

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□—20□□

---

## 水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法

Water quality-Determination of Methomyl and Methomyl-oxime by High  
performance liquid chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 发布

## 目 次

前 言 .....	8
1 适用范围 .....	9
2 标准引用文本 .....	9
3 方法原理 .....	9
4 干扰及消除 .....	9
5 试剂和材料 .....	9
6 仪器和设备 .....	9
7 样品 .....	10
8 分析步骤 .....	10
9 结果计算与表示 .....	11
10 精密度和准确度 .....	11
11 质量保证和质量控制.....	12

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中灭多威和灭多威肟的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中灭多威和灭多威肟的液相色谱方法。

本标准为首次制定。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：青岛市环境监测中心站和青岛理工大学。

本标准主要验证单位：山东省环境监测中心站，济南市环境监测中心站，泰安市环境保护监测站，农业部农产品检测中心（青岛），辽宁北方环境检测技术有限公司，青岛中一监测有限公司。

本标准环境保护部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中灭多威和灭多威肟的液相色谱方法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水中灭多威和灭多威肟的测定。灭多威的方法检出限为 0.9  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 3.6  $\mu\text{g/L}$ 。灭多威肟的方法检出限为 0.8  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 3.2  $\mu\text{g/L}$ 。

## 2 标准引用文本

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

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

## 3 方法原理

水样调至中性后经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤，以乙腈/水为流动相，液相色谱分离后用紫外检测器检测，检测波长为 232 nm，以保留时间定性，外标法定量。

## 4 干扰及消除

当水样可能有共存的有机物干扰目标化合物测定时，可以通过改变色谱条件，使灭多威、灭多威肟与干扰物分离或先将水样先用正己烷萃取后再进行分析。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和不含目标化合物的蒸馏水或纯水。

5.1 乙腈 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 液相色谱纯。

5.2 盐酸:  $\rho_{(\text{HCl})} = 1.179 \text{ g/ml}$ 。

5.3 盐酸溶液:  $c_{(\text{HCl})} = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

准确移取 3.1 ml 盐酸 (5.2) 溶于少量水中，稀释至 1 L。

5.4 氢氧化钠溶液:  $c_{(\text{NaOH})} = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 4.0 g 氢氧化钠溶于少量水中，稀释至 1 L。

5.5 灭多威和灭多威肟标准贮备液:  $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 0.010 g (精度为 0.1mg) 含量不少于 98% 的灭多威和灭多威肟标准样品，用乙腈溶解后，再定容到 100ml 或直接购买有证标准溶液。

5.6 灭多威和灭多威肟标准使用液:  $\rho = 10.0 \mu\text{g/ml}$ 。

准确移取适量灭多威和灭多威肟标准贮备液 (5.5) 用乙腈稀释得到。

## 6 仪器和设备

6.1 采样瓶: 100 ml 棕色玻璃瓶。

6.2 高效液相色谱仪: 具紫外检测器或二级管阵列检测器。

6.3 色谱柱:  $\text{C}_{18}$  液相色谱柱, 250 mm  $\times$  4.6 mm i.d, 5  $\mu\text{m}$ 。

6.4 微量注射器：10  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$  和 5 ml。

6.5 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜。

6.6 一般实验室常用仪器和设备

## 7 样品

### 7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采样，样品采集后在常温或冷藏避光保存，在 30 d 内分析。

### 7.2 试样制备

当水样不是中性时，首先将水样用盐酸溶液（5.3）或氢氧化钠溶液（5.4）调成中性。然后经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后，取试样上机测定。

注 1 对于高浓度样品，应先将水样用纯水稀释到曲线范围内再进行测定；对于存在有机物干扰的样品，取 10.0 ml 水样，用 2.0 ml 正己烷萃取一次，弃去正己烷相，取水相进行测定。

## 8 分析步骤

### 8.1 色谱参考分析条件

8.1.1 色谱柱：C<sub>18</sub> 液相色谱柱，250 mm  $\times$  4.6 mm i.d, 5  $\mu\text{m}$ 。

8.1.2 流动相：乙腈，A 相；水，B 相；流速：1.0 ml/min；柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ ；检测波长为 232 nm；辅助波长为 230 nm；进样量：50  $\mu\text{l}$ 。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	30	70
6	30	70
8	100	0
14	100	0

### 8.2 校准曲线的建立

取不同量的灭多威和灭多威肟标准使用液（5.6）和标准储备液（5.5），用纯水配制浓度为 5、10、50、100、500 和 1000  $\mu\text{g/L}$  的标准系列。取 50.0  $\mu\text{l}$  标准系列溶液注入液相色谱仪中，分别记录不同浓度对应的色谱峰面积或峰高，以峰高或峰面积为纵坐标，以目标化合物的浓度为横坐标，建立校准曲线。

### 8.3 测定

取 50.0  $\mu\text{l}$  经预处理的试样注入液相色谱仪中，在与校准曲线相同的色谱条件下进行测定。记录色谱峰的保留时间和峰面积（峰高）。

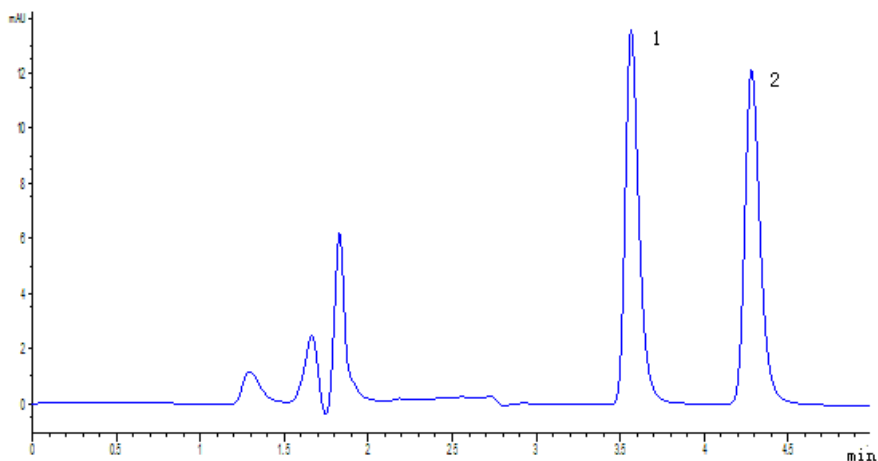
### 8.4 空白试验

在分析样品的同时，应作空白试验。即用实验用水代替水样，按与样品测定相同步骤进行分析。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 标准色谱图

在本标准规定的色谱条件（8.1）下，灭多威和灭多威肟的标准色谱图见图 1。



1— 灭多威肟 2—灭多威

图 1 灭多威和灭多威肟标准色谱图

### 9.2 定性分析

以样品的保留时间和标准溶液中灭多威和灭多威肟的保留时间进行比较来定性。同时使用 240 nm 作为辅助波长对色谱峰进行确认。当样品中两个波长下的测定结果的比值与标准溶液的比值相同时，可确认为该化合物为目标化合物。

### 9.3 定量分析

样品中灭多威和灭多威肟的含量按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \rho_{\text{标}} \quad (1)$$

式中：

$\rho$  —水样中灭多威和灭多威肟含量， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{\text{标}}$  —由校准曲线计算所得分析物浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

### 9.4 结果表示

当样品中灭多威和灭多威肟的含量大于 100  $\mu\text{g/L}$  时，保留三位有效数字；当含量小于 100  $\mu\text{g/L}$  时，小数点后保留一位。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室分别对含灭多威肟、灭多威化合物浓度为 10.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、800  $\mu\text{g/L}$  的样品进行了精密度的测定，灭多威的实验室内相对标准偏差为：1.1%~5.0%、1.0%~3.6%、0.2%~1.2%，实验室间相对标准偏差分别为：8.3%、4.3%、8.2%，重复性限  $r$  分别为：0.9  $\mu\text{g/L}$ 、6.1  $\mu\text{g/L}$ 、18.0  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限  $R$  分别为：2.5  $\mu\text{g/L}$ 、13.1  $\mu\text{g/L}$ 、182  $\mu\text{g/L}$ ；灭多威肟的实验室内相对标准偏差为：1.9%~4.2%、1.1%~4.1%、0.3%~1.7%，实验室间相对标准偏差分别为：8.7%、5.4%、6.7%，重复性限  $r$  分别为：

0.8 µg/L、7.7 µg/L、23.6 µg/L；再现性限 R 分别为： 2.6 µg/L、16.6 µg/L、153 µg/L。

#### 10.2 准确度

6 家实验室对地表水、生活污水加标浓度为 10.0 µg/L、100 µg/L、800 µg/L 时，灭多威的平均回收率为：99.3%~106%、99.7%~101%、98.6%~101%，灭多威肟平均回收率为：82.0%~112%、91.4%~113%、84.1%~114%。对含有灭多威浓度为 21.3 µg/L、199 µg/L 和 646 µg/L，灭多威肟浓度为 5.6 µg/L、42.7 µg/L 和 142 µg/L 的三种工业废水，分别加标 100 µg/L 的灭多威和灭多威肟，灭多威的平均回收率为：101%~102%、95.9%~104%、95.3%~100%。灭多威肟的平均回收率为：93.3%~112%、80.6%~115%、84.2%~117%。

### 11 质量保证和质量控制

#### 11.1 空白试验

每批样品（20 个）至少做一个空白样品，空白中灭多威肟、灭多威浓度应低于检出限。

#### 11.2 初始校准

校准曲线的相关系数 $\geq 0.999$ 。

#### 11.3 中间浓度检验

样品分析时应进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的校准曲线。

#### 11.4 平行样

每批样品（20 个）应带一个平行样，平行样的相对偏差在 20%以内。

#### 11.5 加标样

每批样品（20 个）应进行一个空白加标样和基体加标样的分析。空白加标样回收率应控制在 80%~120%，基体加标回收率应控制在 70%~130%。

### 12 废物处理

实验中产生的有机废液应集中保管，委托有资质的单位进行处理。

---