

# 高效液相 - 柱后衍生分析系统测定固体废物氨基甲酸酯类农药

LC-284

**摘要：**本研究参考《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》，采用氨基甲酸酯分析系统，对固体废物浸出液样品进行分析。以外标法定量，10 种氨基甲酸酯农药在考察范围内线性相关系数 R 均高于 0.999，准确度在 96.6-105.0% 之间；对高中低三个水平的混合标准溶液连续进样 6 次，重复性结果（RSD% 表示）：目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.03-0.14% 和 0.31-4.71% 之间，仪器的重复性良好；加标回收率在 63.0~74.2% 之间。

**关键词：**柱后衍生 液相色谱 氨基甲酸酯类农药 固体废物

氨基甲酸酯类农药是农、林、牧等行业广泛用作杀虫剂、除草剂和杀菌剂，其具有神经毒性和潜在致癌性，国际癌症研究机构 2007 年把氨基甲酸酯类列为 2A 类致癌物。由于使用量大、施用时间长，对固废中氨基甲酸酯农药进行检测，对保护生态环境和人民身体健康将有着重要的现实意义。

氨基甲酸酯类农药残留量的检测方法主要有高效

液相色谱法、气相色谱法、液相色谱 - 质谱法、气相色谱 - 质谱法等。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、灵敏度和重现性好等优点。

本研究参考《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》，采用岛津国产氨基甲酸酯分析系统，建立固体废物浸出液中 10 种氨基甲酸酯农药检测方法，供相关检测人员参考。

## ■ 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	脱气机：DGU-20A <sub>5R</sub>
输液泵：LC-16×2	自动进样器：SIL-16
衍生试剂输液泵：LC-16×2	化学反应箱：CRB-40
柱温箱：CTO-20A	检测器：RF-20A
色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.98	

### 1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack VP-ODS (250 mm×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°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°C

### 二级衍生

衍生试剂：OPA 溶液                                      流速：0.3 mL/min

衍生温度：37°C

## ■ 样品前处理

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；再用移液枪头取 8.1 uL B-巯基乙醇放到上述溶液中，充分混合。

标准品溶液：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 μg/mL 的氨基甲酸酯标准溶液。

样品制备：参考《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》水性液体废物处理。量取 100 mL 固体废物浸出液，用氢氧化钠溶液调节水样 pH 至 6 ~ 7。依次用 10 mL 甲醇、10 mL 水活化 HLB 固相萃取柱（500 mg/6 mL）。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。然后用 8 mL 二氯甲烷 - 甲醇混合溶剂（v/v, 1:2）洗脱固相萃取柱，收集洗脱液于洗脱液接收管中，待浓缩。用旋转蒸发器将洗脱液在 30°C 浓缩、用甲醇定容至 1.0 mL，经滤膜过滤后上机测定。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准溶液色谱图

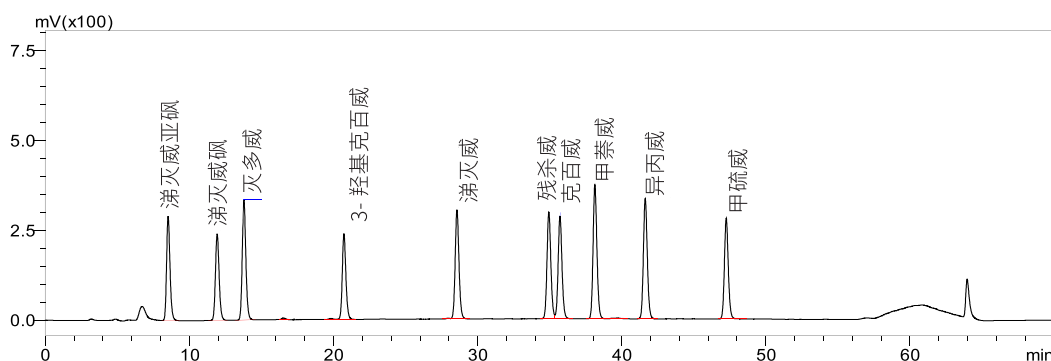


图 1 标准品色谱图 (1.00 μg/mL)

### 3.2 校准曲线

将标准品溶液按照 1.2 分析条件进行测定，以氨基甲酸酯农药的浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行线性回归分析，在线性测定范围内，线性良好，线性相关系数均 >0.999，准确度在 96.6-105.0% 之间，线性方程、相关系数见表 2。

表 2 氨基甲酸酯校准曲线 (1/C)

序号	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	0.05-2.50	$Y = (4.93962e+006)X + (-25619.4)$	97.6-103.8	0.9999	0.003
2	涕灭威砷	0.05-2.50	$Y = (4.42160e+006)X + (-21005.1)$	97.6-103.8	0.9998	0.003
3	灭多威	0.05-2.50	$Y = (6.03426e+006)X + (-29231.2)$	97.2-102.7	0.9999	0.002
4	3- 羟基克百威	0.05-2.50	$Y = (4.25299e+006)X + (-16243.9)$	97.8-102.9	0.9999	0.003
5	涕灭威	0.05-2.50	$Y = (5.84370e+006)X + (-44800.4)$	96.6-103.7	0.9999	0.003
6	残杀威	0.05-2.50	$Y = (5.74637e+006)X + (-12904.3)$	97.1-104.5	0.9999	0.003
7	克百威	0.05-2.50	$Y = (5.47529e+006)X + (-10460.3)$	97.5-103.0	0.9999	0.003
8	甲萘威	0.05-2.50	$Y = (7.08651e+006)X + (-27895.5)$	98.3-102.1	0.9999	0.002
9	异丙威	0.05-2.50	$Y = (6.48774e+006)X + (-27128.4)$	97.8-102.2	0.9999	0.002
10	甲硫威	0.05-2.50	$Y = (5.45892e+006)X + (-38299.5)$	97.5-105.0	0.9997	0.003

### 3.3 重复性

按照上述分析条件，分别取 0.05、0.50、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)，以评价系统重复性，结果见表 3，目标物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.03-0.14% 和 0.31-4.71% 之间，表明仪器具有良好的精确度。

表 3 精密度试验结果 (n=6)

序号	化合物	RSD% (0.05 $\mu\text{g/mL}$ )		RSD% (0.50 $\mu\text{g/mL}$ )		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	0.12	1.95	0.08	1.59	0.05	0.34
2	涕灭威砷	0.14	3.32	0.07	1.53	0.04	0.38
3	灭多威	0.13	3.09	0.07	1.72	0.03	0.34
4	3- 羟基克百威	0.12	1.45	0.07	2.68	0.03	1.17
5	涕灭威	0.12	2.36	0.06	2.13	0.03	0.88
6	残杀威	0.11	3.28	0.05	2.34	0.03	0.31
7	克百威	0.11	4.71	0.05	2.22	0.03	0.46
8	甲萘威	0.10	3.45	0.05	2.25	0.03	0.66
9	异丙威	0.10	4.69	0.05	2.59	0.03	0.71
10	甲硫威	0.10	4.58	0.05	1.94	0.03	1.06

### 3.4 回收率试验

取空白固体废物浸出液样品，按照上述步骤制备样品和加标样品，加标浓度为 10、50  $\mu\text{g/L}$ ，各加标样品平行测定 3 次。测试结果显示：各浓度加标回收率在 63.0~74.2% 之间，相对标准偏差在 0.53~ 3.20% 之间，说明本方法准确性良好。

表 4 加标回收实验结果 (n=3)

序号	名称	样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标 ( $10 \mu\text{g/L}$ )		加标 ( $50 \mu\text{g/L}$ )	
			回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	涕灭威亚砷	N.D.	71.7	0.93	72.0	0.77
2	涕灭威砷	N.D.	69.2	0.96	70.3	0.76
3	灭多威	N.D.	71.0	0.53	71.4	1.09
4	3- 羟基克百威	N.D.	68.4	3.20	68.9	1.25
5	涕灭威	N.D.	74.2	1.65	70.6	0.57
6	残杀威	N.D.	70.1	0.55	71.6	0.79
7	克百威	N.D.	69.1	0.91	71.6	0.86
8	甲萘威	N.D.	64.3	1.94	66.9	1.79
9	异丙威	N.D.	71.0	0.54	72.6	0.75
10	甲硫威	N.D.	63.0	2.44	64.2	2.20

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本研究参考《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》，采用岛津国产氨基甲酸酯分析系统，对固体废物浸出液样品进行分析。实验结果表明：线性、精密度、回收率均满足测定要求，样品结果测试良好，可供相关检测人员参考。

岛津应用云

