

# 柱后衍生 - 高效液相色谱法测定土壤中氨基甲酸酯类农药

LC-347

**摘要：**本文参考《HJ 960-2018 土壤和沉积物氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生 - 高效液相色谱法》，采用 Essentia LC-16 氨基甲酸酯分析系统，使用 ShimNex UP C8 色谱柱，对土壤样品进行分析。结果表明：以外标法定量，10 种氨基甲酸酯农药在 0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~5.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内线性相关系数  $r$  值均大于 0.998，各浓度校准点准确度在 94.8%-106.9% 之间；对低中高三个浓度水平的混合标准溶液连续进样 6 次，目标组分保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.02%-0.08% 和 0.96%-1.99% 之间。该方法操作简单、灵敏度高，准确性好，可用于土壤样品中 10 种氨基甲酸酯农药的测定。

**关键词：**柱后衍生 高效液相色谱 氨基甲酸酯类农药 土壤

随着农药使用范围和使用量的不断增加，农药残留在土壤和沉积物中日积月累，最后通过食物链进入人体，进而危害人体健康。氨基甲酸酯类农药是一类具有广谱生物活性的杀虫剂，它具有分解快、残留期短、生物积累低等特性，通过抑制昆虫神经传导物质乙酰胆碱酯酶的活性达到杀虫目的。土壤是污染物的集合体，会直接影响农产品的质量，而沉积物在水体污染物的迁移转化中发挥重要作用。氨基甲酸酯类农药检测方法常见的有色谱法、质谱法和酶联免疫法等。

色谱法主要有高效液相色谱法和气相色谱法。其中，柱后衍生 - 高效液相色谱法检测氨基甲酸酯类农药残留具有分析成本低、灵敏度高和重现性好等优点。

本文参考生态环境部发布的《HJ960-2018 土壤和沉积物氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生 - 高效液相色谱法》，采用岛津 Essentia LC-16 氨基甲酸酯柱后分析系统，建立了土壤中 10 种氨基甲酸酯农药的检测方法，供相关检测工作人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

氨基甲酸酯分析系统，具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

输液泵：LC-16 $\times$ 2

衍生试剂输液泵：LC-16 $\times$ 2

柱温箱：CTO-20A

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.98

脱气机：DGU-20A<sub>5R</sub>

自动进样器：SIL-16

化学反应箱：CRB-40

检测器：RF-20A



图 1 Essentia LC-16 氨基甲酸酯分析系统

## 1.2 分析条件

色谱柱：ShimNex UP C8 (250 mm×4.0 mmI.D., 5 μm)

P/N: 380-01232-11, 岛津 (上海) 实验器材有限公司

流动相：A 相 - 水 B 相 - 乙腈

流速：0.8 mL/min

柱温：37°C

进样量：5 μL

检测波长：Ex: 330 nm, Em: 460 nm

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 12%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
28.00	Pumps	Pump B Conc.	38
36.00	Pumps	Pump B Conc.	38
46.00	Pumps	Pump B Conc.	66
48.00	Pumps	Pump B Conc.	100
49.00	Pumps	Pump B Conc.	12
70.00	Controller	Stop	

一级水解

衍生试剂：50 mM 氢氧化钠溶液

流速：0.35 mL/min

衍生温度：100°C

二级衍生

衍生试剂：OPA 溶液

流速：0.35 mL/min

衍生温度：37°C

## 1.3 衍生化试剂的配制

50 mM 氢氧化钠溶液：称取 2.0 g 氢氧化钠，用纯水溶解并稀释至 1 L，过滤膜即得。

50 mM 四硼酸钠溶液：称取 19.1 g 四硼酸钠，用纯水溶解并稀释至 1L，过滤膜即得。

OPA 溶液：称取 0.1 g 邻苯二甲醛 (OPA)，溶于 10 mL 甲醇中。移取 200 μL 2- 巯基乙醇，溶于 10 mL 四硼酸钠溶液。将上述 2 种溶液混合后用四硼酸钠溶液稀释至 1 L。

## 1.4 样品前处理

参考《HJ 960-2018 土壤和沉积物氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生 - 高效液相色谱法》中试样的制备方法。

## 1.5 校准曲线的制备

移取适量的氨基甲酸酯类农药混合标准储备溶液，用甲醇逐级稀释，配制成 0.05、0.50、1.00、2.50、5.00 μg/mL 的氨基甲酸酯标准溶液。由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，按照 1.2 条件分析测定，以标准系列溶液中各氨基甲酸酯农药的浓度为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准溶液色谱图

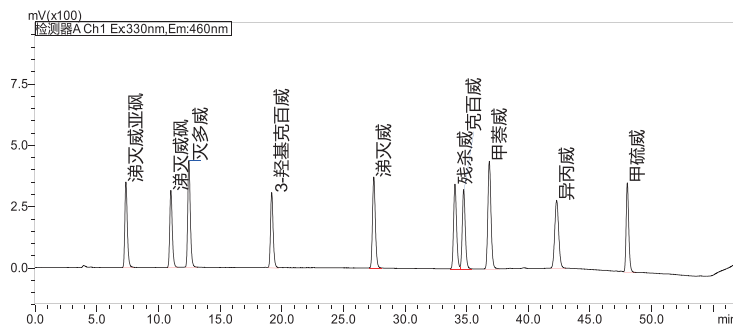


图 2 标准样品色谱图 (1.00 μg/mL)

## 2.2 校准曲线

将不同浓度的氨基甲酸酯农药标准品溶液按照 1.2 分析条件进行测定，以各氨基甲酸酯农药的浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，进行线性回归分析。在线性测定范围内，线性良好，线性相关系数  $r$  值均  $>0.998$ ，准确度在 94.8-106.9% 之间。以各氨基甲酸酯农药色谱峰的信噪比  $\geq 10$  所对应的溶液浓度作为定量限。校准曲线线性范围、线性方程、相关系数和定量限信息见表 2。

表 2 氨基甲酸酯校准曲线

#	化合物	线性范围 ( $\mu\text{g/mL}$ )	校准曲线	准确度 (%)	相关系数 $r$	定量限 ( $\mu\text{g/mL}$ )
1	涕灭威亚砷	0.05-5.00	$Y = (4.57611e+006)X + (33558.9)$	95.1-105.8	0.9991	0.003
2	涕灭威砷	0.05-5.00	$Y = (4.24795e+006)X + (24438.0)$	95.3-106.2	0.9991	0.003
3	灭多威	0.05-5.00	$Y = (5.94399e+006)X + (43199.2)$	95.3-105.6	0.9992	0.002
4	3- 羟基克百威	0.05-5.00	$Y = (4.26043e+006)X + (27326.4)$	95.3-106.0	0.9991	0.003
5	涕灭威	0.05-5.00	$Y = (5.72035e+006)X + (28583.2)$	95.0-105.7	0.9992	0.003
6	残杀威	0.05-5.00	$Y = (5.51793e+006)X + (29437.7)$	95.3-106.1	0.9991	0.003
7	克百威	0.05-5.00	$Y = (5.17767e+006)X + (28428.9)$	95.3-105.9	0.9992	0.003
8	甲萘威	0.05-5.00	$Y = (7.23885e+006)X + (46184.3)$	94.8-106.7	0.9989	0.002
9	异丙威	0.05-5.00	$Y = (5.90159e+006)X + (22794.4)$	95.1-106.2	0.9991	0.002
10	甲硫威	0.05-5.00	$Y = (4.98051e+006)X + (27636.3)$	95.2-106.9	0.9989	0.003

## 2.3 精密度实验

按照上述分析条件，分别取 0.50、1.00 和 2.50  $\mu\text{g/mL}$  对照品溶液上机重复测试 6 次，并计算各化合物保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD)，以评价系统精密度，结果见表 3，目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.02-0.08% 和 0.96-1.99% 之间，表明仪器系统具有良好的精密度。

表 3 精密度试验结果 (n=6)

#	化合物	RSD% (0.50 $\mu\text{g/mL}$ )		RSD% (1.00 $\mu\text{g/mL}$ )		RSD% (2.50 $\mu\text{g/mL}$ )	
		保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	涕灭威亚砷	0.05	1.70	0.03	1.11	0.08	1.21
2	涕灭威砷	0.04	1.54	0.03	1.08	0.08	1.99
3	灭多威	0.03	1.48	0.02	1.00	0.08	1.16
4	3- 羟基克百威	0.02	1.61	0.02	1.36	0.08	1.47
5	涕灭威	0.02	1.49	0.02	1.09	0.08	1.18
6	残杀威	0.02	1.58	0.02	1.04	0.07	1.24
7	克百威	0.02	1.69	0.02	1.08	0.07	1.24
8	甲萘威	0.02	1.85	0.02	1.23	0.07	1.52
9	异丙威	0.02	1.56	0.03	0.96	0.08	1.11
10	甲硫威	0.02	1.70	0.02	1.15	0.05	1.54

## 3.4 回收率试验

取空白试样，按照前处理步骤制备加标样品，使各氨基甲酸酯农药的加标浓度分别为 500  $\mu\text{g/kg}$  和 5  $\mu\text{g/kg}$ ，各加标样品平行测定 3 次。测试结果显示：各氨基甲酸酯农药的加标回收率在 77.4%~138.6% 之间，满足标准方法要求，说明本方法准确性良好。

## ■ 结论

本研究使用岛津 Essentia LC-16 氨基甲酸酯柱后分析系统，参考《HJ960-2018 土壤和沉积物氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生 - 高效液相色谱法》，建立了土壤中 10 种氨基甲酸酯农药的检测方法。使用外标法定量，氨基甲酸酯农药在 0.05  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~5.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内，线性关系良好，所得校准曲线线性相关系数均在 0.998 以上，各浓度点的准确度在 94.8%~106.9% 之间，且精密度和回收率实验结果良好。该方法操作简单、灵敏度高、准确度高，可供相关检测人员参考使用。

岛津应用云

