

DB37

山东省地方标准

DB37/T 4155—2020

水质 毒死蜱的测定 固相萃取-液相色谱法

Water quality—Determination of chlorpyrifos—Solid phase extraction-Liquid chromatography

2020 - 09 - 25 发布

2020 - 10 - 25 实施

山东省市场监督管理局 发布

目 次

前言 II

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 2

6 样品 2

7 分析步骤 2

8 结果计算与表示 3

9 精密度与准确度 4

10 质量保证和质量控制 4

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省住房和城乡建设厅提出并组织实施。

本标准由山东省城镇给水排水标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省城市供排水水质监测中心、潍坊市公用事业产品质量监测中心、威海市水务水质检测中心有限公司、东营市自来水公司水质检测中心、国家城市供水水质监测网武汉监测站、国家城市供水水质监测网杭州监测站。

本标准主要起草人：姚振兴、贾瑞宝、孙韶华、赵清华、冯桂学、董亮、田立平、董斌、荆丁丁、刘铮、谢朱双、陈华平、于淑花、邹明衡、王晓波。

水质 毒死蜱的测定 固相萃取-液相色谱法

警告：实验中使用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品制备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，避免接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了测定生活饮用水及其水源水中毒死蜱的固相萃取-液相色谱法。

本标准适用于生活饮用水及其水源水中毒死蜱的检测。

当取样量为1 L，富集1 000倍时，本方法的检出限为0.000 32 mg/L，测定下限为0.001 3 mg/L。

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，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.3—2006 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

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

采用固相萃取柱萃取水中毒死蜱，经四氢呋喃洗脱、氮吹浓缩后，以甲醇定容，通过配备二极管阵列检测器或紫外检测器的液相色谱仪进行测定。方法采用保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 固相萃取柱：HLB（6 mL，200 mg）或等效固相萃取柱。

4.2 高纯水：符合 GB/T 33087 要求。

4.3 浓硫酸（ $\rho=18.4$ mol/L）：分析纯。

4.4 硫代硫酸钠：分析纯。

4.5 乙腈：色谱纯。

4.6 甲醇：色谱纯。

4.7 四氢呋喃：色谱纯。

4.8 毒死蜱标准溶液：以甲醇为溶剂，浓度为 1.00 mg/mL，有证标准物质。

4.9 毒死蜱标准使用液： $\rho=100$ mg/L。吸取 1 000 μ L 毒死蜱标准溶液（4.8），置于 10 mL 的容量瓶中，用甲醇（4.6）定容。在 4 $^{\circ}$ C 以下冷藏避光保存。

4.10 硫代硫酸钠溶液：用硫代硫酸钠（4.4）、高纯水（4.2）配制，浓度为5 g/L。

5 仪器和设备

- 5.1 液相色谱仪：配有二极管阵列检测器或紫外检测器。
- 5.2 固相萃取装置。
- 5.3 抽滤设备：配孔径0.45 μm水系滤膜。
- 5.4 氮吹浓缩装置。
- 5.5 色谱柱：C₁₈柱（5 μm，4.6×250 mm）或其他等效色谱柱。
- 5.6 容量瓶：10 mL。
- 5.7 采样瓶：1 L~4 L棕色玻璃瓶，螺旋盖（具聚四氟乙烯涂层的密封垫）。
- 5.8 微量注射器：100 μL和1 000 μL。

6 样品

6.1 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。用采样瓶（5.7）采集样品。若水样中存在余氯，应向每升水样中加入200 μL硫代硫酸钠溶液（4.10）去除余氯。若样品不能及时分析，应避光于4℃以下冷藏保存，保存时间不应超过24 h。

6.2 试样制备

- 6.2.1 固相萃取柱活化：分别用5 mL甲醇（4.6）和5 mL高纯水（4.2），以2 mL/min流速通过固相萃取柱（4.1）。
- 6.2.2 样品富集：量取水样1 L，加入浓硫酸（4.3），调节水样pH<2，以5 mL/min~10 mL/min流速通过活化后的固相萃取柱，用10 mL高纯水（4.2）以5 mL/min的流速淋洗，氮吹30 min干燥固相萃取柱，完成富集。若水样悬浮物较多，应通过0.45 μm水系滤膜抽滤后再进行富集。
- 6.2.3 洗脱和定容：用2 mL四氢呋喃（4.7），以2 mL/min流速通过富集后的固相萃取柱，收集洗脱液，用氮吹浓缩装置（5.4）氮吹至近干，用甲醇（4.6）定容至1 mL，待测。

6.3 空白试样制备

在分析样品的同时，取相同体积的高纯水（4.2），按照试样的制备方法（6.2）制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 色谱条件

- 7.1.1 流动相：A相——乙腈（4.5），B相——高纯水（4.2），A:B=70:30(V:V)。
- 7.1.2 流速：1.3 mL/min。
- 7.1.3 进样量：10 μL。
- 7.1.4 柱箱温度：38℃。
- 7.1.5 检测波长：198 nm。

7.2 校准曲线的绘制

分别移取毒死蜱标准使用液（4.9）130 μL、200 μL、300 μL、400 μL和500 μL到10 mL容量瓶中，用甲醇（4.6）定容，配制成浓度分别为1.3 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L和5.0 mg/L的标准系列。按照浓度从小到大的顺序依次测定，以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。毒死蜱色谱图参见图1。

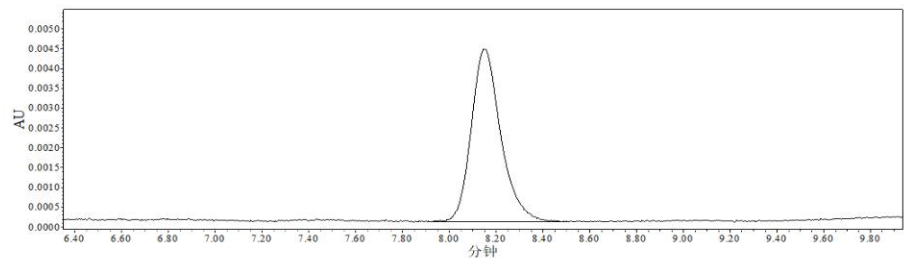


图1 毒死蜱标准样品色谱图

7.3 试样测定

试样（6.2）注入液相色谱仪中，按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件测定。

7.4 空白试样测定

取制备好的空白试样（6.3），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间定性。样品中毒死蜱保留时间与标准样品保留时间的相对偏差应控制在±3 %以内。

8.2 定量分析

采用外标法定量，依据峰面积通过校准曲线确定试样（6.2）中组分含量。水样中毒死蜱浓度按公式（1）计算。

错误!未找到引用源。..... (1)

式中：

- 错误!未找到引用源。——水样中毒死蜱的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- 错误!未找到引用源。——从校准曲线上查出的试样中毒死蜱的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- V_t ——浓缩液体积，单位为毫升（mL）；
- V_s ——水样体积，单位为毫升（mL）。

8.3 结果表示

测定结果位数的保留与测定下限一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度与准确度

9.1 精密度

4家实验室对0.001 mg/L、0.003 mg/L和0.008 mg/L不同浓度毒死蜱样品进行了测定，实验室内相对标准偏差0.29 %~4.7 %，实验室间相对标准偏差分别为8.4 %、8.9 %和2.4 %，重复性限分别为0.000 07 mg/L、0.000 19 mg/L和0.000 22 mg/L，再现性限分别为0.000 23 mg/L、0.000 67 mg/L和0.000 91 mg/L。

9.2 准确度

4家实验室分别对水源水、出厂水及管网水加标样品进行了测定，加标浓度范围为0.000 4 mg/L~0.008 mg/L，水源水、出厂水及管网水加标回收率范围分别为80.5 %~109 %、79.2 %~103 %和77.7 %~103 %。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准曲线

校准曲线绘制应与批样测定同时进行；校准曲线的相关系数 r^2 一般应大于或等于0.995。

10.2 空白试验

每批次样品应做空白试验，测定结果不能超过方法的检出限。

10.3 平行样

平行双样测定结果相对偏差应符合GB/T 5750.3—2006的规定。

10.4 基体加标

基体加标回收率范围满足GB/T 32465中的相关要求。
