

高效液相色谱 在环境检测中的应用

目录

第 1 章	环境中多环芳烃的检测.....	1
1.1	前言.....	1
1.2	仪器设备与试剂.....	2
1.3	实验方法.....	3
1.4	实验结果.....	3
1.5	参考文献.....	6
第 2 章	环境中 12 种酚类的检测.....	7
2.1	前言.....	7
2.2	仪器设备与试剂.....	7
2.3	实验方法.....	8
2.4	实验结果.....	9
2.5	参考文献.....	10
第 3 章	水质中硝磺草酮的检测.....	11
3.1	前言.....	11
3.2	仪器设备与试剂.....	11
3.3	实验方法.....	12
3.4	实验结果.....	13
3.5	结论.....	16
第 4 章	水质中乙撑硫脲的检测.....	17
4.1	前言.....	17
4.2	仪器设备与试剂.....	17
4.3	实验方法.....	18
4.4	实验结果.....	19
4.5	结论.....	22
第 5 章	水质中苯并(a)芘的检测.....	23
5.1	前言.....	23

5.2	仪器设备与试剂（液液萃取-HPLC 法）	24
5.3	仪器设备与试剂（在线固相萃取-HPLC 法）	25
5.4	实验方法（液液萃取-HPLC 法）	26
5.5	实验方法（在线固相萃取-HPLC 法）	27
5.6	实验结果	28
5.7	结论	29
5.8	参考文献	30
第 6 章	水质中灭多威、灭多威肟的检测	31
6.1	前言	31
6.2	仪器设备与试剂	31
6.3	实验方法	32
6.4	色谱条件	32
6.5	实验结果	33
第 7 章	水质中草甘膦的检测	36
7.1	前言	36
7.2	仪器设备与试剂	38
7.3	实验方法	39
7.4	实验结果	40
7.5	参考文献	41
第 8 章	土壤和沉积物半挥发性有机物的测定	42
8.1	试剂与前处理设备	42
8.2	实验方法	42
8.3	实验结果	44
第 9 章	水质中其它物质检测	45
9.1	水质中苯胺类物质分析实例	45
9.2	水质中 5 种生物胺分析实例	45

第1章 环境中多环芳烃的检测

1.1 前言

1.1.1 多环芳烃性质

多环芳烃（PAHs）是指具有两个或两个以上苯的一类有机化合物。多环芳烃是分子中含有两个以上苯环的碳氢化合物，包括萘、蒽、菲、芘等 150 余种化合物，常见的具有致癌作用的多环芳烃多为四到六环的稠环化合物。

1.1.2 多环芳烃危害

多环芳烃是强致癌物质。多环芳烃是最早发现且为数最多的一类化学致癌物，近年来，各国的癌症的发病率和死亡率都显著上升，事实表明多环芳烃是导致癌症发病率上升的重要原因。在已知的 500 多种致癌物中，有 200 多种和多环芳烃有关。苯并(a)芘是致突变性最强的环境化学致癌物，对人体有长期毒性、致畸性。

当煤，石油，木材，烟草，有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生多环芳烃。在自然界中多环芳烃存在着生物降解、水解、光作用裂解等消除方式，使得环境中的含量始终有一个动态的平衡，从而保持在一个较低的浓度水平上，但是近些年来，随着人类生产活动的加剧，破坏了其在环境中的动态平衡，使环境中的 PAHs 大量的增加，因此需对多环芳烃进行检测。

1.1.3 检测方法

依利特公司，结合 HJ478-2009《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》、HJ647-2013《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定高效液相色谱法》、HJ784-2016《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法》，提出了 16 种多环芳烃分析的全套解决方案。相关人员可参考本实验中的方法，进行 16 种多环芳烃的检测。

1.2 仪器设备与试剂

表1-1 EClassical 3100型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	UV3100紫外-可见检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
3	O3100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1 阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TD-1-15梯度混合器	1个
8	TP3100溶剂托盘	1台
9	Supersil ODS2 5 μ m 4.6 \times 250mm	1支
10	500mL溶剂瓶（无色）	2个
11	S3100自动进样器(选配)	1台
12	DG3100在线脱气机(选配)	1台

表1-2 iChrom 5100型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	D5101紫外-可见检测器	1台
2	P5102高压恒流泵	1台
3	O5100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	VB5101阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	M5101系统组织器	1台
8	Supersil ODS2 5 μ m 4.6 \times 250mm	1支
9	5100系统工具包	1套
10	500mL溶剂瓶（无色）	2个
11	S5101自动进样器(选配)	1台
12	M5102系统组织器(选配)	1台

表1-3 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	乙腈	色谱纯
2	去离子水	18.2M Ω
3	200 μ g/mL16种多环芳烃标准品	国家标准物质网
4	十氟联苯	百灵威

表1-4 主要样品前处理设备

序号	名称	规格型号	备注
1	溶剂过滤器	1000mL	流动相过滤
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W	流动相过滤, GM-0.33A
3	超声清洗器	3L/6L, 40/60KHz, 120W	流动相脱气, AS3120
4	涡旋混合器		

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(10mL)、移液枪(0~1000 μ L, 0~5000 μ L)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性 PVC 手套、一次性口罩、滤膜等若干。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

16种多环芳烃标准储备液(20 $\mu\text{g/mL}$): 准确移取 1mL 至 10mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度。

16种多环芳烃标准工作液: 用乙腈配制浓度分别为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作液。

16种多环芳烃和十氟联苯工作液: 用乙腈配制浓度为 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 16种多环芳烃和 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 十氟联苯工作液。

1.3.2 色谱条件

流动相: A: 乙腈, B: 水

色谱柱: Supersil ODS2 5 μm 4.6 \times 250mm

流速: 1.0 mL/min

波长: 220nm

进样量: 10 μL

温度: 30 $^{\circ}\text{C}$

表 1-5 梯度表

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	70	30
16	70	30
40	100	0
45	100	0

1.4 实验结果

1.4.1 不同温度分离色谱图

进样分析浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 的 16种多环芳烃和 2 $\mu\text{g/mL}$ 十氟联苯工作液, 使用 1.3.2 中的色谱条件, 实验温度分别为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$, 结果如下图所示。

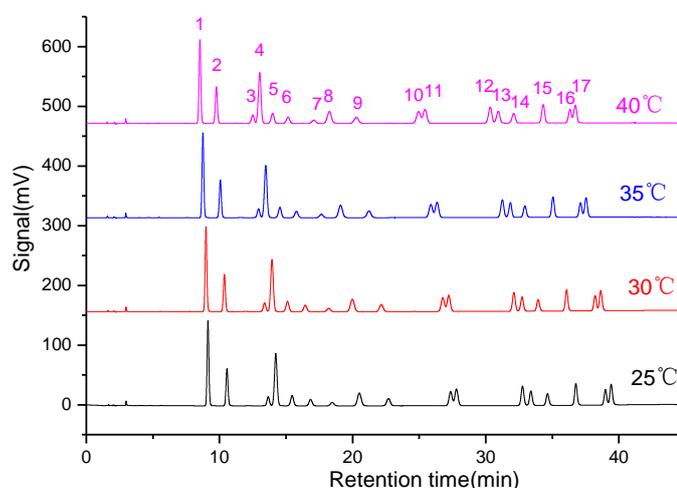


图 1-1 16种多环芳烃不同温度的标准品叠加谱图

表1-6 不同温度下，16种多环芳烃的分离度

峰号	25℃	30℃	35℃	40℃
1	-	-	-	-
2	5.36	5.18	4.95	4.50
3	9.55	9.31	8.66	8.20
4	1.54	1.50	1.47	1.36
5	3.12	2.94	2.46	2.37
6	3.24	3.08	2.79	2.58
7	3.48	3.74	3.65	3.94
8	3.96	3.37	2.87	2.13
9	4.20	4.05	3.78	3.38
10	9.69	9.25	8.36	7.51
11	0.96	0.95	0.89	0.81
12	11.84	11.31	10.38	9.30
13	1.62	1.54	1.41	1.25
14	3.22	3.04	2.76	2.43
15	5.75	5.67	5.34	4.96
16	6.27	5.94	5.34	4.63
17	1.20	1.15	1.04	0.90

从以上结果可知，随着测试温度的增加，10号峰和11号峰，16号峰和17号峰分离度越来越小，本方案选用30℃为测试温度。

1.4.2 典型分离色谱图

进样分析浓度为5μg/mL的16种多环芳烃和2μg/mL十氟联苯工作液，使用1.3.2中的色谱条件，结果如下图所示。

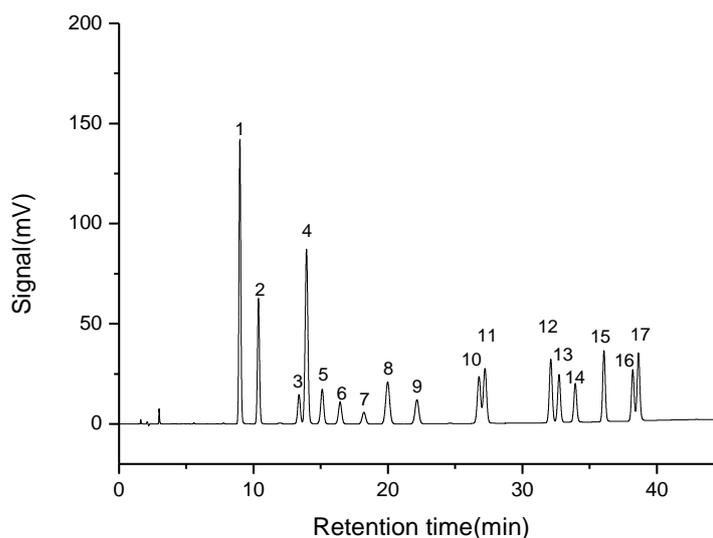


图 1-2 16种多环芳烃和十氟联苯标准品谱图

表 1-7 色谱参数

峰号	物质	保留时间	峰面积	不对	塔板数
1	萘	8.97	1355.15	1.07	80900
2	萘烯	10.35	673.25	1.05	84500
3	芴	13.36	204.85	1.04	85500
4	芘	13.91	1256.50	1.02	86600
5	菲	15.07	275.31	0.99	84400
6	蒽	16.40	185.25	1.01	85400
7	十氟联苯	18.18	111.26	1.01	84600
8	荧蒽	19.93	439.11	1.03	83300
9	芘	22.11	241.77	0.98	111500
10	蒎	26.75	406.00	0.85	199800
11	苯并[a]蒽	27.20	476.03	1.08	215400
12	苯并[b]荧蒽	32.11	485.84	1.02	399400
13	苯并[k]荧蒽	32.73	364.46	1.00	432800
14	苯并[a]芘	33.93	299.51	1.03	465300
15	二苯并[a,h]蒽	36.06	490.06	1.05	648300
16	苯并[ghi]芘	38.20	351.88	1.04	699500
17	茚并[1,2,3-cd]	38.63	490.21	0.96	677900

从以上结果可知，16 种多环芳烃分析速度快，不对称度好，柱效高，适合于 16 种多环芳烃的分析。

1.4.3 线性与检出限

将 16 种多环芳烃标准工作液，按 1.3.2 中色谱条件进行分析，16 种多环芳烃线性如下表所示。

表 1-8 线性方程

序号	物质	线性方程	线性相关系数 R
1	萘	$y = 281.6206x + 15.7570$	0.9996
2	萘烯	$y = 120.7334x + 0.6349$	0.9999
3	芴	$y = 43.2520x - 0.6870$	0.9999
4	芘	$y = 228.1127x + 0.8840$	0.9999
5	菲	$y = 56.5733x - 0.7881$	0.9999
6	蒽	$y = 35.6102x - 0.1249$	0.9999
7	荧蒽	$y = 85.3123x - 2.0134$	0.9999
8	芘	$y = 42.2268x + 2.9613$	0.9997
9	蒎	$y = 79.6380x - 0.9765$	0.9999
10	苯并[a]蒽	$y = 91.5498x - 1.0735$	0.9999
11	苯并[b]荧蒽	$y = 93.3950x - 0.7355$	0.9999
12	苯并[k]荧蒽	$y = 69.6101x - 0.0072$	0.9999
13	苯并[a]芘	$y = 57.6978x - 2.4769$	0.9998
14	二苯并[a,h]蒽	$y = 96.4391x - 0.1052$	0.9999
15	苯并[ghi]芘	$y = 68.3753x - 0.9814$	0.9999
16	茚并[1,2,3-cd]	$y = 94.6664x - 0.5850$	0.9999

从表 1-8 可知，16 种多环芳烃浓度在 0.1 μ g/mL 到 10 μ g/mL 范围内线性相关性良好。

以 3 倍信噪比对应的浓度换算为仪器的检出限，以 10 倍信噪比对应的浓度为仪器的定量限。
 计算 16 种多环芳烃的检出限，并推出 16 种多环芳烃的方法检出限结果如下表所示。

表1-9 检出限对比

物质	方法检出限 (µg/mL)	HJ784-2016 检出限 (µg/mL)
萘	0.001	0.030
芴烯	0.004	0.030
芴	0.015	0.050
芘	0.003	0.030
菲	0.013	0.050
蒽	0.022	0.040
荧蒽	0.011	0.050
芘	0.021	0.030
蒽	0.010	0.030
苯并[a]蒽	0.009	0.040
苯并[b]荧蒽	0.008	0.050
苯并[k]荧蒽	0.010	0.050
苯并[a]芘	0.012	0.050
二苯并[a,h]蒽	0.007	0.050
苯并[ghi]芘	0.009	0.050
茚并[1,2,3-cd]芘	0.007	0.040

从以上结果可知，本系统的多环芳烃检测的灵敏度明显高于国标中的要求，完全符合检测要求。

1.5 参考文献

- [1] HJ478-2009 《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》。
- [2] HJ647-2013 《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定高效液相色谱法》。
- [3] HJ784-2016 《土壤和沉积物多环芳烃的测定 高效液相色谱法》。

第2章 环境中 12 种酚类的检测

2.1 前言

酚是一种中等强度的化学毒物，与细胞原浆中的蛋白质发生化学反应。低浓度时使细胞变性，高浓度时使蛋白质凝固。酚类化合物可经皮肤粘膜、呼吸道及消化道进入体内。低浓度可引起蓄积性慢性中毒，高浓度可引起急性中毒以致昏迷死亡。

环境中的酚污染主要指酚类化合物对空气和水体的污染，其中，含酚废水是当今世界上危害大、污染范围广的工业废水之一，是环境中水污染的重要来源。在许多工业领域，诸如煤气、焦化、炼油、冶金、机械制造、玻璃、石油化工、木材纤维、化学有机合成工业、塑料、医药、农药、油漆等工业排出的废水中均含有酚。这些废水若不经处理，直接排放、灌溉农田则可污染大气、水、土壤和食品。

依利特公司，参考 HJ 638-2012《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》，对实验条件进行了优化，提出了环境中 12 种酚类测定的解决方案。

2.2 仪器设备与试剂

表2-1 EClassical 3100型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	UV3100紫外-可见检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
3	O3100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TD-1-15梯度混合器	1个
8	TP3100溶剂托盘	1台
9	Supersil ODS2 5 μ m 4.6 \times 150mm或 Supersil phenyl 5 μ m 4.6 \times 250mm色谱柱	1支
10	500mL溶剂瓶（无色）	2个
11	S3100自动进样器(选配)	1台
12	DG3100在线脱气机(选配)	1台

表2-2 iChrom 5100型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	D5101紫外-可见检测器	1台
2	P5102高压恒流泵	1台
3	O5100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	VB5101阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	M5101系统组织器	1台
8	Supersil ODS2 5 μ m 4.6 \times 150mm或 Supersil phenyl 5 μ m 4.6 \times 250mm色谱柱	1支
9	5100系统工具包	1套
10	500mL溶剂瓶（无色）	2个
11	S5101自动进样器(选配)	1台
12	M5102系统组织器(选配)	1台

表2-2 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	乙腈	色谱纯
2	去离子水	18.2MΩ
3	12种酚类标准品	

表2-3 主要样品前处理设备

序号	名称	规格型号	备注
1	溶剂过滤器	1000mL	流动相过滤
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W	流动相过滤, GM-0.33A
3	超声清洗器	3L/6L, 40/60KHz, 120W	流动相脱气, AS3120
4	涡旋混合器		

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(10mL)、移液枪(0~1000 μL, 0~5000 μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性 PVC 手套、一次性口罩、滤膜等若干。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液配制

标准贮备液 ($\rho=1000\text{mg/L}$): 准确称取苯酚、2-甲基苯酚、3-甲基苯酚、4-甲基苯酚、1,3-苯二酚、4-氯苯酚、2,6-二甲苯酚、1-萘酚、2-萘酚、2,4,6-三硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚和 2,4-二氯苯酚各 0.050g 于 50ml 容量瓶中, 用甲醇 (5.2) 定容, 混匀。在 4℃ 冰箱中保存。或直接购买市售有证标准溶液。

标准使用液 ($\rho=100\text{mg/L}$): 量取 1.0mL 标准贮备液 (5.5) 于 10mL 容量瓶中, 用甲醇 (5.2) 定容, 混匀。在 4℃ 冰箱中保存。

2.3.2 色谱条件

流动相: A: 乙腈, B: 水

色谱柱: Supersil ODS2 5 μm 4.6×150mm
或 Supersil phenyl 5 μm 4.6×250mm

流速: 1.5 mL/min

波长: 223nm

进样量: 10 μL

温度: 25℃

表 2-4 梯度表 1 (Supersil ODS2 柱)

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	15	85
20	40	60
22	15	85

表2-5 梯度表2 (Supersil phenyl柱)

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	13	87
5	13	87
25	35	65
35	13	87

2.4 实验结果

2.4.1 典型分离谱图 1

使用 Supersil ODS2 5 μ m 4.6 \times 150mm 色谱柱,按照 2.3 中实验方法对 12 种酚类物质进行检测,结果如下:

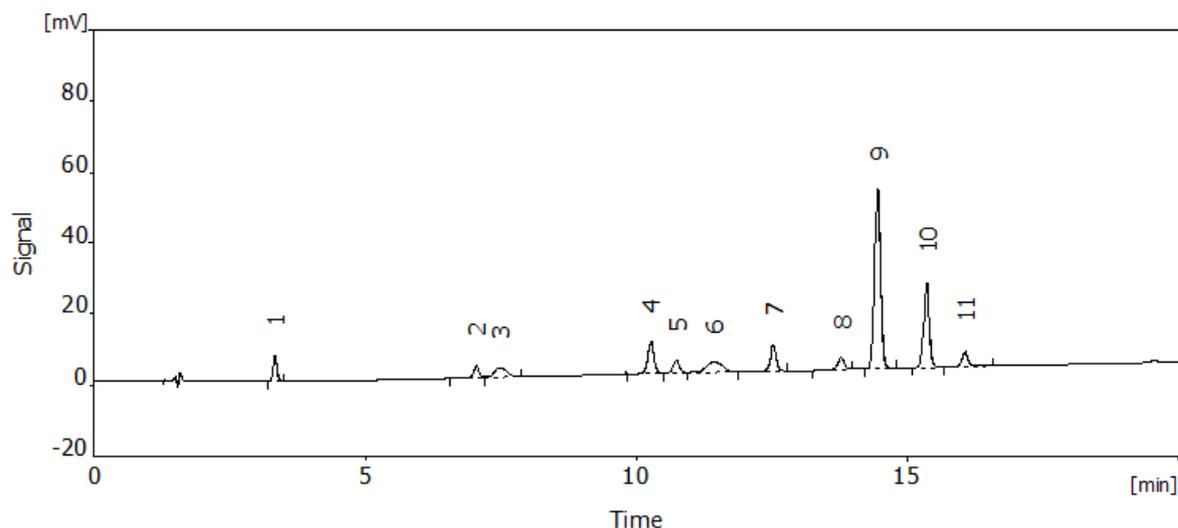


图 2-1 12 种酚类标准品谱图

表 2-6 12 种酚类的分析结果

峰号	名称	保留时间(min)	峰面积 (mV. s)	不对称度	塔板数 (N)	分离度
1	1, 3-苯二酚	3.33	35.98	1.05	10441	
2	苯酚	7.05	27.08	1.02	24172	23.93
3	2, 4-二硝基苯酚	7.49	44.67	1.03	4233	1.38
4	3-甲基苯酚,	10.27	74.17	0.98	38426	8.34
5	2-甲基苯酚	10.74	29.60	0.98	42043	2.26
6	2, 4, 6-三硝基苯酚	11.43	64.27	0.86	6141	1.74
7	4-氯苯酚	12.53	59.10	0.99	63860	2.81
8	2,6-二甲基苯酚	13.78	26.38	0.94	68242	6.15
9	2-萘酚	14.45	373.21	0.98	91441	3.35
10	1-萘酚	15.35	181.46	0.98	98746	4.67
11	2,4-二氯苯酚	16.06	36.75	1.08	96579	3.54

经过对色谱条件进行优化,使用我公司高效液相色谱仪和 Supersil ODS2 5 μ m 4.6 \times 150mm 色谱柱能分离出 11 个峰,同 HJ638-2012 环境标准中分离效果一致(2,4-二硝基苯酚和 2,4,6-三硝基苯酚的峰完全重叠),满足 HJ638-2012 对环境中 12 种酚类检测的要求。

2.4.2 典型分离谱图 2

使用 Supersil phenyl 5 μm 4.6 \times 250mm 色谱柱，按照 2.3 中实验方法对 12 种酚类物质进行检测，结果如下：

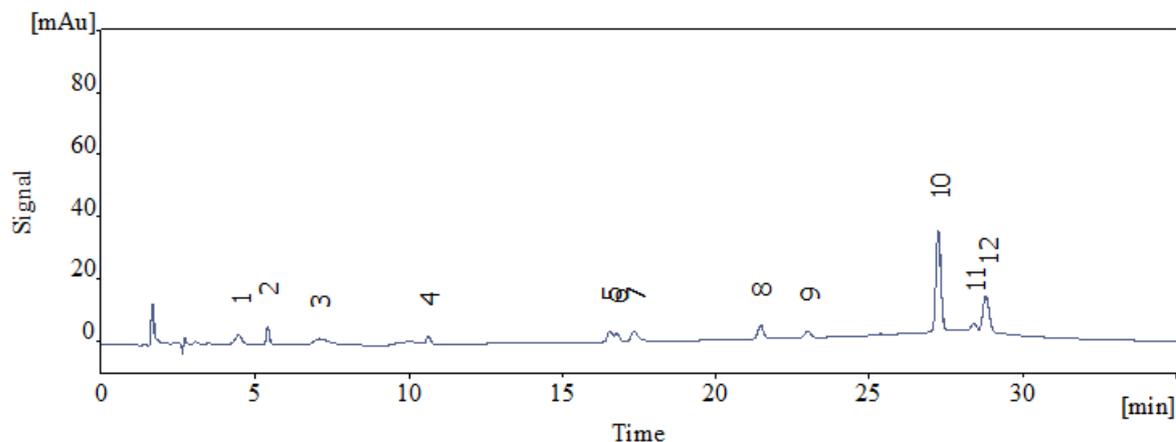


图 2-2 12 种酚类标准品谱图

表 2-7 12 种酚类的分析结果

峰号	名称	保留时间 (min)	峰面积 (mV.s)	不对称度	塔板数 (N)	分离度
1	2, 4-二硝基苯酚	4.46	39.80	1.01	1983	-
2	1, 3-苯二酚	5.40	56.61	1.21	15125	3.26
3	2, 4, 6-三硝基苯酚	7.09	25.31	1.83	1118	3.31
4	苯酚	10.65	42.02	1.22	26142	6.42
5	3-甲基苯酚,	16.55	31.90	0.78	32567	18.78
6	4-甲基苯酚	16.78	60.93	1.87	39636	0.65
7	2-甲基苯酚	17.35	53.53	1.99	26695	1.52
8	4-氯苯酚	21.45	26.56	1.13	73187	11.08
9	2,6-二甲基苯酚	23.00	459.82	1.02	77741	4.79
10	2-萘酚	27.26	135.45	1.13	131910	13.56
11	2,4-二氯苯酚	28.40	320.60	0.25	31489	2.42
12	1-萘酚	28.82	39.80	1.48	81008	0.81

由以上结果可知，使用 Supersil phenyl 5 μm 4.6 \times 250mm 色谱柱，该系统能够完全分离 12 种酚类，优于 HJ638-2012 对环境中 12 种酚类检测的要求。

2.5 参考文献

[1] HJ638-2012 《环境空气 酚类化合物的测定 高效液相色谱法》。

第3章 水质中硝磺草酮的检测

3.1 前言

农药是用于预防、消灭或者控制危害农业、林业的病、虫、草和其他有害生物以及有目的地调节、控制、影响植物和有害生物代谢、生长、发育、繁殖过程的一类药物，是农业生产中不可缺少的一部分。随着近年来人们对健康饮食的愈加重视，农药残留一直为广大消费者所关注。

硝磺草酮又名甲基磺草酮，是一种能够抑制羟基苯基丙酮酸酯双氧化酶（HPPD）的芽前和苗后广谱选择性除草剂，可有效防治主要的阔叶草和一些禾本科杂草。其以杀草谱广、活性高、混性强、毒性低、对环境友好、对后茬作物安全、使用灵活等特点取得成功。

本实验参考 HJ 850-2017《水质 硝磺草酮的测定 液相色谱法》（征求意见稿），采用依利特公司生产的高效液相色谱仪，对水质中硝磺草酮的液相色谱测定法进行方法验证。

3.2 仪器设备与试剂

表3-1 水质中硝磺草酮的检测HPLC系统配置清单

序号	名称	数量
1	D5101紫外-可见检测器	1台
2	P5102高压恒流泵	1台
3	O5100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	VB5101阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	M5101系统组织器	1台
8	SinoPak SP C18 5 μ m 4.6 \times 250mm	1支
9	5100系统工具包	1套
10	500mL溶剂瓶（无色）	2个
11	S5101自动进样器(选配)	1台
12	M5102系统组织器(选配)	1台

表3-2 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	乙腈	色谱纯
2	磷酸	分析纯
3	纯化水	自制
4	硝磺草酮标准品	

表3-3 样品前处理设备

序号	名称	规格型号
1	溶剂过滤器	1000mL
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W
3	超声清洗器	40/60KHz, 120W
4	涡旋混合器	
5	pH计	

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(10mL)、移液枪(0~1000 μ L)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针等若干。

3.3 实验方法

3.3.1 试剂与相关溶液配制

硝磺草酮标准储备液（10mg/L）：准确移取硝磺草酮标准品溶液（100mg/L）1mL，于10mL容量瓶中，加水定容。

硝磺草酮标准工作液：取一定体积硝磺草酮标准储备液，加水稀释至所需浓度。

磷酸水溶液（pH3.0）：取纯水1L，用磷酸调节pH值至3.0。

3.3.2 样品前处理

取水样适量，用磷酸调节至pH3~4，经0.45 μ m滤膜过滤。当水样可能有共存的有机物干扰目标化合物测定时，可以先将水样用正己烷萃取后再进行分析。

3.3.3 色谱条件

流动相：A相：pH3.0磷酸水溶液，B相：乙腈

色谱柱：SinoPak SP C18 5 μ m 4.6 \times 250mm

流量：0.5mL/min

检测波长：233nm

进样体积：20 μ L

柱温：30 $^{\circ}$ C

表3-4 梯度洗脱条件

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	55	45
20	55	45
22	0	100
40	0	100

3.4 实验结果

3.4.1 典型分析谱图

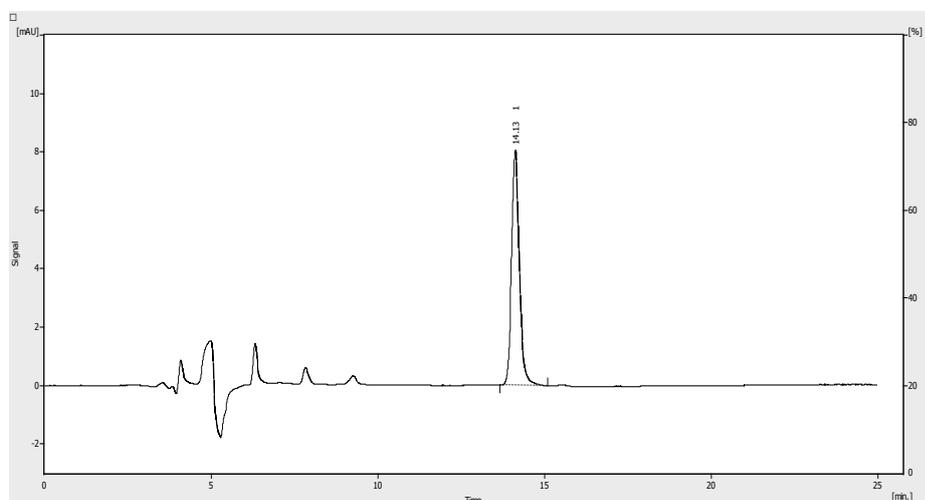


图3-1 1mg/L硝磺草酮标准品谱图

表3-5 硝磺草酮标准品分析色谱参数

物质	保留时间 (min)	拖尾因子	塔板数	柱压 (MPa)
硝磺草酮	14.13	1.18	72700	6.8

3.4.2 线性

表 3-6 不同浓度硝磺草酮标准品对应峰面积数据

序号	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	峰面积 (mV.sec)
1	0.04	4.06
2	0.1	12.50
3	0.25	30.15
4	0.5	63.28
5	1.0	129.66
6	4.0	549.42

按照表 3-6 配制浓度由低至高进样，以标准品浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，得到硝磺草酮的标准溶液线性方程为 $y=136.04x-4.002$ ， $R^2=0.9998$ ，由此可知硝磺草酮在 $0.04\mu\text{g/mL}$ 到 $4\mu\text{g/mL}$ 范围内，线性相关性良好。

3.4.3 检出限

以 3 倍信噪比为仪器检出限，10 倍信噪比为仪器定量限，所得结果如下

图 3-2 硝磺草酮检出限谱图 (0.0025mg/L)

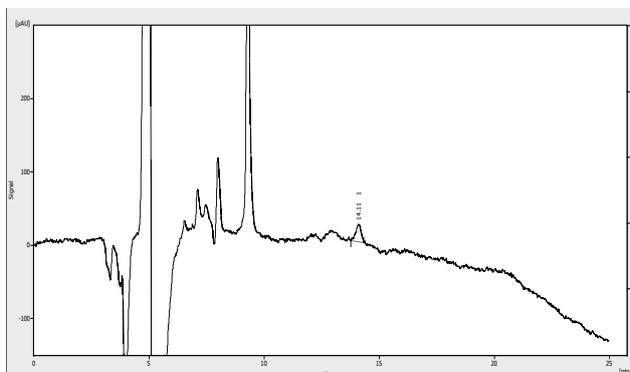


图 3-3 硝磺草酮定量限谱图 (0.01mg/L)

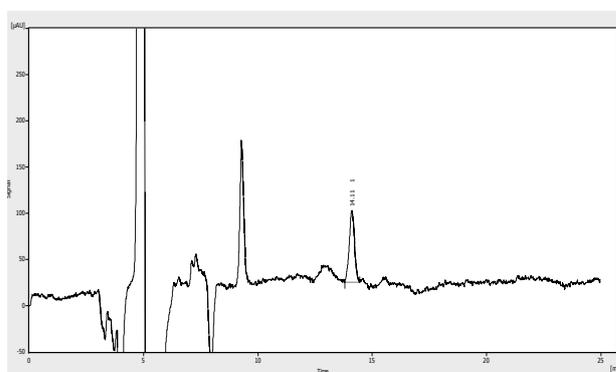


表 3-7 硝磺草酮的检出限、定量限

物质	仪器检出限(mg/L)	仪器定量限(mg/L)	方法检出限(mg/L)	方法定量限(mg/L)
硝磺草酮	0.0025	0.01	0.0025	0.01

3.4.4 方法准确性

分别对生活污水与地表水进行加标，加标浓度为 0.1mg/L、0.25mg/L、0.5mg/L，根据线性结果计算加标回收率。

表 3-8 生活污水加标回收率结果

加标浓度(mg/L)	平行样品	加标回收率(%)
0.1	1	115.49
	2	112.59
	3	116.58
0.25	1	97.37
	2	97.43
	3	97.75
0.5	1	93.45
	2	93.59
	3	94.50

表 3-9 地表水加标回收率结果

加标浓度(mg/L)	平行样品	加标回收率(%)
0.1	1	114.19
	2	116.51
	3	115.93
0.25	1	103.31
	2	102.76
	3	102.18
0.5	1	97.67
	2	98.63
	3	99.03

3.4.5 方法重复性

分别对浓度为 0.05mg/L、0.5mg/L、3.0mg/L 的硝磺草酮标准品进行了平行 6 次精密度测试，具体结果如下。

表 3-10 水质中硝磺草酮分析重复性实验结果 (n=6)

标准品浓度 (mg/L)	平行样品	峰面积 (mV.sec)	相对标准偏差 (%)
0.05	1	6.69	1.66
	2	6.86	
	3	6.79	
	4	6.61	
	5	6.87	
	6	6.89	
0.5	1	67.53	0.19
	2	67.42	
	3	67.54	
	4	67.41	
	5	67.66	
	6	67.74	
3.0	1	402.33	0.29
	2	404.38	
	3	404.24	
	4	404.40	
	5	402.18	
	6	402.14	

3.4.6 实际样品分析

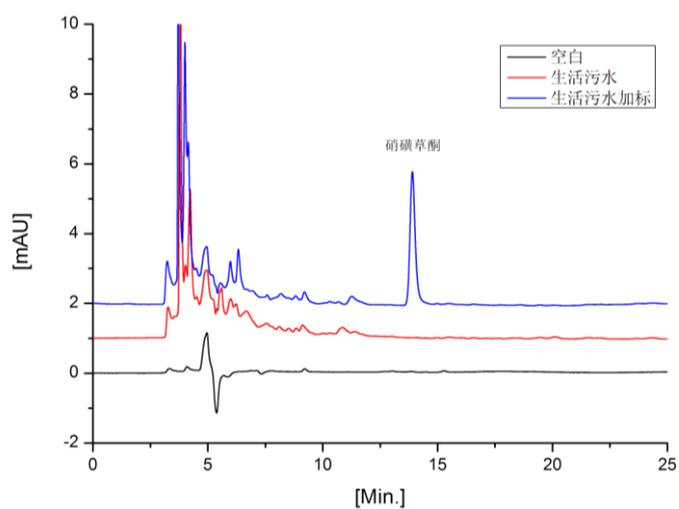


图 3-4 空白、生活污水、生活污水加标 (0.5mg/L) 叠加谱图

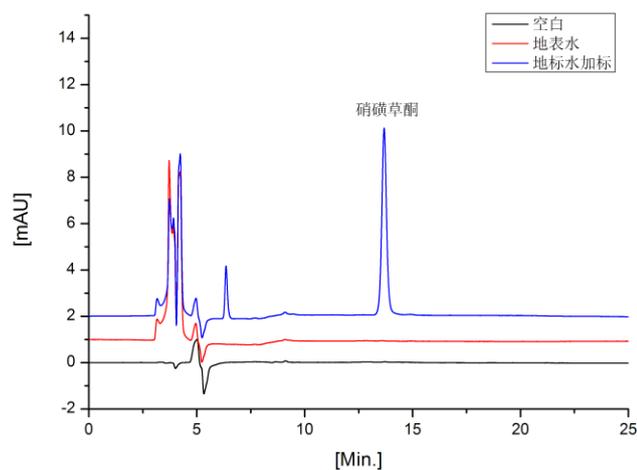


图 3-5 空白、地表水、地表水加标（1.0mg/L）叠加谱图

对生活污水和地表水进行了检测，均未检出硝磺草酮。

3.5 结论

上述实验结果表明，采用依利特公司 iChrom 5100 高效液相色谱仪，检出限为 0.0025mg/L，定量限为 0.01mg/L，硝磺草酮浓度范围在 0.04mg/L~4.0mg/L 内，浓度和峰面积具有良好的线性关系，线性相关系数为 0.9999，回收率在 93.45%~116.58%之间，方法重复性好，完全满足 HJ 850-2017 《水质 硝磺草酮的测定 液相色谱法》要求。

第4章 水质中乙撑硫脲的检测

4.1 前言

乙撑硫脲是代森锰锌在生产加工、贮存和使用过程中降解产生的主要代谢产物，也是二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂的一种杂质和主要环境降解产物。主要用于工业制品、电线等，也用做精细化学的中间体，制造抗氧化剂、杀虫剂、染料、药物和合成树脂。纯品为白色结晶粉末，有苦味，溶于乙醇、甲醇、乙二醇和吡啶等极性溶剂，具有致畸、致癌、致突变作用。

目前对于乙撑硫脲的环境浓度限制暂时没有统一的标准，其中美国某些州规定空气中乙撑硫脲的浓度限值为 $0-0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，欧洲国家规定植物性食品中乙撑硫脲的农药最高残留限量为 $0.05\text{mg}/\text{kg}$ ，我国在《农药工业水污染物排放标准》中规定现有和新建企业水中乙撑硫脲排放限值为 $0.5\text{mg}/\text{L}$ ，现有和新建企业水中乙撑硫脲特别排放限值为 $0.3\text{mg}/\text{L}$ 。

为了检测水质中的乙撑硫脲的实际情况，因此，有必要建立水质中乙撑硫脲的检测方法。本实验是参考 HJ 849-2017《水质 乙撑硫脲的测定 液相色谱法》，进行方法的系统验证，包括线性，检出限，方法精密度和方法准确性，为用户提供了水质中乙撑硫脲的检测的高效液相色谱法(HPLC)解决方案。

4.2 仪器设备与试剂

表4-1 水质中乙撑硫脲检测HPLC系统配置清单

序号	名称	数量
1	UV3100紫外-可见检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
3	O3100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TD-1-15梯度混合器	1个
8	TP3100溶剂托盘	1台
9	SinoChrom ODS-BP $5\mu\text{m}$ $4.6\times 250\text{mm}$	1支
10	500mL溶剂瓶(无色)	2个
11	S3100自动进样器(选配)	1台
12	DG3100在线脱气机(选配)	1台

注：或同等配置其他型号高效液相色谱仪。

表4-2 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	甲醇	色谱纯
2	去离子水	18.2MΩ
3	盐酸	分析纯
4	氢氧化钠	
5	乙撑硫脲标准品	

表4-3 样品前处理设备

序号	名称	规格型号
1	溶剂过滤器	1000mL
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W
3	超声清洗器	40/60KHz, 120W
4	涡旋混合器	
5	分析天平	
6	pH计	

实验过程中其它玻璃器皿还包括棕色容量瓶(5mL、10mL、100mL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、10mL塑料离心管、进样针等若干。

4.3 实验方法

4.3.1 试剂及相关溶液配制

盐酸溶液：准确移取150μL盐酸溶于少量水中，稀释至5mL。

氢氧化钠溶液：准确称取 0.02g 氢氧化钠溶于少量水中，稀释至 5mL。

乙撑硫脲标准储备液(1000mg/L)：准确称取 0.010g 乙撑硫脲标准样品用水准确定容至 10mL，作为乙撑硫脲的标准储备液。

乙撑硫脲标准使用液(1000μg/L)：准确移取乙撑硫脲标准储备液 100μL，用水稀释至 100mL。

乙撑硫脲标准工作液：取一定体积乙撑硫脲标准使用液，加水稀释至所需浓度。

4.3.2 样品前处理

当水样不是中性时，先将水样用盐酸或氢氧化钠溶液调至中性，然后经0.45μm滤膜过滤，进样分析。

4.3.3 色谱条件

流动相：A：甲醇，B：水

色谱柱：SinoChrom ODS-BP 5μm 4.6×250mm

流量：0.5mL/min

检测波长：233nm

进样体积：20μL

柱温：30℃

表4-4 梯度条件

时间 (min)	流动相A(%)	流动相B(%)
0~10	10	90
10~11	10-100	90-0
11~30	100	0

4.4 实验结果

4.4.1 典型分离色谱图

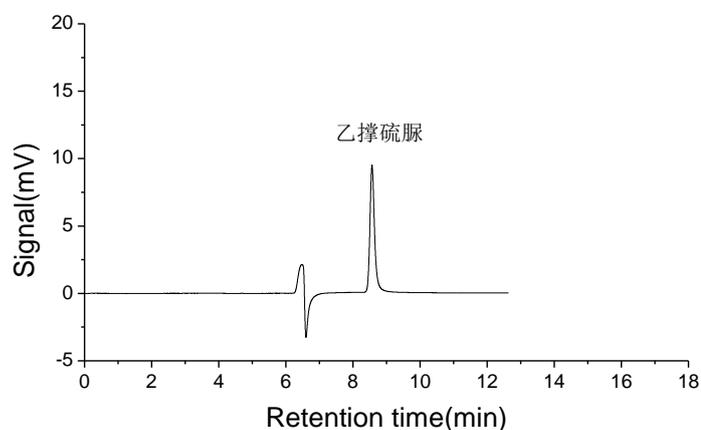


图4-1 乙撑硫脲标准品谱图 (250µg/L)

表4-5 乙撑硫脲标准品谱图参数

物质	保留时间(min)	峰面积(mV,sec)	不对称度	塔板数(N/m)
乙撑硫脲	8.56	89.77	1.38	82900

4.4.2 线性相关性

表 4-6 不同浓度乙撑硫脲标准品对应峰面积

序号	浓度 (µg/mL)	峰面积 (mV.sec)
1	5	1.77
2	10	3.66
3	25	11.73
4	50	17.82
5	100	36.51
6	250	89.77
7	500	183.11
8	1000	367.62

以标准溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，得到线性方程为 $y=0.3669x+0.0167, R^2=0.9999$ ；
由此可知，乙撑硫脲在浓度为 5 µg/mL 到 1000 µg/mL 范围内，线性相关性良好。

4.4.3 检出限

以 3 倍信噪比为仪器检出限，10 倍信噪比为仪器定量限，所得结果如下：

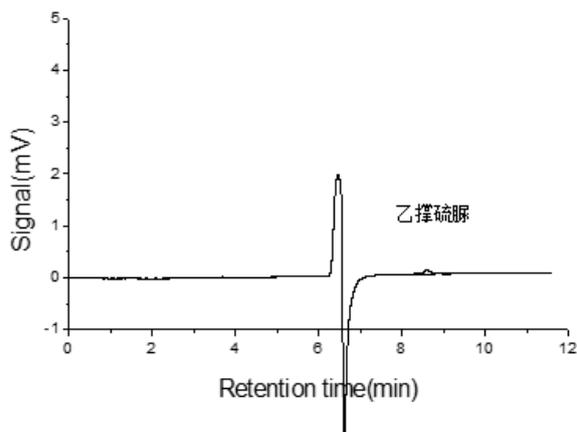


图 4-2 乙撑硫脲仪器检出限谱图 (S/N=3)

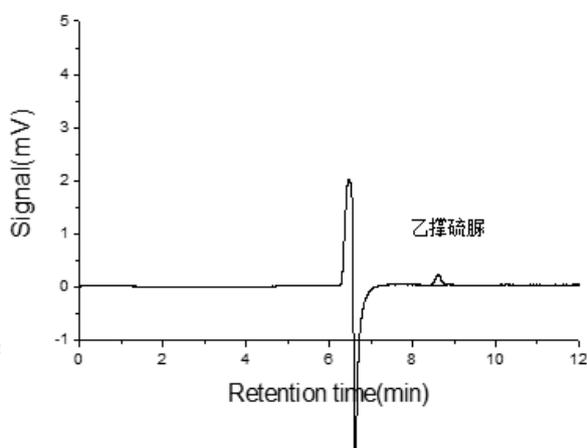


图 4-3 乙撑硫脲仪器定量限谱图 (S/N=10)

表 4-7 乙撑硫脲检出限、定量限

物质	仪器检出限(μg/L)	仪器定量限(μg/L)	方法检出限(μg/L)	方法定量限(μg/L)
乙撑硫脲	1.53	5.00	1.53	5.00

4.4.4 方法重复性

表 4-8 乙撑硫脲分析重复性结果 (n=7)

进样次数	保留时间 (min)	峰面积 (mV.sec)
1	8.60	36.18
2	8.60	36.18
3	8.61	36.25
4	8.59	36.25
5	8.60	36.71
6	8.59	36.47
7	8.59	36.09
平均值	8.60	36.30
RSD(%)	0.06	0.59

4.4.5 方法准确性(加标回收率)

表 4-9 地表水方法准确性结果

加标浓度 (μg/L)	平行样品	实测浓度 (μg/L)	加标回收率 (%)
5.0	1	4.34	86.8
	2	4.45	89.0
	3	4.40	88.0
10.0	1	9.06	90.6
	2	9.22	92.2
	3	9.30	93.0
50.0	1	46.42	92.84
	2	46.15	92.30
	3	46.80	93.60

表 4-10 生活污水方法准确性结果

加标浓度 (μg/L)	平行样品	实测浓度 (μg/L)	加标回收率 (%)
10.0	1	9.25	92.50
	2	9.41	94.10
	3	9.06	90.60
50.0	1	45.77	91.54
	2	46.32	92.64
	3	47.65	95.30
300.0	1	298.54	99.51
	2	298.70	99.57
	3	298.48	99.49

4.4.6 实际样品分析

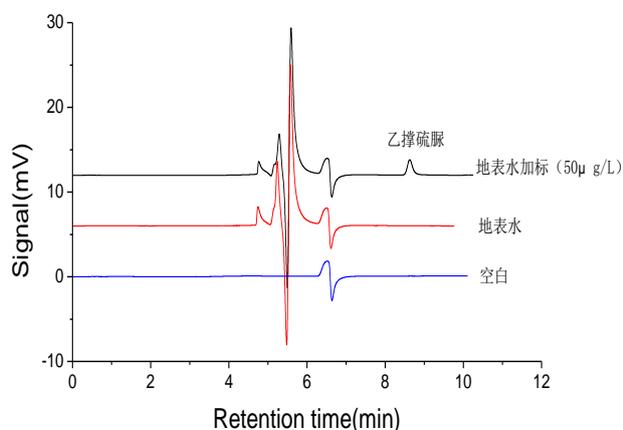


图4-4 空白、地表水、地表水加标叠加谱图

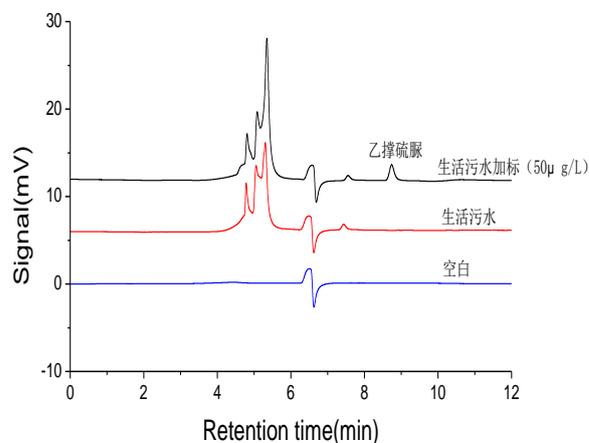


图4-5 空白、生活污水、生活污水加标叠加谱图

从水质中乙撑硫脲测试结果分析，两种水中均不含乙撑硫脲。

4.5 结论

本章建立了水质中乙撑硫脲含量测定方法，并对该方法进行了系统验证。验证结果表明：该分析方法稳定，定量结果准确。乙撑硫脲标准品在 5.0~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内具有良好的线性相关性，线性相关系数为 0.9999；加标浓度由选取 3 个加标水平测试，实际样品生活污水的加标回收率在 90%~100% 之间，地表水加标回收率在 86%~94% 之间。仪器检出限和定量限分别为 1.53 $\mu\text{g/L}$ 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ ；方法检出限和定量限分别为 1.53 $\mu\text{g/L}$ 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。该方法操作简便，检测灵敏度能够满足定性和定量要求；具有非常好的精密度和准确性。

第5章 水质中苯并(a)芘的检测

5.1 前言

多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于环境中具有“三致作用”的持久性有机污染物，受到国际上的广泛关注。苯并(a)芘是多环芳烃中有代表性的化合物之一，是一种常见的高活性间接致癌物和突变原，也是最主要的检测项目之一，根据国家卫生部发布的 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》及环境保护局发布的 GB3097-1997《海水水质标准》的规定，将苯并(a)芘列为多环芳烃中唯一的指标加以检测，并规定了饮用水中的最高允许含量为 0.01 μg/L，海水中最高允许含量为 0.0025 μg/L。

目前，检测水质中苯并(a)芘含量的方法主要有液相色谱法^{[1][2][5]}、气相色谱法^[3]、气相色谱-质谱法^[4]。苯并(a)芘在水中的溶解度很小，目前常用的富集方法主要有固相萃取和液液萃取^[1-5]，两种前处理方法均耗时较长。本文建立了一套在线固相萃取装置，与高效液相色谱系统相结合，简化前处理步骤，快速检测水质中苯并(a)芘的含量。

5.2 仪器设备与试剂（液液萃取-HPLC法）

本节所用仪器设备与试剂适用于参照 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》中样品前处理方法进行实验。

表5-1 EClassical 3100型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	荧光检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
3	O3100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TD-1-15梯度混合器	1个
8	TP3100溶剂托盘	1台
9	SinoPak C18 5 μm 4.6 \times 250mm色谱柱	1支
10	AD适配器	1台
11	500mL溶剂瓶（无色）	2支
12	UV3100紫外-可见检测器	1台
13	S3100自动进样器(选配)	1台
14	DG3100在线脱气机(选配)	1台

表5-2 主要化学试剂、材料清单

序号	试剂	纯度
1	甲醇	色谱纯
2	去离子水	18.2M Ω
3	活性氧化铝	
4	盐酸溶液	$\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$
5	玻璃棉	
6	活性炭	20~40目
7	环己烷	色谱纯
8	苯	
9	无水硫酸钠	
10	氢氧化钠溶液	
11	苯并(a)芘标准品	

表5-3 主要样品前处理设备

序号	名称	规格型号
1	溶剂过滤器	1000mL
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W
3	超声清洗器	40/60KHz, 120W
4	涡旋混合器	
5	分析天平	
6	分液漏斗	1000mL
7	KD浓缩器	
8	层析柱	内径5mm,长10cm

实验过程中其它玻璃器皿还包括棕色容量瓶(10 mL、50 mL、100mL)、移液枪(0~1000 μL , 0~5000 μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、滤膜等若干。

5.3 仪器设备与试剂（在线固相萃取-HPLC法）

实验中发现，GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》中样品前处理方法烦琐，复杂；因此，依利特对该方法进行了升级，采用在线固相萃取法对样品进行富集，能够简化实验步骤的同时极大提高检测灵敏度。本节仪器设备与试剂适用于采用在线固相萃取对样品进行前处理。

表5-4 EClassical 3100在线固相萃取-高效液相色谱统配置清单

序号	名称	数量
1	荧光检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
	P1100高压恒流泵	1台
3	O3100色谱柱恒温箱	1台
4	两位六通阀切换阀（在线富集用）	1个
5	ZJ-1阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TD-1-15梯度混合器	1个
8	TP3100溶剂托盘	1台
9	SinoPak C18 5 μ m 4.6 \times 250mm色谱柱	1支
10	佳杰C18分析保护柱	1支
11	AD适配器	1台
12	500mL溶剂瓶（无色）	2支
13	UV3100紫外-可见检测器	1台
14	S3100自动进样器(选配)	1台
15	DG3100在线脱气机(选配)	1台

表5-5 主要化学试剂、材料清单

序号	试剂	纯度
1	甲醇	色谱纯
2	环己烷	色谱纯
3	去离子水	18.2M Ω
4	苯并(a)芘标准品	

表5-6 其它样品前处理设备

序号	名称	规格型号	备注
1	溶剂过滤器	1000mL	流动相过滤
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W	流动相过滤, GM-0.33A
3	超声清洗器	3L/6L, 40/60KHz, 120W	流动相脱气, AS3120
4	分析天平		称量样品
5	涡旋混合器		

实验过程中其它玻璃器皿还包括棕色容量瓶（10 mL、50 mL、100mL）、移液枪(0~1000 μ L, 0~5000 μ L)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、PDVF滤膜等若干。

5.4 实验方法（液液萃取-HPLC 法）

5.4.1 标准溶液配制：

苯并(a)芘标准储备液（100 μ g/mL）：称取5.00mg苯并(a)芘，用少量苯溶解后，加环己烷定容至50mL。装入棕色瓶，储存于冰箱，可保存6个月。

苯并(a)芘标准中间液（1 μ g/mL）：吸取1.00mL苯并(a)芘标准储备液于100mL棕色容量瓶内，用环己烷稀释。储存冰箱可保存1个月。

苯并(a)芘标准使用溶液：取苯并(a)芘标准中间液适量用环己烷稀释成所需浓度。

5.4.2 样品配制

水样的萃取（在暗室，有微弱黄光下操作）：取5mL水样至于1000mL分液漏斗中，用70mL环己烷分三次萃取（30mL、20mL、20mL），每次震荡5min，注意放气，放置15min，分出环己烷萃取液，合并三次萃取液于250mL具塞锥形瓶中，加入5-10g无水硫酸钠脱水。

萃取液净化：a)将活性氧化铝在不断振荡下装入底部装有少许处理过的玻璃棉层析柱内，氧化铝高度5-7cm，上面再装填1-2cm的无水硫酸钠，用少量环己烷润湿，不得有气泡。

b)将萃取后的水样注入氧化铝柱上，锥形瓶中残留的无水硫酸钠用20mL环己烷分次洗涤，洗涤液过柱。用10mL苯（不含苯并(a)芘）洗氧化铝柱，收集苯洗脱液。

样品浓缩：将苯洗脱液至于KD浓缩器内，于60-70 $^{\circ}$ C水浴中减压浓缩至0.1mL。

5.4.3 色谱条件

色谱柱：SinoPak C18 5 μ m,4.6mm \times 250mm

流动相：甲醇/纯水(90:10)

检测：激发 290nm，发射 430nm

流速：2mL/min

进样：10 μ L

柱温：30 $^{\circ}$ C

5.5 实验方法（在线固相萃取-HPLC法）

5.5.1 标准溶液配制

标准溶液配置同4.4.1。

5.5.2 样品前处理

准确量取水样50mL于100mL容量瓶中，加入甲醇定容至100mL，超声提取10min，经PDVF有机滤膜过滤后，由进样泵将水样注入SPE柱进行富集。

5.5.3 色谱条件

色谱柱：SinoPak C18 5 μ m,4.6mm \times 250mm

表 5-7 样品富集与分析流程表

流动相 A：甲醇，流动相 B：纯水

检测：激发 290nm，发射 430nm

流速：见右表

柱温：30 $^{\circ}$ C

泵 C:过滤后的样品

时间 (min)	流速 (mL/min)			阀状态
	泵A	泵B	泵C	
0-1	0.5	0.5	0	Inject
1-2	0.5	0.5	4	Inject
2-7	0.9	0.1	4	Load
7-32	0.9	0.1	0	Inject

5.5.4 在线固相萃取-高效液相色谱法流程

当切换阀处于Load状态时，经过前处理的样品经泵C进入到SPE柱进行富集与净化，此时流动相经过泵A、泵B进入到HPLC分析色谱柱；富集结束后，将切换阀切换到Inject状态，此时SPE柱被切换到HPLC分析流路进行洗脱与分析，当HPLC分离分析结束后，调整流动相比比例平衡SPE柱，准备下一次富集，如图4-1。

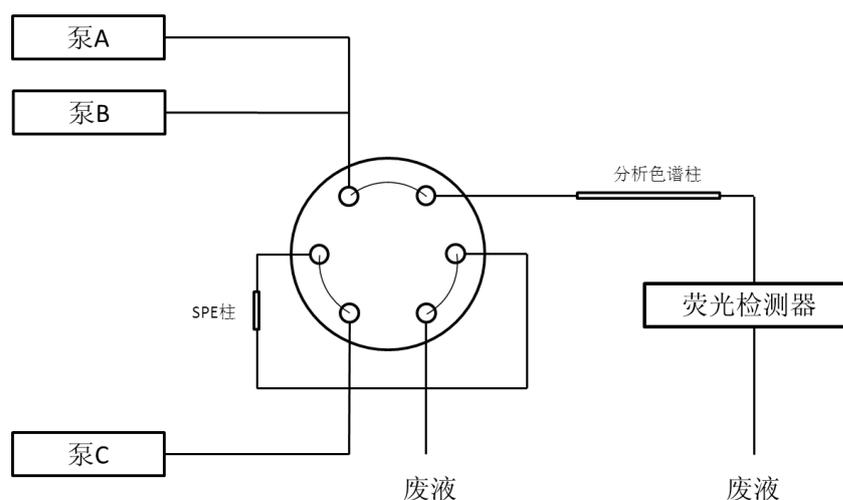


图5-1 在线固相萃取-高效液相色谱法流程图(Load状态)

5.6 实验结果

5.6.1 典型分离色谱图

经过大量实验，确定最佳色谱条件，详见 5.5.3。在最佳色谱条件下，苯并(a)芘典型分离色谱图如图 5-2 所示。

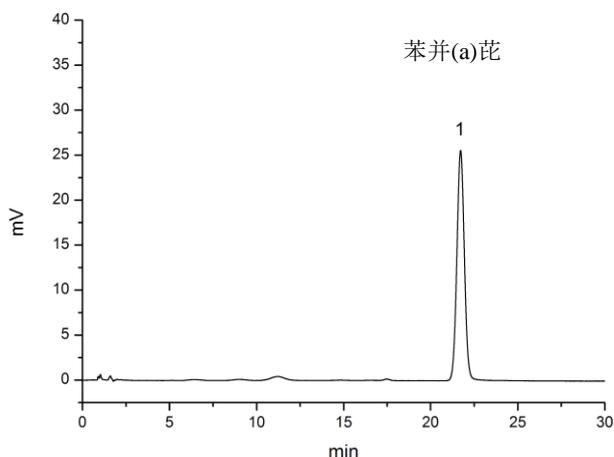


图5-2 0.01 µg/mL苯并(a)芘标准品谱图

5.6.2 标准曲线的绘制

配制浓度分别为 0.001 µg/L、0.005 µg/L、0.01 µg/L、0.02 µg/L、0.05 µg/L、0.1 µg/L 的苯并(a)芘加标水样，用在线固相萃取法进行富集与分析，苯并(a)芘加标溶液浓度-峰面积线性曲线为 $y=51617x+76.328$ ，线性相关系数为 0.9994，表明苯并(a)芘在水中浓度在 0.001~0.1 µg/L 范围内具有良好的线性相关性。

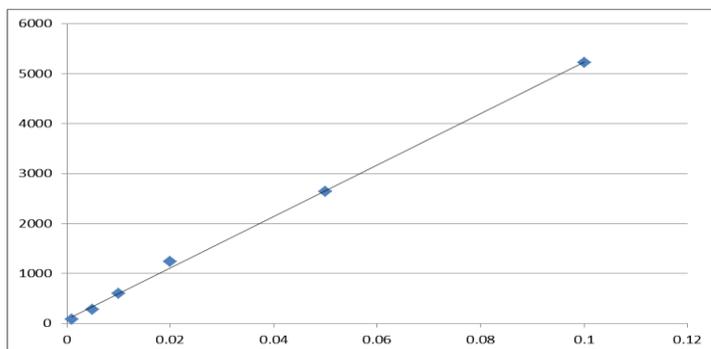


图 5-3 苯并(a)芘加标溶液浓度-峰面积线性曲线

5.6.3 检出限与定量限

峰高为 3 倍信噪比对应的浓度为仪器检出限, 10 倍信噪比对应的浓度为仪器定量限。检出限、定量限结果如表 5-2。

表 5-2 苯并(a)芘仪器检出限、定量限

物质	仪器检出限	仪器定量限
苯并(a)芘	$5 \times 10^{-6} \mu\text{g/L}$	$3 \times 10^{-5} \mu\text{g/L}$

5.6.4 加标回收率

加标水平按浓度低、中、高分别为 $0.001 \mu\text{g/L}$ 、 $0.0025 \mu\text{g/L}$ 、 $0.01 \mu\text{g/L}$, 加标回收率在 80.35%~105.08%之间, $0.0025 \mu\text{g/L}$ 浓度加标回收率 RSD 为 3.34%(n=8), 具体结果如表 5-3 所示。

表 5-3 加标回收率结果

加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平行样品	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
1×10^{-3}	1	1.05×10^{-3}	105.08
	2	9.70×10^{-4}	96.95
	3	9.69×10^{-4}	96.92
0.0025	1	2.01×10^{-3}	80.35
	2	2.06×10^{-3}	82.44
	3	2.08×10^{-3}	83.22
	4	2.05×10^{-3}	81.90
	5	2.12×10^{-3}	84.65
	6	2.22×10^{-3}	88.79
	7	2.17×10^{-3}	86.89
	8	2.06×10^{-3}	82.37
0.01	1	0.0102	101.96
	2	0.0098	97.85
	3	0.0100	100.36

5.7 结论

本文建立了在线固相萃取-高效液相色谱法快速分析水质中苯并(a)芘含量的方法, 水样经超声提取与过滤后直接进样, 在线富集与 HPLC 分离分析有机集成, 节省了大量的时间与人力, 结果准确, 适用于水质中苯并(a)芘的检测。

5.8 参考文献

- [1] 张朝青, 邢雁, 余雷, 高效液相色谱法测定水源中苯并芘的方法研究[J], 广东化工, 2014, 8(41): 151-152。
- [2] 贺光秀, 贾瑞宝, 邓长江, 高效液相色谱法测定生活饮用水中的苯并(a)芘[J], 化学分析计量, 2014, 23(3): 50-52。
- [3] 郑海涛, 刘菲, 刘永刚. 固相萃取—气相色谱法测定水中多环芳烃[J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 148—152。
- [4] 陈慧, 黄要红, 蔡铁云. 固相萃取—气相色谱 / 质谱法测定水中多环芳烃[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(1): 72—74。
- [5] HJ478-2009 《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》。

第6章 水质中灭多威、灭多威肟的检测

6.1 前言

灭多威是中国及世界上广泛使用的一种氨基甲酸酯类杀虫剂，并于1997年被世界野生动物基金会列为可疑的环境内分泌物。因灭多威的使用量大、土壤中迁移性强、水中溶解性高、半衰期长，目前在某些地区的湖泊、海洋和地下水中检测到灭多威残留，已经对水生生态系统和人类饮用水源构成了潜在威胁。

而灭多威肟是氨基甲酸酯类农药灭多威合成的中间体，具有热不稳定性及升华性和极强的水溶解性。灭多威肟是生产灭多威工业废水中主要污染物，检测水中灭多威肟含量对控制灭多威生产污水物的排放同样具有重要的意义。

基于以上原因，依利特公司参照HJ 849-2017《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》，提出了水质中灭多威和灭多威肟的解决方案。相关实验操作人员可参考本实验中的方法，进行水质中灭多威及灭多威肟检测。

6.2 仪器设备与试剂

表6-1 EClassical 3100高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	UV3100紫外-可见检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
3	O3100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TD-1-15梯度混合器	1个
8	TP3100溶剂托盘	1台
9	SinoPak SP C18 5 μ m 4.6 \times 150mm色谱柱	1支
10	500mL溶剂瓶（无色）	2个
11	S3100自动进样器(选配)	1台
12	DG3100在线脱气机(选配)	1台

注：或同等配置的其他型号的高效液相色谱仪

表6-2 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	甲醇	色谱纯
2	去离子水	18.2MΩ
3	灭多威、灭多威 肟标准品	≥98.5%

表6-3 样品前处理设备

序号	名称	规格型号
1	溶剂过滤器	1000mL
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W
3	超声清洗器	40/60KHz, 120W
4	涡旋混合器	

实验过程中其它玻璃器皿还包括棕色容量瓶(5mL、10mL、100mL)、移液枪枪头(1mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、10mL塑料离心管、进样针等若干。

6.3 实验方法

6.3.1 试剂及标准溶液配制

标准储备液(10μg/mL): 取 100μg/mL 的灭多威各及灭多威肟 1mL, 加水稀释至 10mL, 得到标准储备液。

标准工作液(1μg/mL): 取 10μg/mL 的标准储备液 1mL。加水稀释至 100mL, 得到标准工作液。

标准使用液: 使用纯水分别配制浓度为 5、10、20、50、100、200、500、1000μg/L 的标准使用液。

6.3.2 样品前处理

水样实际样品用 0.45μm 滤膜过滤后备用。

6.4 色谱条件

流动相 A: 乙腈, 流动相 B: 纯水

检测波长: 232nm

流速: 1.0mL/min

进样量: 50μL

柱温: 30°C

表 6-4 梯度洗脱条件

时间(min)	流动性A(%)	流动性B(%)
0	30	70
6	30	70
8	100	0
14	100	0

6.5 实验结果

6.5.1 典型分离色谱图

进样分析 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液，结果如下所示：

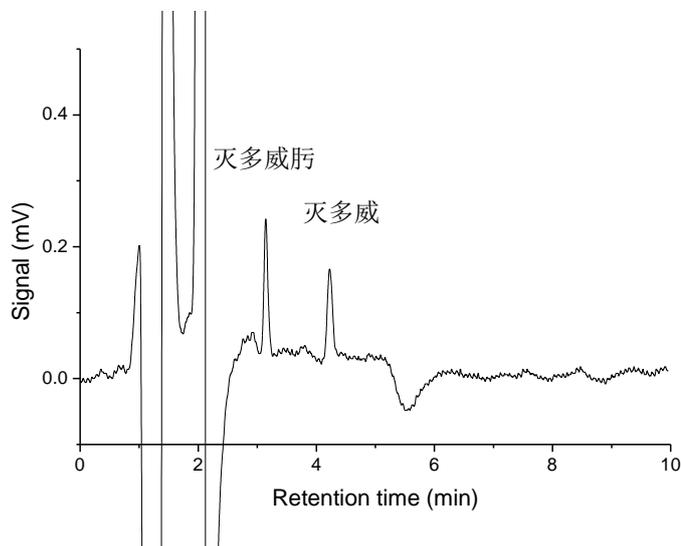


图6-1 典型分离谱图

6.5.2 线性相关性

依次进样分析浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 、1000 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液，结果如下所示。

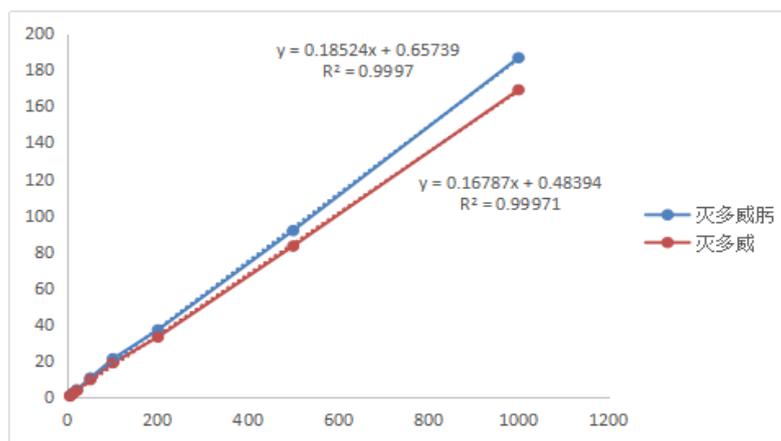


图6-2 线性相关性

从上图可知，灭多威肟和灭多威均线性相关系数均大于 0.999，在 5 $\mu\text{g/L}$ 到 1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内，均具有良好的线性相关性。

6.5.3 检出限及定量限

以三倍信噪比为仪器检出限，10 倍信噪比为仪器定量限，结果如下：

表 6-5 灭多威、灭多威肟的检出限、定量限

物质	仪器检出限($\mu\text{g/L}$)	仪器定量限($\mu\text{g/L}$)	方法检出限($\mu\text{g/L}$)	方法定量限($\mu\text{g/L}$)
灭多威肟	0.7	0.8	2.2	3.2
灭多威	1.0	0.9	3.4	3.6

6.5.4 方法重复性

进行了方法重复性的实验，对 3 份空白生活污水样品进行平行加标实验，加标浓度分别为 $10\mu\text{g/L}$ ， $100\mu\text{g/L}$ 及 $800\mu\text{g/L}$ ，实验结果如下所示。

表 6-6 低浓度方法重复性

平行序号	本底值($\mu\text{g/L}$)	加入浓度($\mu\text{g/L}$)	实测浓度($\mu\text{g/L}$)	
			灭多威肟	灭多威
1	0	10	10.02	7.96
2	0	10	9.61	8.39
3	0	10	9.82	8.21
平均值($\mu\text{g/L}$)			9.82	8.19
RSD%			2.08	2.66

表 6-7 中等浓度方法重复性

平行序号	本底值($\mu\text{g/L}$)	加入浓度($\mu\text{g/L}$)	实测浓度($\mu\text{g/L}$)	
			灭多威肟	灭多威
1	0	100	93.68	86.72
2	0	100	89.79	82.84
3	0	100	90.57	84.96
平均值($\mu\text{g/L}$)			91.35	84.84
RSD%			2.25	2.29

表 6-8 高浓度方法重复性

平行序号	本底值($\mu\text{g/L}$)	加入浓度($\mu\text{g/L}$)	实测浓度($\mu\text{g/L}$)	
			灭多威肟	灭多威
1	0	800	832.06	787.43
2	0	800	828.27	785.50
3	0	800	834.62	776.92
平均值($\mu\text{g/L}$)			831.65	783.28
RSD%			0.38	0.71

由以上结果可知，低、中、高浓度下，该方法重复性均良好。

6.5.5 方法准确

进行了方法重复性的实验，对 3 份空白样品进行平行加标实验，加标浓度分别为 10 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 及 800 $\mu\text{g/L}$ ，实验结果如下表所示。

表 6-9 灭多威肟加标回收率

平行样品	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测浓度平均值 ($\mu\text{g/L}$)	测定加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率平均%
1	0	10	9.82	9.82	98.2
2	0	100	91.35	91.35	91.3
5	0	800	831.65	831.65	103.9

表 6-10 灭多威加标回收率

平行样品	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测浓度平均值 ($\mu\text{g/L}$)	测定加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率平均%
1	0	10	8.19	8.19	81.9
2	0	100	84.84	84.84	84.8
5	0	800	783.28	783.28	97.9

采用以上方法，实验验证测得灭多威、灭多威肟使用该方法的检出限分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ ，定量限分别为 3.4 $\mu\text{g/L}$ 、2.2 $\mu\text{g/L}$ ；灭多威、灭多威肟浓度范围在 5.0~1000 $\mu\text{g/L}$ 内，浓度和峰面积具有良好的线性关系，线性相关系数均大于 0.999；方法重复性好，满足 HJ 851-2017《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》要求。

6.5.6 实际样品分析

进样分别分析地表水及生活污水，结果如下所示：

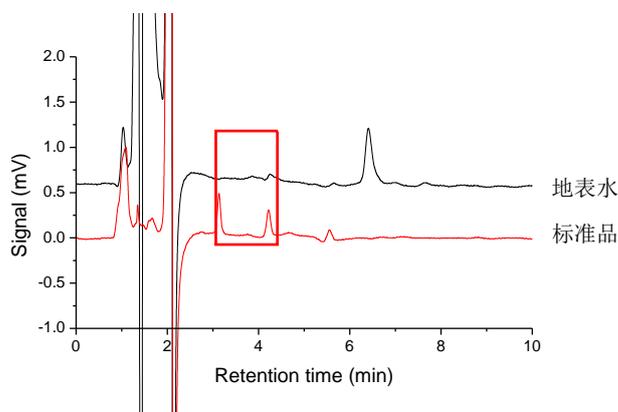


图 6-3 地表水样品谱图

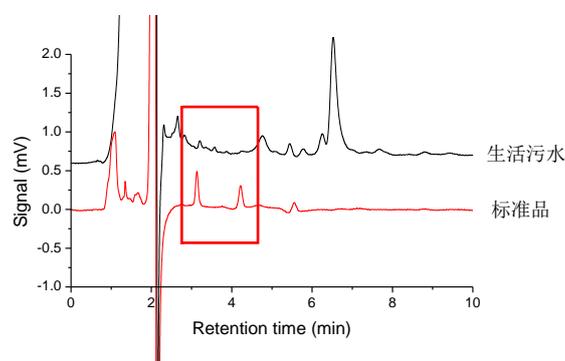


图 6-4 生活污水样品谱图

1.灭多威肟, 2.灭多威

第7章 水质中草甘膦的检测

7.1 前言

7.1.1 什么是草甘膦

草甘膦是广泛使用的许多除草剂中的有效活性化学成分，它在欧盟的使用受到了严格的监管。

7.1.2 草甘膦性质

草甘膦是一种水溶性除草剂，具有高效、低毒、广谱的特点，已成为目前世界上应用最广泛产量最大的除草剂。草甘膦进入植物 6-7 天后，即大部分被代谢、分解掉了，主要代谢物为氨基甲酸。

7.1.3 草甘膦结构

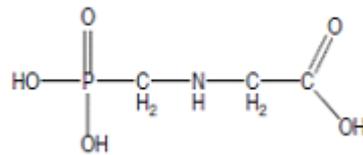


图 7-1 草甘膦的结构式

7.1.4 草甘膦的危害

草甘膦是一种非选择性、无残留灭生性除草剂，对多年生根杂草非常有效，广泛用于橡胶、桑、茶、果园及甘蔗地。主要抑制植物体内的烯醇丙酮基莽草素磷酸合成酶，从而抑制莽草素向苯丙氨酸、酪氨酸及色氨酸的转化，使蛋白质合成受到干扰，导致植物死亡。草甘膦只有在摄入量极大的情况下才会对人体产生危害。

7.1.5 检测方法

目前草甘膦的测方法较多，常见的检测方法有分光光度法、高效液相色谱法、气相色谱法、色谱-质谱联用法等，以上方法均存在一定的缺陷，如分光光度法方法繁琐，易受其他离子的干扰，常常使分析结果偏高。高效液相色谱法、气相色谱法、色谱-质谱联用法其预处理步骤较为繁杂、费时。《GBT 5750.9-2006 生活饮用水标准检验方法 农药指标》中介绍了相应的检测方法为柱前衍生高效液相色谱法，其前处理较为繁琐，水样需要浓缩。

本文是采用直接进样高效液相色谱-柱后衍生发测定水中的草甘膦，该方法简便、灵敏、快速、准确。具体的实验原理如图 7-2 及图 7-3 所示。

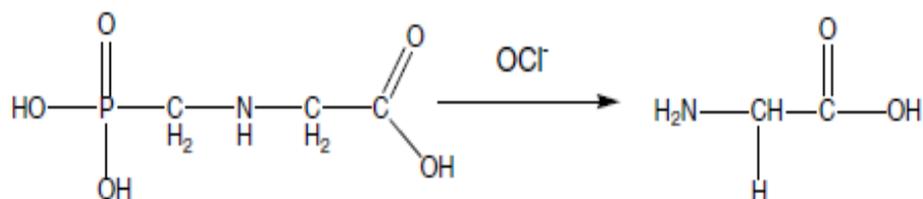


图 7-2 草甘膦的氧化反应

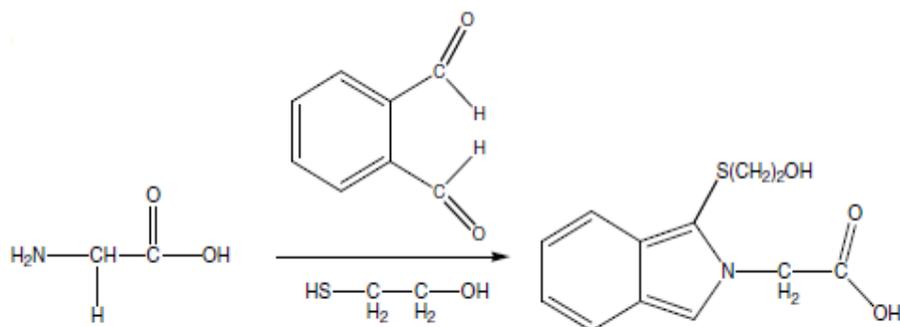


图 7-3 草甘膦的荧光标记反应

依利特公司，参考《GB/T 5750.9-2006 生活饮用水标准检验方法 农药指标》，进行方法的系统验证，包括线性，检出限，方法精密度和方法准确性，为用户提供了生活饮用水中草甘膦检测的高效液相色谱法(HPLC)解决方案。

7.2 仪器设备与试剂

表7-1 EClassical 3100高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	UV3100紫外-可见检测器(选配)	1台
2	P3100高压恒流泵	3台
3	O3100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1 阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TD-1-15梯度混合器(选配)	1个
8	TP3100溶剂托盘	1台
9	Shodex IC SI-90 4E色谱柱	1支
10	荧光检测器	1台
11	AD适配器	1套
12	PD3110柱后衍生器	1套
13	500mL流动相瓶	2个
14	S3100自动进样器(选配)	1台
15	DG3100脱气机(选配)	1台

表7-2 iChrom 5100高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	D5101紫外-可见检测器(选配)	1台
2	P5102高压恒流泵	3台
3	O5100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	VB5101 阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	M5101系统组织器	1台
8	AD模块	1套
9	Shodex IC SI-90 4E色谱柱	1支
10	荧光检测器	1台
11	PCD3020柱后衍生器	1套
12	5100系统工具包	1套
13	500mL流动相瓶	2个
14	S5101自动进样器(选配)	1台
15	M5102系统组织器(选配)	1台

注：或同等配置的其他型号的高效液相色谱仪

表7-3 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	次氯酸钙	国药集团化学试剂
2	磷酸二氢钾	分析纯
3	氯化钠	分析纯
4	氢氧化钠	分析纯
5	硼酸	分析纯
6	氢氧化钾	分析纯
7	邻苯二甲醛	百灵威
8	2-巯基乙醇	百灵威
9	去离子水	18.2MΩ
10	草甘膦标准品	百灵威

表7-4 主要样品前处理设备

序号	名称	规格型号	备注
1	溶剂过滤器	1000mL	流动相过滤
2	超声清洗器	3L/6L, 40/60KHz, 120W	流动相脱气, AS3120
3	精密电子天平	感量为万分之一	称量

实验过程中其它聚丙烯器皿还包括容量瓶(100mL)、移液枪(0~1000μL, 0~5000μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针、滤膜等若干。

7.3 实验方法

7.3.1 标准溶液配制

草甘膦母液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$): 称取草甘膦标准品 0.01g 于 100mL 容量瓶中, 加水溶解, 定容摇匀。

草甘膦标准储备液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$): 确称移取 1mL 浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的草甘膦于 100mL 容量瓶中, 加水定容至 100mL。

草甘膦标准工作液: 用水稀释草甘膦标准储备液, 分别配置草甘膦标准工作液, 浓度分别为 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

7.3.2 样品前处理

水样中加 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硫代硫酸钠, 过滤后, 直接进样。

7.3.3 色谱条件

流动相: 0.3mmol/L 氢氧化钠+20mmol/L 碳酸钠 (用磷酸调节 pH 为 3.52);

流动相流速: 0.5mL/min

氧化剂流速: 0.5mL/min

荧光标记流速: 0.3mL/min

进样量: 100 μL ;

色谱柱: Shodex IC SI-90 4E, 4.0 \times 250mm;

柱温: 50 $^{\circ}\text{C}$;

柱后衍生温度: 36 $^{\circ}\text{C}$

检测波长: 激发 340nm, 发射 430nm;

氧化剂: 称 0.05g 次氯酸钙加 50mL 水, 搅拌 45min。取 10mL 次氯酸钙于 1L 容量瓶中, 加入 1.74g 磷酸二氢钾, 11.6g 氯化钠, 0.4g 氢氧化钠, 加水溶解后, 定容至 1L, 混匀。

荧光标记: 称 100g 硼酸和 72g 氢氧化钾于 700mL 纯水中, 溶解后转移至 1L 容量瓶, 1-2h 之后, 加入含 0.8g 邻苯二甲醛的 5mL 甲醇溶液, 2.0mL 2-巯基乙醇溶液, 加水定容, 混匀。

7.4 实验结果

7.4.1 典型分离色谱图

进样分析浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的草甘膦标准工作液，使用 7.3.3 中的色谱条件，结果如下图所示。

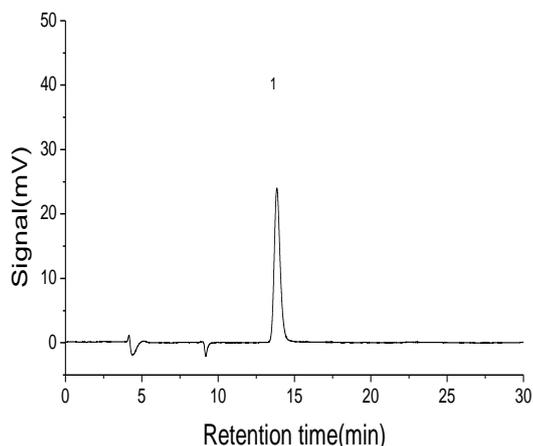


图7-4 草甘膦标准品衍生谱图

表 7-5 色谱参数

物质	保留时间(min)	峰面积(mV,sec)	不对称度	塔板数(N/m)
草甘膦	13.84	639.58	1.37	25300

从以上结果可知，草甘膦分析速度较快，不对称度好，柱效较高，适合于草甘膦的分析。

7.4.2 线性范围

将草甘膦标准工作溶液，按 7.3.3 中色谱条件进行分析，线性及检出限如下所示。

表 7-6 线性方程

物质	线性方程	线性相关系数R
草甘膦	$y = 1289.8x + 1.0485$	1.000

从上表可知，草甘膦浓度在 0.005 $\mu\text{g/mL}$ 到 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 线性范围内线性相关系数大于 1.00。

以 3 倍信噪比对应的浓度换算为仪器的检出限，以 10 倍信噪比对应的浓度为仪器的定量限。

计算草甘膦的检出限及定量限，结果如下表所示。

7.4.3 检出限

表7-7 检出限对比

	方法检出限($\mu\text{g/mL}$)	GB/T 5009.23-2006检出限($\mu\text{g/mL}$)
草甘膦	0.0015	0.0250

从以上结果可知，该方法草甘膦的检测灵敏度明显低于国标中的要求（本实验进样量为 $100\mu\text{L}$ ，国标中进样量为 $200\mu\text{L}$ ），完全符合检测要求。

7.4.4 实际样品

以自来水作为实际样品，按本文中提到的方法并进行了分析，结果如下所示。

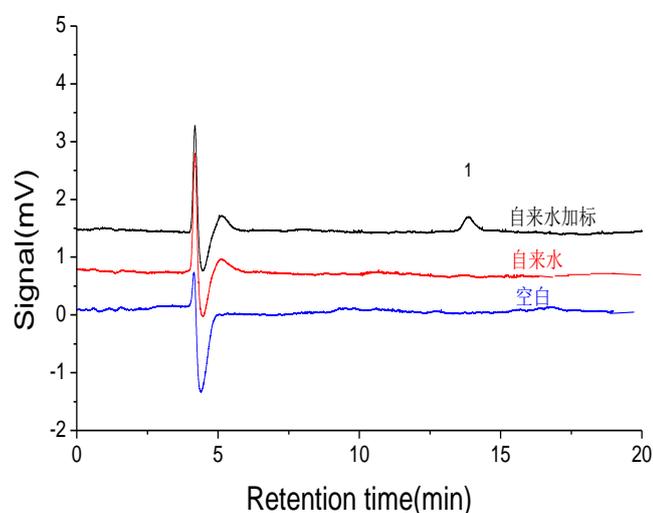


图 7-5 自来水样品谱图

表 7-8 实际样品分析结果

草甘膦	浓度($\mu\text{g/mL}$)
自来水	未检出

7.5 参考文献

[1] GBT 5750.9-2006 《生活饮用水标准检验方法 农药指标》

第8章 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定

8.1 试剂与前处理设备

表8-1 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	丙酮	农残级
2	环己烷	色谱纯
3	二氯甲烷	农残级
4	玉米油	药用级
5	邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯	研发专用, 百灵威
6	甲氧滴滴涕	分析用标品
7	萘	99.8%标品
8	硫	99.95%标品

表8-2 主要样品前处理设备

序号	名称	规格型号	备注
1	溶剂过滤器	1000mL	流动相过滤
2	隔膜真空泵	0.08MPa, 160W	流动相过滤, GM-0.33A
3	分析天平		精确到0.0001g
4	超声清洗器	3L/6L, 40/60KHz, 120W	流动相脱气, AS3120
5	涡旋混合器		混合
6	氮吹仪		干燥
7	索氏提取装置		样品提取

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(1mL、5mL、10mL、100mL)、250mL 圆底烧瓶、移液枪(0~1000 μ L, 0~5000 μ L)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性 PVC 手套、一次性口罩、滤膜等。

8.2 实验方法

8.2.1 标准溶液配制

凝胶渗透色谱校准溶液：含有玉米油(25 mg/ml)、邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯 (1 mg/ml)、甲氧滴滴涕(200 mg/L)、萘(20 mg/L)和硫(80 mg/L)的混合溶液。

半挥发性有机物标准贮备液： $\rho=1000$ mg/L~5000 mg/L，市售有证标准溶液。

半挥发性有机物标准中间液： $\rho=200$ μ g/ml~500 μ g/ml。用二氯甲烷-丙酮混合溶剂(体积比 1:1)稀释半挥发性有机物标准贮备液。

内标贮备液： $\rho=5000$ mg/L。1,4-二氯苯-d4、萘-d8、蒽-d10、菲-d10、蒽-d12 和萘-d12，市售有证标准溶液。亦可选用其他性质相近的半挥发性有机物做内标。

内标中间液： $\rho=200$ μ g/ml~500 μ g/ml。用二氯甲烷-丙酮混合溶剂(体积比 1:1)稀释配置内标贮备液，并混匀。

替代物贮备液： $\rho=1000$ mg/L~4000 mg/L。苯酚-d6、2-氟苯酚、2,4,6-三溴苯酚、硝基苯-d5、2-氟联苯、4'4'-三联苯-d14 等市售有证标准溶液。

干燥剂：优级纯无水硫酸钠（Na₂SO₄）或粒状硅藻土 250 μm~150 μm(60 目~100 目)。置于马弗炉中 400 °C 烘烤 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

8.2.2 样品准备

将样品放在搪瓷盘或不锈钢盘上，混匀，除去枝棒、叶片、石子等异物，按照 HJ/T 166 进行四分法粗分。用于筛选污染物为目的的样品，应对新鲜样品进行处理。自然干燥不影响分析目的时，也可将样品自然干燥。新鲜土壤或沉积物样品可采用冷冻干燥和干燥剂方法干燥。如果土壤或沉积物样品中水分含量较高(大于 30%)，应先进行离心分离出水相，再进行干燥处理。

称取 20 g(精确到 0.01 g)的新鲜样品，加入一定量的干燥剂混匀、脱水并研磨成细小颗粒，充分拌匀直到散粒状，全部转移至提取容器中待用。

8.2.3 样品提取

a) 索氏提取：将制备好的土壤或沉积物样品全部转移入索氏提取套筒，加入校准曲线中间点以上浓度的替代物中间液(二氯甲烷-丙酮体积比 1:1 混合溶剂稀释替代储备液到 $\rho=200 \mu\text{g/ml}\sim 500 \mu\text{g/ml}$)，小心置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 ml 二氯甲烷-丙酮混合溶剂(体积比 1:1)，提取 16h~18 h，回流速度控制在每小时 4~6 次。然后停止加热回流，取出圆底溶剂瓶，待浓缩。

b) 加压流体萃取：按照 HJ 783 执行。

8.2.4 样品浓缩

在室温条件下，开启氮气至溶剂表面有气流波动（避免形成气涡），用二氯甲烷多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器管壁。浓缩至约 2 ml，停止浓缩。加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相，进行溶剂转换，再浓缩至约 1 ml，待净化。

8.2.5 样品净化步骤

当分析的目的是筛查全部半挥发性有机物时，应选用凝胶渗透色谱净化方法。

a) 凝胶渗透色谱柱的校准

按照仪器说明书对凝胶渗透色谱柱进行校准，凝胶渗透色谱校准溶液得到的色谱峰应满足以下条件：所有峰形均匀对称；玉米油和邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯的色谱峰之间分辨率大于 85%；邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯和甲氧滴滴涕的色谱峰之间分辨率大于 85%；甲氧滴滴涕和花的色谱峰之间分辨率大于 85%；花和硫的色谱峰不能重叠，基线分离大于 90%。

b) 确定收集时间

半挥发性有机物的收集时间初步定在玉米油出峰之后至硫出峰之前，花洗脱出以后，立即停

止收集。然后用半挥发性有机物标准中间液进样形成标准物质谱图，根据标准物质谱图进一步确定起始和停止收集时间，并测定其回收率。沸点较低的半挥发性有机物的回收率受浓缩等因素影响导致回收率下降，当大部分的目标物回收率均大于 90%时，即可按此收集时间和仪器条件净化样品，否则需继续调整收集时间和其他条件。

c) 提取液净化

用凝胶渗透色谱流动相将样品浓缩液定容至凝胶渗透色谱仪定量环需要的体积，按照确定后的收集时间自动净化、收集流出液，待再次浓缩。

8.2.6 再浓缩及加内标

净化后的试液再次按照氮吹浓缩或旋转蒸发浓缩的步骤进行浓缩、加入适量内标中间液，并定容至 1.0 ml，混匀后转移至 2 ml 样品瓶中，待测。

8.3 实验结果

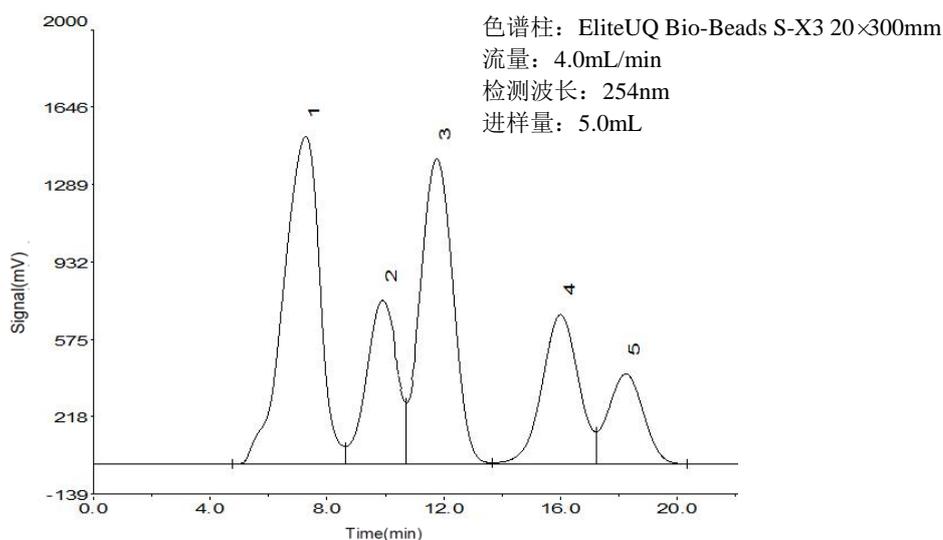


图 8-1 凝胶净化谱图

表 8-3 凝胶净化分析谱图参数

序号	名称	保留时间(min)	分离度	HJ834-2017要求
1	玉米油	7.27	--	
2	邻苯二甲酸二(2-二乙基己基)酯	9.91	1.14	≥0.85
3	甲氧滴滴涕	11.76	0.87	≥0.85
4	芫	16.00	1.92	≥0.85
5	硫	18.24	0.97	≥0.90

由以上结果可知，使用依利特凝胶净化系统对土壤样品进行净化，校准溶液中各物质的出峰顺序及分离度均能满足 HJ834-2017《土壤和沉积物半挥发性有机物的测定》的要求。

第9章 水质中其它物质检测

不单食品中过量添加食品添加剂或添加违禁食品添加剂会对人体的健康有害，食品接触材料中添加此类物质也会对人们的健康带来不利影响。

食品接触材料是指食品包装、食品器皿、以及用于食品加工和制备食品的辅助材料、设备、工具等一切与食品接触的材料和制品。

9.1 水质中苯胺类物质分析实例

流动相 A: 甲醇, 流动相 B: 10mmol/L pH=7 磷酸盐缓冲液

0~2~10~13~15min, 流动相 B: 57%~57%~43%~43%~57%

色谱柱: Hypersil ODS2 5 μ m 4.6 \times 250mm

流速: 1mL/min

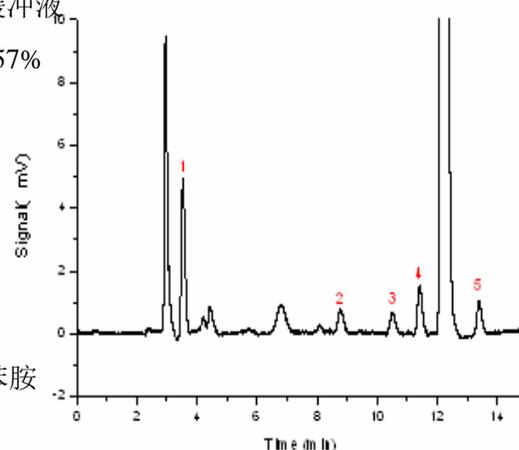
检测: LIFD

进样量: 10 μ L

柱温: 35 $^{\circ}$ C

1.对苯二胺, 2.苯胺, 3.联苯胺, 4.对甲苯胺, 5.对氯苯胺

仪器配置: EClassical 3100 梯度系统



9.2 水质中 5 种生物胺分析实例

流动相 A: 乙腈

流动相 B: 20mmol/L 乙酸铵溶液

梯度: 0~5~10~15min, 流动相 B: 70%~25%~25%~70%

色谱柱: SinoChrom ODS-BP 5 μ m 4.6 \times 150mm

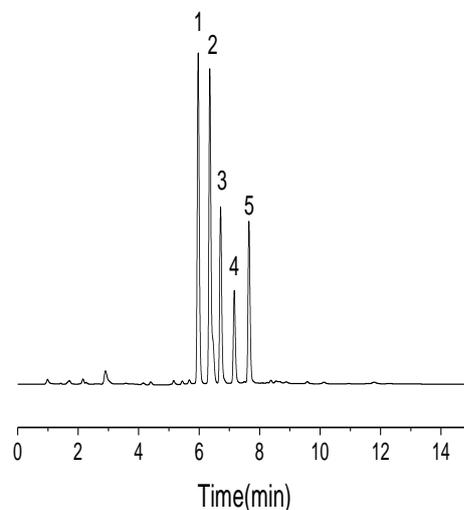
流速: 1mL/min

检测: UV254nm

进样量: 10 μ L

1.腐胺, 2.尸胺, 3.亚精胺, 4.精胺, 5.组胺

仪器配置: EClassical 3100 梯度系统



公司网址: www.eliteHPLC.com

客服电话: 400-66-35483

产品/业务咨询: 13604289881



大连公司

公司地址: 高新园区七贤岭学子街 2-2 号

公司电话: 0411-84753333(总机)-转销售

苏州公司

公司地址: 苏州工业园区金鸡湖大道 99 号苏州纳米城西北区 14 栋 501

公司电话: 0512-67997572(总机)-转销售

北京办事处

地址: 北京市朝阳区汤立路 201 号东亚奥北中心南区 4 号楼 2 单元 2307 室

电话: 13624984285

济南办事处

地址: 山东省济南市历下区奥体西路 1222 号力高国际 10 楼 1-1816 室

电话: 18842689516

上海办事处

地址: 徐汇区梅陇路 130 号华东理工大学实验四楼 204 室

电话: 15140566435

武汉办事处

地址: 武汉市洪山区鸿桂苑东区 1 栋 1 单元 2501

电话: 18842683216

南京办事处

地址: 江苏省南京市建邺区云锦路 45 号万达东坊 14 幢 608 室

电话: 18842682679

厦门办事处

地址: 厦门市集美区鱼福三里 383 号 127 单元

电话: 18842685196

西安办事处

地址: 陕西省西安市西稍门十字西南角柠檬宫舍 11505 室

电话: 18842681836

广州办事处

地址: 广州市白云区东兴二街 3 号擎山苑 C2 栋 1404 房

电话: 18842683616

成都办事处

地址: 成都武侯区九兴大道 6 号高发大厦 A 座 610

电话: 18842681865

本应用中信息仅供参考, 提供数据除注明外为本公司特定条件下的实验数据。