

氨基甲酸酯柱后衍生分析系统测定土壤中 氨基甲酸酯类农药作业指导书 (SOP)

标准号：HJ 960-2018

■ 参考标准

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

■ 方法概述

2.1 方法编制说明

2018年7月29日，生态环境部发布《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》，2019年1月1日正式实施。本SOP参考该标准，利用岛津Essentia LC-16氨基甲酸酯柱后衍生分析系统建立了土壤中10种氨基甲酸酯类农药检测方法并进行方法学验证。

2.2 方法使用范围

本方法适用于土壤中涕灭威亚砷、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

当取样量为10g，试样定容体积为1.0mL，进样体积为5μL时，10种氨基甲酸酯类农药的方法检出限为1~2μg/kg，测定下限为5μg/kg。

■ 方法原理

土壤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、定容，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，用荧光检测器测定。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Essentia LC-16氨基甲酸酯柱后衍生分析系统

4.2 辅助设备

分析天平：Shimadzu AUW220D；

固相萃取装置；

氮吹浓缩仪：HSC 24B；

旋转蒸发仪；

涡旋仪：IKA MS 3 digital；

移液枪：10 mL，1000 μL，100 μL，10 μL。

■ 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）。

甲醇、乙腈、二氯甲烷：色谱级。

氢氧化钠、四硼酸钠、2-巯基乙醇、邻苯二甲醛：分析纯级。

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

50 mM 四硼酸钠溶液：称取19.1g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 μ L 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。

提取液：将甲醇和二氯甲烷按 1:2 体积比混合。

洗脱液：将甲醇和二氯甲烷按 1:9 体积比混合。

无针注射器：5 mL。

微孔过滤膜：0.45 μ m 聚四氟乙烯滤膜。

■ 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 μ g/mL 的氨基甲酸酯混合标准溶液。

6.2 仪器条件

色谱柱：ShimNex UP C8（250 mm \times 4.0 mmI.D., 5 μ m）

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 $^{\circ}$ C

进样量：5 μ L

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	

一级衍生

衍生试剂：50mM 氢氧化钠溶液

流速：0.35 mL/min

衍生温度：100 $^{\circ}$ C

二级衍生

衍生试剂：OPA 溶液

流速：0.35 mL/min

衍生温度：37 $^{\circ}$ C

6.3 样品前处理

1) 准确称取 10 g（精确至 0.01 g）干燥土样，加入 5.0 g 无水硫酸钠，混合均匀。使用甲醇 - 二氯甲烷混合溶剂在加压流体萃取仪上提取样品中氨基甲酸酯类农药。

2) 使用旋转蒸发器将提取液浓缩至近 1.0 mL，待净化。

3) 使用 5.0 mL 甲醇 - 二氯甲烷混合溶剂活化石墨化炭黑 /N- 丙基乙二胺复合填料固相萃取柱（500 mg/6 mL）。将浓缩液转移至柱头，在填料即将暴露于空气之前，用 5.0 mL 甲醇 - 二氯甲烷混合溶剂洗脱萃取柱，收集洗脱液于 10 mL 刻度试管中。

4) 用氮吹浓缩仪将洗脱液在 30 $^{\circ}$ C 浓缩至近干，用甲醇定容至 1.0 mL，经滤膜过滤后上机测定。

6.4 加标试样

取空白试样进行加标，按照 6.3 步骤制备加标样品，使氨基甲酸酯农药的加标浓度分别为 500 μ g/kg 和 5 μ g/kg。

6.5 测定

按照 6.2 的仪器分析条件进行分析，进样量为 5 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再进样分析。

6.6 结果计算

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含量。土壤中氨基甲酸酯农药的含量按下式计算：

$$w_i = \frac{\rho_i \times V \times 1000}{m \times w_{dm}}$$

w_i — 样品中第 i 种目标物浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ_i — 试样中第 i 种目标物浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

V — 试样定容体积， mL ；

m — 样品湿重， g ；

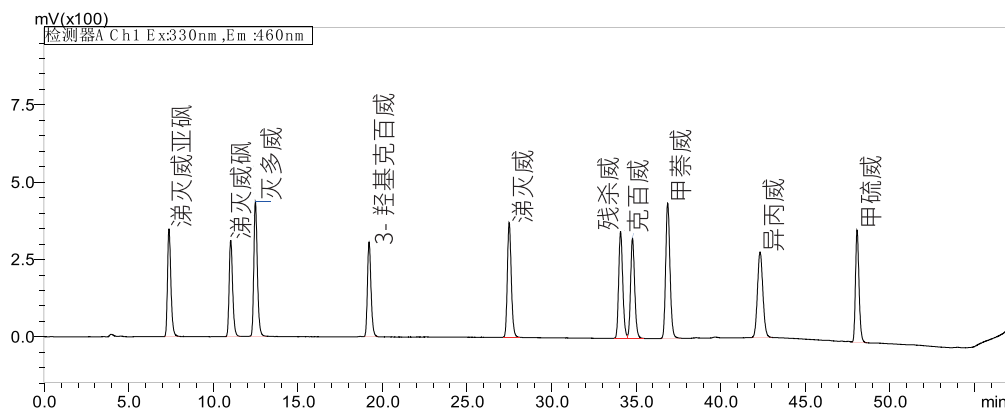
w_{dm} — 干物质含量， $\%$ 。

注：该结果计算适用于土壤样品，若为沉积物样品请参考 HJ 960-2018。

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	7.380
2	涕灭威砷	Aldicarb Sulfone	1646-88-4	11.030
3	灭多威	Methomyl	16752-77-5	12.490
4	3- 羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	6655-82-6	19.212
5	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	27.499
6	残杀威	Propoxur	114-26-1	34.087
7	克百威	Carbofuran	1563-66-2	34.792
8	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	36.874
9	异丙威	Isoprocarb	2631-40-5	42.338
10	甲硫威	Mercaptodimethur	2032-65-7	48.074



氨基甲酸酯农药标准品色谱图 (1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

岛津应用云

