

# 岛津 Nexera LC-40 应用于生活饮用水中 4 种拟除虫菊酯含量的分析

LC-203

**摘要：**本文建立了一种高效液相色谱法测定生活饮用水中 4 种拟除虫菊酯含量的方法。样品参照最新版《生活饮用水卫生标准》中的前处理和实验条件进行上机分析。4 种拟除虫菊酯在 0.025-5 mg/L 浓度范围内均具有较好的线性关系，线性相关系数均  $> 0.999$ ，检出限在 0.72-0.94  $\mu\text{g/L}$ ，定量限在 2.21-2.83  $\mu\text{g/L}$ ，加标回收实验回收率在 96.9-102.1% 之间，连续 6 次进样保留时间 RSD% 为 0.019-0.083%；峰面积 RSD% 为 0.050-0.898%，系统精密度良好。方法准确可靠，灵敏度高，可用于实际饮用水样的检测。

**关键词：**高效液相色谱法 拟除虫菊酯 生活饮用水

拟除虫菊酯类农药是仿效天然除虫菊的化学结构合成的一类杀虫剂，具有广谱、高效的特点，因此在世界范围内被广泛使用。但是此类农药具有一定蓄积性，会损害动物的神经系统、生殖系统等，有的还具有致癌、致畸的作用。因此，加强这类农药的监测具有十分重要的意义。

2018 年开始，国家卫生健康委员会联合有关部门开始对《生活饮用水卫生标准》进行修订，此次修订中增加了几种拟除虫菊酯类农药含量的监测，且规

定了各农药的最低检测质量浓度分别为：甲氰菊酯 3.0  $\mu\text{g/L}$ 、氯氟氰菊酯 4.0  $\mu\text{g/L}$ 、氰戊菊酯 5  $\mu\text{g/L}$ 、氯菊酯 4.0  $\mu\text{g/L}$ 。最新版《生活饮用水卫生标准》预计 2020 年底开始正式实施。

本实验使用岛津 Nexera LC-40 高效液相色谱仪，参考最新版《生活饮用水卫生标准》中规定的前处理以及实验条件对生活饮用水中新增的 4 种拟除虫菊酯含量进行测定，该方法准确可靠，灵敏度高，可用于实际饮用水样的检测。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40 液相色谱仪，包括 CBM-40Lite 系统控制器，LC-40B X3 输送泵，SIL-40C X3 自动进样器，CTO-40S 柱温箱，SPD-40 检测器，LabSolutions Ver. 5.97 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18 (250 mm x 4.6 mm I.D., 5  $\mu\text{m}$ , Shimadzu P/N:227-30017-08)

流动相：A：水；B：乙腈

流速：1 mL/min

柱温：40°C

检测波长：205 nm

进样体积：100  $\mu\text{L}$

洗脱方式：等度洗脱，A：B=78：22

### 1.3 标准品与试剂

标准品：购于上海安谱，于 -20°C 冰箱保存，备用。

乙腈：色谱级，室温保存。

实验用水：由 Milli-Q Plus 水净化系统经去离子与二次净化制得。

## ■ 样品前处理

取水样 10 mL 用 0.45 μm 水系滤膜过滤，滤液用于高效液相色谱测定。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准品溶液色谱图

精密量取甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯 4 种标准品适量，用乙腈稀释成浓度为 100 mg/L 的标准储备液，然后用纯水稀释配制成浓度为 0.025、0.05、0.25、0.5、1.25、2.5、5 mg/L 七个浓度的混合标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，4 种拟除虫菊酯标准品溶液色谱图如图 1 所示。

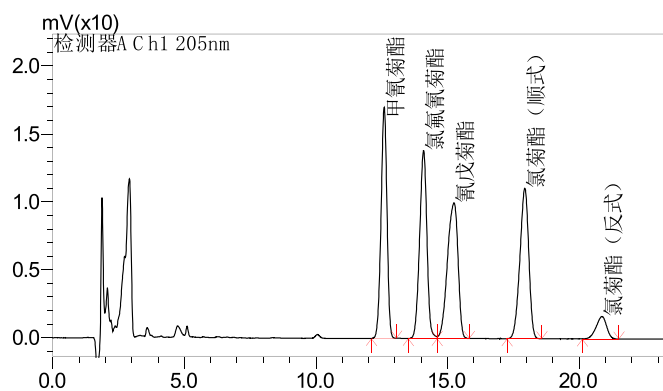


图 1 标准品溶液色谱图 (0.5 mg/L)

### 3.2 线性范围和灵敏度

将不同浓度的混合标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立标准曲线，结果如图 2 所示。4 种拟除虫菊酯在 0.025-5 mg/L 浓度范围内，均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.999，具体结果见表 1。

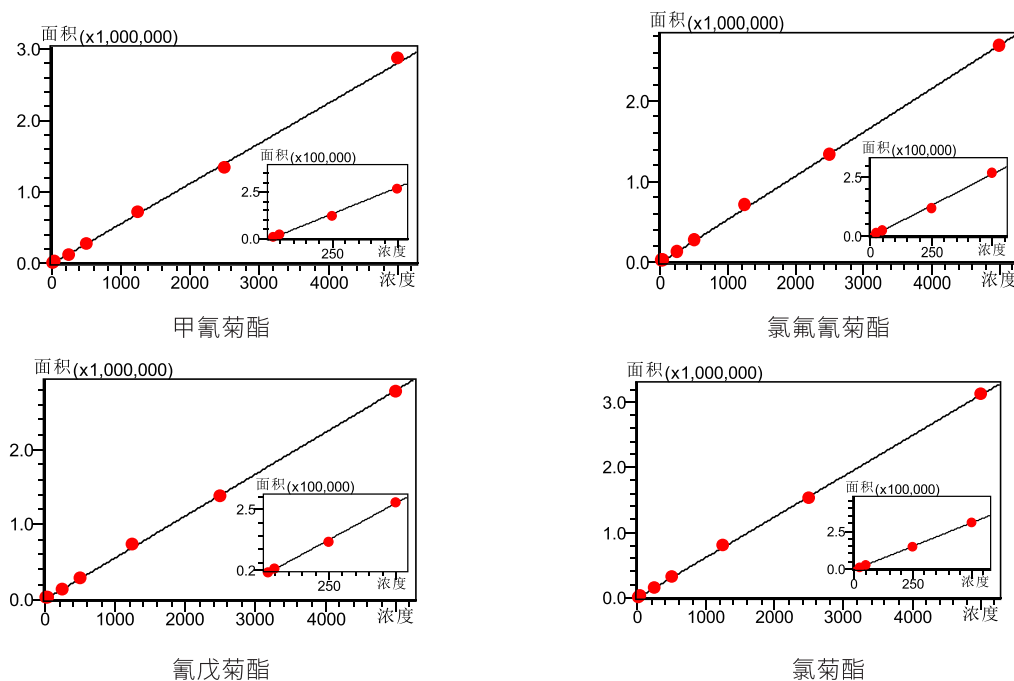


图 2 4 种拟除虫菊酯标准品校准曲线

表 1 校准曲线参数

中文名称	标准曲线	相关系数 r	线性范围 (mg/L)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
甲氰菊酯	$Y = 594.467X - 9648.34$	0.9991	0.025-5	0.86	2.31
氯氟氰菊酯	$Y = 537.253X - 3268.23$	0.9996	0.025-5	0.72	2.21
氰戊菊酯	$Y = 558.656X - 2350.71$	0.9998	0.025-5	0.94	2.83
氯菊酯	$Y = 622.727X - 4642.73$	0.9998	0.025-5	0.93	2.81

为了考察仪器灵敏度,选择低浓度混合标准溶液,按照上述分析条件进行测定,以ASTM作为噪音计算方法,根据 $S/N=3$ ,确定4种拟除虫菊酯的检出限(LOD)为 $0.72\ \mu\text{g/L}\sim 0.94\ \mu\text{g/L}$ ,具体结果如表1。另外,根据最新版《生活饮用水卫生标准》中规定的各化合物最低质量检测浓度的要求配制了相应浓度进行检测,各化合物 $S/N$ 均大于6.75,满足标准要求,结果如图3所示。

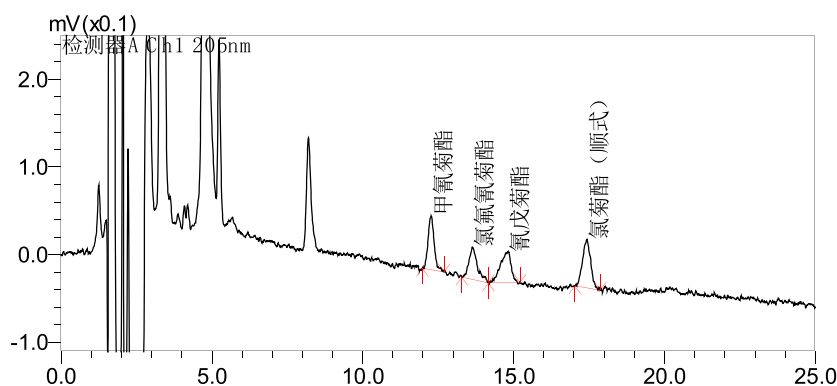


图 3 4种拟除虫菊酯标准品最低质量检测浓度色谱图

(甲氰菊酯  $3.0\ \mu\text{g/L}$ 、氯氟氰菊酯  $4.0\ \mu\text{g/L}$ 、氰戊菊酯  $5\ \mu\text{g/L}$ 、氯菊酯  $4.0\ \mu\text{g/L}$ )

### 3.3 精密度实验

按照1.2分析条件测定,选择浓度为0.05、0.5和2.5 mg/L的标准品溶液分别连续进样测定6次,重复性色谱图如图4所示。4种拟除虫菊酯的保留时间RSD%为0.019-0.083%;峰面积RSD%为0.050-0.898%,结果见表2。精密度实验结果表明,Nexera LC-40高效液相色谱仪具有良好的精密度。

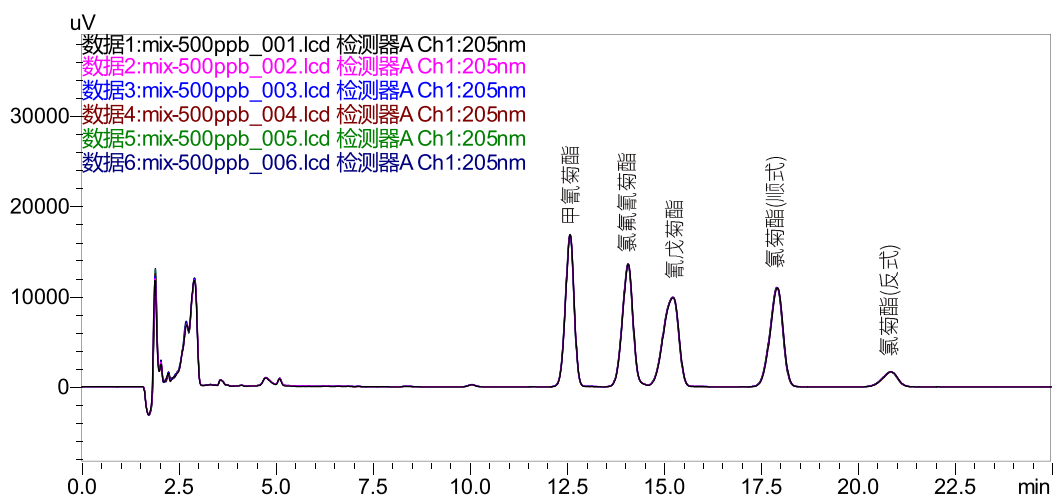


图 4 标准品溶液 6 针重复性色谱图 (浓度 0.5 mg/L)

表 2 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

名称	RSD% (0.05 mg/L)		RSD% (0.5 mg/L)		RSD% (2.5 mg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
甲氰菊酯	0.069	0.647	0.026	0.119	0.023	0.065
氯氟氰菊酯	0.073	0.898	0.029	0.087	0.026	0.050
氰戊菊酯	0.072	0.652	0.034	0.080	0.023	0.053
氯菊酯	0.083	0.767	0.038	0.099	0.019	0.061

### 3.4 回收率试验

以空白样品水溶液进行加标回收实验, 分别添加低、中、高三个浓度水平的拟除虫菊酯标准品混合溶液, 按照 1.2 中条件进行测试, 计算平均回收率。空白样品色谱图见图 5, 空白基质中未检出 4 种拟除虫菊酯。0.05 mg/L 加标样品的回收色谱图见图 6, 各添加水平的平均回收率在 96.9-102.1% 之间, 满足标准中规定的 95.0%-105%, 结果详见表 3。

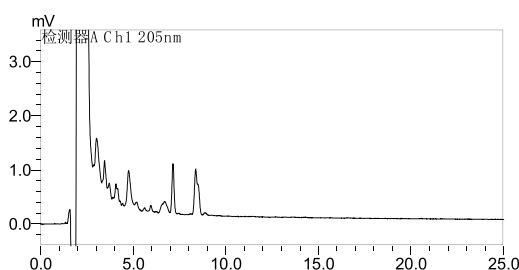


图 5 空白样品色谱图

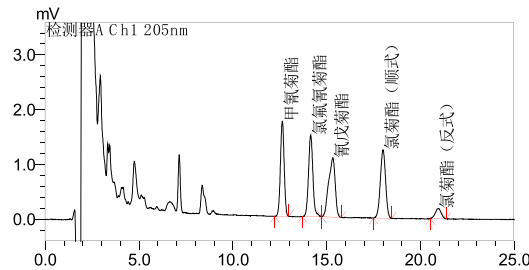


图 6 加标样品色谱图 (加标量 0.05 mg/L)

表 3 加标回收率 (n=3)

名称	加标水平 (mg/L)	回收率 %	名称	加标水平 (mg/L)	回收率 %
甲氰菊酯	0.05	97.2	氰戊菊酯	0.05	97.9
	0.5	100.1		0.5	100.4
	2.5	102.1		2.5	101.5
氯氟氰菊酯	0.05	98.2	氯菊酯	0.05	96.9
	0.5	100.6		0.5	101.3
	2.5	100.9		2.5	101.7

## ■ 结论

本文采用岛津 Nexera LC-40 高效液相色谱系统, 样品参照最新版《生活饮用水卫生标准》中的前处理和实验条件进行上机分析。4 种拟除虫菊酯在 0.025-5 mg/L 浓度范围内均具有较好的线性关系, 线性相关系数均 > 0.999, 检出限在 0.72-0.94 μg/L, 定量限在 2.21-2.83 μg/L, 加标回收实验回收率在 96.9-102.1% 之间, 连续 6 次进样保留时间保留时间 RSD% 为 0.019-0.083%, 峰面积 RSD% 为 0.050-0.898%, 系统精密度良好。实验表明, 该方法检测灵敏度高, 重复性好, 可用于实际饮用水样的检测。

岛津应用云

