

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 851-2017

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
— High performance liquid chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-08-28发布

2017-11-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	4
12 废物处理.....	5
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	6

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法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司和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：农业部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）、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、辽宁北方环境检测技术有限公司和青岛中一监测有限公司。

本标准环境保护部 2017 年 8 月 28 日批准。

本标准自 2017 年 11 月 1 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

警告：灭多威和灭多威肟具有一定的毒性，标准溶液的配制应在通风柜内操作，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

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法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中灭多威和灭多威肟的测定。

当进样量为 50 μl 时，灭多威和灭多威肟的方法检出限均为 1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限均为 4 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

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

水中的灭多威和灭多威肟经直接进样后，用具有紫外检测器的液相色谱分离检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰及消除

当水样中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，使灭多威和灭多威肟与干扰物分离，或将水样先用正己烷萃取去除部分干扰，取水相进行分析。

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，实验用水为不含有机物的纯水。

5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.18\text{g/ml}$ 。

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

准确移取 3.1 ml 盐酸（5.1）溶于少量水中，稀释至 1 L。

5.3 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

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 乙腈（ CH_3CN ）：液相色谱纯。

5.6 灭多威：纯度 $\geq 98\%$ 。

5.7 灭多威肟：纯度 $\geq 98\%$ 。

5.8 灭多威和灭多威肟混合标准贮备液： $\rho=100\mu\text{g/ml}$ 。

分别称取 0.010 g（精确至 0.1mg）灭多威（5.6）和灭多威肟（5.7），用乙腈（5.5）溶解后，定容至 100 ml，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光密封保存，可保存 12 个月，或直接购买有证标准溶液。

5.9 灭多威和灭多威肟混合标准使用液： $\rho=10.0\mu\text{g/ml}$ 。

准确移取 1.00 ml 灭多威和灭多威肟混合标准贮备液（5.8），用水稀释至 10 ml。

6 仪器和设备

- 6.1 采样瓶：100 ml 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。
- 6.2 液相色谱仪：具紫外检测器或二极管阵列检测器。
- 6.3 色谱柱：填料为 5 μm ODS，柱长 25 cm，内径 4.6 mm 的反相色谱柱，或其它等效色谱柱。
- 6.4 微量进样器：10 μl 、50 μl 和 100 μl 。
- 6.5 滤膜：0.22 μm 聚四氟乙烯或尼龙微孔滤膜。
- 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 的相关规定采集样品。样品采集后用盐酸溶液（5.2）或氢氧化钠溶液（5.4）调至 pH 为 4~6，避光保存，在 8 d 内分析完毕。

7.2 试样制备

水样经 0.22 μm 滤膜（6.5）过滤后，置于 2 ml 样品瓶中，待测。

注：对于含有机物干扰的样品，取 10 ml 水样，用 2 ml 正己烷萃取后，取水相进行测定。

7.3 空白试样的制备

用水代替样品，按照试样制备步骤（7.2）进行制备。

8 分析步骤

8.1 色谱参考条件

流动相 A：乙腈；流动相 B：水；流速：1.0 ml/min；柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ ；检测波长：232 nm；进样量：50 μl 。洗脱程序见表 1。

表 1 洗脱程序

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	30	70
6	30	70
8	95	5
14	95	5
15	30	70
20	30	70

注：洗脱时间 6 min 后用于清洗色谱柱，清洗时间可根据实际样品的复杂程度进行调整。

8.2 校准曲线的建立

分别取适量灭多威和灭多威肟混合标准使用液（5.9），用实验用水稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，灭多威和灭多威肟的质量浓度分别为 5.0、50.0、100、500 和 1000 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标，对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 测定

待测的试样（7.2）按照与校准曲线相同的条件进行测定。

8.4 空白试验

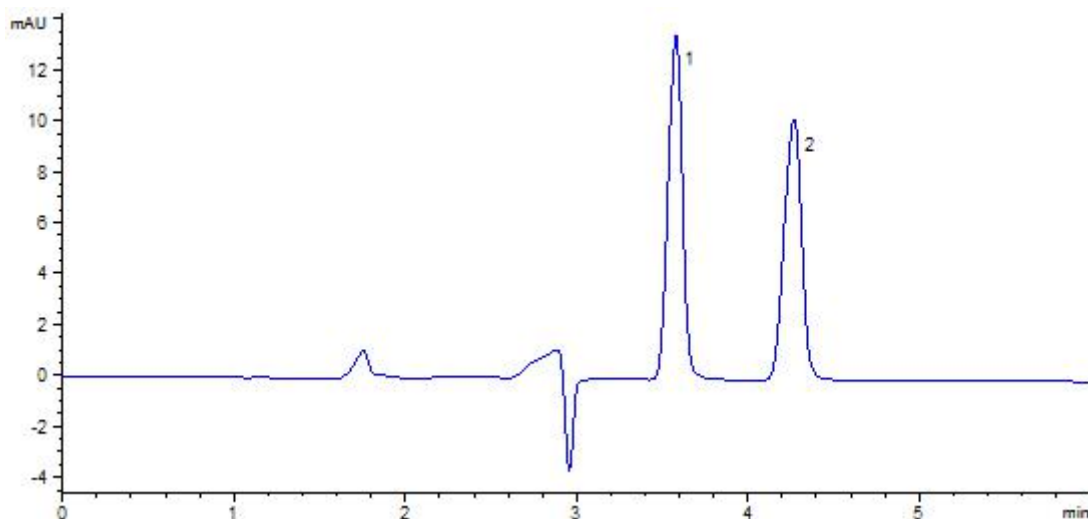
待测的空白试样（7.3）按照与试样相同的条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性。必要时采用标准样品添加法、不同波长下的吸收比或扫描紫外吸收光谱等方法辅助定性。

在本标准规定的色谱参考条件（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 定量分析

水样中目标化合物的质量浓度按照以下公式进行计算。

$$\rho = \frac{A - a}{b} \times f \quad (1)$$

式中： ρ ——水样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A ——目标化合物的峰面积或峰高；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

f ——水样的稀释倍数。

9.3 结果表示

当测定结果大于等于 100 $\mu\text{g/L}$ 时，数据保留三位有效数字；当测定结果小于 100 $\mu\text{g/L}$ 时，保留

至整数位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6个实验室对空白水、地表水和生活污水加标灭多威和灭多威肟浓度为 10.0 μg/L、100 μg/L、800 μg/L 的样品进行了 6 次重复测定：灭多威的实验室内相对标准偏差分别为：0.8%~7.3%，0.3%~4.3%，0.1%~2.9%；实验室间相对标准偏差分别为：6.0%~9.1%，4.3%~6.5%，7.8%~8.2%；重复性限 r 为：1 μg/L，6~7 μg/L，18~36 μg/L；再现性限 R 为：2~3 μg/L，13~19 μg/L，176~184 μg/L；灭多威肟的实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~12%，0.4%~5.0%，0.1%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为：3.0%~9.9%，4.2%~6.7%，6.2%~7.9%；重复性限 r 为：1~2 μg/L，6~8 μg/L，16~24 μg/L；再现性限 R 为：2~3 μg/L，13~20 μg/L，141~181 μg/L。

6个实验室对含灭多威浓度为 125 μg/L、296 μg/L、741 μg/L 和灭多威肟浓度为 106 μg/L、145 μg/L、249 μg/L 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：灭多威的实验室内相对标准偏差分别为：1.3%~8.4%，0.1%~4.2%，0.2%~2.8%；实验室间相对标准偏差分别为：10%，3.4%，6.1%；重复性限 r 为：15 μg/L，15 μg/L，29 μg/L；再现性限 R 为：37 μg/L，32 μg/L，130 μg/L；灭多威肟的实验室内相对标准偏差分别为：0.6%~11%，0.3%~3.6%，0.5%~8.3%；实验室间相对标准偏差分别为：7.9%，10.6%，9.4%；重复性限 r 为：16 μg/L，10 μg/L，29 μg/L；再现性限 R 为：28 μg/L，44 μg/L，71 μg/L。

10.2 准确度

6个实验室对空白水、地表水和生活污水加标灭多威和灭多威肟浓度为 10.0 μg/L、100 μg/L、800 μg/L 的样品进行了分析测定：灭多威的加标回收率分别为：82.0%~113%，91.4%~112%，84.1%~114%；加标回收率最终值为：99.3%±18.0%~102%±17.0%，98.7%±8.4%~101%±12.0%，98.6%±14.4%~99.1%±16.2%；灭多威肟的加标回收率分别为：82.5%~115%，93.2%~113%，90.4%~114%；加标回收率最终值为：100%±19.8%~106%±6.6%，99.0%±10.6%~101%±8.2%，100%±13.2%~101%±16.4%。

6个实验室对含灭多威浓度为 21 μg/L、199 μg/L、646 μg/L 和灭多威肟浓度为 6 μg/L、43 μg/L、142 μg/L 的工业废水样品分别加标灭多威和灭多威肟 100 μg/L 进行了加标分析测定：灭多威的加标回收率分别为：94.3%~112%，80.6%~106%，84.2~117%；加标回收率最终值为：102%±14.4%，95.9%±18.2%，95.3%±22.4%；灭多威肟的加标回收率分别为：93.3%~109%，92.7%~115%，92.8%~111%；加标回收率最终值为：101%±13.0%，104%±18.0%，100%±13.6%。

精密度和准确度结果详见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少做一个实验室空白，空白中灭多威和灭多威肟的浓度应低于方法检出限。

11.2 初始校准

校准曲线的相关系数≥0.995。

11.3 标准曲线核查

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应测定一个校准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 15\%$ 。否则，应建立新的校准曲线。

11.4 平行样

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品）应做一个平行样，平行样的相对偏差 $\leq 15\%$ 。

11.5 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应做一个基体加标样，基体加标回收率应控制在 80%~120%范围内。

12 废物处理

实验中产生的有机废液应集中收集和保管，委托有资质的单位进行处理。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表 A.1 和表 A.2 分别给出方法的精密度和准确度。

表 A.1 方法的精密度

样品类型	化合物	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 ($\mu\text{g/L}$)
空白水	灭多威	10	1.1~ 5.0	8.3	1	3
		99	1.0~3.6	4.3	6	13
		793	0.2~1.2	8.2	18	182
	灭多威肟	10	1.9~4.2	8.7	1	3
		99	1.1~4.1	5.4	8	17
		801	0.3~1.7	6.7	24	153
地表水	灭多威	10	0.8~7.3	9.1	1	3
		100	0.6~3.8	6.5	6	19
		791	0.1~2.9	7.8	36	176
	灭多威肟	11	2.2~12	3.0	2	2
		101	0.8~3.9	4.2	6	13
		813	0.1~1.3	6.2	16	141
生活污水	灭多威	10	1.0~7.1	6.0	1	2
		101	0.3~4.3	6.1	7	18
		794	0.4~2.2	8.2	28	184
	灭多威肟	10	1.4~4.1	9.9	1	3
		100	0.4~5.0	6.7	8	20
		806	0.1~1.9	7.9	22	181
工业 废水	灭多威	125	1.3~8.4	10	15	37
		296	0.1~4.2	3.4	15	32
		741	0.2~2.8	6.1	29	130
	灭多威肟	106	0.6~11	7.9	16	28
		145	0.3~3.6	10.6	10	44
		249	0.5~8.3	9.4	29	71

表 A.2 方法的准确度

样品类型	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围(%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
空白水	灭多威	0	10.0	90.4~113	102 \pm 17.0
		0	100	96.8~104	98.7 \pm 8.4
		0	800	91.2~114	99.0 \pm 16.2
	灭多威肟	0	10.0	89.6~115	103 \pm 18.0
		0	100	93.2~106	99.0 \pm 10.6
		0	800	92.4~112	100 \pm 13.2
地表水	灭多威	0	10.0	82.0~107	99.3 \pm 18.0
		0	100	91.4~110	99.7 \pm 13.0
		0	800	88.7~110	98.6 \pm 14.4
	灭多威肟	0	10.0	102~112	106 \pm 6.6
		0	100	97.1~107	101 \pm 8.2
		0	800	96.3~111	101 \pm 10.8
生活污水	灭多威	0	10.0	93.7~110	101 \pm 12.4
		0	100	96.7~112	101 \pm 12.0
		0	800	84.1~108	99.1 \pm 16.2
	灭多威肟	0	10.0	82.5~111	100 \pm 19.8
		0	100	94.2~113	100 \pm 13.4
		0	800	90.4~114	101 \pm 16.4
工业废水	灭多威	21	100	94.3~112	102 \pm 14.4
		199	100	80.6~106	95.9 \pm 18.2
		646	100	84.2~117	95.3 \pm 22.4
	灭多威肟	6	100	93.3~109	101 \pm 13.0
		43	100	92.7~115	104 \pm 18.0
		142	100	92.8~111	100 \pm 13.6