

固相微萃取—高效液相色谱联用分析 环境水样中的氨基甲酸酯农药^{*}

胡玉玲, 钟伟健, 李攻科

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 采用固相微萃取 (SPME) — 高效液相色谱 (HPLC) 联用技术分析了环境水中西维因、速灭威、呋喃丹 3 种氨基甲酸酯类农药。研究了 SPME 条件, 如萃取时间、搅拌速度、解吸方式、解吸时间对 3 种氨基甲酸酯萃取量的影响, 并用于农田灌溉水实际样品的测定。方法的检出限在 $0.12 \sim 1.7 \mu\text{g/L}$ 之间, 相对标准偏差在 $2.8\% \sim 6.1\%$ 之间, 回收率在 $98.3\% \sim 102\%$ 之间, 适合于环境水样中痕量氨基甲酸酯农药的分析。

关键词: 固相微萃取; 高效液相色谱; 联用; 氨基甲酸酯

中图分类号: O652.63; X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 06-0124-04

氨基甲酸酯类农药是目前我国使用量较大的杀虫剂之一, 被广泛应用于粮食、蔬菜和水果等各种作物。氨基甲酸酯类农药的过量使用往往对人体健康产生影响, 同时还会造成水环境的污染。

氨基甲酸酯类农药极性高、热稳定性强, 高效液相色谱法是最常用的分离测定方法^[1-3]。由于氨基甲酸酯类农药被土壤吸附后在水中残留浓度很低, 分析前需要对样品进行分离富集预处理。传统的液液萃取法、层析法需要耗费大量有机溶剂, 操作繁琐费时, 污染环境, 影响实验人员身体健康。Pawliszyn^[4] 提出一种新型样品预处理技术——固相微萃取 (SPME), 它集分离、浓缩、进样于一体, 具有无溶剂、快速简便、易于实现自动化等优点。Pawliszyn^[5,6] 等采用管内 SPME—HPLC 联用技术分析了水中氨基甲酸酯类杀虫剂, 涂层分别为商品化气相毛细管色谱柱材料和自制聚吡咯材料, 目前国内没有关于固相微萃取—高效液相色谱联用测定氨基甲酸酯类农药的报道。

本文建立了固相微萃取—高效液相色谱同时测定水中西维因、速灭威、呋喃丹 3 种氨基甲酸酯类农药的分析方法, 并将该法应用于农田灌溉水中 3 种氨基甲酸酯类农药的分析, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器

高效液相色谱仪, 包括 LC 10Avp 双泵系统,

SPD 10Avp UV-VIS 检测器, Class-VP 5.02 工作站 (日本岛津公司); ODS 色谱柱 ($5.0 \mu\text{m}$, $25 \text{ cm} \times 0.46 \text{ cm i.d.}$) (Supelco, USA)。

SPME-HPLC 接口, 由 Rheodyne 7125 六通阀和解吸室 ($200 \mu\text{L}$) 组成 (Supelco, USA)。

固相微萃取装置, 包括 SPME 操作台、操作杆、 $65 \mu\text{m}$ 聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯 (PDMS/DVB) 萃取头 (Supelco, USA)。AS-3120 型超声波振荡器 (天津奥特赛恩斯仪器有限公司)。

1.2 主要试剂

西维因、速灭威及呋喃丹标准溶液 (单标), 100.0 mg/L , 农业部环境保护科研监测所研制, 结构如图 1 所示。

色谱纯乙腈 (Tedia Company Inc.), 实验用水为石英亚沸蒸馏水再经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。

1.3 实验方法

SPME 萃取头第 1 次使用前先在甲醇溶液中浸泡 240 min, 风干, 待用。

样品经定量滤纸过滤后, 准确移取 4.00 mL , 置于萃取瓶中, 调节一定搅拌速度, 将萃取头浸没于样品溶液中萃取一定时间, 在解吸室中用流动相解吸, 然后经高效液相色谱仪分离测定。流动相为乙腈/水 (体积比为 $50:50$), 流速 1.0 mL/min 。检测波长为 220 nm , 根据保留时间定性, 以峰高定量。

* 收稿日期: 2004-09-02

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (031586); 广东省高等学校“千百十工程”优秀人才培养基金资助项目 (Q 校 02006)

作者简介: 胡玉玲 (1973 年生), 女, 博士, 讲师; 通讯联系人: 李攻科, 博士生导师; E-mail: cesgkl@zsu.edu.cn

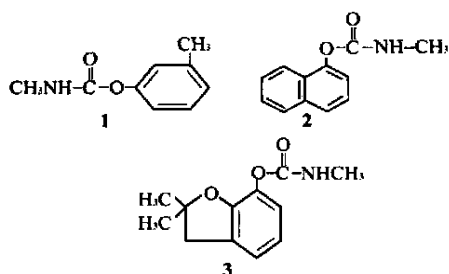


图1 三种氨基甲酸酯农药结构

Fig. 1 Structures of carbamates

1: 速灭威; 2: 西维因; 3: 呋喃丹

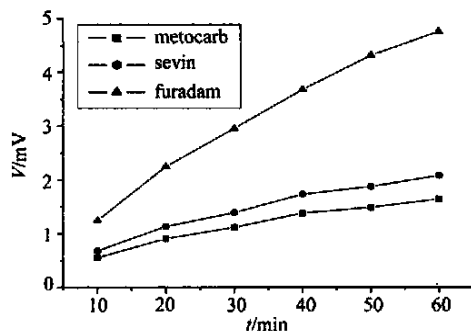


图2 萃取时间优化图

Fig. 2 Optimization of the extraction time

SPME 条件: 搅拌速度 1 100 r/min; 萃取温度为室温;

解吸时间 8 min

西维因 5.00 μg/L, 呋喃丹 5.00 μg/L, 速灭威 5.00 μg/L

2 结果与讨论

2.1 SPME 萃取条件的优化

影响 SPME 萃取量的因素有萃取涂层厚度及其性质、样品基体、萃取温度、搅拌速度和萃取时间等。实验中 3 种氨基甲酸酯农药为中等极性, 根据“相似相溶”的原则, 本文选择 65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯 (PDMS/DVB) 萃取涂层, 然后对萃取时间、萃取温度、搅拌速度进行了优化。

2.1.1 萃取时间的优化 萃取时间是影响萃取效果的重要因素。本文在搅拌速率为 1 100 r/min、室温条件下, 考察了西维因、速灭威及呋喃丹萃取量随萃取时间的变化 (图 2)。由图 2 可知, 3 种氨基甲酸酯的萃取量在 60 min 内逐渐上升, 说明萃取在 60 min 内还没达到平衡。在固相微萃取过程中, 待测物在涂层材料和水相中的分配是一个平衡过程, 在萃取平衡后进行测定具有最好的测量灵敏度和精密度。但如果萃取时间过长, 会使分析速度减慢, 失去 SPME 作为一种方便快捷样品前处理方法的优点。根据 SPME 非平衡理论, 在 SPME 采样时, 并不一定要求分析物完全被萃取或达到萃取的平衡, 只要在严格控制条件下获得可靠且稳定的响应值与浓度之间的线性关系。当达到平衡所需的时间比较长的时候, 可在严格控制萃取条件的前提下, 适当地缩短萃取时间。因此本文在保证其灵敏度的前提下选取 40 min 为萃取时间。

2.1.2 搅拌速度的优化 搅拌速度是影响萃取速度的重要因素。直接 SPME 中, 如在理想的搅拌状态下, 平衡时间主要由分析物在固相液膜中的扩散速度决定, 萃取效率达到 90% 时的时间 t 与液膜厚度 d 有如下关系:

$$t = 0.5dD$$

D 为固相液膜的厚度。由该式计算可得, 在理想搅拌状态下萃取时间仅需几分钟。在不搅拌或搅拌不

足的情况下, 分析物在固相中的扩散速度较慢, 这主要是固相表面附有一层静止水膜, 分析物通过水膜进入固相的速度很慢, 使得萃取时间延长。图 3 为西维因、速灭威及呋喃丹在不同搅拌速度下萃取量的变化。由图 3 可知, 3 种氨基甲酸酯的萃取量随搅拌速度增加而增加, 当搅拌速度为 1 100 r/min 时, 萃取效率变化相对较小, 有利于控制 SPME 的重复性, 因此搅拌速度选择 1 100 r/min。

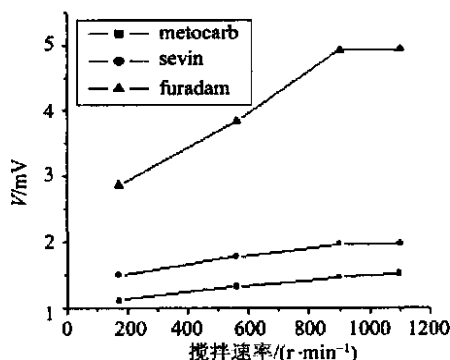


图3 搅拌速率优化图

Fig. 3 Optimization of the stirring rate

SPME 条件: 萃取温度为室温; 萃取时间 40 min;

解吸时间 8 min

西维因 5.00 μg/L, 呋喃丹 5.00 μg/L, 速灭威 5.00 μg/L

2.2 解吸条件的优化

待测物的解吸有 2 种模式: 第 1 种是静态模式, 即把萃取头插进接口装置的解吸室, 解吸一段时间, 取出萃取头, 密封后进样。第 2 种是动态模式, 即把萃取头插进解吸室, 立即密封系统直接进样。本文对这 2 种解吸模式进行了实验比较, 发现解吸效果相差不大。考虑到动态模式萃取头要承受高效液相色谱系统内较大的压力, 萃取头容易受到

损坏, 因此采用静态解吸模式。

在静态解吸模式下, 考察了西维因、速灭威及呋喃丹的峰高与解吸时间的关系, 结果如图 4。由图 4 可知, 在 2~8 min 内待测物峰高变化不大, 表明吸附在萃取头表面的氨基甲酸酯很快解吸完全。因此选择解吸时间为 2 min。

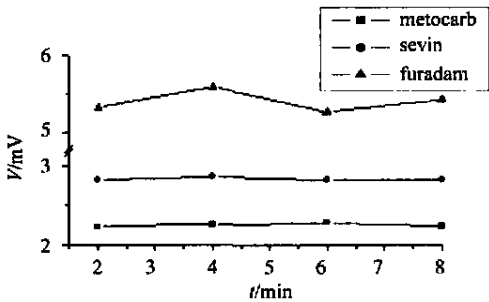


图 4 解吸时间优化图

Fig. 4 Optimization of the desorption time

SPME 条件: 搅拌速度 1 100 r/min; 萃取时间 40 min;

萃取温度为室温

西维因 5.00 μg/L, 呋喃丹 50.0 μg/L, 速灭威 50.0 μg/L

2.3 定量分析

2.3.1 线性范围、检出限和精密度 在优化实验条件下, 分别取一系列浓度的西维因、速灭威及呋喃丹的混合标准液, 测定其线性范围、检出限和精密度, 结果如表 1。结果表明, 西维因的线性范围在 0.500~25.0 μg/L 之间, 速灭威和呋喃丹的线性

范围在 5.00~2.50×10² μg/L 之间。

2.3.2 实际样品测定 本方法应用于农田灌溉水中氨基甲酸酯的测定, 样品经普通滤纸过滤后, 直接进行 SPME HPLC 测定, 图 5 为标样与加标实际样品色谱比较图, 测定结果如表 2。方法的回收率在 98.3%~102% 之间, 适合于农田灌溉水样中氨基甲酸酯农药的分析。

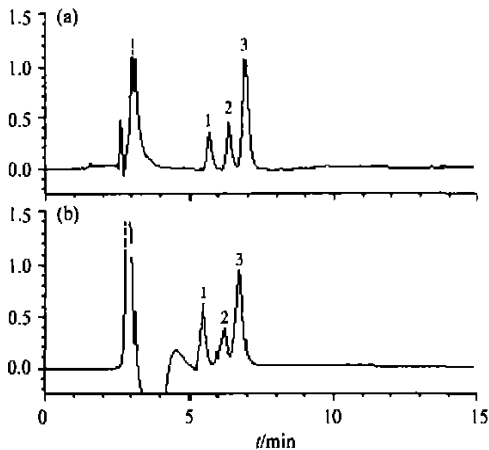


图 5 氨基甲酸酯标准样品与实际样品加标的色谱图

Fig. 5 Chromatograms of standard carbamates and the field water spiked with carbamates

(a) 标准样品, 西维因 1.00 μg/L, 速灭威 10.00 μg/L, 呋喃丹 10.00 μg/L

(b) 实际样品加标, 加入标准量: 西维因 1.00 μg/L, 速灭威 10.00 μg/L, 呋喃丹 10.00 μg/L

1 为速灭威; 2 为西维因; 3 为呋喃丹

表 1 方法的线性范围、检出限和精密度

Tab. 1 The linearity, detection limits and the relative standard deviation of the method

待测组分	线性范围/(μg·L ⁻¹)	线性回归方程	相关系数	RSD/(%) (n=6)	检出限/(μg·L ⁻¹)
西维因	0.500~25.0	y = 0.2441x + 0.3611	0.9863	2.8	0.12
速灭威	5.00~2.50×10 ²	y = 0.0671x + 0.6096	0.9835	3.1	1.7
呋喃丹	5.00~2.50×10 ²	y = 0.0177x + 0.3297	0.9938	6.1	0.45

表 2 实际样品测定结果¹⁾

Tab. 2 Determination of water sample

待测组分	质量含量 (μg·L ⁻¹)	加入量 (μg·L ⁻¹)	回收率 /%	RSD /%
速灭威	6.1	10.0	98.3	10.0
西维因	未检出	1.00	102	/
呋喃丹	未检出	10.0	99.5	/

1) n = 3

3 结 论

建立了 SPME HPLC 联用同时测定环境水样中西维因、速灭威和呋喃丹的分析方法。西维因的线性范围为 0.50~25 μg/L, 速灭威和呋喃丹的线性

范围为 5.0~2.5×10² μg/L, 方法的检出限在 0.12~1.7 μg/L 之间, 相对标准偏差在 2.8%~6.1% 之间。分析农田灌溉水样, 回收率在 98.3%~102% 之间。方法快速、准确, 适合于环境水样中氨基甲酸酯农药的分析。

参考文献:

[1] MARTINEZ FERNANDEZ J, PARRILLA VAZQUEZ P, MARTINEZ VIDAL J L. Analysis of N-methylcarbamates insecticides and some of their main metabolites in urine with liquid chromatography using diode array detection and electrospray mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2000, 412(1-2): 131-139.

- [2] GARCIA D E LLASERA M P, BERNAL-GONZALEZ M. Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of Mexico: determination by liquid chromatography [J] . Wat Res, 2001, 35(8): 1933—1940.
- [3] NUNES G S, RIBEIRO M L, POLESE L. Comparison of different clean-up procedures for the determination of N-methylcarbamate insecticides in vegetable matrices by highperformance liquid chromatography with UV detection [J] . J Chromatogr A, 1998, 795(1): 43—51.
- [4] ARTHUR C, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J] . Anal Chem, 1990, 62(19): 2145—2148.
- [5] GOU Y, PAWLISZYN J. In-tube solid-phase microextraction coupled to capillary LC for carbamate analysis in water sample [J] . Anal Chem, 2000, 72(13): 2774—2779.
- [6] GOU Y, EISERT R, PAWLISZYN J. Automated in-tube solid-phase microextraction-high performance liquid chromatography for carbamate pesticide analysis [J] . J Chromatogr A, 2000, 873(1): 137—147.

Determination of Carbamate Insecticides in Environmental Water by Solid phase Microextraction Coupled with High performance Liquid Chromatography

HU Yu ling, ZHONG Wei jian, LI Gong ke

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A method was developed for the determination of sevin, metocarb and furadam in environmental water by solid phase microextraction (SPME) coupled with high performance liquid chromatography (HPLC). The experimental conditions for SPME, such as extraction time, stirring rate of sample solution, desorption mode and desorption time were optimized. The optimal conditions were 40 min of extraction time, 1 100 r/min of stirring rate, 2 min of desorption time and static desorption mode. The method was used for the determination of trace carbamates in field water. The limits of detection for sevin, metocarb and furadam were 0.12 $\mu\text{g/L}$, 1.7 $\mu\text{g/L}$ and 0.45 $\mu\text{g/L}$, respectively, the relative standard deviations were 2.8% ~ 6.1% and the recoveries were 98.3% ~ 102%. The method is solvent free, fast, convenient, sensitive, and suitable for the determination of trace carbamates in environmental water.

Key words: solid phase microextraction; high performance liquid chromatography; coupling; carbamates

(上接第 123 页)

Preparation of Poly (Dimethylsiloxane) /Divinylbenzene Solid Phase Microextraction Membrane and its Application to Extraction of Phthalate Esters in Environmental Water Sample

LI Bi fang, HU Yu ling, LAI Cong fang, LI Gong ke

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A solid phase microextraction membrane with poly (dimethylsiloxane) /divinylbenzene (PDMS/DVB) coating was prepared for the extraction and concentration of phthalate esters in water sample. The coating was characterized by scanning electron microscopy, fourier transformation infrared spectrometry and thermogravimetry. The adsorption and desorption conditions were optimized. The proposed method was applied to the concentration of phthalate esters in the Pearl River and East Lake in Sun Yat sen University. The concentrations of phthalate esters were from 41.17 $\mu\text{g/L}$ to 119.49 $\mu\text{g/L}$. The recovery was from 79.6% to 112.4%, and the RSD was from 12.5% to 23.8%. The solid phase microextraction membrane has advantages of low cost, convenience and large adsorption capacity comparing with the SPME fiber. It is supposed as a potential method for sample preparation.

Key words: solid phase microextraction membrane; poly (dimethylsiloxane) /divinylbenzene; concentration; phthalate esters