

柱后衍生系统测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药

LC-159

摘要： 本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统，参考《固体废物氨基甲酸酯类农药的测定柱后衍生 - 液相色谱法》(征求意见稿) 建立测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药的分析方法。该方法在线性范围为 10.0-500.0 ng/mL 内，测定的 10 种氨基甲酸酯类农药相关系数均大于 0.999，线性良好。仪器检出限和测定下限范围分别为：检出限 0.21-2.24 ng/mL；测定下限 0.83-8.97 ng/mL。精密度实验中，10 种氨基甲酸酯类农药的保留时间相对标准偏差范围为 0.006-0.2%；峰面积的相对标准偏差范围为 0.6-8.4%。10 种氨基甲酸酯类农药加标回收率在 84.1-106.4% 之间。

关键词： 柱后衍生 氨基甲酸酯 固体废物

氨基甲酸酯类农药是在有机磷酸酯之后发展起来的合成农药，其在酸性环境下稳定，遇碱分解，暴露在空气和阳光下易分解，在土壤中的半衰期为数天至数周。氨基甲酸酯类农药并不是剧毒化合物，但具有致癌性。氨基甲酸酯类农药具有选择性强、高效、广谱、对人畜低毒、易分解和残毒少的特点，在农业、林业和牧业等方面得到了广泛的应用。

Prominence 氨基甲酸酯分析系统为柱后衍生系统，该系统利用衍生反应使被测物与相应试剂进行反应，改

变被测物的物理或化学性质，使其被检测到。柱后衍生系统常用在农药残留、黄曲霉毒素、氨基酸等检测中，具有检测灵敏度高的特点。

本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统，参考《固体废物氨基甲酸酯类农药的测定柱后衍生 - 液相色谱法》(征求意见稿) 建立测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药的分析方法。岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统具有选择性高，检测灵敏度高、重复性好等特点，适合用于固体废物农药残留的检测分析。

实验部分

1.1 仪器 Prominence 氨基甲酸酯分析系统

具体配置为：LC-20ADXR(流动相输液泵)，LC-20ADXR×2(衍生试剂输液泵)，DGU-20A5(在线脱气机)，SIL-20ACXRv 自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱)，CBM-20A(系统控制器)，RF-20Axs(荧光检测器)，CRB-6Av 化学反应单元系统)，Piping kit for Carbamate Analysis system(氨基甲酸酯分析专用管路组件)，LabSolutionsVer5.80(色谱工作站)。

1.2 分析条件

色谱柱：InertSustain C18 4.6 mm×250 mm, 5 μm

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度 12%，时间程序见表 1。

流动相：A：水 B：乙腈

表1 梯度洗脱程序

时间(min)	单元	处理命令	值
2.00	泵	B.Conc	12
20.00	泵	B.Conc	40
30.00	泵	B.Conc	40
38.00	泵	B.Conc	75
38.10	泵	B.Conc	12
50.00	控制器	Stop	

检测波长: Ex=338 nm, Em=446 nm

柱温: 30°C

流速: 0.8 mL/min

 进样量: 15 μ L

一级衍生:

试剂: 50 mMNaOH

温度: 100°C

流速: 0.3 mL/min

二级衍生:

试剂: OPA 溶液

温度: 30°C

1.3 标准溶液配制

取氨基甲酸酯类农药标准液 (100 μ g/mL), 配制成浓度为 10.0、25.0、50.0、100.0 和 500.0 ng/mL 的标准系列溶液, 于 4°C 冰箱中存放。

1.4 样品制备

参考《固体废物氨基甲酸酯类农药的测定柱后衍生 - 液相色谱法》(征求意见稿)6.2.1 固体废物试样的制备进行。

结果讨论

2.1 标准品的色谱图

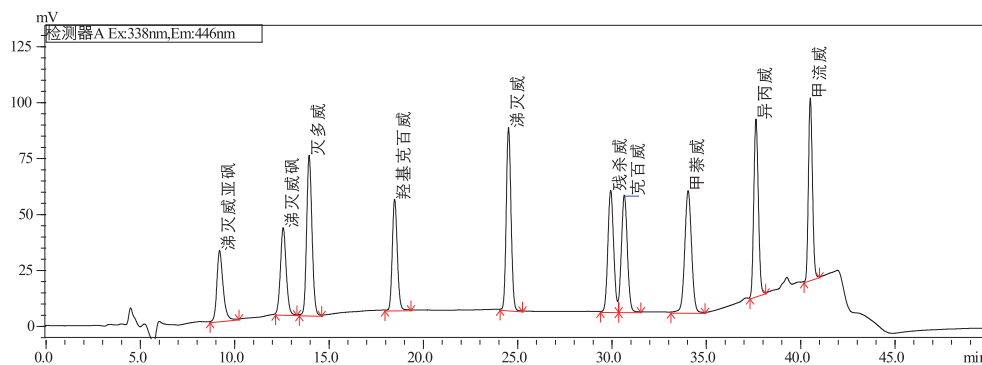


图1 100.0 ng/mL 10种氨基甲酸酯类农药标准溶液色谱图

2.2 精密度实验

按照 1.2 分析条件测定, 选择 10.0 ng/mL, 50.0 ng/mL 的 10 种氨基甲酸酯类农药标准溶液依次进样, 平行测定 6 次。10 种氨基甲酸酯类农药的保留时间相对标准偏差在 0.006-0.2% 范围内; 峰面积的相对标准偏差范围为 0.6-8.4% (具体结果见表 2)。结果表明该仪器具有良好的精密度。

表2 精密度的结果(n=6)

名称	RSD% (10.0 ng/mL)		RSD% (50.0 ng/mL)	
	保留时间(min)	峰面积	保留时间(min)	峰面积
涕灭威亚砷	0.2	8.4	0.2	6.3
涕灭威砷	0.1	6.0	0.1	2.3
灭多威	0.2	2.2	0.1	1.6
羟基克百威	0.2	1.3	0.08	0.8
涕灭威	0.1	1.9	0.04	0.9
残杀威	0.2	0.8	0.05	0.6
克百威	0.2	1.0	0.05	0.8
甲萘威	0.2	1.5	0.05	1.4
异丙威	0.1	1.4	0.02	0.8
甲硫威	0.06	1.1	0.006	0.6

2.3 标准曲线

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标，采用外标法建立标准曲线，结果如图 2 所示，10 种氨基甲酸酯类农药在 10.0-500.0 ng/mL 线性浓度范围内，线性相关性良好，相关系数均大于 0.999，具体结果见表 3。

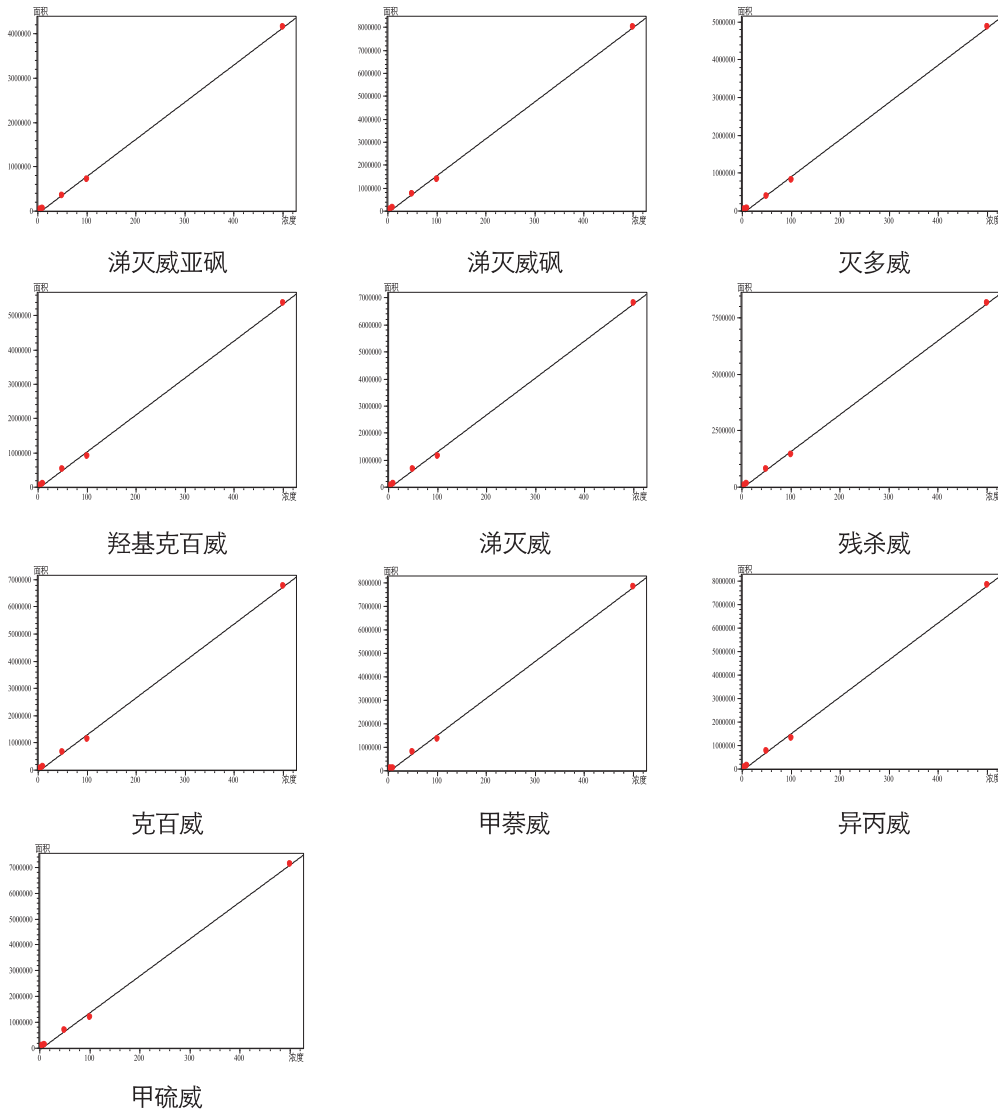


图2 10种氨基甲酸酯类农药标准曲线

表3 标准曲线参数

名称	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数	准确度%
涕灭威亚砷	10.0-500.0	$Y = (8416.44)X + (-66865.8)$	0.9997	91.4-113.1
涕灭威砷		$Y = (9869.58)X + (-83990.6)$	0.9995	90.8-111.8
灭多威		$Y = (16165.3)X + (-86950.5)$	0.9997	91.4-109.0
羟基克百威		$Y = (16436.7)X + (-76720.8)$	0.9995	88.6-109.6
涕灭威		$Y = (13708.8)X + (13708.8)$	0.9997	91.4-107.0
残杀威		$Y = (13620.8)X + (-73388.5)$	0.9995	88.7-110.1
克百威		$Y = (15764.9)X + (-68260.4)$	0.9995	88.8-110.1
甲萘威		$Y = (15742.4)X + (-60906.5)$	0.9996	89.8-114.2
异丙威		$Y = (15784.5)X + (-85641.4)$	0.9995	89.0-109.4
甲硫威		$Y = (14350.5)X + (-80512.9)$	0.9994	88.7-109.6

2.4 灵敏度实验

按照 1.2 分析条件测定, 取低浓度混合标准溶液 10 ng/mL, 参考 HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术原则》附录 A 检出限进行计算, 检出限 $MDL = t(n-1, 0.99) \times S$, ($n=7$), 平均标准偏差为 S 。测定下限为 4 倍检出限。10 种氨基甲酸酯类农药的仪器检出限和测定下限范围分别为: 检出限 0.21-2.24 ng/mL; 测定下限 0.83-8.97 ng/mL, 具体结果见表 4。

表4 10种氨基甲酸酯类农药灵敏度实验结果

名称	检出限 (ng/mL)	测定下限 (ng/mL)
涕灭威亚砷	1.98	7.92
涕灭威砷	2.24	8.97
灭多威	0.59	2.36
羟基克百威	0.32	1.26
涕灭威	0.50	2.00
残杀威	0.21	0.83
克百威	0.27	1.08
甲萘威	0.43	1.72
异丙威	0.37	1.50
甲硫威	0.28	1.11

2.5 加标回收率

取 1.4 制备得到的土壤样品溶液注入液相色谱仪, 得到图 3 样品色谱图。样品中未检测到 10 种氨基甲酸酯类农药。取土壤样品 10 g, 加入 10 种氨基甲酸酯类农药标准溶液, 按照 1.4 预处理方法处理样品, 最终定容体积为 1.0 mL。使最终加标浓度为 50ng/mL (5.0 μg/kg) 和 500 ng/mL(50.0 μg/kg)(样品加标色谱图见图 4)。征求意见稿规定目标物方法检出限为 2-3 μg/kg, 测定下限为 8-12 μg/kg, 样品中未检测到氨基甲酸酯类农药。样品溶液已进行基质加标验证。加标回收率如表 4 所示。由表 4 可知, 样品中 10 种氨基甲酸酯类农药加标回收率在 84.1-106.4% 之间。加标样品在定量限以上有良好响应, 能够满足样品定量分析要求。

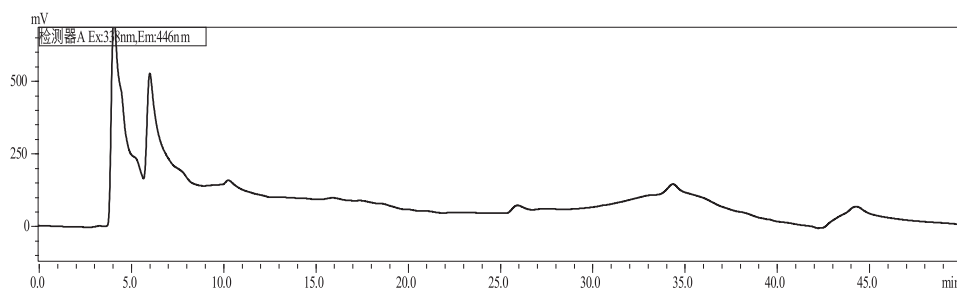


图3 样品色谱图

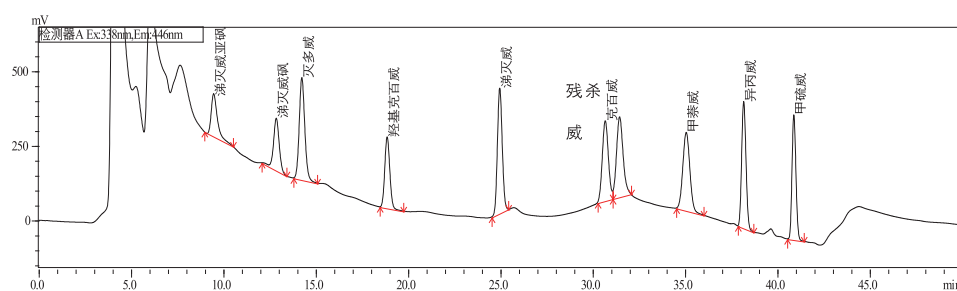


图4 50.0 μg/kg 10种氨基甲酸酯类农药样品加标色谱图

表4 加标回收率(n=6)

名称/加标浓度	检出浓度		5.0μg/kg		50.0μg/kg	
	μg/kg		平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)
涕灭威亚砷	N.D.		101.3	4.0	84.1	3.6
涕灭威砷	N.D.		95.8	10.7	84.3	5.9
灭多威	N.D.		99.0	9.7	95.2	3.7
羟基克百威	N.D.		96.3	8.8	95.3	5.7
涕灭威	N.D.		87.1	9.7	96.7	4.3
残杀威	N.D.		99.1	8.8	100.0	7.4
克百威	N.D.		99.2	8.0	100.0	7.0
甲萘威	N.D.		104.2	11.6	93.4	2.7
异丙威	N.D.		106.4	6.2	97.5	4.6
甲硫威	N.D.		93.9	8.1	94.6	4.0

(N.D.:Not Detected)

■ 结论

本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统, 参考《固体废物氨基甲酸酯类农药的测定柱后衍生 - 液相色谱法》(征求意见稿) 建立测定固体废物中的氨基甲酸酯类农药的分析方法。该方法在线性范围为 10.0-500.0 ng/mL 内, 测定的 10 种氨基甲酸酯类农药相关系数均大于 0.999, 线性良好。仪器检出限和测定下限范围分别为: 检出限 0.21-2.24 ng/mL; 测定下限 0.83-8.97 ng/mL。精密度实验中, 10 种氨基甲酸酯类农药的保留时间相对标准偏差范围为 0.006-0.2%; 峰面积的相对标准偏差范围为 0.6-8.4%。10 种氨基甲酸酯类农药加标回收率在 84.1-106.4% 之间。

本次分析方法参考《固体废物氨基甲酸酯类农药的测定柱后衍生 - 液相色谱法》(征求意见稿) 并对梯度进行优化, 使分析时间缩短, 色谱峰达到良好分离。

岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统灵敏度高、重复性好, 适用于固体废物农残检测及相关行业部门农药残留的检测分析。