

固相萃取/高效液相色谱法测定地表水中氨基甲酸酯类农药

李娟, 赵永刚, 丁宁

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 通过固相萃取法提取地表水中 10 种氨基甲酸酯类农药, 萃取溶液经浓硫酸脱色, 佛罗里硅土柱除杂, 用柱后衍生高效液相色谱法测定。在 $5 \mu\text{g/L} \sim 500 \mu\text{g/L}$ 范围内, 标准曲线线性关系良好, 仪器检出限低于 $1 \mu\text{g/L}$, 水样平均加标回收率为 $90.0\% \sim 101\%$, RSD 为 $1.1\% \sim 9.2\%$ 。

关键词: 氨基甲酸酯; 固相萃取; 高效液相色谱法; 地表水

中图分类号: O657.7+2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)01-0027-02

Determination of Carbamate Pesticides in Surface Water Using Solid Phase Extraction and HPLC

LI Juan, ZHAO Yong-gang, DING Xin-ning

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036 China)

Abstract To extract carbamate pesticides from surface water using SPE and HPLC. The extracting solutions are decolored thorough oil of vitriol syringe and purified by florisil column. The concentration of carbamate pesticides is determined using post-column derivation and HPLC. The result from standard adding analysis in blank samples obtain good average rate of recovery from 90.0% to 101% . Detection limit of Carbamate pesticides in fluorescence detector is less $1 \mu\text{g/L}$, and RSD was $1.1\% \sim 9.2\%$.

Key words Carbamate; Solid phase extract; HPLC; Surface water

氨基甲酸酯类农药是 20 世纪 50 年代发展起来的有机合成杀虫剂^[1], 对农业害虫具有内吸、触杀、速效、选择性强等特性, 目前已成为我国使用量较大的农药之一。氨基甲酸酯类农药的大量使用及其自身具有的残留期较长、对人畜毒性大等特点, 使其对环境的影响越来越大。因此, 快速准确测定环境中的氨基甲酸酯类农药残留倍受关注。目前国内多采用分光光度法、气相色谱法、常规液相色谱法、免疫检测法测定^[2-3]。现采用固相萃取法 (SPE) 提取, 通过柱后衍生高效液相色谱法测定地表水中 10 种常见的氨基甲酸酯类农药, 取得了良好的结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

自动固相萃取仪 (ZYMARK 公司); 氮吹浓缩仪 (LABCONCO 公司); 高效液相色谱仪, WATERS

2695/2475 荧光检测器 (Carbamate 专用柱, $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$)。

Carbamate 标准储备液 (AccuStandard Inc B3050105): 100 mg/L (甲醇溶剂), 含涕灭威、涕灭威砒、二氧威、克百威、3-羟基克百威、甲硫威、灭多威、猛杀威、残杀威、甲萘威 10 种氨基甲酸酯; 柱后衍生试剂: 0.05 mol/L NaOH 和 $50 \mu\text{g/L}$ 邻苯二甲醛溶液 (以 0.05 mol/L 硼酸钠水溶液为介质); 乙腈、甲醇、二氯甲烷均为色谱纯; 水为三蒸水。

1.2 水样处理

取 1 L 水样经氨基甲酸酯类农药专用的 SPE 小柱 (1 g) 吸附, 用氮气干燥小柱后, 用 10 mL 二氯甲烷溶剂洗脱。若洗脱液有颜色干扰, 用浓硫酸萃取脱色, 佛罗里硅土小柱 (0.5 g) 除杂, 浓缩后用甲

收稿日期: 2005-06-29; 修订日期: 2005-12-15

作者简介: 李娟 (1973-), 女, 江苏金坛人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

醇定容, 待分析。

1.3 色谱条件

柱温 30 ℃; 流动相: 水/乙腈/甲醇梯度淋洗, 流速 1.5 mL/min; 荧光检测器: 发射波长 445 nm, 激发波长 339 nm。

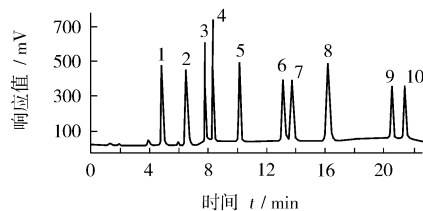
1.4 标准曲线绘制

用流动相将标准储备液稀释成 5 μg/L, 10 μg/L, 25 μg/L, 50 μg/L, 100 μg/L, 250 μg/L, 500 μg/L 标准溶液系列, 绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 检出限

100 μg/L 氨基甲酸酯的标准高效液相色谱峰见图 1。从图 1 可以看出, 10 种氨基甲酸酯在荧光检测器上都具有良好的响应, 仪器检出限均低于 1 μg/L (以噪声 3 倍响应值计), 方法检出限均低于 1 ng/L (最低定量限, 水样经 SPE 处理浓缩 1 000 倍)。



1—涕灭威砒; 2—3-羟基克百威; 3—涕灭威; 4—二氧威; 5—克百威; 6—灭多威; 7—猛杀威; 8—甲萘威; 9—甲硫威; 10—残杀威

图 1 100 μg/L 氨基甲酸酯的标准高效液相色谱峰

2.2 标准曲线

10 种氨基甲酸酯高效液相色谱分析的标准曲线见表 1。

2.3 精密度与加标回收率

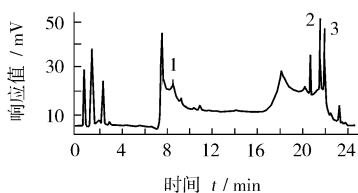
取 3 份空白水样, 分别加入 1 mg/L 氨基甲酸酯标准品 100 μL, 经固相萃取后测定, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 水样平均加标回收率为 90.0% ~ 101%, RSD 为 1.1% ~ 9.2%。

表 1 标准曲线、精密度与加标回收率

化合物名称	标准曲线	相关系数 <i>r</i>	平均加标回收率/%	RSD/%
涕灭威砒	$Y = 2.51 \times 10^3 X + 1.45 \times 10^4$	0.9997	90.6	9.0
3-羟基克百威	$Y = 1.91 \times 10^3 X + 1.29 \times 10^4$	0.9991	92.9	6.4
涕灭威	$Y = 1.96 \times 10^3 X + 1.69 \times 10^4$	0.9991	91.5	9.2
二氧威	$Y = 1.99 \times 10^3 X - 2.50 \times 10^4$	0.9991	94.2	5.0
克百威	$Y = 3.96 \times 10^3 X - 1.00 \times 10^4$	0.9997	101	7.7
灭多威	$Y = 2.08 \times 10^3 X + 1.36 \times 10^4$	0.9993	98.2	3.2
猛杀威	$Y = 2.13 \times 10^3 X + 1.36 \times 10^4$	0.9994	101	5.2
甲萘威	$Y = 2.28 \times 10^3 X + 2.14 \times 10^4$	0.9991	90.0	8.8
甲硫威	$Y = 2.27 \times 10^3 X + 1.44 \times 10^4$	0.9990	97.5	1.1
残杀威	$Y = 1.06 \times 10^3 X - 1.21 \times 10^4$	0.9995	96.1	6.5

2.4 实际水样测定

应用该方法测得某实际地表水样中二氧威 4.02 μg/L, 甲硫威 24.4 μg/L, 残杀威 68.9 μg/L。样品色谱峰见图 2。



1—二氧威; 2—甲硫威; 3—残杀威

图 2 实际水样的高效液相色谱峰

3 结论

水样中的氨基甲酸酯类农药经过固相萃取, 回收率较好。用高效液相色谱荧光检测器测定氨基甲酸酯, 检出限低, 精密度良好, 实际水样的测定结果也令人满意。

[参考文献]

[1] 张寿林, 黄金祥, 丁茂柏. 氨基甲酸酯杀虫剂中毒机理与临床 [J]. 工业医学杂志, 1988, 1(1): 29-33
 [2] 郭立, 张清敏. 氨基甲酸酯类农药残留分析方法的研究进展 [J]. 天津农学院学报, 2001, 8(4): 15-18
 [3] 莫汉宏, 安凤春, 杨克武, 等. 单甲脒盐酸盐等农药在土壤中的淋溶行为 [J]. 环境科学, 1997, (4): 321-326