

氨基甲酸酯柱后衍生分析系统测定液体废物浸出液中氨基甲酸酯类农药作业指导书 (SOP)

标准号：HJ1025-2019

■ 参考标准

HJ1025-2019 固体废物氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生 - 高效液相色谱法

■ 方法概述

2.1 方法编制说明

2019年5月份，生态环境部发布《HJ1025-2019 固体废物氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生 - 高效液相色谱法》，2019年9月1日正式实施。本SOP参考该标准，利用岛津氨基甲酸酯农药分析系统建立固体废物浸出液中10种氨基甲酸酯农药检测方法并进行方法学验证。

2.2 方法使用范围

本方法适用于固体废物浸出液中涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、残杀威、克百威、甲萘威、异丙威、甲硫威10种氨基甲酸酯类农药的测定。

2.3 方法技术指标

当固体废物浸出液取样体积为100 mL，定容体积为1.0 mL，进样体积为5 μ L时，10种氨基甲酸酯类农药的方法检出限为0.1 μ g/L，测定下限为0.4 μ g/L。

■ 方法原理

固体废物中的氨基甲酸酯类农药经有机溶剂提取、固相萃取柱净化、浓缩，浸出液样品经固相萃取柱富集、净化、浓缩，用液相色谱柱分离后，在碱性条件下水解生成甲胺，与衍生化试剂反应生成具有强荧光物质，用荧光检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。

■ 仪器设备及辅助设备

4.1 仪器设备

岛津氨基甲酸酯分析系统

4.2 辅助设备

分析天平：Shimadzu AP225WD；

旋蒸仪：EYELA OSB-2100；

固相萃取仪：Supelco Visiprep DL

涡旋仪：IKA MS 3 control；

移液枪：1000 μ L，200 μ L，20 μ L

■ 标准品、试剂、耗材

10种氨基甲酸酯混合标准品溶液（详细信息见附录）；

二氯甲烷、甲醇、乙腈、巯基乙醇：色谱级；

氢氧化钠、硼酸、邻苯二甲醛：分析纯级；

50 mM 氢氧化钠溶液：称取2 g 氢氧化钠，至1000 mL纯水中溶解即得；

OPA 溶液：分别称取硼酸 3.34 g 和氢氧化钠 0.18 g，溶解于 400 mL 纯水中，确保完全溶解；称取 15 mg 邻苯二甲醛（OPA），溶于 50 mL 甲醇中，确保完全溶解；将上述两种溶液充分混合；再取 8.10 μL B- 巯基乙醇于上述溶液中，充分混合；

淋洗液：将二氯甲烷和甲醇按 1:2 体积比混合；

无针注射器：5 mL；

微孔过滤膜：有机相尼龙针式滤器，0.22 μm

■ 操作步骤

6.1 标准工作曲线制作

移取适量的氨基甲酸酯类农药标准储备液，用甲醇逐级稀释，配制成 0.05、0.50、1.00、2.50、5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氨基甲酸酯标准溶液。

6.2 仪器条件

色谱柱：Shim-pack VP-ODS (250 mm \times 4.6 mm I.D., 5 μm .)

P/N:228-34937-92, 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 $^{\circ}\text{C}$

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
2.00	Pumps	Pump B Conc.	12
50.00	Pumps	Pump B Conc.	60
53.00	Pumps	Pump B Conc.	95
56.00	Pumps	Pump B Conc.	95
57.00	Pumps	Pump B Conc.	12
70.00	Controller	Stop	

一级衍生

衍生试剂：50 mM 氢氧化钠溶液

流速：0.3 mL/min

衍生温度：100 $^{\circ}\text{C}$

二级衍生

衍生试剂：OPA 溶液

流速：0.3 mL/min

衍生温度：37 $^{\circ}\text{C}$

6.3 样品前处理

1) 称取 100 mL 固体废物浸出液，用氢氧化钠溶液调节水样 pH 至 6 ~ 7。

2) 依次用 10 mL 甲醇、10 mL 水活化 HLB 固相萃取柱（500 mg/6 mL）。

3) 调节流量使水样以约 4 mL/min 的速度通过萃取柱，在柱填料刚要暴露于空气之前，用 5 mL 水淋洗，弃去流出液。

4) 用 8 mL 二氯甲烷 - 甲醇混合溶剂洗脱固相萃取柱，收集洗脱液于洗脱液接收管中，待浓缩。

5) 用旋转蒸发器将洗脱液在 30 $^{\circ}\text{C}$ 浓缩、用甲醇定容至 2.0 mL，经滤膜过滤后上机测定。

注：该前处理流程只针对固体废物浸出液，其他类型样品请参考 HJ1025-2019。

6.4 加标试样

取空白固体废物浸出液样品进行加标，按照 6.3 步骤制备加标样品，加标浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

6.5 测定

按照 5.2 的仪器分析条件进行分析，进样量为 5.0 μL，若检测溶液中的残留量超过本方法的标准曲线范围，则需要稀释检测溶液后进样分析。

6.6 计算和报告

精密吸取供试品溶液 5 μL，注入液相色谱仪，测定峰面积，外标法计算氨基甲酸酯农药的量。固体废物浸出液中氨基甲酸酯的量按下式计算：

$$X = C_s \times \frac{A}{A_s} \times \frac{V_2 \times 1000}{V_1}$$

X — 供试品中氨基甲酸酯的含量，μg/L；

C_s — 混合对照品溶液中被测物的浓度，μg/mL；

A — 样品溶液中被测物的色谱峰面积；

A_s — 混合对照品溶液中被测物的色谱峰面积；

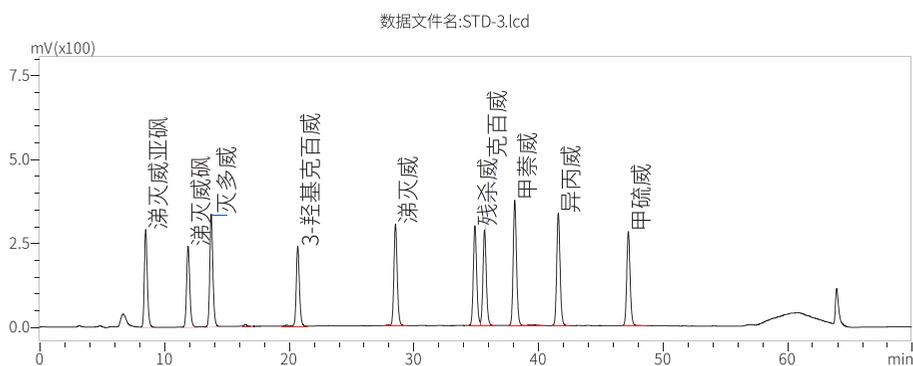
V₂ — 供试品最终定容体积，mL；

V₁ — 样品体积，mL。

附录

表 各农药化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	涕灭威亚砷	Aldicarb Sulfoxide	1646-87-3	8.517
2	涕灭威砷	Aldicarb Sulfone	1646-88-4	11.922
3	灭多威	Methomyl	16752-77-5	13.778
4	3-羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	6655-82-6	16.517
5	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	19.819
6	残杀威	Propoxur	114-26-1	20.720
7	克百威	Carbofuran	1563-66-2	27.944
8	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	28.565
9	异丙威	Isoprocab	2631-40-5	34.940
10	甲硫威	Mercaptodimethur	2032-65-7	35.714



氨基甲酸酯农药标准品色谱图 (1.00 μg/mL)

岛津应用云

