

# 用固相提取和高效液相色谱法分离检测 生物体液中7种氨基甲酸酯类农药\*

张洪兰

(军事医学科学院毒物药物研究所 北京 100850)

**提 要** 采用国产 C<sub>18</sub>柱提取生物体液中7种氨基甲酸酯类农药,用乙酸乙酯洗脱,采用二极管矩阵检测器和多通道信号检测,流动相为甲醇·水(60:40, V/V),平均回收率在60%以上,标准偏差为1.2%~16.31%,变异系数为9.59%~23.02%,最低检出限除尿中灭多虫和巴沙为40~200ng外,其余均为20~40ng。

**关键词** 高效液相色谱法,氨基甲酸酯,血,尿,固相提取

**分类号** O658/Q5

## 1 前言

氨基甲酸酯类农药是继有机磷农药后发展较为迅速的新型杀虫剂和除草剂,目前用其投毒、自杀、误服的逐年增加,为了给中毒病人的临床诊断提供参考数据,我们建立了该类农药的HPLC分离检测方法。国内闫小华等<sup>[1,2,3]</sup>做了血清和腹膜透析液中4种氨基甲酸酯的HPLC分析, Sparacino<sup>[4,5,6]</sup>在色谱科学杂志上发表了食品中25种氨基甲酸酯类农药的HPLC定性和半定量分离检测。本文采用二极管矩阵检测器和多通道信号检测,同时采用固相提取,平均回收率在60%以上,标准偏差为1.2%~16.31%,变异系数为9.59%~23.02%,最低检出限除尿中灭多虫和巴沙为40~200ng外,其余均为20~40ng。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

HP 1050型HPLC仪四元泵,配以HP 1040二极管矩阵检测器及色谱工作站。Spherisorb 5μm ODS柱(150mm×20mm i.d.),大连化物所生产。C<sub>18</sub>微型柱,河北津杨滤材厂生产。

标准品纯度:灭多虫为98.8%,速灭威为97%,残杀威为98.8%,西维因为95%,叶蝉散为98.05%,敌草隆为90%,巴沙为96%。甲醇(GR级),乙酸乙酯(AR级)。

### 2.2 实验方法

(1)样品的前处理 取1mL血样或5mL尿样,用水稀释至10mL,抽入10mL注射器中,以5~8mL/

min速率通过C<sub>18</sub>柱,水洗,挤干水分,用1mL乙酸乙酯洗脱, N<sub>2</sub>气吹干,加50μL甲醇溶解,取2μL注入液相色谱柱中。

(2)色谱条件 流动相为甲醇·水(60:40, V/V),流速0.2mL/min,检测波长(nm):220±20, 210±4, 230±4, 204±4。

## 3 结果与讨论

### 3.1 检测波长的选择

二极管矩阵检测器可采用多波长检测。为使7种氨基甲酸酯都在最佳波长下检测以提高其检测灵敏

表1 7种农药的线性方程和相关系数

Table 1 The linear regression equation and correlation coefficient of seven carbamates

No.	农药 Pesticides	线性方程式 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient
1	灭多虫 Methomyl	$Y = 3650X - 281.73$	0.9982
2	速灭威 Metolcarb	$Y = 3713.8X - 136.40$	0.9978
3	残杀威 Propoxur	$Y = 4607.4X - 30.65$	0.9993
4	西维因 Carbaryl	$Y = 4161X - 1279.30$	0.9951
5	叶蝉散 Isoprocarb	$Y = 2237.2X - 146.34$	0.9962
6	敌草隆 Diurom	$Y = 11264.6X - 1753.39$	0.9950
7	巴沙 Bassa	$Y = 1186.6X + 175.9$	0.9963

度,我们取一定量的该类农药1g/L标准品甲醇溶液,注入10μL进行分析,得出色谱图和光谱图。在光

\* 总后“八五”科研基金资助招标课题  
本文收稿日期:1996-05-13,修回日期:1996-09-13

谱图上找出西维因、残杀威、灭多虫、叶蝉散等的最大吸收波长分别为220, 210, 230, 204nm, 因此, 它们的检测波长(nm)分别选择为220± 4, 210± 4, 230± 4, 204± 4。

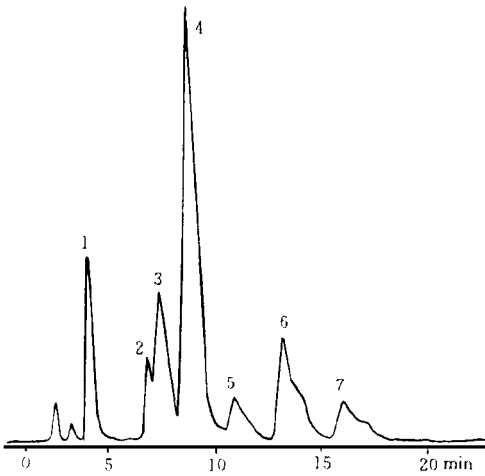


图1 7种农药混合标准品的HPLC图

Fig. 1 Chromatogram of seven standard carbamates  
峰号同表1(Peak No. as in Table 1).

3.2 流动相的选择

根据氨基甲酸酯的性质, 选择了不同比例的甲醇进行实验, 结果表明60%的甲醇较好。

3.3 标准曲线的绘制

取不同浓度的7种该类农药的标准品混合溶液

表2 生物体液中7种农药的分析结果(n= 6)

Table 2 The results of seven carbamates in biological samples (n= 6)

农药 Pesticides	平均回收率 Average recoveries		CV (%)		最低检出限 Detection limit (ng)	
	± SD (%)		血(blood)	尿(urine)	血(blood)	尿(urine)
	血(blood)	尿(urine)				
灭多虫 Methomyl	72.2±15.8	75.3±7.3	22.2	10.2	40	200
速灭威 Metolcarb	79.1±15.9	65.7±4.6	20.0	7.0	20	40
残杀威 Propoxur	77.1±13.6	70.8±7.6	17.6	10.7	20	40
西维因 Carbaryl	80.0±16.0	74.9±2.9	20.0	3.9	20	40
叶蝉散 Isoprocarb	70.9±16.3	77.2±10.6	23.0	13.7	20	40
敌草隆 Diuron	72.1±10.1	82.3±3.4	14.0	4.1	20	40
巴沙 Bassa	81.7±8.2	81.7±1.2	9.6	1.5	40	200

3.4 生物体液中7种农药的分析结果

取6份1mL血样或5mL尿样, 加入一定量的7种农药, 混匀用水稀释至10mL, 其余按样品的处理方法和HPLC色谱条件进行分析, 以色谱峰的保留时间定性, 以色谱峰面积进行定量, 计算其回收率, 并以3倍信噪比计算出最小检出限, 结果见表2和图1~3。从表2可知, 平均回收率在60%以上, 标准偏差为1.2%~16.31%, 变异系数为9.59%~23.02%, 最

进行测定, 其浓度分别为2, 4, 6, 8, 10g/L, 以样品浓度为横坐标X, 以峰面积为纵坐标Y, 绘制标准曲线, 结果见表1。

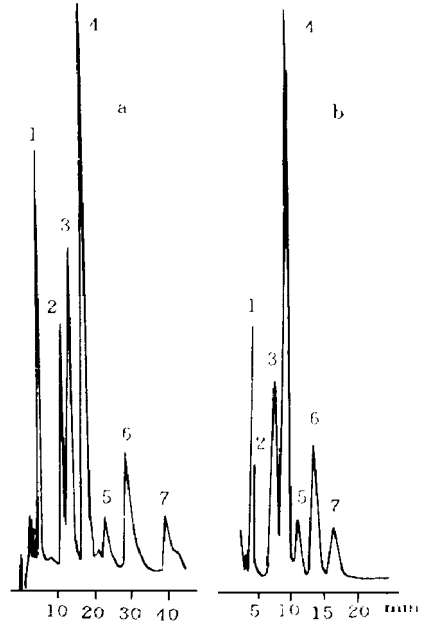


图2 添加7种农药的血液(a)和尿液(b)的HPLC色谱图  
Fig. 2 HPLC Chromatogram of blood (a) and urine(b) spiked with seven carbamates  
峰号同表1(Peak No. as in Table 1).

低检出限除尿中灭多虫和巴沙为40~200ng外, 其余均为20~40ng。

4 小结

(1) 建立了生物体液中7种农药的分离检测方法, 该法采用固相提取可除去生物样品中蛋白质的干扰。

(2) 该法可为此类农药中毒病人的临床诊断提供参考数据。

### 参 考 文 献

1 闫小华等. 药物分析杂志, 1993; 13(6): 369-372  
 2 周同惠主编. 生物医学色谱新进展. 西安: 西北大学出版社, 1994: 287-288

3 王俊德等编. 高效液相色谱法. 北京: 中国石化出版社, 1992: 326-329  
 4 Ward S A, May G, Branch R A. J Chrom atogr, 1987; 388(2): 462-466  
 5 蒋新明等. 色谱, 1994; 12(1): 32-34  
 6 Sparacino C M *et al.* J Chrom atogr Sci, 1976; 14(2): 549-556

## Separation and Detection of Seven Carbamate Pesticides in Biological Samples by Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography

Zhang Honglan

(Institute of pharmacology and Toxicology Academy of Military Sciences, Beijing, 100850)

**Abstract** Methomyl, metolcarb, propoxur, carbaryl, isoprocarb, diuron and bassa are all carbamate pesticides. In this paper, a reversed-phase HPLC method is described for analysis of these carbamate pesticides in biological samples with Spherisorb C<sub>18</sub> column (150mm × 2.0mm i.d., 5μm), 60:40 (V/V) MeOH-H<sub>2</sub>O eluent and photodiode array detector. These pesticides were identified by their spectrum characteristics and retention times. Their quantity was determined by their peak area. The biological samples were extracted with C<sub>18</sub> cartridge and eluted with ethyl acetate, and then analysed by HPLC. The sensitivity of detection for the seven carbamates was in the range of 1-2mg/L of blood sample and 5-10mg/L of urine sample. The recoveries of blood and urine samples were 70%-80% and 65%-82%, respectively. The method is simple, rapid and highly sensitive.

**Key words** high performance liquid chromatography, carbamate, blood, urine, solid phase extraction

### 欢迎订阅《色谱》(1998年)

《色谱》(国际标准刊号 ISSN 1000-8713, 国际 CODE 码 SEPUR, 国内统一刊号 CN 21-1185/O6)是中国化学会主办、中科院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办、科学出版社出版的专业性学术期刊,国内外公开发刊,1984年创刊。主要报道我国色谱学科的最新科研成果,反映国内外色谱学科前沿与进展,介绍色谱基础理论及其在石油、煤炭、化工、能源、冶金、轻工、食品、制药、化学、生化、医疗、环保、防疫、公安、农业、商检等部门的应用情况。设有研究报告、研究快报、研究简报、文献综述、知识介绍、讲座、实验新技术、经验交流、应用实例、来稿摘登、书评与书讯、国内学术活动简讯(包括会议征文及报道)等多种栏目。适于广大分析工作者及大专院校师生阅读,也是图书、情报部门必备资料。

《色谱》是我国自然科学核心期刊,已被美、英等国和国内十余种刊物检索系统收录。从1985年起年年入选国际权威文摘——美国《化学文摘》(CA)“千种表”。

《色谱》为双月刊,胶版纸印刷,国内单价 7.50 元,全年(含邮费)45 元。邮发代号 8-43,请在全国各地邮局订阅。漏订的读者可直接与《色谱》编辑部联系补订。

《色谱》编辑部地址:大连市中山路 161 号,邮编:116012,电话:(0411)3693405。