**ICS**

**CCS**

团体标准

**T/CHES XXXX—XXXX**

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](http://www.chemicalbook.com/javascript%3AshowMsgDetail%28%27ProductSynonyms.aspx?CBNumber=CB4322944&postData3=CN&SYMBOL_Type=A');) and carbaryl by Liquid chromatography

（非等效）

XXXX-XX-XX发布 XXXX-XX-XX实施

中国水利学会发布

目 次

前 言 III

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 1

5 仪器和设备 3

6 样品 3

6.1样品采集 3

6.2样品保存 3

7 分析步骤 4

7.1水样预处理 4

7.2仪器条件 4

7.3标准曲线 5

7.4样品测定 5

8 结果计算与表示 5

8.1定性分析 5

8.2定量分析 6

8.3结果表示 6

9 质量保证与质量控制 6

9.1质量保证 6

9.2质量控制 7

10 精密度和准确度 7

10.1精密度 7

10.2准确度 8

# 前 言

本标准依据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第一部分：标准的机构和编写》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：淮河流域水资源保护局淮河流域水环境监测中心、海河流域水环境监测中心

本标准主要起草人：吴培任、杨刚、王海兵、曹艳秀、何莉莉、李慧慧、赵祺平、李明、王萍、张婷婷、谭伟、尚春林、孙健、王林、王宝宝、王忠、张俊

水质 涕灭威、克百威和甲萘威的测定

液相色谱法

警告：实验中使用的溶剂和试剂均有一定的毒性，样品预处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免溶剂和试剂接触皮肤和衣物。

# 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法。

本标准适用于地表水、地下水、饮用水中涕灭威、克百威和甲萘威的测定。

直接进样，进样量为100μL时，本方法检出限为0.2μg/L，测定下限为0.8μg/L。

样品经固相萃取浓缩处理，取样量为100mL时，本方法检出限为0.02μg/L，测定下限为0.08μg/L。

# 规范性引用文件

本标准引用了下列文件中的条款。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本（包括所用的修改单）适用于本标准。

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 14848-2017 地下水质量标准

SL 219 水环境监测规范

# 方法原理

水样经预处理后注入液相色谱柱中，经色谱柱分离，再经柱后衍生，用荧光检测器检测。柱后衍生反应为先用氢氧化钠将涕灭威、克百威和甲萘威等氨基甲酸酯类化合物水解成甲胺，再与邻苯二甲醛和2-二甲胺基乙硫醇反应生成强荧光物质。

# 试剂和材料

1. 应使用符合国家标准的分析纯化学试剂，另有规定的除外。实验用水应无干扰测定的杂质，或杂质含量低于目标化合物的检出限
2. 微孔滤膜：玻璃纤维，孔径0.7μm。
3. 甲醇（CH3OH）：色谱纯。
4. 甲醇溶液：甲醇（4.3）和纯水以3:17的体积比混合。
5. 二氯甲烷（CH2Cl2）：色谱纯。
6. 硫代硫酸钠（Na2S2O3）：优级纯。
7. 氯化钠（NaCl）：优级纯，在400℃烘烤4h，放入干燥器冷却备用。
8. 无水硫酸钠（Na2SO4）：优级纯，在400℃烘烤4h，放入干燥器冷却备用。
9. 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。
10. 聚丙烯酸钠（(C3H3NaO2)n ）：分子量1500～3000。
11. 邻苯二甲醛（C8H6O2）：分析纯。
12. 2-二甲胺基乙硫醇（C4H11NS）：分析纯。
13. 十水四硼酸钠（B4Na2O·10H2O）：优级纯。
14. 涕灭威（C7H14N2O2S）：纯度≥98%。
15. 克百威（C12H15NO3）：纯度≥98%。
16. 甲萘威（C12H11NO2）：纯度≥98%。
17. 四硼酸钠溶液：称取7.6g十水四硼酸钠（4.13）溶于800mL水中，用水定容至1L。
18. 水解试剂：称取2.0g氢氧化钠（4.9）溶于800mL水中，再缓缓加入0.5g聚丙烯酸钠（4.10），轻轻搅拌使其溶解，用水定容至1L。该溶液使用前需用微孔滤膜（4.1）过滤，并用氦气脱气或在线脱气。
19. 反应试剂：称取0.10g邻苯二甲醛（4.11）溶于10mL甲醇中，再将其加入1000mL四硼酸钠溶液（4.17）中，混合均匀后用微孔滤膜（4.12）过滤，用氦气脱气或在线脱气，再加入2.0g2-二甲胺基乙硫醇（4.12），混匀。在氮气的保护下，该溶液可保存3天。
20. 涕灭威标准贮备液（1.00mg/mL）：准确称取0.0500g涕灭威（4.14），用少量甲醇溶解后转移入50mL容量瓶中，用甲醇定容，密封存储于棕色玻璃样品瓶中。4℃避光保存，可保存6个月。也可采用市售有证标准物质。
21. 克百威标准贮备液（1.00mg/mL）：准确称取0.0500g克百威（4.15），用少量甲醇溶解后转移入50mL容量瓶中，用甲醇定容，密封存储于棕色玻璃样品瓶中。4℃避光保存，可保存6个月。也可采用市售有证标准物质。
22. 甲萘威标准贮备液（1.00mg/mL）：准确称取0.0500g甲萘威（4.16），用少量甲醇溶解后转移入50mL容量瓶中，用甲醇定容，密封存储于棕色玻璃样品瓶中。4℃避光保存，可保存6个月。也可采用市售有证标准物质。
23. 涕灭威、克百威、甲萘威混合标准中间液（10.0μg/mL）：移取涕灭威标标准贮备液（4.20）、克百威标准贮备液（4.21）、甲萘威准贮备液（4.22）各1.00mL于100mL容量瓶中，用甲醇溶液（4.4）定容。
24. 涕灭威、克百威、甲萘威混合标准使用液（100ng/mL）：移取1.00mL甲萘威、克百威、涕灭威混合标准中间液（4.23）于100mL容量瓶中，用甲醇溶液定容。

# 仪器和设备

1. 液相色谱仪：可梯度淋洗，配荧光检测器。
2. 柱后衍生仪。
3. 色谱柱：C18柱，柱长150mm，内径4.6mm，填料粒径5μm。
4. 电子天平：精度为0.1mg。
5. 浓缩装置：氮吹仪或其他浓缩装置。
6. 过滤装置：包括板式过滤器、抽滤瓶、真空泵。
7. 采样器：材质为玻璃、不锈钢或聚四氟乙烯。
8. 采样瓶：500mL，玻璃材质，棕色。
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0.45μm。
10. 微量注射器：100μL、500μL、1000μL。
11. 浓缩管：50mL，下端带有1mL刻度。
12. 固相萃取柱：HLB，500mg/6mL。

# 样品

## 6.1样品的采集

地表水、地下水样品的采集按照SL219的相关规定执行。

生活饮用水样品的采集按照GB/T5750.2的相关规定执行。

## 6.2样品的保存

样品在4℃左右可保存一周。

# 分析步骤

## 7.1样品预处理

1. 直接进样

水样中待测物浓度较高时，可直接进样。操作步骤：取一50mL容量瓶，用水样润洗三遍，加入7.50mL甲醇，再加水样至刻度，摇匀后取适量样品于样品瓶（5.9）中过滤，待测。

1. 固相萃取浓缩

水样中待测物浓度较低时，应固相萃取浓缩后进样。

依次用10ml甲醇（4.3）和10ml纯水（4.1）活化固相萃取柱（5.12），在活化过程中确保萃取柱中填料不露出液面。量取100ml水样，以5ml/min的流速（约2滴/秒）通过萃取柱，再用10ml纯水淋洗萃取柱，用真空泵抽干萃取柱15min。用10ml甲醇以2ml/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。用氮吹仪将洗脱液浓缩至1.0ml（水浴温度不高于30℃），转移至样品瓶中，待测。

## 7.2仪器条件

1. 液相色谱条件
2. 流动相：甲醇和纯水；浓度及流速见表1；
3. 柱温：40℃；
4. 进样量：100μL（直接进样）；10μL（固相萃取浓缩后进样）；
5. 荧光检测器：激发波长：330nm；发射波长：465nm；
6. 后运行时间：3min；

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 |

1. 柱后衍生条件
2. 水解试剂：0.30mL/min；
3. 水解温度：100℃；
4. 水解线圈体积：0.50mL；
5. 反应试剂：0.30mL/min；
6. 反应温度：室温；
7. 反应线圈体积：0.10mL。

## 7.3标准曲线

取6支10mL容量瓶，分别加入0.10mL、0.20mL、0.40mL、0.80mL、1.60mL、2.00mL涕灭威、克百威、甲萘威混合标准使用液（4.24），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1.00μg/L、2.00μg/L、4.00μg/L、8.00μg/L、16.00μg/L、20.0μg/L的标准系列溶液。按仪器条件（7.2）从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测试，以标准系列的质量浓度为横坐标，对应的色谱峰面积（或峰高）为纵坐标，拟合标准曲线。

## 7.4样品测定

按照水样预处理（7.1）的步骤处理水样，按照上述仪器条件（7.2）进行测定。

注：应根据水样实际浓度，选择合适的预处理方法；水样浓度超出标准曲线线性范围时，应将水样稀释至标准曲线范围内再测定。

# 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±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1所示。



图1 涕灭威、克百威和甲萘威混合标准溶液色谱图

## 8.2定量分析

用外标标准曲线法按照公式（1）计算水样中涕灭威、克百威、甲萘威的质量浓度：

 （1）

式中：

ρi—水样中各目标化合物的质量浓度，μg/L；

ρ—根据标准曲线计算出试液中各目标化合物的质量浓度，μg/L；

V1—水样经预处理定容的体积，mL；

V2—水样预处理时取样体积，mL。

## 8.3结果表示

测定结果大于等于1μg/L时，结果保留三位有效数字；小于1μg/L时，结果保留小数点后三位。

# 质量保证与质量控制

## 9.1质量保证

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。
2. 样品预处理完成后应立即测定。

## 9.2质量控制

1. 实验室空白

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。

1. 全程序空白

每批水样应分析一个全程序空白，按照样品采集与保存（6）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。

1. 标准曲线

标准曲线的相关系数应≥0.995，否则应重新制作标准曲线。每测定20个样品应测定一个标准曲线中间浓度点溶液，其测定值与实际值的相对平均偏差应≤10%，否则应重新制作标准曲线。

# 精密度和准确度

## 10.1精密度

1. 直接进样

采用直接进样分别对浓度为1.00μg/L、10.0μg/L的涕灭威样品统一进行6次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为： 3.11%～5.37%、1.18～3.76%；实验室间相对标准偏差分别为：17.24%和2.05%；重复性限分别为0.098 μg/L和0.857μg/L，再现性限分别为1.316 μg/L和13.983μg/L。

采用直接进样分别对浓度为1.00μg/L、10.0μg/L的克百威样品统一进行6次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为3.77%～7.32%、1.38%～3.81%；实验室间相对标准偏差分别为：3.98%和3.21%；重复性限分别为0.151μg/L和0.780μg/L，再现性限分别为1.317μg/L和14.451μg/L。

采用直接进样分别对浓度为0.945μg/L和9.45μg/L的甲萘威样品统一进行6次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为： 3.11%～5.37%、1.18～3.76%；实验室间相对标准偏差分别为：17.24%和2.05%；重复性限分别为0.098 μg/L和0.857μg/L，再现性限分别为1.316 μg/L和13.983μg/L。

1. 固相萃取浓缩

采用固相萃取浓缩对浓度为0.1μg/L的涕灭威样品统一进行6次平行测定，实验室内相对标准偏差为1.58%～5.19%；实验室间相对标准偏差分别为16.97%；重复性限为0.010 μg/L，再现性限为0.129μg/L。

采用固相萃取浓缩对浓度为0.1μg/L的克百威样品统一进行6次平行测定，实验室内相对标准偏差为1.05%～6.52%；实验室间相对标准偏差为11.17%；重复性限为0.011μg/L，再现性限为0.020μg/L。

采用固相萃取浓缩对浓度为0.0945μg/L的甲萘威样品统一进行6次平行测定，实验室内相对标准偏差为1.58%～5.19%；实验室间相对标准偏差为16.97%；重复性限为0.010 μg/L，再现性限为0.129μg/L。

## 10.2准确度

实验室分别用直接进样法对地表水和饮用水样品进行了加标测定，涕灭威、克百威、甲萘威的加入浓度分别为0.25μg/L～1.00μg/L、0.25μg/L～1.00μg/L、0.25μg/L～0.945μg/L，回收率分别为91.4%~101.1%、91.9%~106.0%、91.4%~105.1%。

实验室分别用固相萃取浓缩法对地下水样品进行了加标测定，涕灭威、克百威、甲萘威的加入浓度分别为0.05μg/L～1.00μg/L、0.05μg/L～1.00μg/L、0.05μg/L～0.945μg/L，回收率分别为89.5%~99.0%、87.3%~101.8%、88.3%~105.6%