝柳胺，采用依利特 EClassical 3200 系统配 Supersil ODS2 5μm，ID4.6*250mm 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下所示。

表 6-10 HPLC 系统适应性验证结果汇总

| 序号 | 项目 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测浓度 | 0.001mg/L | 0.0008mg/L | 满足 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.44% | 满足 |
| 3 | 峰面积重复性 | ≤2% | 1.4% | 满足 |
| 4 | 线性相关系数 r | ≥0.999 | 0.9998 | 满足 |
| 5 | 加标回收率(10 μg) | 95.0%~104.0% | 103.3% | 满足 |

# 第7章　生活饮用水中甲氰菊酯的测定

## 7.1　前言

甲氰菊酯是一种拟除虫菊酯类杀虫杀螨剂，中等毒性，具有触杀、胃毒和一定的驱避作用，无内吸、熏蒸作用。甲氰菊酯属神经毒剂，作用于昆虫的神经系统，使昆虫过度兴奋、麻痹而死亡。该药杀虫谱广，击倒效果快，持效期长，其最大特点是对许多种害虫和多种叶螨同时具有良好的防治效果，特别适合在害虫、害螨并发时使用。

本实验参考《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的甲氰菊酯的液相色谱测定法进行方法验证。

## 7.2　仪器设备与试剂

表7-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3210紫外-可见检测器 | 1台 |
| 3 | O3220色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3210自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | SinoPak BEH T-C18 5μm 4.6×250mm | 1支 |
| 8 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表7-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 乙腈 | 色谱纯 |
| 2 | 纯化水 | 自制 |

表7-3 样品前处理设备

| | |
|---|---|
| 4 | 甲氰菊酯标准品 |

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(5mL、100mL)、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 7.3 实验方法

### 7.3.1 标准溶液配制

**标准储备溶液（100 mg/L）**：准确称取10 mg甲氰菊酯固体标准品于100 mL容量瓶中，用乙腈溶解并定容。置于4 ℃冰箱保存，保质期1个月内。

**标准中间溶液（5 mg/L）**：吸取标准储备溶液5 mL于100 mL容量瓶中，流动相定容。置于4 ℃冰箱保存，临用现配。

**标准曲线溶液的配制**：分别取上述5.0 mg/L的标准使用液0.02 mL，0.05 mL，0.10 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.50 mL和5.00 mL于5 mL容量瓶中，用超纯水稀释配制成浓度分别为0.02 mg/L，0.05 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.50 mg/L和5.00 mg/L的标准溶液。

### 7.3.2 样品前处理

**水样的采集**：用离心管采集实验室饮用水水样。

**水样的处理**：取2 mL水样用0.45 μm水系滤膜过滤后直接测定。

**加标样品(1.00mg/L)**：取1.2 mL实验室饮用水水样加入0.3 mL 5.00 mg/L的混标标准品，混合均匀后进行测定。

### 7.3.3 色谱条件

流动相：乙腈/水=80/20（v/v）

色谱柱：SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID 4.6×250 mm

流量：1.0mL/min

检测波长：210nm

进样体积：100μL

柱温：35℃

## 7.4 实验结果

### 7.4.1 典型分析谱图

用 SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID 4.6×250 mm 的色谱柱，按照 8.3.3 的色谱条件分析标准使用液（5.0 mg/L），所得结果如图 8-1 所示，色谱数据如表 8-4 所示，可知甲氰菊酯其保留时间：9.572 min。基本符合标准定性分析要求。

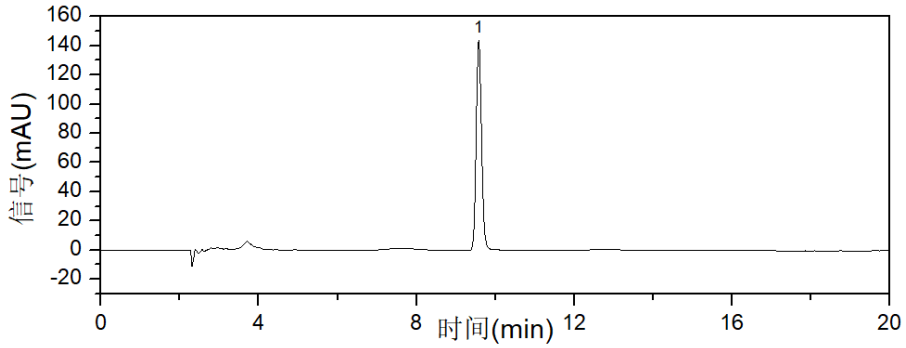



图 7-1 分离色谱图

表 7-4 分离色谱参数表

| 序号 | 保留时间(min) | 峰面积(mFU·s) | 拖尾因子 | 塔板数(N) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 9.57 | 1206.298 | 1.19 | 96600 |

### 7.4.2 线性

采用浓度分别为 0.02 mg/L，0.05 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.50 mg/L 和 5.00 mg/L 的标准溶液进行分析，所得数据如表 8-5，线性曲线如图 8-2 所示，各物质的线性方程如表 8-6 所示，有分析数据可知甲氰菊酯在浓度为 0.02-5.00 mg/L 的范围内，具有良好的线性关系，且线性相关系数均大于 0.9993。

表 7-5 线性曲线参数表

| 浓度(mg/L) | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.50 | 5.00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 峰面积(mAU·s) | 0.949 | 2.835 | 7.964 | 94.539 | 203.282 | 583.51 | 1206.298 |

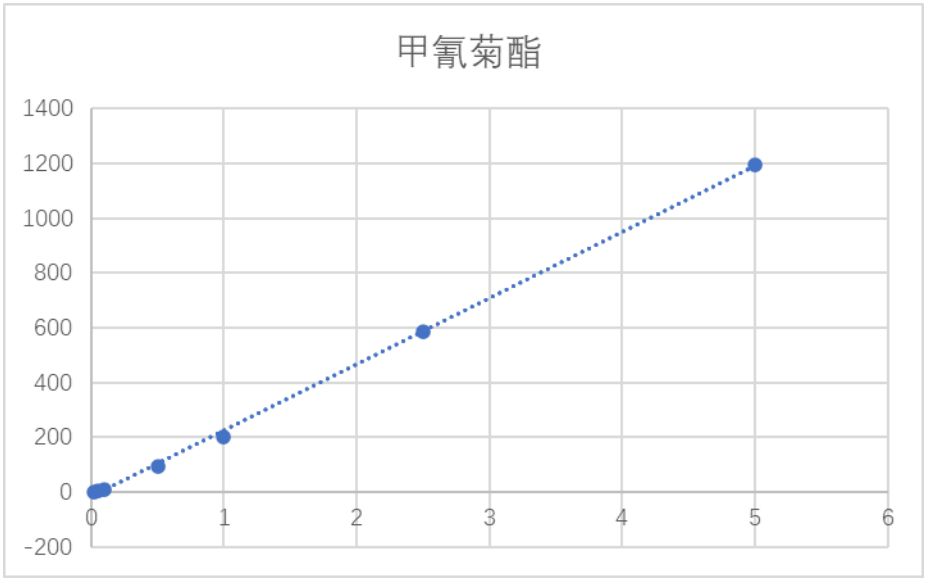



图 7-2 线性曲线

表 7-6 线性方程表

| 名称 | 线性方程 | 相关系数/r |
|---|---|---|
| 甲氰菊酯 | y=241.72x - 18.147 | 0.9993 |

### 7.4.3 检出限

将 0.10 mg/L 的标品按 7.3.3 实验条件进样分析，信噪比以及检出限（LOD）和定量限（LOQ）计算结果如表 8-7 所示，可知满足标准要求。

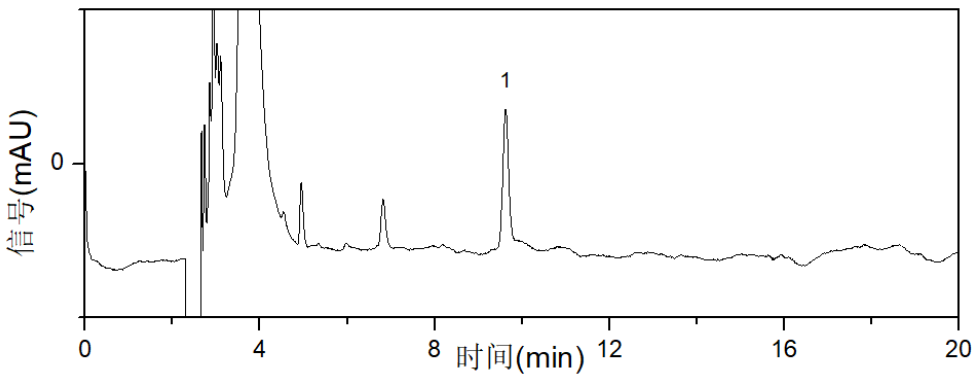



图 7-3 分离色谱图

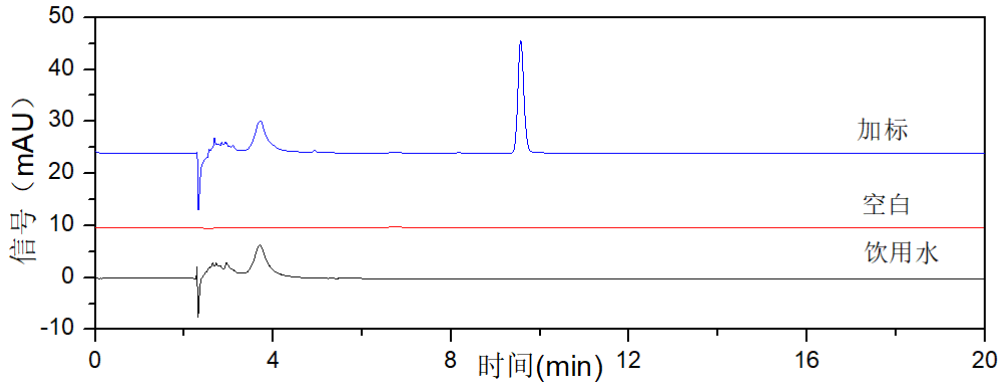
表 7-7 分离色谱参数表

| 名称 | 峰高(mAU) | 噪音(mAU) | 信噪比 | 检出限 | 定量限 |
|---|---|---|---|---|---|

| | | | S/N | LOD(μg/L) | LOQ(μg/L) |
|---|---|---|---|---|---|
| 甲氰菊酯 | 0.826 | 0.034 | 24.29 | 2.47 | 8.23 |

### 7.4.4 方法准确性

将实际样品(实验室饮用水)、加标样品(1.00 mg/L)以及空白样品（流动相）按 7.3.3 实验条件进样分析，所得结果如图 8-4 所示，每种物质的加标回收率如表 7-7 所示。




注：蓝色谱图是加标的谱图，红色谱图是空白，黑色谱图是饮用水。

图 7-4 加标样品分离色谱图

表 7-7 加标样品分离色谱参数表

| 序号 | 加标浓度(mg/L) | 峰面积(mAU·s) | 加标回收率(%) |
|---|---|---|---|
| 1 | 1.00 | 213.856 | 95.58 |

### 7.4.5 方法重复性

采用稀释后的标准使用液，连续进样 7 针，所得谱图如下所示，其保留时间和峰面积为依据所得保留时间的 RSD=0.11%（小于 1%），峰面积的 RSD=1.83%（小于 2%），说明重复性良好。

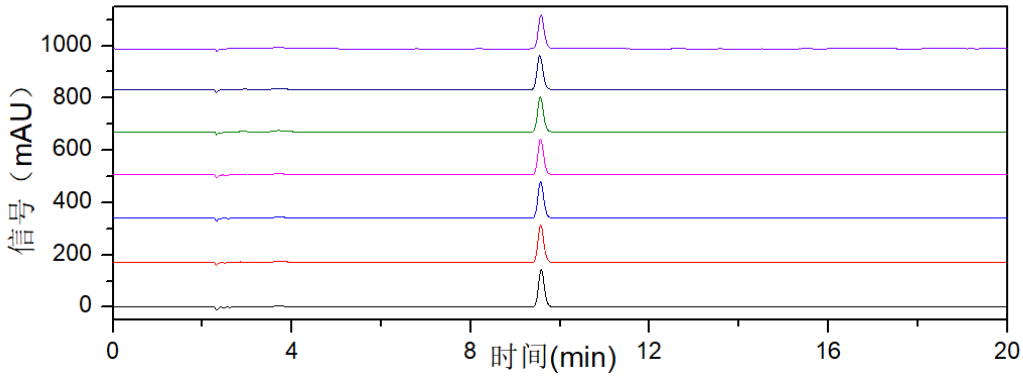



图 7-5 分离重复性色谱图（n=7）

表 7-8 分离重复性色谱参数

| | 保留时间(min)<br>Retention time(min) | 峰面积(mAU·s)<br>PeakArea(mAU·s) |
|---|---|---|
| 1 | 9.576 | 1270.158 |
| 2 | 9.564 | 1253.811 |
| 3 | 9.563 | 1251.57 |
| 4 | 9.562 | 1265.051 |
| 5 | 9.555 | 1235.334 |
| 6 | 9.545 | 1225.81 |
| 7 | 9.572 | 1206.298 |
| RSD（%） | 0.11 | 1.83 |

保留时间 RSD 为 0.44%，小于 1%；峰面积 RSD 为 1.40%，小于 2%。重复性良好。

### 7.4.6 实际样品分析

将实际样品(实验室饮用水)按 7.3.3 实验条件进样分析，所得结果如图 8-6 所示。

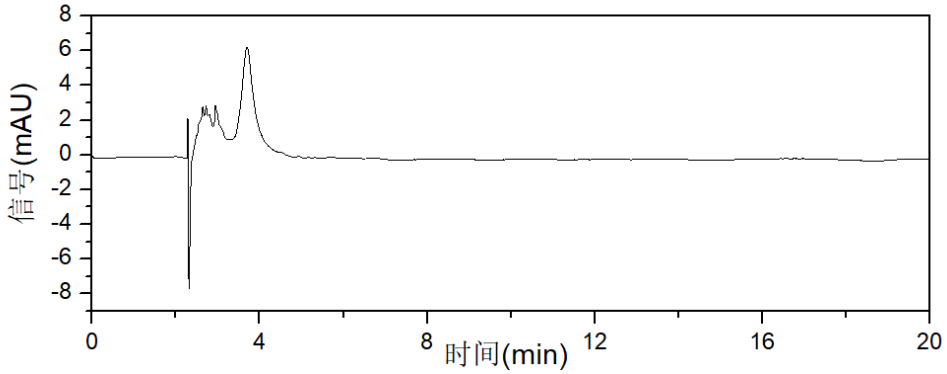



图 7-6 饮用水分离色谱图

## 7.5 结论

按照《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》分析饮用水中甲氰菊酯，采用依利特 EClassical 3200 系统配 SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å, ID 4.6×250 mm 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下表所示。

表 7-9 HPLC 系统适应性验证结果汇总

| 序号 | 项目 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测浓度 | 3 | 2.47 | 合格 |
| 2 | 保留时间重复性 | 1% | 0.11% | 合格 |
| 3 | 峰面积重复性 | 2% | 1.83% | 合格 |
| 4 | 线性相关系数 r | 0.999 | 0.9993 | 合格 |
| 5 | 加标回收率(1mg/L) | 95%-105% | 95.58% | 合格 |

# 第8章　生活饮用水中溴氰菊酯的测定

## 8.1　前言

溴氰菊酯是菊酯类杀虫剂中对虫类毒力最高的一种，具有触杀和胃毒作用，触杀作用迅速，击倒力强，没有熏蒸和内吸作用，在高浓度下对一些害虫有驱避作用。持效期长（7～12 天）。配制成乳油或可湿性粉剂，为中等杀虫剂。

溴氰菊酯属于中毒毒类，其浓度达到一定净含量后皮肤接触可引起刺激症状，出现红色丘疹。急性中毒时，轻者有头痛、头晕、恶心、呕吐、食欲不振、乏力，重者还可出现肌束震颤和抽搐。

本实验参考《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的溴氰菊酯的液相色谱测定法进行方法验证。

## 8.2　仪器设备与试剂

表8-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3210紫外-可见检测器 | 1台 |
| 3 | O3220色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3210自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | SinoPak BEH T-C18 5μm 4.6×250mm | 1支 |
| 8 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表8-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 乙腈 | 色谱纯 |
| 2 | 纯化水 | 自制 |
| 4 | 溴氰菊酯标准品 | |

表8-3 样品前处理设备

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(5mL、100mL)、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 8.3 实验方法

### 8.3.1 标准溶液配制

**标准储备溶液（100 mg/L）**：准确称取10 mg溴氰菊酯固体标准品于100 mL容量瓶中，用乙腈溶解并定容。置于4 ℃冰箱保存，保质期1个月内。

**标准中间溶液（5 mg/L）**：吸取标准储备溶液5 mL于100 mL容量瓶中，流动相定容。置于4 ℃冰箱保存，临用现配。

**标准曲线溶液的配制**：分别取上述5.0 mg/L的标准使用液0.02 mL，0.05 mL，0.10 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.50 mL和5.00 mL于5 mL容量瓶中，用超纯水稀释配制成浓度分别为0.02 mg/L，0.05 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.50 mg/L和5.00 mg/L的标准溶液。

### 8.3.2 样品前处理

**水样的采集**：用离心管采集实验室饮用水水样。

**水样的处理**：取2 mL水样用0.45 μm水系滤膜过滤后直接测定。

**加标样品(1.00mg/L)**：取1.2 mL实验室饮用水水样加入0.3 mL 5.00 mg/L的混标标准品，混合均匀后进行测定。

### 8.3.3 色谱条件

流动相：乙腈/水=80/20（v/v）

色谱柱：SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID 4.6×250 mm

流量：1.0mL/min

检测波长：210nm

进样体积：100μL

柱温：35℃

## 8.4 实验结果

### 8.4.1 典型分析谱图

用SinoPak BEH T-C18 5 μm ID 4.6×250 mm的色谱柱，按照3.2的色谱条件分析标准使用液（5.0 mg/L），所得结果如图1所示，色谱数据如表9-4所示，可知溴氰菊酯其保留时间：12.528 min。符合定性分析要求。

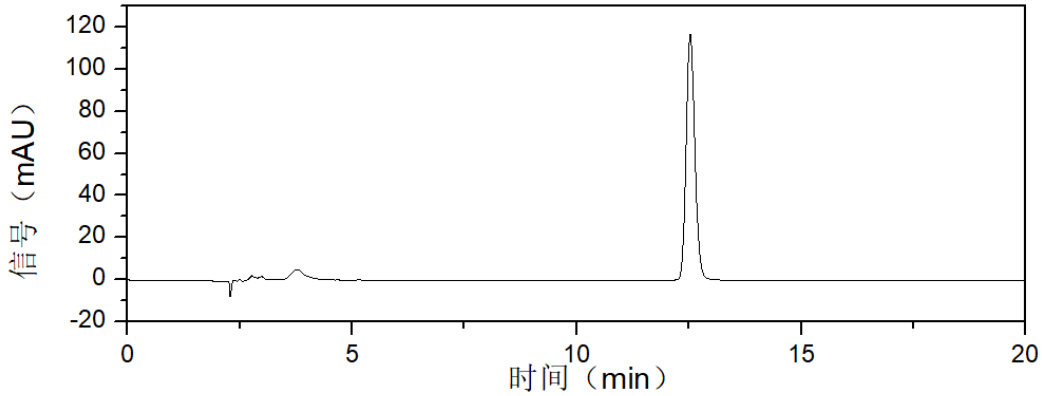



图 8-1 分离色谱图（5.0 mg/L）

表 8-4 分离色谱参数表

| 名称 | 保留时间(min) | 峰高(mAU) | 峰面积 (mAU·s) | 不对称度 | 塔板数(N/m) |
|---|---|---|---|---|---|
| 溴氰菊酯 | 12.528 | 116.992 | 1590.727 | 1.244 | 80800 |

### 8.4.2 线性

采用浓度分别为 0.02 mg/L，0.05 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.50 mg/L 和 5.00 mg/L 的溴氰菊酯标准溶液进行分析，所得数据如表 9-5，线性曲线如图 9-2 所示，线性方程如表 9-6 所示，由分析数据可知溴氰菊酯在浓度为 0.02-5.00 mg/L 的范围内，具有良好的线性关系，且线性相关系数均大于 0.999。

表 8-5 线性曲线参数表

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 浓度(mg/L) | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.50 | 5.00 |
| 峰面积(mAU·s) | 4.696 | 12.350 | 25.700 | 122.261 | 237.845 | 620.673 | 1310.570 |

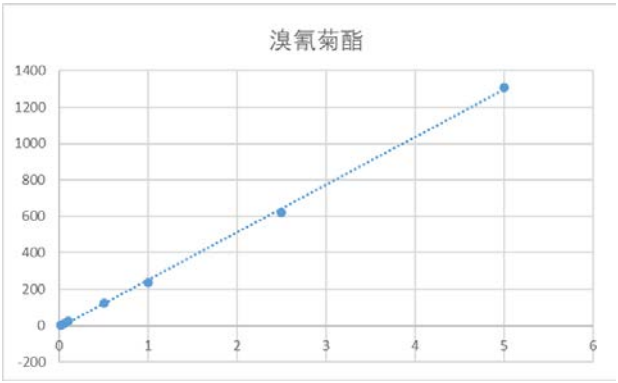



图 8-2 线性曲线

表 8-6 线性方程表

| 名称 | 线性方程 | 相关系数/r |
|---|---|---|
| 溴氰菊酯 | y = 260.83x - 8.3237 | 0.9992 |

### 8.4.3 检出限

将 0.02 mg/L 的标品按 8.3.3 实验条件进样分析，信噪比以及检出限（LOD）和定量限（LOQ）计算结果如表 9-7 所示。

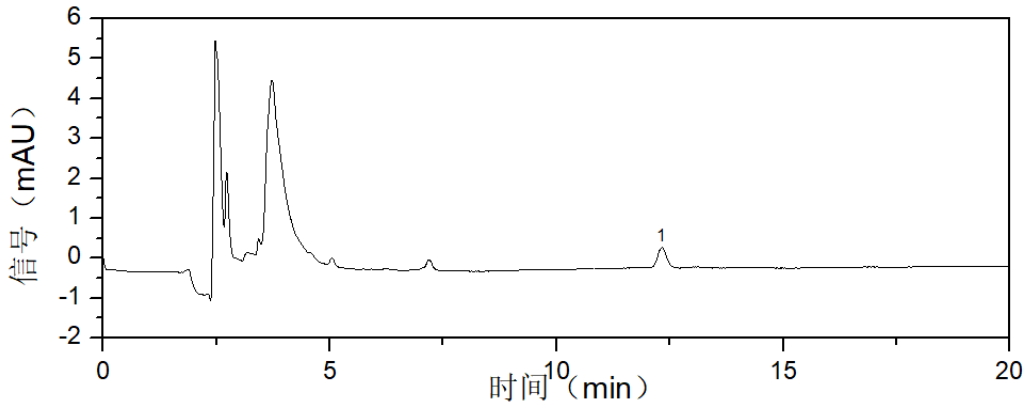



图 8-3 最低检测浓度分离色谱图(0.02 mg/L)

表 8-7 分离色谱参数表

| 名称 | 峰高(mAU) | 噪音(mAU) | 信噪比 | 检出限 | 定量限 |
|---|---|---|---|---|---|

| | | | S/N | LOD(μg/L) | LOQ(μg/L) |
|---|---|---|---|---|---|
| 溴氰菊酯 | 0.510 | 0.030 | 17 | 3.53 | 11.77 |

### 8.4.4 方法准确性

将实际样品(实验室饮用水)、加标样品(1.00 mg/L)以及空白样品（流动相）按 8.3.3 实验条件进样分析，所得结果如图 9-4 所示，每种物质的加标回收率如表 9-8 所示。

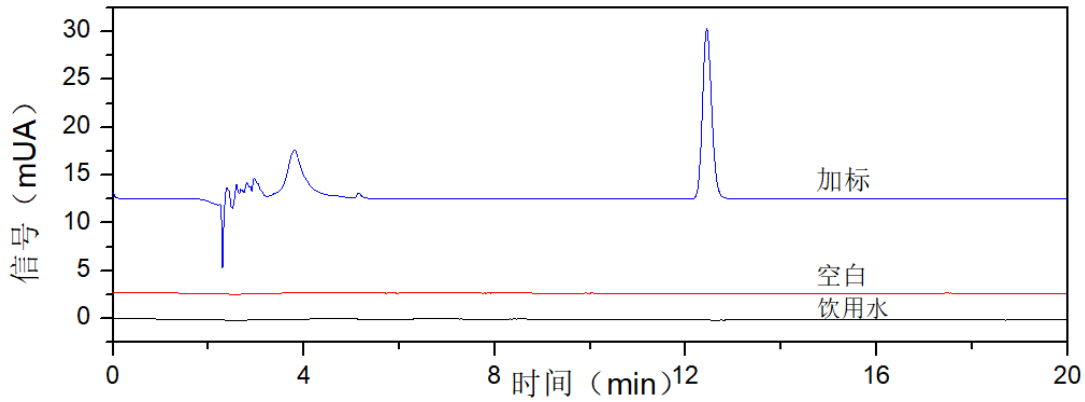



图 8-4 加标样品分离色谱图

表 8-8 加标样品分离色谱参数表

| 序号 | 加标浓度(mg/L) | 峰面积(mAU·s) | 加标回收率(%) |
|---|---|---|---|
| 1 | 1.00 | 247.845 | 98.15 |

### 8.4.5 方法重复性

采用稀释后的 5.0 mg/L 标准液，连续进样 7 针，所得谱图如下所示。依据所得保留时间的 RSD=0.12%（小于 1%），峰面积的 RSD=0.50%（小于 2%），说明重复性良好。

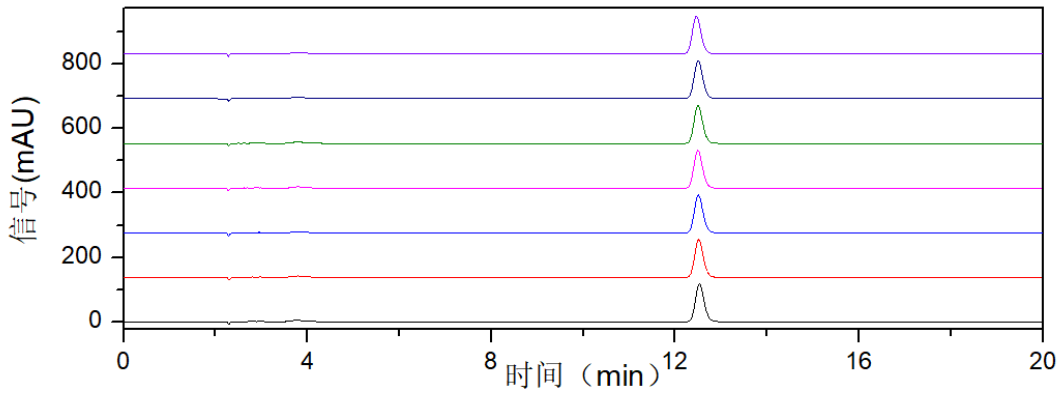



图 8-5 分离重复性色谱图（n=7）

表 8-9 分离重复性色谱参数

| | 保留时间(min)<br>Retention time(min) | 峰面积(mAU·s)<br>PeakArea(mAU·s) |
|---|---|---|
| 1 | 12.528 | 1590.727 |
| 2 | 12.511 | 1601.480 |
| 3 | 12.504 | 1612.576 |
| 4 | 12.493 | 1612.156 |
| 5 | 12.498 | 1611.294 |
| 6 | 12.499 | 1605.221 |
| 7 | 12.460 | 1599.802 |
| RSD（%） | 0.17 | 0.50 |

### 8.4.6 实际样品分析

将实际样品(实验室饮用水)按 8.3.3 实验条件进样分析，所得结果如图 9-6 所示。

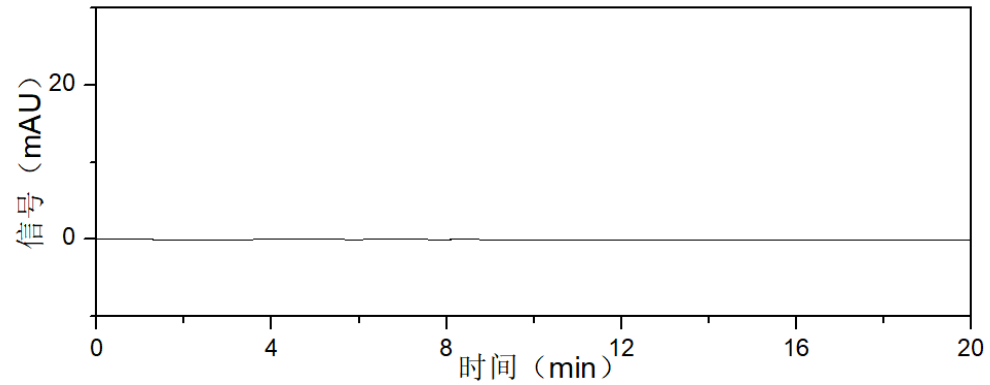



图 8-6 饮用水分离色谱图

## 8.5 结论

按照《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》分析饮用水中溴氰菊酯，采用依利特 EClassical 3200 系统配 SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å, ID 4.6×250 mm 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下表 8-10 所示。

表 8-10 HPLC 系统适应性验证结果汇总

| 序号 | 项目 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测浓度 | 6 | 3.53 | 合格 |
| 2 | 保留时间重复性 | 1% | 0.17% | 合格 |
| 3 | 峰面积重复性 | 2% | 0.5% | 合格 |
| 4 | 线性相关系数 r | 0.999 | 0.9992 | 合格 |
| 5 | 加标回收率(1mg/L) | 95%-105% | 98.15% | 合格 |

# 第9章　生活饮用水中莠去津的测定

## 9.1　前言

莠去津又称阿特拉津，属三氮苯类除草剂，其除草范围广泛，效果好，对植物安全，残效期短。防除对象：适用于玉米、高粱、糜子等作物田及果、树苗圃的杂草防除，对稗草、蓝花草、苍耳、苣荬菜、问荆、马唐草、车前草、荸荠草、三棱草、狗尾草和柳蒿等均有良好的防除效果。

本实验参考《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的莠去津的液相色谱测定法进行方法验证。

## 9.2　仪器设备与试剂

表9-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3210紫外-可见检测器 | 1台 |
| 3 | O3220色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3210自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | Supersil ODS2 5μm 4.6×250mm | 1支 |
| 8 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表9-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 甲醇 | 色谱纯 |
| 2 | 纯化水 | 自制 |
| 4 | 莠去津标准品 | |

表9-3 样品前处理设备

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(10mL、100mL)、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 9.3 实验方法

### 9.3.1 标准溶液配制

**标准储备溶液（100 μg/mL）：**准确称取0.0100 g莠去津标准品，用少量二氯甲烷溶解后，再用甲醇准确定容至100 mL。

**标准使用液（10 μg/mL）：**移取1.0 mL莠去津标准储备溶液置于10 mL容量瓶中，并用甲醇定容至刻度。

**标准曲线溶液的配制：**分别移取莠去津标准使用液0 mL、0.05 mL、0.1 mL、0.5 mL、1.0 mL、5.0 mL置于10 mL容量瓶中，并用甲醇定容至刻度，得到0 μg/mL、0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、5.0 μg/mL的标准溶液系列。

### 9.3.2 样品前处理

**水样的采集：**用玻璃磨口瓶采集水样。

**水样的处理：**取100 mL水样于250 mL 分液漏斗中，加入5.0 g 氯化钾，溶解后加入10 mL 二氯甲烷萃取，及时放气，静置分层后，转移出有机相，再加入10 mL 二氯甲烷萃取，分层，合并有机相，有机相经过无水硫酸钠脱水后转入浓缩瓶中，搭建回流装置，用KD浓缩器将萃取液浓缩至近干，取下浓缩瓶，用高纯氮气将其吹干，用甲醇定容至1 mL，过0.45 μm滤膜。

**加标样品1(32.5 μg/L)：**取99.35 mL实验室自来水水样及0.65 mL 5.0 μg/mL莠去津标准品溶液同上进行样品处理。

**加标样品2(72.8 μg/L)：**取98.544 mL实验室自来水水样及1.456 mL 5.0 μg/mL莠去津标准品溶液同上进行样品处理。

### 9.3.3 色谱条件

流动相：甲醇/水=5/1（v/v）

色谱柱：Supersil ODS2 5 μm ID 4.6×250 mm

流量：0.9mL/min

检测波长：254nm

进样体积：10μL

柱温：40℃

## 9.4 实验结果

### 9.4.1 典型分析谱图

5.0 μg/mL的莠去津标准品按9.3.3实验条件进样分析，所得结果如下所示：

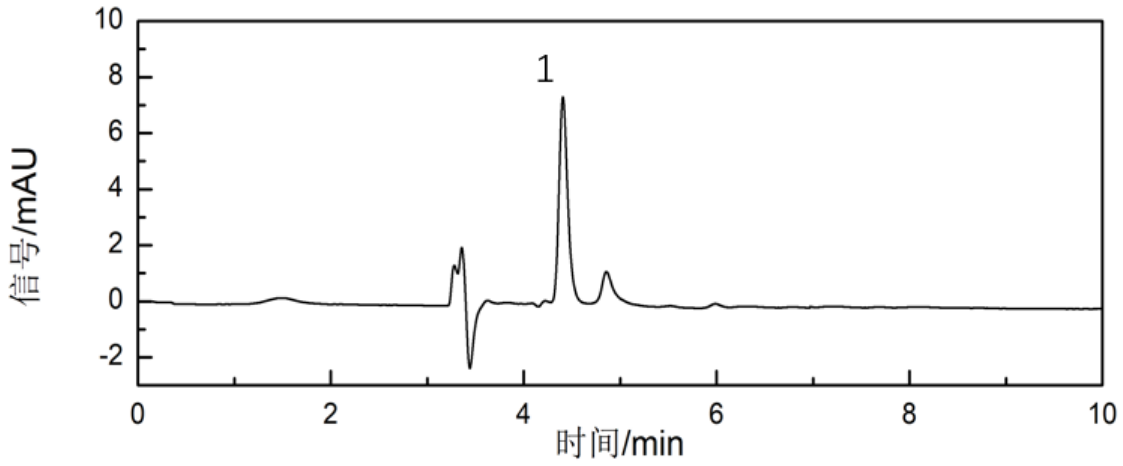



图 9-1 分离色谱图

表 9-4 分离色谱参数表

| 名称 | 保留时间(min) | 峰高(mAU) | 峰面积 (mAU·s) | 不对称度 | 塔板数(N/m) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. 莠去津 | 4.41 | 7.325 | 45.92 | 1.27 | 46900 |

### 9.4.2 线性

采用浓度分别为0 μg/mL、0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、5.0 μg/mL的莠去

津标品按9.3.3实验条件，所得数据及线性曲线如下：

表 9-4 线性曲线参数表

| 浓度(mg/L) | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 5.0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 峰面积(mAU·s) | 0 | 0.82 | 1.33 | 4.97 | 9.07 | 46.11 |

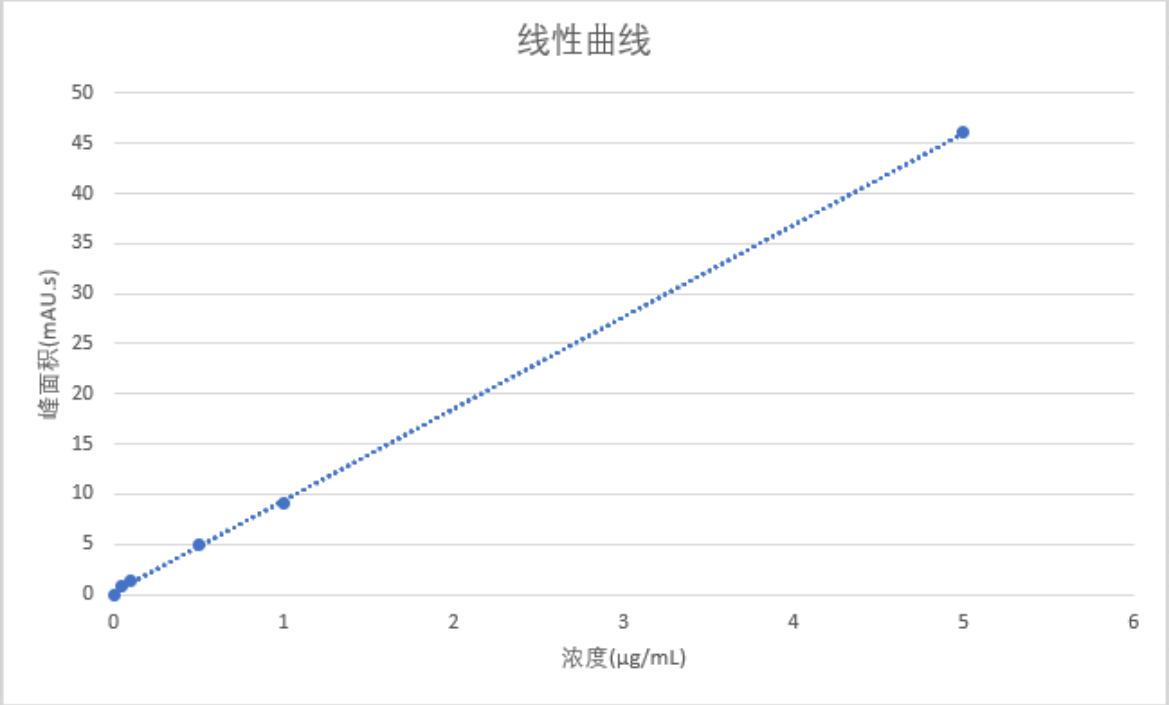



图 10-2 线性曲线

所得曲线方程为 y = 9.1694x + 0.2205, r=0.9999，大于 0.9995，在 0-5.0 μg/mL 之间具有良好的线性关系。

## 9.4.3 检出限

将 0.05 μg/mL 的莠去津标准品按 9.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示。

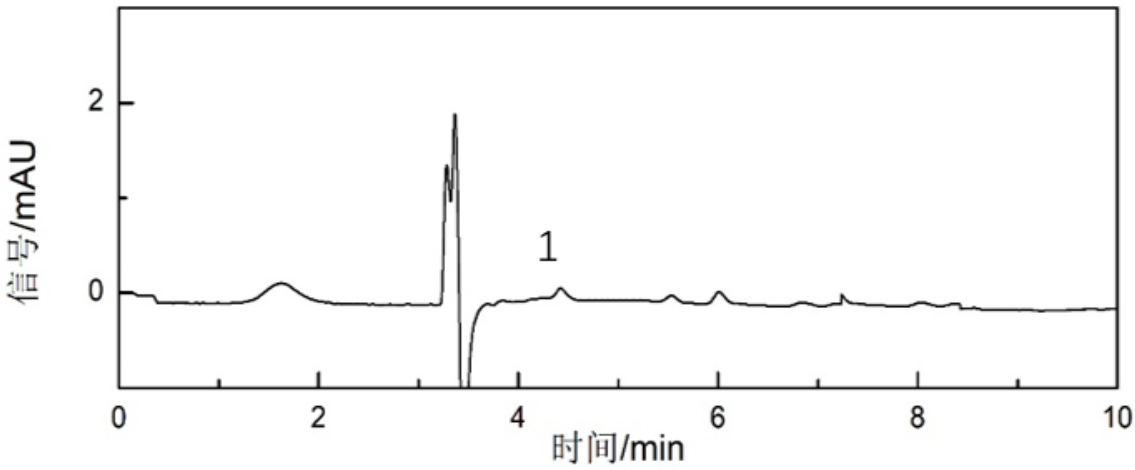



图 9-3 分离色谱图

表 9-5 分离色谱参数表

| 序号 | 保留时间(min) | 峰高(mAU) | 噪音(mAU) | 信噪比 S/N |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.42 | 0.116 | 0.01 | 11.6 |

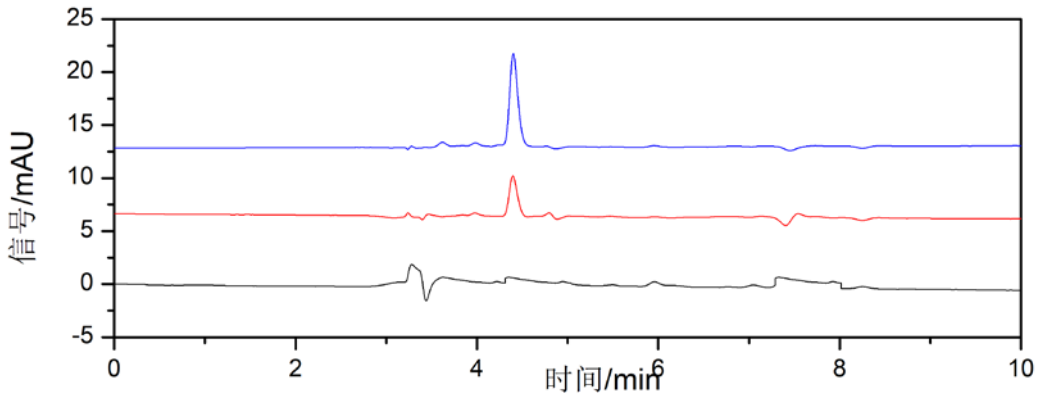
0.05 μg/mL 的莠去津色谱峰信噪比(S/N)为 11.6，大于 10。进一步计算仪器检出限和定量限，如下表所示。

表 9-6 仪器 LOD/LOQ 计算结果

| 物质名称 | 仪器检出限 (LOD) (μg/mL) | 仪器定量限 (LOQ) (μg/mL) | 方法检出限 (MDL) (μg/mL) | 方法定量限 (MQL) (μg/mL) |
|---|---|---|---|---|
| 莠去津 | 0.0129 | 0.0431 | 0.0001 | 0.0004 |

## 9.4.4 方法准确性

将实际样品(实验室饮用水)、加标样品 1 (32.5μg/L)、加标样品 2 (72μg/L)，按 9.3.3 实验条件进样分析，所得计算结果如下所示。




注：蓝色谱图是加标 2（72μg/L）; 红色谱图是加标 1（32.5μg/L）；黑色谱图是实验室自来水。

图 9-4 加标样品分离色谱图

表 9-7 加标样品分离色谱参数表

| 序号 | 加标浓度(μg/L) | 峰面积(mAU·s) | 加标回收率(%) |
|---|---|---|---|
| 加标样品 1 | 32.5 | 25.81 | 85.8 |
| 加标样品 2 | 72.8 | 58.01 | 86.6 |

## 9.4.5 方法重复性

采用 5.0 μg/mL 莠去津标品按 9.3.3 实验条件连续进样 7 针，所得谱图及数据如下。

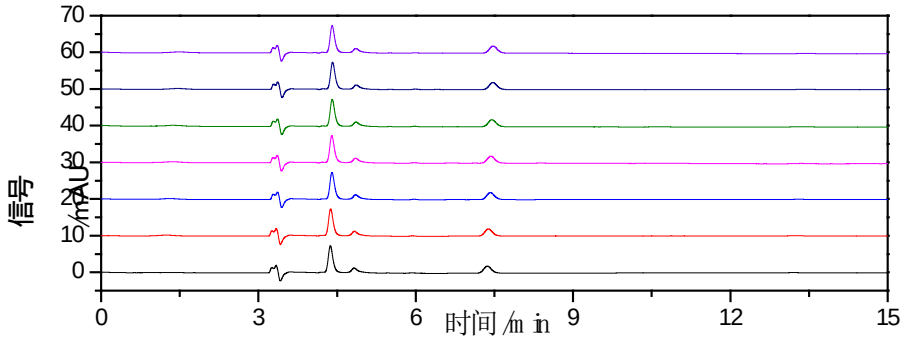



图 9-5 分离重复性色谱图（n=7）

表 9-8 分离重复性色谱参数

| | 保留时间(min) | 峰面积(mAU·s) |
|---|---|---|
| 1 | 4.371 | 45.53 |
| 2 | 4.377 | 45.72 |
| 3 | 4.402 | 45.92 |
| 4 | 4.399 | 45.89 |
| 5 | 4.407 | 45.88 |
| 6 | 4.414 | 45.95 |
| 7 | 4.406 | 45.83 |
| RSD（%） | 0.36 | 0.32 |

保留时间 RSD 为 0.36%，小于 1%；峰面积 RSD 为 0.32%，小于 2%。重复性良好。

## 9.4.6 实际样品分析

将实际样品(实验室饮用水)按 9.3.3 实验条件进样分析，所得结果如下所示。

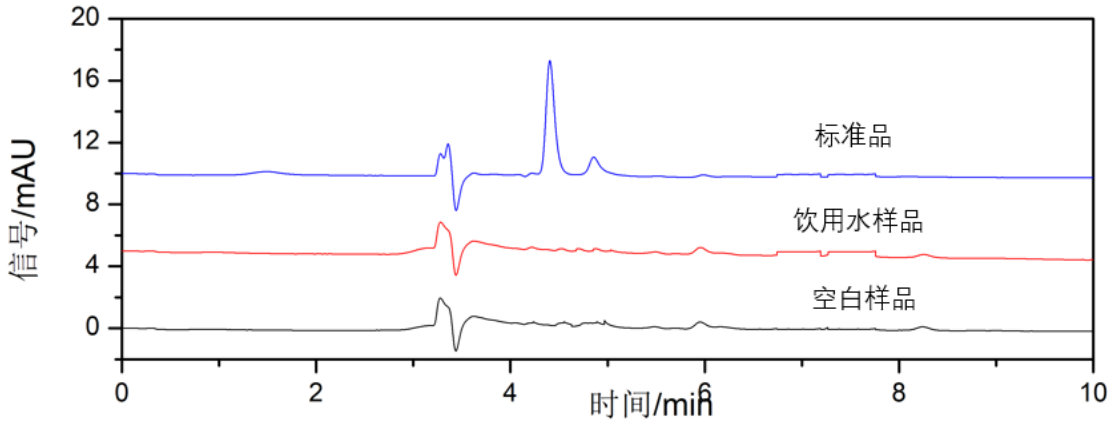



图 9-6 分离色谱图

## 9.5 结论

按照《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》分析饮用水中莠去津，采用依利特 EClassical 3200 系统配 Supersil ODS2 5 μm, ID 4.6×250 mm 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下表所示。

表 9-9 HPLC 系统适应性验证结果汇总

| 序号 | 项目 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测浓度 | 0.0005mg/L | 0.0001mg/L | 满足 |
| 2 | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.36% | 满足 |
| 3 | 峰面积重复性 | ≤2% | 0.32% | 满足 |
| 4 | 线性相关系数 r | ≤0.999 | 0.9999 | 满足 |
| 5 | 加标回收率(32.5μg/L) | 84.6%~96.9% | 85.8% | 满足 |
| 6 | 加标回收率(72.8μg/L) | 84.6%~96.9% | 86.6% | 满足 |

# 第10章 生活饮用水中氯菊酯的测定

## 10.1 前言

氯菊酯主要用作杀虫剂，有较强的触杀和胃毒作用，具有击倒力强、杀虫速度快的特点，可用于蔬菜、茶叶、果树、棉花等作物防治菜青虫、蚜虫、棉铃虫、棉红铃虫、棉蚜、绿盲蝽、黄条跳甲、桃小食心虫、柑橘潜叶蛾、二十八星瓢虫、茶尺蠖、茶毛虫、茶细蛾等多种害虫，对蚊、蝇、跳蚤、蟑螂、虱子等卫生害虫也有良好的效果。

本实验参考《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的氯菊酯的液相色谱测定法进行方法验证。

## 10.2 仪器设备与试剂

表10-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3210紫外-可见检测器 | 1台 |
| 3 | O3220色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3210自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID4.6×250 mm 4.6×250 mm | 1支 |
| 8 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表10-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 甲醇 | 色谱纯 |
| 2 | 纯化水 | 自制 |
| 4 | 氯菊酯标准品 | |

表10-3 样品前处理设备

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(5mL、100mL)、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 10.3 实验方法

### 10.3.1 标准溶液配制

**标准储备溶液（100 mg/mL）：**准确称取10 mg氯菊酯固体标准品于100 mL容量瓶中，用乙腈溶解并定容。置于4 ℃冰箱保存，保质期1个月内。

**标准中间液（5 mg/mL）：**吸取标准储备溶液5 mL于100 mL容量瓶中，流动相定容。置于4 ℃冰箱保存，临用现配。

**标准曲线溶液的配制：**分别取上述5.0 mg/L的标准使用液0.02 mL，0.05 mL，0.10 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.50 mL和5.00 mL于5 mL容量瓶中，用超纯水稀释配制成浓度分别为0.02 mg/L，0.05 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.50 mg/L和5.00 mg/L的标准溶液。

### 10.3.2 样品前处理

**水样的采集：**用离心管采集实验室饮用水水样。

**水样的处理：**取2 mL水样用0.45 μm水系滤膜过滤后直接测定。

**加标样品(1.00 mg/L)：**取1.2 mL实验室饮用水水样加入0.3 mL 5.00 mg/L的氯菊酯标准品，混合均匀后进行测定。

### 10.3.3 色谱条件

流动相：乙腈/水=80/20（v/v）

色谱柱：SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID 4.6×250 mm

流量：1.0 mL/min

检测波长：210nm

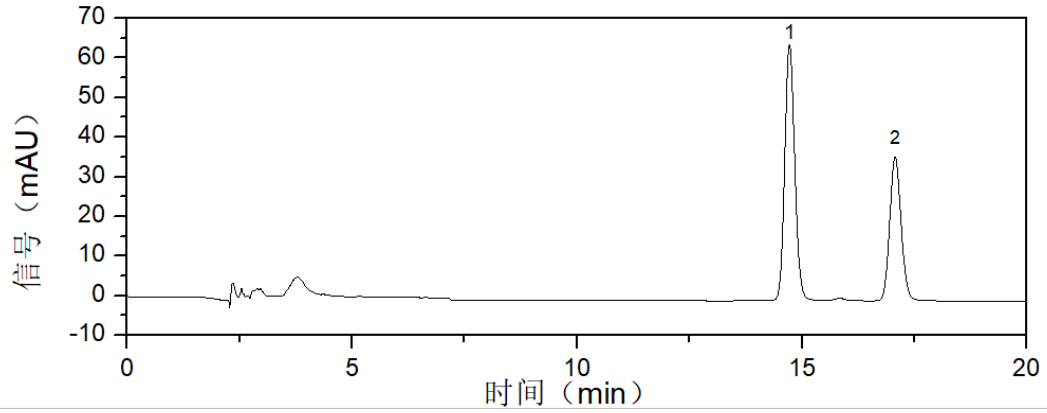
进样体积：100μL

柱温：35℃

## 10.4 实验结果

### 10.4.1 典型分析谱图

用SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID 4.6×250 mm的色谱柱，按照3.2的色谱条件分析标准使用液（5.0 mg/L），所得结果如图1所示，色谱数据如表1所示。




1、 氯菊酯（顺式） 2、氯菊酯（反式）

图 10-1 分离色谱图（5.0 mg/L）

表 10-4 分离色谱参数表

| 名称 | 保留时间 (min) | 峰高(mAU) | 峰面积 (mAU·s) | 不对称度 | 塔板数 (N/m) | 分离度 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 氯菊酯（顺式） | 14.71 | 63.580 | 979.093 | 1.20 | 85600 | 41.3 |
| 氯菊酯（反式） | 17.05 | 35.777 | 628.508 | 1.16 | 87900 | 5.5 |

### 10.4.2 光谱图

用SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID 4.6×250 mm的色谱柱，按照11.3.3的色谱条件分析标准使用液（5.0 mg/L），所得的氯菊酯光谱图如下所示，可知其最大吸收波长在197 nm左右。

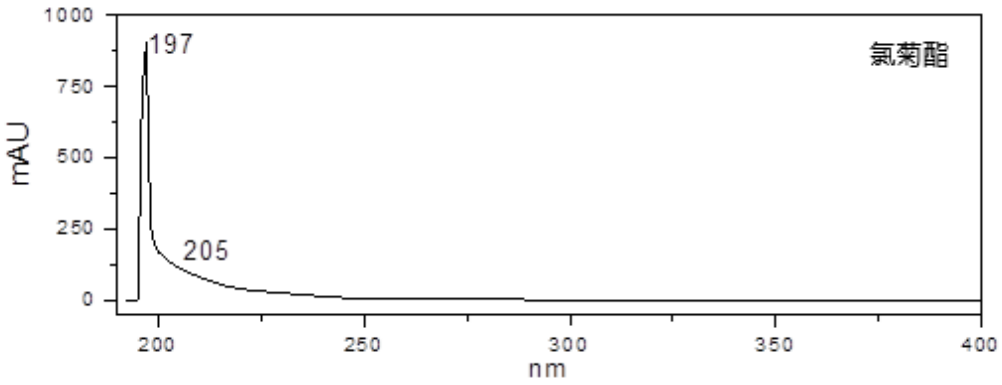



图 10-2 氯菊酯光谱图

### 10.4.3 线性

采用浓度分别为0.02 mg/L，0.05 mg/L，0.10 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.50 mg/L和5.00 mg/L的标准溶液进行分析，所得数据如表3，线性曲线如图4所示，各物质的线性方程如表4所示，有分析数据可知氯菊酯（顺式）在浓度为0.02-5.00 mg/L的范围内，具有良好的线性关系，且线性相关系数均大于0.9996。氯菊酯（反式）在浓度为0.02-5.00 mg/L范围内也具有良好的线性关系，且相关系数为0.9995(各物质的线性方程如表10-6所示)。

表 10-5 线性曲线参数表

| 浓度(mg/L) | | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 2.50 | 5.00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 峰面积 | 氯菊酯（顺式） | 2.605 | 5.444 | 14.959 | 76.632 | 169.684 | 466.751 | 974.929 |
| (mAU·s) | 氯菊酯（反式） | 1.535 | 3.572 | 10.309 | 50.15 | 108.177 | 300.589 | 628.533 |

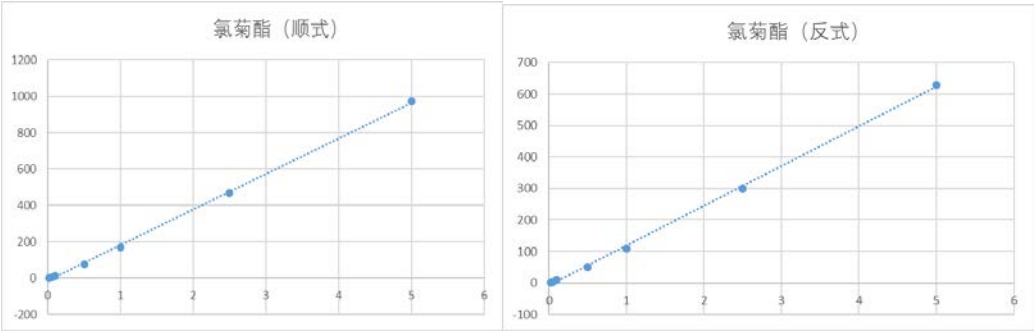



图 10-3 线性曲线

表 10-6 线性方程表

| 名称 | 线性方程 | 相关系数/r |
|---|---|---|
| 氯菊酯（顺式） | y = 195.6x - 11.813 | 0.9996 |

| | | |
|---|---|---|
| 氯菊酯（反式） | y = 126.04x - 7.5623 | 0.9995 |

## 10.4.4 检出限

将 0.10 mg/L 的混标按 10.3.3 实验条件进样分析，每种物质的信噪比以及检出限（LOD）和定量限（LOQ）计算结果如表 5 所示。

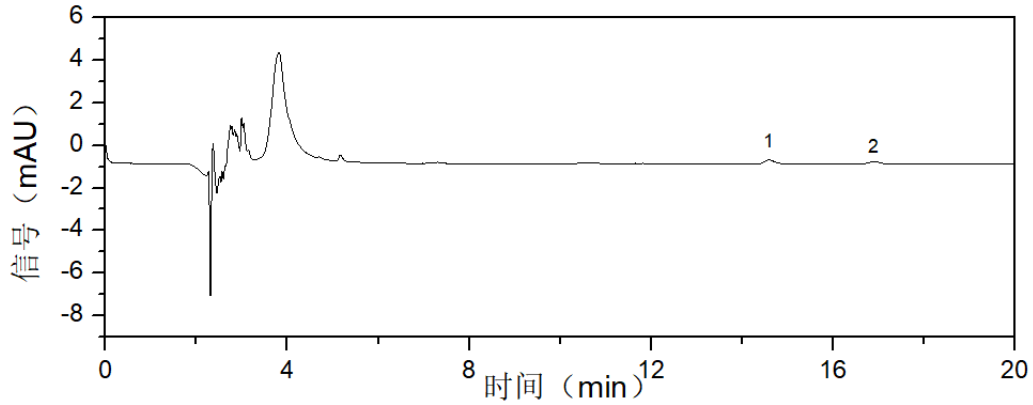



图 10-4 分离色谱图

表 10-7 分离色谱参数表

| 名称 | 峰高(mAU) | 噪音(mAU) | 信噪比 S/N | 检出限 LOD(μg/L) | 定量限 LOQ(μg/L) |
|---|---|---|---|---|---|
| 氯菊酯（顺式） | 0.293 | 0.009 | 32 | 1.84 | 6.13 |
| 氯菊酯（反式） | 0.182 | 0.012 | 15 | 3.96 | 13.18 |

## 10.4.5 方法准确性

将实际样品(实验室饮用水)、加标样品 (1.00 mg/L)以及空白样品（流动相）按 10.3.3 实验条件进样分析，所得结果如图 10-5 所示，每种物质的加标回收率如表 10-8 所示。

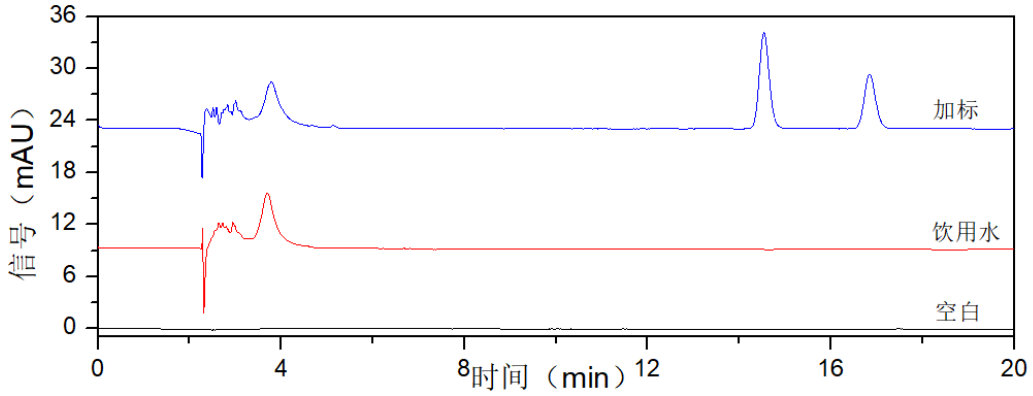


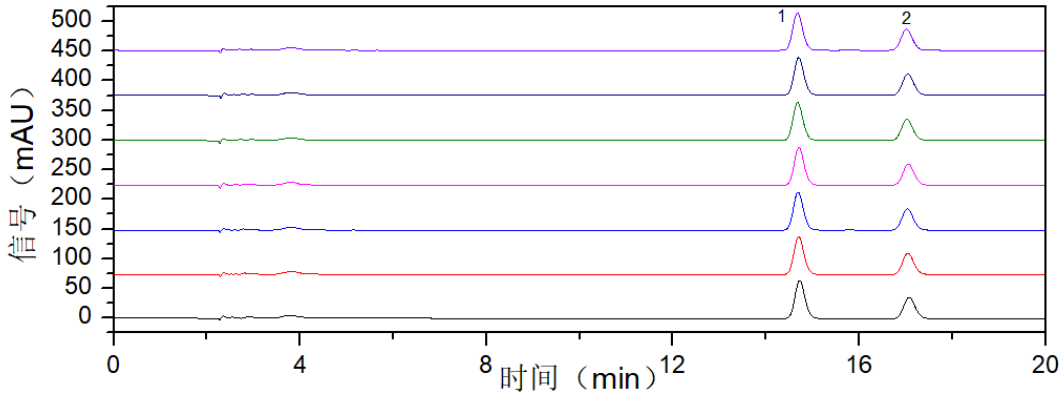

图 10-5 加标样品分离色谱图

表 10-8 加标样品分离色谱参数表

| 名称 | 加标浓度(mg/L) | 峰面积(mAU·s) | 加标回收率(%) |
|---|---|---|---|
| 氯菊酯（顺式） | 1.00 | 175.458 | 95.47 |

## 10.4.6 方法重复性

采用稀释后的标准使用液，连续进样 7 针，所得谱图如下所示，其保留时间和峰面积为依据所得保留时间的 RSD=0.11%（小于 1%），峰面积的 RSD=0.85%（小于 2%），说明重复性良好。




1、氯菊酯（顺式） 2、氯菊酯（反式）

图 10-6 分离重复性色谱图（n=7）

表 10-9 分离重复性色谱参数

| | 保留时间(min) | 峰面积(mAU·s) |
|---|---|---|
| 1 | 14.722 | 999.36 |
| 2 | 14.700 | 992.082 |

| | | |
|---|---|---|
| 3 | 14.688 | 988.777 |
| 4 | 14.705 | 979.093 |
| 5 | 14.679 | 987.866 |
| 6 | 14.700 | 980.639 |
| 7 | 14.673 | 974.929 |
| RSD（%） | 0.11 | 0.85 |

### 10.4.7 实际样品分析

将实际样品(实验室饮用水)按 10.3.3 实验条件进样分析，所得结果如图 8 所示。

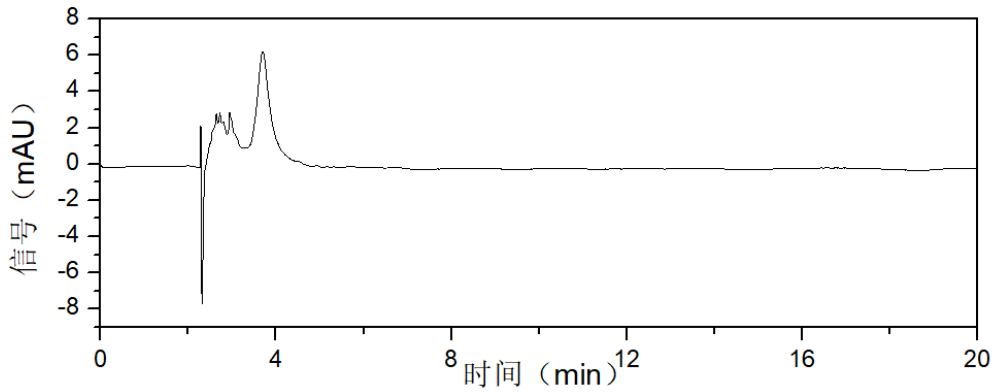



图 10-7 饮用水分离色谱图

## 10.5 结论

按照《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》分析饮用水中莠去津，采用依利特 EClassical 3200 系统配 SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å, ID 4.6×250 mm 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下表所示。

表 10-10 HPLC 系统适应性验证结果汇总

| 序号 | 项目 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测浓度（顺式） | 4 | 1.84 | 合格 |
| 2 | 最低检测浓度（反式） | 4 | 3.96 | 合格 |
| 3 | 保留时间重复性 | 1% | 0.11% | 合格 |
| 4 | 峰面积重复性 | 2% | 0.85% | 合格 |
| 5 | 线性相关系数 r（顺式） | 0.999 | 0.9996 | 合格 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 6 | 线性相关系数 r（反式） | 0.999 | 0.9995 | 合格 |
| 7 | 加标回收率(1mg/L) | 95%-105% | 95.47% | 合格 |

# 第11章 生活饮用水中苯并(a)芘的测定

## 11.1 前言

多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于环境中具有“三致作用”的持久性有机污染物，受到国际上的广泛关注。苯并（a）芘是多环芳烃中有代表性的化合物之一，是一种常见的高活性间接致癌物和突变原，也是最主要的检测项目之一，根据国家卫生部发布的 GB5749-2022《生活饮用水卫生标准》及环境保护局发布的 GB3097-1997《海水水质标准》的规定，将苯并(a)芘列为多环芳烃中唯一的指标加以检测，并规定了饮用水中的最高允许含量为 0.00001mg/L，海水中最高允许含量为 0.0025μg/L。

本实验参考《GB/T 5750.8-2023 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200L 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的苯并芘的液相色谱测定法进行方法验证。

## 11.2 仪器设备与试剂

表11-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220L高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3250L荧光检测器 | 1台 |
| 3 | O3220L色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3220L自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200L溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 7 | SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID4.6×150 mm | 1支 |
| 8 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 9 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表11-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 甲醇 | 色谱纯 |
| 2 | 环己烷 | 色谱纯 |
| 3 | 苯 | 色谱纯 |
| 4 | 纯化水 | 自制 |
| 5 | 苯并芘标准品 | |

表11-3 样品前处理设备

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(10mL、50mL、100mL)、分液漏都（1000mL）、量筒（500mL）、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 11.3 实验方法

### 11.3.1 标准溶液配制

**标准储备溶液（100 μg/mL）**：准确称取5.00mg苯并(α)芘，用少量苯溶解后，加环己烷定容至50.0mL。即得100μg/mL标准储备溶液。

**标准中间液（5 mg/mL）**：吸取1.00mL苯并(α)芘标准储备溶液于100mL棕色容量瓶内，用环己烷稀释至刻度，即得浓度为1μg/mL标准中间溶液。

**标准曲线溶液的配制**：取5个10mL容量瓶，加入0mL、0.07mL、0.15mL、0.25mL、0.50mL苯并(α)芘标准中间溶液，用环己烷稀释至刻度，苯并(α)芘浓度分别为0ng/mL、7ng/mL、15ng/mL、25ng/mL和50ng/mL。

### 11.3.2 样品前处理

**水样的萃取**：使用玻璃烧杯采集饮用水（公司直饮机）500mL，置于1000mL分液漏斗中，用70mL环己烷分3次萃取（30mL、20mL、20mL），每次振摇5min，注意放气。放置15min，分出环己烷萃取液，合并三次萃取液于250mL具塞锥形瓶中，加入5-10g无水硫酸钠脱水。

**萃取液的净化**：将环己烷萃取液注入活性氧化铝固相萃取柱，锥形瓶中残留的无水硫酸钠用20mL环己烷分次洗涤，洗涤液过柱。用10mL苯洗脱，收集苯洗脱剂液。

**样品浓缩**：将苯洗脱液水浴加热，蒸溶剂，浓缩至0.1mL。

### 11.3.3 色谱条件

流动相：甲醇/水=90/10（v/v）

色谱柱：SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID 4.6×150 mm

流量：1.0 mL/min

激发波长：303nm

发射波长：425nm

进样体积：10μL

柱温：30℃

## 11.4 实验结果

### 11.4.1 典型分析谱图

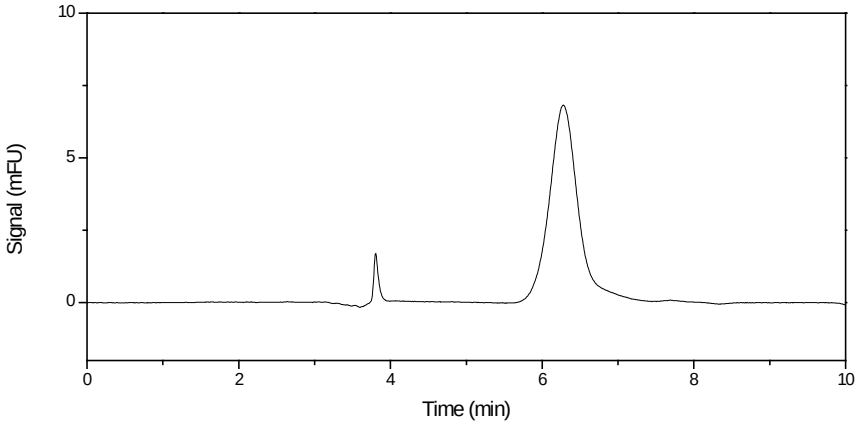



图 11-1 苯并(α)芘标准品分析色谱图（15 ng/mL）

表 11-4 苯并(α)芘色谱参数表（15 ng/mL）

| 序号 | 保留时间(min) | 峰面积(mFU·s) | 不对称度 | 塔板数(N) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.27 | 181.208 | 1.05 | 9700 |

### 11.4.2 线性

表 11-5 苯并(α)芘校准曲线参数表

| 浓度 (ng/mL) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|
| 0 | 0 |
| 7.0 | 79.095 |
| 15.0 | 181.208 |
| 25.0 | 312.149 |

| | |
|---|---|
| 50.0 | 636.565 |

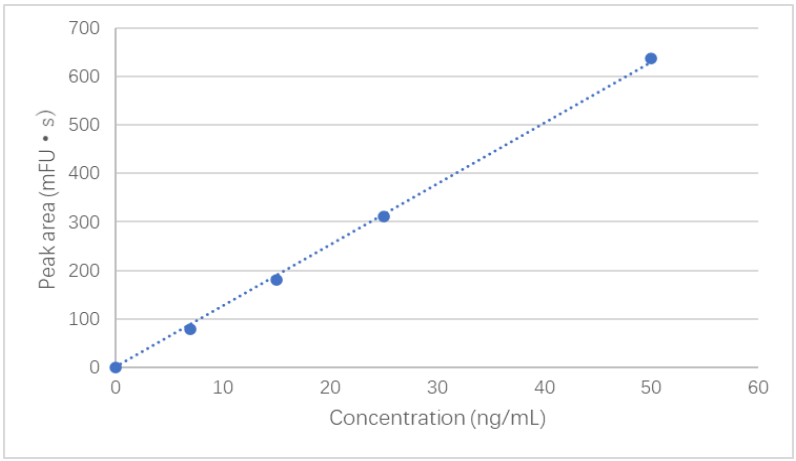



图 11-2 苯并(α)芘线性校准曲线

苯并(α)芘校准曲线方程为 y=12.622x，r=0.9998。

## 11.4.3 检出限

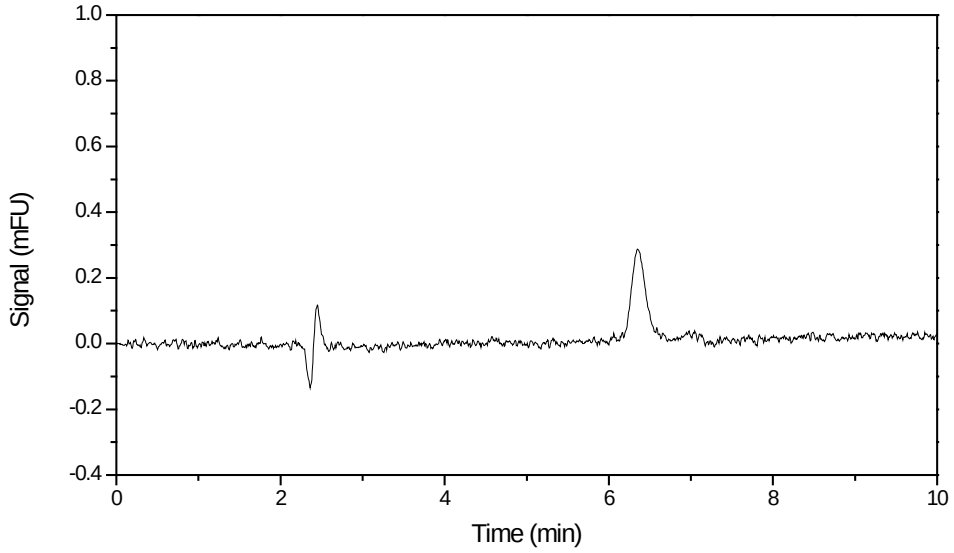



图 11-3 苯并(α)芘最低检测浓度色谱图（0.35ng/mL）

表 11-6 苯并(α)芘最低检测浓度色谱参数

| 序号 | 保留时间(min) | 峰高(mFU) | 基线噪声(mFU) | 信噪比 S/N |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.354 | 0.266 | 0.0260 | 10.2 |

## 11.4.4 方法准确性

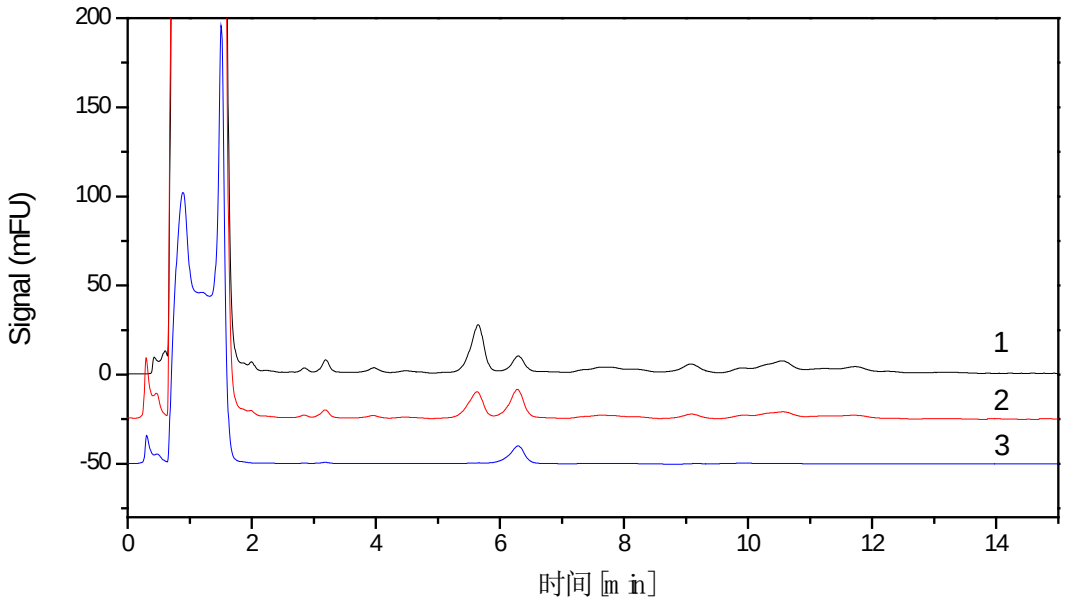



图 11-4 饮用水加标样品色谱图（1-饮用水样，2-饮用水样加标 15ng/mL，3-标准品溶液 15ng/mL）

表 11-7 加标回收率参数表

| 样品名称 | 加标浓度 (ng/L) | 峰面积 (mFU·s) | 实测含量 (ng/mL) | 实测加标含量(ng/mL) | 样品回收率 (%) | 标准平均回收率 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 饮用水样 | — | 113.234 | 10.410 | — | — | — |
| 饮用水加标 | 1 | 274.693 | 25.254 | 14.844 | 99.0 | 89.2% |

实验中，饮用水样进样量为 10μL，饮用水加标溶液进样量为 20μL，表中结果已换算进样体积。

## 11.4.5 方法重复性

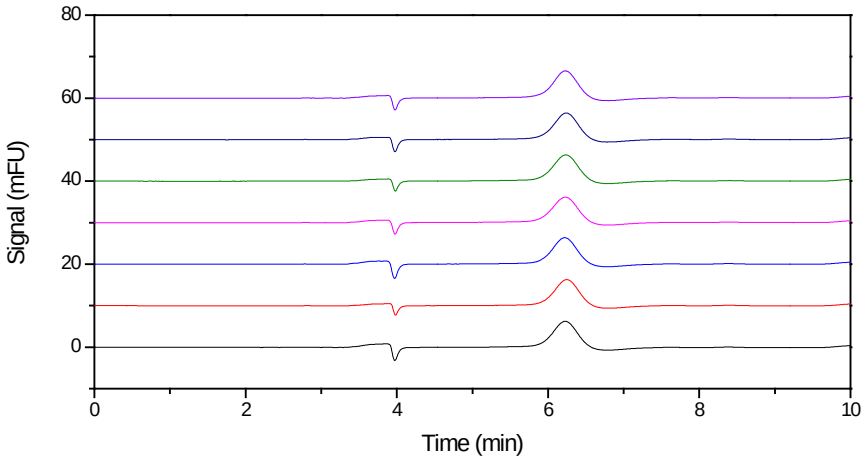



图 11-5 苯并(α)芘标准品分析色谱图（15 ng/mL, n=7）

表 11-8 苯并(α)芘色谱参数表（15 ng/mL, n=7）

| 序号<br>No. | 保留时间(min)<br>Retention time (min) | 峰面积 (mFU·s)<br>Peak area (mFU·s) |
|---|---|---|
| 1 | 6.227 | 157.066 |
| 2 | 6.240 | 157.180 |
| 3 | 6.234 | 156.747 |
| 4 | 6.220 | 156.776 |
| 5 | 6.247 | 156.859 |
| 6 | 6.220 | 156.463 |
| 7 | 6.227 | 156.647 |
| RSD (%) | 0.16 | 0.16 |

### 11.4.6 实际样品分析

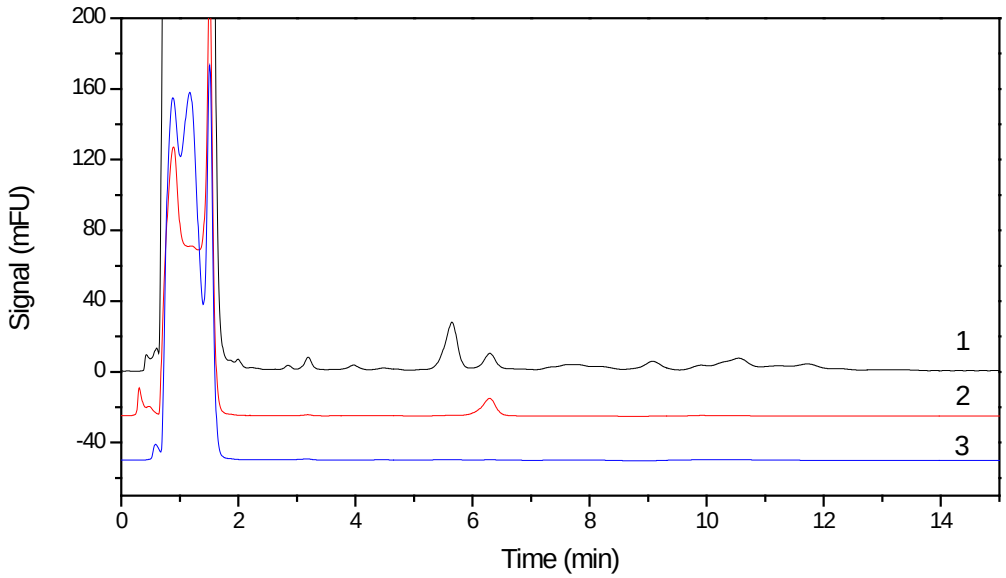



图 11-6 水样分析色谱图

（1-饮用水样，2-15ng/mL 苯并(α)芘标准品溶液，3-苯空白溶剂）

表 11-9 饮用水分析色谱参数

| 样品名称 | 保留时间(min) | 峰面积 (mFU·s) | 含量 |
|---|---|---|---|
| 标准品 | 6.287 | 166.215 | 15 |
| 饮用水样品 | 6.294 | 113.234 | 10.410 |

由图，在水样中检出苯并(α)芘组分，其中进样量为 10$\mu$L，按照 500mL 水样，提取浓缩至 0.1mL，换算得到饮用水中苯并(α)芘含量为：

10.410×0.1/500×1000=2.082ng/L

## 11.5 结论

按照《GB/T 5750.8-2023 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标》分析饮用水中苯并(α)芘，采用依利特 EClassical 3200L 系统配 D3250L 荧光检测器及 SinoPak BEH T-C18 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下所示。

表 11-10 方法验证结果汇总

| 序号 | 指标 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 最低检测质量 | 0.07ng | 0.0035ng | 满足 |
| 2 | 最低检测质量浓度 | 1.4ng/L | 0.07ng/L | 满足 |
| 3 | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.17% | 满足 |
| 4 | 峰面积重复性 | ≤2% | 0.16% | 满足 |
| 5 | 线性相关系数 | ≥0.999 | 0.9998 | 满足 |
| 6 | 加标回收率 (低浓度) | 89.2% | 99.0 | 满足 |

# 第12章 生活饮用水中呋喃丹和甲萘威的测定

## 12.1 前言

呋喃丹是一种氨基甲酸酯类农药，可用来防治棉蚜、棉蓟马、稻飞虱等多种虫害，呋喃丹适用于多种大田作物，如水稻、棉花、甜菜等。

呋喃丹对人体呼吸系统、神经系统和皮肤有害。呋喃丹中毒患者主要表现为头痛、恶心、瞳孔缩小等症状，重度中毒患者可能会出现呼吸困难、腹痛、腹泻、意识障碍、抽搐、昏迷，甚至呼吸麻痹，导致死亡。

本实验参考《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》，采用依利特公司生产的 EClassical 3200L 高效液相色谱仪，对生活饮用水中的呋喃丹和甲萘威的液相色谱测定法进行方法验证。

## 12.2 仪器设备与试剂

表14-1 HPLC系统配置清单

| 序号 | 名称 | 数量 |
|---|---|---|
| 1 | P3220L高压恒流泵 | 1台 |
| 2 | D3250L荧光检测器 | 1台 |
| 3 | O3220L色谱柱恒温箱 | 1台 |
| 4 | S3220L自动进样器 | 1台 |
| 5 | T3200L溶剂托盘 | 1个 |
| 6 | PD3100柱后衍生器 | 1台 |
| 7 | P1100高压恒流泵 | 2台 |
| 8 | Kromstation色谱数据工作站 | 1套 |
| 9 | SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID4.6×150 mm | 1支 |
| 10 | EClassical 3200系统工具包 | 1套 |
| 11 | 1000mL溶剂瓶（无色） | 2个 |

*注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。*

表14-2 主要化学试剂、标准品清单

| 序号 | 试剂 | 纯度 |
|---|---|---|
| 1 | 水 | 色谱纯 |
| 2 | 甲醇 | 色谱纯 |
| 3 | 乙腈 | 色谱纯 |
| 4 | 十水四硼酸钠 | |
| 5 | 无水硫酸钠 | |
| 6 | 硫代硫酸钠 | |
| 7 | 二氯甲烷 | |
| 8 | 氢氧化钠 | |
| 9 | 邻苯二甲醛 | 自制 |
| 10 | 2-巯基乙醇 | |

表14-3 样品前处理设备

| 序号 | 名称 | 规格型号 |
|---|---|---|
| 1 | 溶剂过滤器 | 1000mL |
| 2 | 隔膜真空泵 | 0.08MPa,160W |
| 3 | 超声清洗器 | 40/60KHz, 120W |

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(10mL、50mL、100mL)、分液漏都（1000mL）、量筒（500mL）、移液枪(0~1000μL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

## 12.3 实验方法

### 12.3.1 标准溶液配制

**混合标准储备液的配制：**准确称取甲萘威和呋喃丹各0.0100mg，用5mL甲醇溶解后，移至10mL容量瓶中，用甲醇稀释至刻度。

**混合标准系列溶液的配制：**取5个10mL容量瓶，加入0mL，0.02mL，0.10mL，0.40mL，1.00mL混合标准储备溶液，用甲醇稀释至刻度。分别为1.00mL含有0.0ng，2.0ng，10.0ng，

40.0ng，100ng甲萘威和呋喃丹。

## 12.3.2 样品前处理

**饮用水溶液：**在氯浓度较高的情况下，可能造成干扰或损失，应在加氯之前，原理氯点尽可能远的地方取样。当有余氯存在时，加入硫代硫酸钠，使硫代硫酸钠在水样中浓度到80mg/L，并混匀。

**水样的预处理：**取水样200mL于250mL分液漏斗中，加入30mL二氯甲烷，震荡萃取3min。静置分层后，放出二氯甲烷流经装有无水硫酸钠玻璃漏斗，至收集器中。再加入20mL二氯甲烷萃取3min，二氯甲烷萃取液与第一次萃取液合并。把二氯甲烷抽提液在水浴中蒸发至近干，用二氯甲烷定容至1.0mL，待进样。

## 12.3.3 色谱条件

流动相：甲醇/水　　梯度洗脱

色谱柱：SinoPak BEH T-C18 5 μm 130 Å ID 4.6×150 mm

流量：1.0 mL/min

激发波长：339nm

发射波长：445nm

进样体积：10μL

柱温：室温

梯度表：

| 时间(min)<br>Time(min) | A(%) | B(%) |
|---|---|---|
| 0.00 | 42 | 58 |
| 5.00 | 55 | 45 |
| 12.00 | 60 | 40 |
| 15.00 | 42 | 58 |

柱后反应条件：

水解：氢氧化钠溶液流量（mL/min）：0.5（95℃）

衍生：OPA 溶液流量（mL/min）：0.5

## 12.4 实验结果

### 12.4.1 典型分析谱图

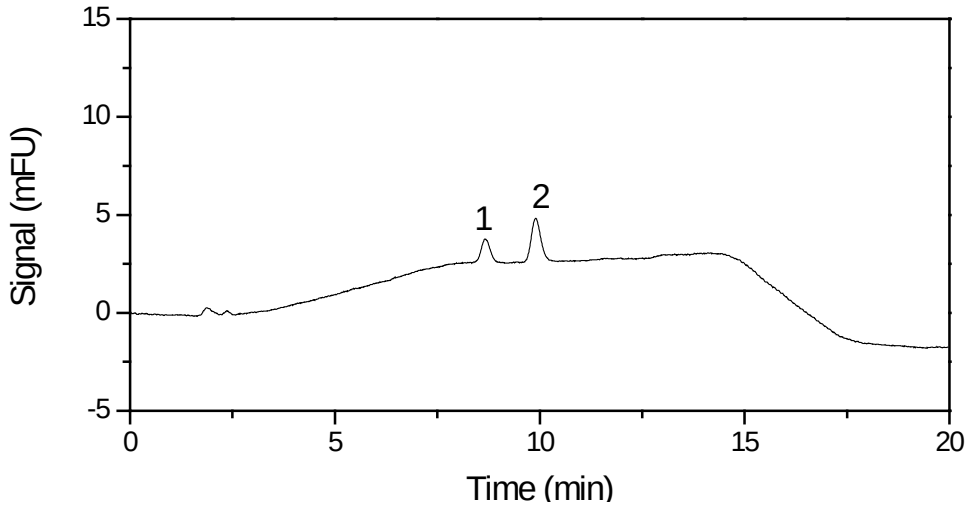



图 12-1 混标溶液色谱图（1-呋喃丹 100 ng/mL, 2-甲萘威 100 ng/mL）

表 12-4 混标溶液色谱参数表（呋喃丹 100 ng/mL,甲萘威 100 ng/mL）

| 序号 | 化合物 | 保留时间(min) | 峰面积(mFU·s) | 不对称度 | 塔板数(N) | 分离度（R） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 呋喃丹 | 8.780 | 18.619 | 1.136 | 48087 | — |
| 2 | 甲萘威 | 10.021 | 36.139 | 1.176 | 59493 | 2.999 |

### 12.4.2 线性

表 12-5 呋喃丹校准曲线参数表

| 浓度 (ng/mL) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|
| 0.0 | 0.0 |
| 10 | 1.571 |
| 40 | 7.093 |
| 80 | 14.937 |
| 100 | 18.619 |

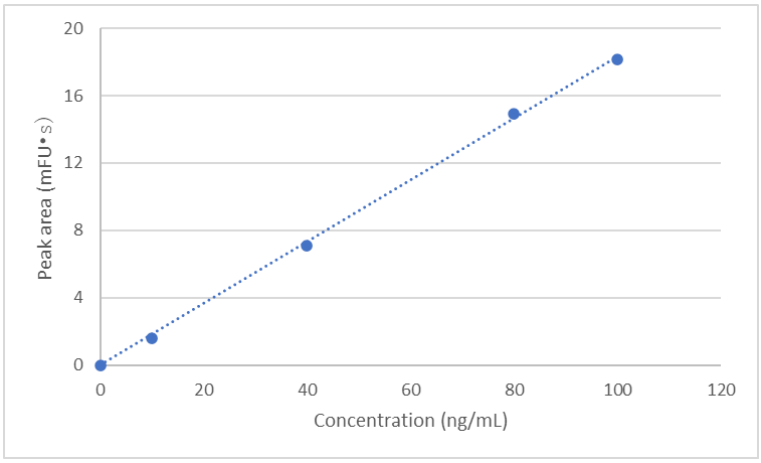



图 12-2 呋喃丹线性校准曲线

呋喃丹校准曲线方程为 y=0.183x，r=0.9997。

表 12-6 甲萘威校准曲线参数表

| 浓度 (ng/mL) | 峰面积 (mFU·s) |
|---|---|
| 0 | 0 |
| 10 | 3.789 |
| 40 | 13.809 |
| 80 | 28.290 |
| 100 | 36.139 |

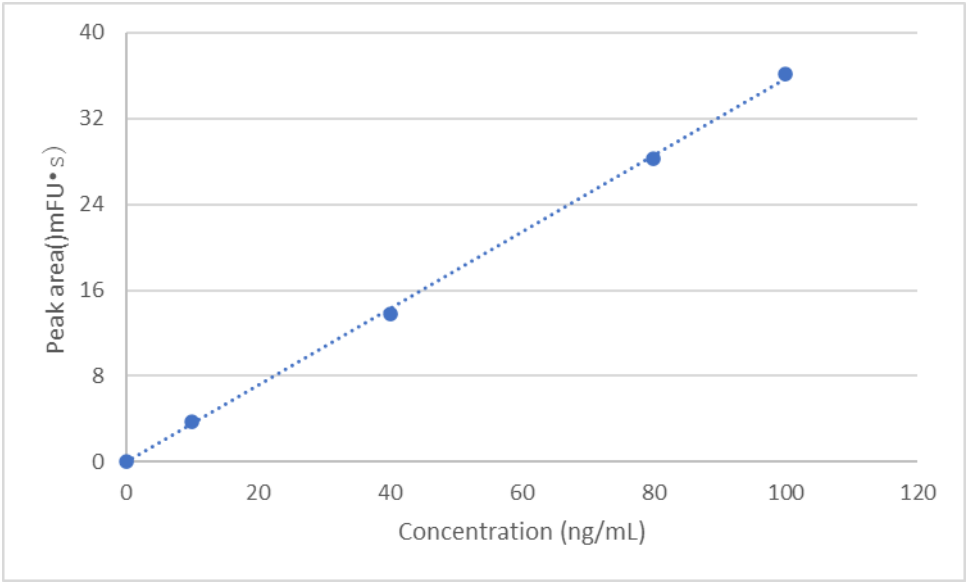



图 12-3 甲萘威线性校准曲线

## 12.4.3 检出限

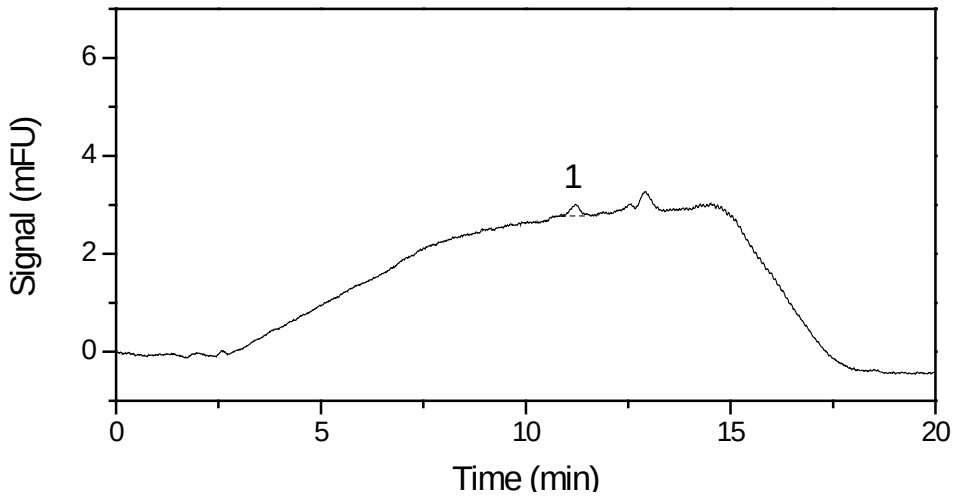



图 12-4 呋喃丹最低检测浓度色谱图（25ng/mL）

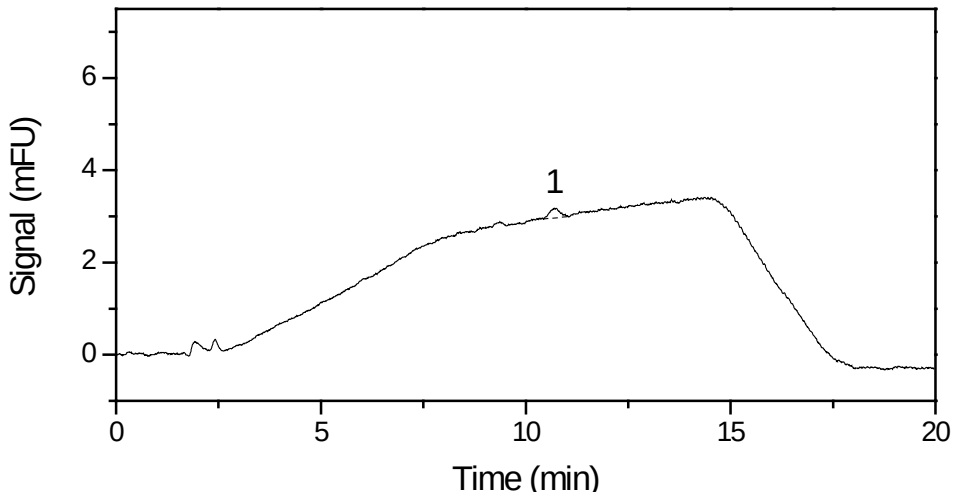



图 12-5 甲萘威最低检测浓度色谱图（10ng/mL）

表 12-7 最低检测浓度色谱参数

| 序号 | 化合物 | 保留时间(min) | 基线噪声(mFU) | 信噪比 S/N |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 呋喃丹 | 0.246 | 0.0278 | 8.85 |
| 2 | 甲萘威 | 0.207 | 0.0206 | 10.05 |

进样量为 10μL，

则最低检测质量为呋喃丹 25ng/mL×0.01mL=0.25ng；

甲萘威为 10ng/mL×0.01mL=0.10ng。

### 12.4.4 实际样品分析

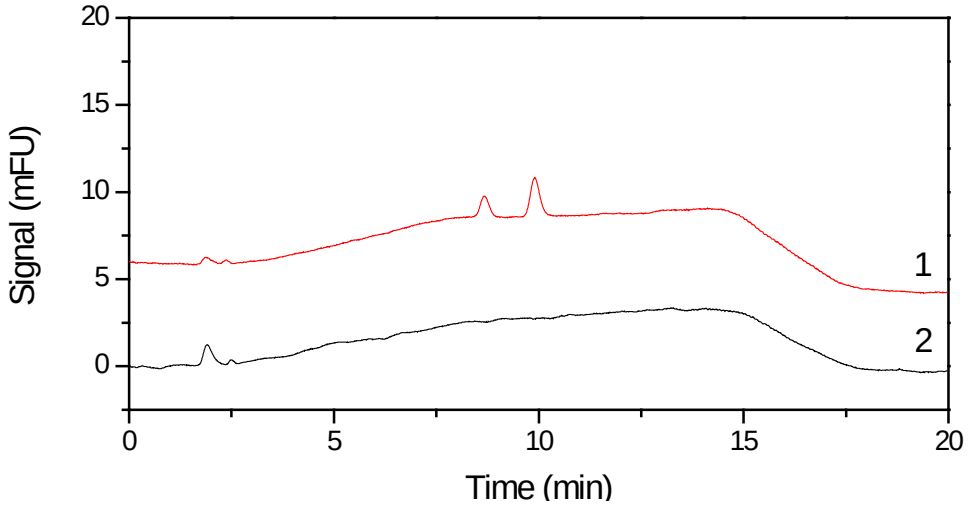



图 12-6 水样分析色谱图（1-混标溶液 100ng/mL，2-饮用水样）

由图，在水样中未检出呋喃丹和甲萘威组分。

### 12.4.5 加标回收率

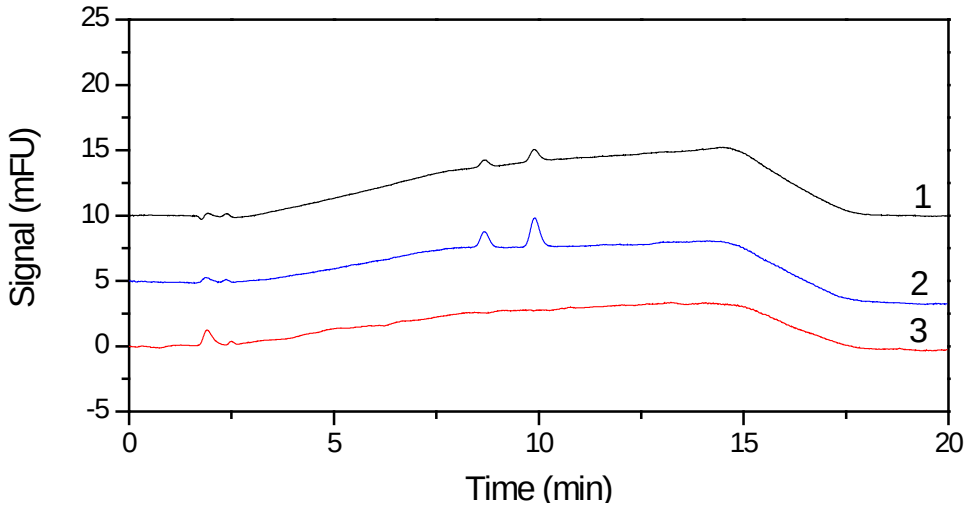



图 12-7 饮用水加标样品色谱图

（1-饮用水样加标 40ng/mL，2-混标溶液 100ng/mL，3-饮用水样）

表 12-8 加标回收率参数表

| 样品名称 | 加标浓度 (ng/mL) | 峰面积 (mFU·s) | 实测含量 (ng/mL) | 样品回收率 (%) |
|---|---|---|---|---|
| 呋喃丹加标 | 40 | 7.093 | 38.250 | 95.6 |
| 甲萘威加标 | 40 | 13.809 | 38.647 | 96.6 |

## 12.5 结论

按照《GB/T 5750.9-2023 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标》分析饮用水中呋喃丹和甲萘威，采用依利特 EClassical 3200L 系统配 D3250L 荧光检测器及 SinoPak BEH T-C18 色谱柱测得各项指标满足标准要求，具体如下所示。

表 12-9 方法验证结果汇总

| 化合物 | 指标 | 标准要求值 | 实测值 | 结论 |
|---|---|---|---|---|
| 呋喃丹 | 最低检测质量 | 0.25ng | 0.25ng | 满足 |
| | 最低检测质量浓度 | 0.125μg/L | 0.125μg/L | 满足 |
| | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.31% | 满足 |
| | 峰面积重复性 | ≤2% | 0.33% | 满足 |
| | 线性相关系数 | ≥0.999 | 0.9997 | 满足 |
| | 加标回收率 | 94.6%~120% | 95.6 | 满足 |
| 甲萘威 | 最低检测质量 | 0.25ng | 0.10ng | 满足 |
| | 最低检测质量浓度 | 0.125μg/L | 0.05μg/L | 满足 |
| | 保留时间重复性 | ≤1% | 0.33% | 满足 |
| | 峰面积重复性 | ≤2% | 0.48% | 满足 |
| | 线性相关系数 | ≥0.999 | 0.9997 | 满足 |
| | 加标回收率 | 86.0%~100% | 96.6 | 满足 |

依利特

## 走进依利特

www.eliteHPLC.com

## 来到依利特

大连公司

中国·辽宁·大连市高新技术产业园区七贤岭学子街2号

苏州公司

中国·江苏·苏州工业园区金鸡湖大道99号苏州纳米城西北区14栋501

## 了解依利特

销售服务免费热线:400-66-35483 转 3

(非工作时间请拨打13604289881)

## 尊享依利特

售后服务免费专线:400-66-35483 转1(仪器)/ 转2(耗材)

(非工作时间请拨打13604289881)

## 分享依利特

抖音官方账号　微信售后小程序　依利特视频号　依利特服务号　依利特订阅号

本应用中信息仅供参考，提供数据除注明外为本公司特定条件下的实验数据。