

# 高效液相色谱法测定地表水及饮用水中的溴氰菊酯

吴卫东 周 弛 郭晋君 赵荣娜

(陕西省环境监测中心站 陕西西安 710061)

**摘 要:**建立了一种高效液相色谱法测定地表水及饮用水中溴氰菊酯的分析方法,并用于实际样品的分析。采用环己烷-乙醚(92/8, v/v)作为萃取溶剂富集净化样品。该方法在15min之内可完成地表水及饮用水中溴氰菊酯的分离及检测;由于二极管阵列检测器同时可进行多波长检测,因此检测波长可设定为225nm、254nm、270nm、280nm,根据各波长的分离情况选择最佳测定波长,流动相为甲醇+水=85+15。结果表明该方法线性范围、精密度、加标回收率均符合相关技术要求,适用于水样中溴氰菊酯的测定。

**关键词:**溴氰菊酯;高效液相色谱;地表水;地下水

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1007-7731(2010)15-43-03

## Determination of Deltamethrin in Surface Water and Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography

Wu Weidong et al.

(Shanxi Province Environmental Monitoring Centre, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** An analytical method for the analysis of Deltamethrin in surface water and drinking water was developed by using Cyclohexane - Ether (92/8, v/v) extraction for enrichment and high performance liquid chromatography for detection. Deltamethrin in surface water and drinking water was detected within 15 min. 225nm, 254nm, 270nm and 280nm were employed as detection wavelength because multi-wavelength could be used for PDA. Optimum wavelength was selected according to what separation was carried out. CH<sub>3</sub>OH - H<sub>2</sub>O (85/15, v/v) was used as mobile phase. The results showed that the method had high sensitivity and wide linear range and it was very fit for determination of deltamethrin in surface water and drinking water.

**Key words:** Deltamethrin; HPLC; Surface water; Drinking water

溴氰菊酯(deltamethrin)是一种广谱性的杀虫剂,属于拟除虫菊酯类农药中的一种,由于其生产价格低廉、除虫效果好,因而被广泛应用于防治水稻、棉花害虫及卫生用杀虫剂。但由于近年来的大量应用,其使用后残留的毒副作用逐步显现,在饮用水、水产品加工用水中的残留危害已日渐引起人们的重视。

目前在环保系统中,水中溴氰菊酯的检测方法主要是参照《生活饮用水标准检验方法农药指标》(GB/T 5750.9-2006)<sup>[1]</sup>进行,但由于生活饮用水成分简单、干扰物质少;而环保系统所执行的《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)<sup>[2]</sup>所涉及的地表水成份复杂,干扰物质多,再加上相关方面标准的缺失,给实际工作带来很大的不便。另外,《生活饮用水标准检验方法农药指标》(GB/T 5750.9-2006)中所采用的高效液相色谱法(HPLC)为正相色谱法,而在环保系统中正相色谱应用非常少,特别是基层实验室一般都只配备1台液相色谱,而且一般都为反相,采用正相液相色谱法进行检测有一定困难。

目前,已报道的溴氰菊酯的检测方法有气相色谱法(GC),GC法使用高灵敏度的电子捕获检测器(ECD),因而对样品的净化要求严格,并增加了分析流程的时间。由于溴氰菊酯的热不稳定性,而GC法需要较高的汽化温度,使得HPLC分析溴氰菊酯具有一定的优势。本实验采用反相色谱柱对生活饮用水及地表水中的溴氰菊酯进行分离检测,通过对样品前处理、液相色谱条件等一系列实验步骤的优化,达到了令人满意的结果。

### 1 实验部分

**1.1 仪器与试剂** 仪器:岛津LC-20AT高效液相色谱仪,带SPD-m<sup>2</sup>0A二极管阵列检测器,二元梯度泵,LC-Solution工作站(日本岛津公司);TTL-DC2型氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司);旋转蒸发仪(上海予华仪器有限公司)。

试剂:浓度为100μg/mL的溴氰菊酯浓标(中国环境保护部标准样品研究所);高效液相色谱纯甲醇(美国Honeywell公司);农残级环己烷、乙醚、正己烷、石油醚均购自

作者简介:吴卫东(1967-),女,陕西西安人,高工,从事有机分析。

收稿日期:2010-07-14

美国 Honywell 公司; 水为电阻大于  $18.4\text{M}\Omega$  的超纯水; 分析纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (天大化学试剂厂), 使用之前在  $500^\circ\text{C}$  马沸炉中烘 4h。

生活饮用水样为实验室自来水, 地表水为西安市曲江新区曲江池水样。

**1.2 标准溶液的配制** 打开安瓿瓶, 将标准储备液立刻转移至进样小瓶中, 封口以防试剂挥发(溶剂为正己烷, 非常容易挥发)。用微量注射器吸取 1.0、2.0、5.0、10、20、50、100  $\mu\text{L}$  于进样小瓶中, 用甲醇定容至 1mL, 其浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液, 封进样小瓶,  $4^\circ\text{C}$  冰箱保存。

**1.3 样品前处理** 取 500mL 水样于分液漏斗中(地表水要经过  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤), 加入 10g 氯化钠, 振摇使其溶解; 然后加入 20mL 环己烷-乙醚(92/8, v/v), 充分振摇, 静置。待下层水澄清时, 将其收集于一干净烧杯中, 上层萃取液经无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  收集于旋转蒸发瓶; 再将萃取后水样重新转移至分液漏斗中, 萃取; 重复 3 次。合并萃取液, 旋转蒸发至 2mL 左右, 转移至带刻度的氮吹管中, 氮吹至近干, 用甲醇准确定容至 1mL, 过  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜, 封进样小瓶待用。

**1.4 色谱条件** 色谱柱: Gemini  $\text{C}_{18}$  (250mm $\times$ 4.6mm,  $5\mu\text{m}$ ); 检测器: 二极管阵列检测器; 检测波长: 根据水样的洁净程度可选择 225nm、254nm、270nm、280nm 中任何一个作为检测波长; 流动相: 甲醇 + 水 = 85 + 15; 流速: 1mL/min; 柱温:  $30^\circ\text{C}$ ; 进样体积: 10  $\mu\text{L}$ 。

## 2 结果与讨论

**2.1 流动相比比例的选择** 《生活饮用水标准检验方法农药指标》(GB/T 5750.9 - 2006) 中采用正相色谱柱, 本实验欲采用反向色谱柱, 因此必须尽可能降低流动相极性。由于待测定目标物只有溴氰菊酯一种, 因此可根据水样的洁净程度调整比例, 使其达到基线分离即可。在本实验所采用的饮用水和地表水中, 经过反复调整流动相比比例, 发现当甲醇 + 水 = 85 + 15 作为流动相分离体系, 可取得很好的分离效果, 且分析时间短, 15min 即可完成。图 1 为溴氰菊酯标准溶液在 270nm 波长下的色谱图。

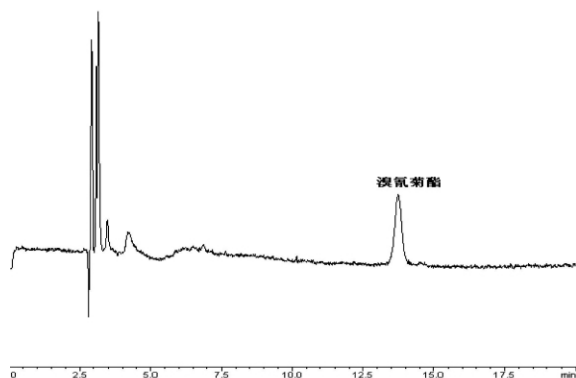


图 1 溴氰菊酯标准溶液色谱图(标准溶液浓度: 2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

**2.2 检测波长的选择** 溴氰菊酯的紫外吸收光谱图见图 2。从图 2 可以看出, 其在 203nm 波长下吸收最强, 第二大吸收波长为 270nm。考虑到 203nm 非常接近远紫外区, 因此干扰十分严重, 所以选择常用的 225nm 作为其第一测定波长; 采用二极管阵列检测器最大的优势就是可以同时选择不同的波长作为检测波长, 综合考虑吸收谱图及各种文献中所采用的检测波长, 最后检测波长分别设定 225nm、254nm、270nm、280nm; 根据各波长的分离情况选择最佳测定波长, 在其中几个波长都能达到基线分离的情况下, 选择灵敏度最高的作为检测波长。

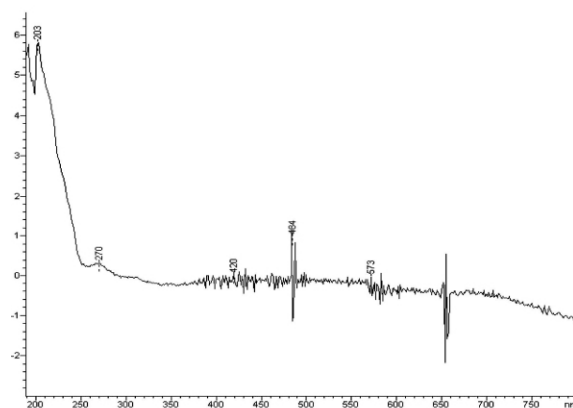


图 2 溴氰菊酯标准溶液紫外吸收光谱图  
(标准溶液浓度: 2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

## 2.3 样品前处理条件的优化

**2.3.1 样品萃取溶剂的选择** 本实验分别考察了正己烷、环己烷、石油醚单独作为萃取溶剂及与乙醚以不同比例混合作为萃取溶剂, 结果表明: 单独用正己烷作为萃取剂所提取出来成分非常复杂, 影响目标峰的测定。经过大量实验发现, 当采用石油醚、环己烷/乙醚(92/8, v/v)、石油醚/乙醚(98/2, v/v) 作为萃取溶剂均能达到很好的分离效果, 但由于石油醚的挥发性极强, 因此最终选择环己烷/乙醚(92/8, v/v) 作为萃取体系。

**2.3.2 NaCl 对萃取效果的影响** NaCl 作为一种盐析剂, 在有机分析萃取体系中有非常重要的作用, 本实验考查了 NaCl 对萃取效率的影响; 结果发现, NaCl 的浓度对萃取率几乎没有影响, 但是当加入 NaCl 以后能非常快速的使水和有机相分离, 并使水相澄清。当加入 10g NaCl 时, 能在 15min 之内使两相分层并使水相澄清, 而不加 NaCl 需等待 40min 才能使两相完全分层。因此, 本实验加入 10g NaCl 作为盐析剂。

**2.4 方法线性关系及检出限** 在选定色谱条件下, 配制一系列不同浓度的标准溶液进行色谱分析, 以浓度作为横坐标, 峰面积作为纵坐标, 绘制标准曲线, 表 1 为不同波长下校准曲线、线性范围及相关系数。

从表 1 可以看出, 在这 4 条波长下溴氰菊酯均有良好的线性, 但在 225nm 波长下, 线性范围最宽, 灵敏度最高,

依次为 270nm、254nm、280nm。

表 1 不同波长下溴氰菊酯线性方程、相关系数及线性范围

波长 (nm)	线性方程	相关系数 (r)	线性范围 ( $\mu\text{g/mL}$ )
225	$Y = 39199x - 3066.6$	0.9996	0.02 ~ 10
254	$Y = 3704.5x - 911.86$	0.9989	0.5 ~ 10
270	$Y = 3743.8x - 880.28$	0.9996	0.5 ~ 10
280	$Y = 3373.5x - 1060.4$	0.9992	0.5 ~ 10

取低浓度标液平行测定 6 次,取其标准偏差的 3 倍做为检出限,结果见表 2。从表 2 可以看出 270nm 波长下检出限最高,其次是 280nm、225nm、254nm。

表 2 各波长下检出限结果

波长 (nm)	浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	均值	SD	RSD	检出限 ( $\mu\text{g/mL}$ )
225	0.02	0.098	0.091	0.0036	0.039	0.117
		0.092				
		0.0898				
		0.090				
		0.088				
		0.089				
254	0.5	0.490	0.498	0.018	0.037	0.111
		0.520				
		0.510				
		0.470				
		0.510				
		0.490				
270	0.5	0.553	0.505	0.058	0.116	0.350
		0.548				
		0.423				
		0.528				
		0.439				
		0.539				
280	0.5	0.524	0.506	0.025	0.050	0.150
		0.487				
		0.471				
		0.541				
		0.511				
		0.499				

2.5 样品加标回收率及精密度实验 以 270nm 波长为例,计算该方法的加标回收率及精密度,结果见表 3。从表 3 可以看出,加标回收率范围为 84% ~ 114%,实际样品精密度范围为 4.0% ~ 13%;表 4 为 1 $\mu\text{g/mL}$  标准溶液平行测定 6 次所得相对标准偏差结果,从表中可以看出,测试标准样品的精密度为 3.5%。

3 结论

水样中溴氰菊酯的反相高效液相色谱法测定法,以 Gemini C<sub>18</sub> (250mm $\times$ 4.6mm 5 $\mu\text{m}$ ) 柱为色谱柱;采用二极管阵列检测器;根据水样的洁净程度可选择 225nm、254nm、270nm、280nm 中任何一个作为检测波长;流动相为甲醇 + 水 = 85 + 15。结果表明,该方法线性范围、精密度、加标回收率均符合相关技术要求,适用于水样中溴氰菊酯的测定。

表 3 方法回收率及精密度

样品类型	取样体积 (mL)	测定 次数	本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标后浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)
地表水	500	1	0.70L	1.0	2.0	2.28	114
		2	0.70L	1.0	2.0	1.74	87.0
		3	0.70L	1.0	2.0	1.79	89.5
		4	0.70L	1.0	2.0	2.16	108
		5	0.70L	1.0	2.0	1.94	97.0
		6	0.70L	1.0	2.0	2.36	118
		X			2.05		
		SD			0.26		
		RSD(%)			12.7		
		1	0.70L	2.0	4.0	3.67	91.8
		2	0.70L	2.0	4.0	3.95	98.8
		3	0.70L	2.0	4.0	4.14	104
		4	0.70L	2.0	4.0	4.07	102
		5	0.70L	2.0	4.0	4.02	100
饮用水	500	6	0.70L	2.0	4.0	3.98	99.5
		X			3.97		
		SD			0.16		
		RSD(%)			4.1		
		1	0.70L	1.0	2.0	2.04	102
		2	0.70L	1.0	2.0	1.94	96.8
		3	0.70L	1.0	2.0	2.02	101
		4	0.70L	1.0	2.0	2.16	108
		5	0.70L	1.0	2.0	1.97	98.6
		6	0.70L	1.0	2.0	2.10	105
		X			2.04		
		SD			0.082		
		RSD(%)			4.0		
		1	0.70L	2.0	4.0	3.86	96.5
		2	0.70L	2.0	4.0	3.75	93.7
		3	0.70L	2.0	4.0	3.39	84.7
		4	0.70L	2.0	4.0	3.55	88.7
		5	0.70L	2.0	4.0	3.39	84.8
		6	0.70L	2.0	4.0	3.86	96.5
		X			3.63		
		SD			0.22		
		RSD(%)			6.1		

表 4 标准样品精密度测定结果

测定次数	标准溶液浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	平均值 ( $\mu\text{g/mL}$ )	SD	RSD
1	1.0	0.935	0.961	0.034	3.50
2		0.995			
3		0.931			
4		0.964			
5		0.934			
6		1.01			

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.9 - 2006 生活饮用水标准检验方法农药指标 [s].

[2] 国家环境保护总局. GB/T3838 - 2002 地表水环境质量标准 [s].

( 责编: 张琪琪)