

周添, 刘菲. 小体积液液萃取气相色谱-质谱法测定地下水中的克百威与3-羟基克百威[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 358-364.
ZHOU Tian, LIU Fei. Determination of Carbofuran and 3-Hydroxycarbofuran in Groundwater by Small Volume Liquid-Liquid Extraction Combined with GC-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 358-364.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202009050122】

小体积液液萃取气相色谱-质谱法测定地下水中的克百威与3-羟基克百威

周添, 刘菲*

(水资源与环境工程北京市重点实验室, 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要: 克百威和3-羟基克百威是一对典型的农药母体及其代谢产物, 由于其水溶性高、毒性大, 可通过地表水或地下水进行长距离迁移, 对人类健康和环境安全造成危害。以往通常采用液相萃取或固相萃取的方式提取样品中的克百威和3-羟基克百威, 但这些方法操作繁琐、耗时较长, 不利于室内模拟实验中多组样品的检测。为实现克百威与3-羟基克百威在地下水中的快速定量, 本文建立了一种小体积液液萃取的前处理方法进行提取, 并采用气相色谱-质谱(GC-MS)进行检测, 对影响克百威和3-羟基克百威萃取效率的因素进行了研究。通过实验对比不同萃取剂、不同pH、不同离子强度条件下克百威与3-羟基克百威的回收率, 优化了前处理条件。结果表明, 选择二氯甲烷作为萃取剂且用量为1mL, 调节水样pH=5, 氯化钠用量为40g/L时克百威和3-羟基克百威的回收率最高, 分别为75.1%~98.6%、55.0%~66.3%。性能评价结果显示, 方法精密度和方法准确度满足测试要求(相对标准偏差<10%, n=5), 克百威和3-羟基克百威的方法检出限分别为15.3 $\mu\text{g/L}$ 、10.2 $\mu\text{g/L}$ 。该方法操作简便、快速、消耗溶剂少, 与传统的液液萃取法相比, 本方法耗时约为前者的1/8, 消耗溶剂量约比前者小2个数量级, 能够满足室内模拟实验需求。

关键词: 克百威; 3-羟基克百威; 小体积液液萃取; 气相色谱-质谱法

要点:

- (1) 小体积液液萃取法能够实现克百威与3-羟基克百威的快速提取。
- (2) 小体积液液萃取法消耗有机溶剂量少, 对环境污染小。

中图分类号: O657.63; S482

文献标识码: A

克百威是一种典型的氨基甲酸酯类农药, 由美国FMC公司在1967年首次合成, 广泛适用于甘蔗、水稻、玉米、棉花等多种作物^[1]。按中国农药毒性分级标准, 克百威属于高毒农药^[2], 被人体摄入后, 通过改变膜的渗透性与流动性来破坏人体神经环境平衡, 进而威胁生命^[3]。3-羟基克百威是克百威的一种代谢产物, 其毒性与母体相当。克百威及

3-羟基克百威均具有高淋溶迁移性, 容易通过地表径流方式进入水体, 从而对水生生态环境和人类饮用水源构成潜在威胁^[4]。因此, 实现水体中克百威与3-羟基克百威的提取与检测对地下水管理具有重要的现实意义。

在农药残留分析过程中, 样品前处理步骤所需时间通常占据了分析时间的61%, 并对分析的可靠

收稿日期: 2020-09-05; 修回日期: 2020-11-20; 接受日期: 2021-03-24

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地下水有机污染组分对补给方式的响应——水样测试分析质量控制”(DD20190323)

第一作者: 周添, 硕士研究生, 环境工程专业。E-mail: 838210467@qq.com。

通信作者: 刘菲, 博士, 教授, 主要从事有机污染监测与地下水污染治理研究工作。E-mail: feiliu@cugb.edu.cn。

性和准确性起到了至关重要的作用,因此前处理步骤是分析检测的重要环节^[5]。目前,国内外对于提取克百威与3-羟基克百威的前处理方法已开展了相关研究,最常用的方法是液液萃取法和固相萃取法。例如,Mudiam等^[6]利用液液萃取方法提取蚯蚓代谢物中的克百威进行生态毒性评估;Simone等^[7]利用液液萃取的方法提取水样中的克百威并使用高效液相色谱和紫外检测进行了分析;杨清华等^[8]使用液液萃取与气相色谱-质谱(GC-MS)联合的方法同时测定了蔬菜中克百威、3-羟基克百威与丁硫克百威的残留;Otieno等^[9]利用固相萃取的方法提取肯尼亚秃鹫体内的克百威和3-羟基克百威进行毒性评估;Ma等^[10]建立了一种磁性固相萃取的前处理方法来提取水中的克百威和甲萘威;Zhang等^[11]利用固相萃取与高效液相色谱联合的方法测定人体血清中的克百威;Zhang等^[12]利用固相萃取与气相色谱联合的方法测定稻田生态系统中克百威及3-羟基克百威的残留。虽然这些技术应用时间长,方法相对较为完善,萃取效果也很可观,但是仍然存在一些不可忽视的缺点,如操作繁琐、萃取时间长,并且需要消耗大量的有毒有机溶剂,易对环境造成污染。将上述萃取技术微型化,建立不用或少用有毒有机溶剂、成本低、操作简单、应用范围广的样品前处理技术检测方法一直是研究者努力的方向^[13]。

为实现地下水中克百威与3-羟基克百威的快速定量分析,本文建立了一种小体积液液萃取联合气相色谱-质谱的分析方法。通过对比不同萃取条件下两种物质的回收率,确定了最优前处理条件。该方法精密度和准确度良好,具有操作简单、耗时较短、溶剂使用量少的优点。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 7890-5977, 美国 Agilent 公司); 涡旋振荡器(美国 Mobio 公司); pH 计(北京旭日东辉公司); 进样针(规格为 10、100、1000 μ L, 汉密尔顿公司); 棕色试剂瓶(2mL, 美国 Agilent 公司); 玻璃离心管(10mL)。

克百威标准样品(100 μ g/mL, 农业部环境保护所); 3-羟基克百威标准样品(100 μ g/mL, 农业部环境保护所); 萘-d₁₀(2000 μ g/mL, 美国 O2SI 公司); 2-氟联苯(1000 μ g/mL, 美国 O2SI 公司)。

二氯甲烷、乙酸乙酯、环己烷、丙酮(农残级, 迪马公司); 浓硫酸、氢氧化钠(分析纯, 北京化学试剂厂); 氯化钠(分析纯, 北京化学试剂厂), 置于 400 $^{\circ}$ C 马弗炉内烘烤 12h, 干燥后备用; 超纯水。

1.2 前处理方法

实验准备过程中, 需要将足量的氯化钠放入马弗炉中, 400 $^{\circ}$ C 高温烧制 4h 以上, 放至常温备用。实验之前, 所有的玻璃仪器要经 50% 硝酸浸泡, 后经去离子水和酒精洗涤后, 于 105 $^{\circ}$ C 烘箱内烘干, 备用。准确加入 5mL 水样于 10mL 玻璃离心管中, 加入 0.2g 已烘干的氯化钠, 摇匀并调节 pH 至 5。然后准确加入 10mg/L 替代物 2-氟联苯 20 μ L, 在涡旋振荡器上以 1300r/min 速度涡旋振荡 3min。向水样中准确加入 1mL 二氯甲烷进行萃取, 并在涡旋振荡器上以 1300r/min 的速度涡旋振荡 3min, 摇匀后, 静置 5min。向 2mL 试剂瓶中准确加入 480 μ L 二氯甲烷和 20 μ L 20mg/L 内标萘-d₁₀, 然后使用 1000 μ L 的微量进样器伸入到玻璃离心管底部准确提取 500 μ L 有机相转移至试剂瓶内, 摇匀。最后, 进行上机检测分析。

1.3 GC-MS 分析条件

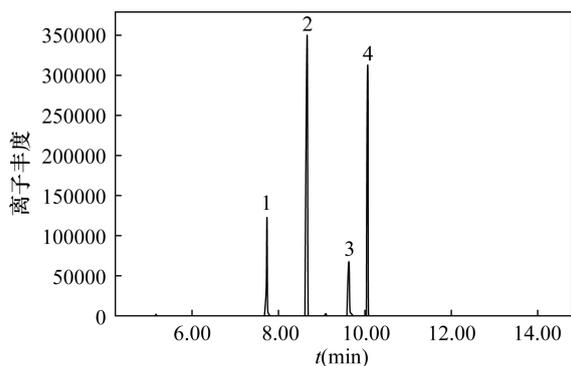
色谱条件: 色谱柱选择为 DB-5MS (30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m) 毛细柱, 柱流速为 1.0mL/min。进样口温度为 250 $^{\circ}$ C, 采用不分流进样, 进样量为 1 μ L, 载气为氦气(纯度为 99.999%)。升温程序: 初始温度为 50 $^{\circ}$ C, 保持 1min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 150 $^{\circ}$ C, 保持 2min, 后以 15 $^{\circ}$ C/min 升温至 250 $^{\circ}$ C, 保持 6min, 最后以 300 $^{\circ}$ C 运行 2min, 总运行时间为 23min。

质谱条件: 离子源温度为 230 $^{\circ}$ C, 四极杆温度为 150 $^{\circ}$ C, MS 接口温度为 280 $^{\circ}$ C。离子源为 EI 源, 信号采集方式为 SIM 和 SCAN 同时采集, 溶剂延迟时间为 5min。分析物目标离子质量数见表 1。图 1 为 4 种待测物质分离的总离子流图, 峰型尖锐, 在 11min 内各组分可以得到很好的分离。

表 1 分析物目标离子质量数

Table 1 Characteristic ions for target compounds

化合物	CAS 登录号	定量离子	参考离子
克百威	1563-66-2	164	149, 122
3-羟基克百威	16655-82-6	137	180, 147
萘-d ₁₀ (IS)	15067-26-2	164	162
2-氟联苯(SS)	321-60-8	172	171



1—克百威；2—2-氟联苯(SS)；3—3-羟基克百威；
4—苄-d₁₀(IS)。

图1 分析物总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatograms of target compounds

1.4 标准曲线的绘制

用二氯甲烷配制浓度为100、200、300、400、500、600、700、800 μg/L的克百威与3-羟基克百威标准溶液。按照1.3节的测试方法,使用内标法绘制标准曲线。测得克百威和3-羟基克百威的线性范围为100~800 μg/L,两种物质的色谱峰峰面积和浓度线性相关,且线性相关系数(R^2)均大于0.99。

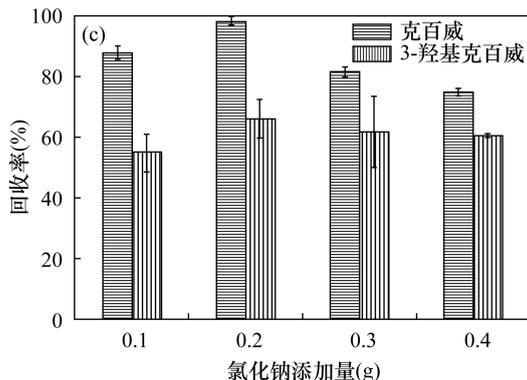
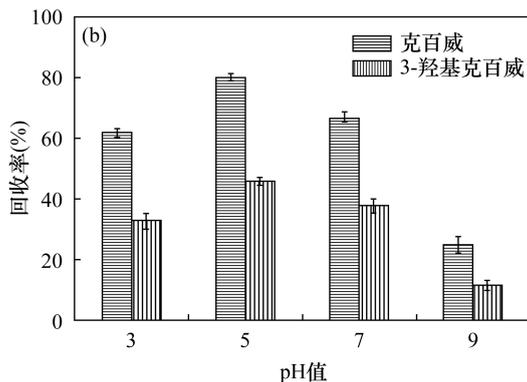
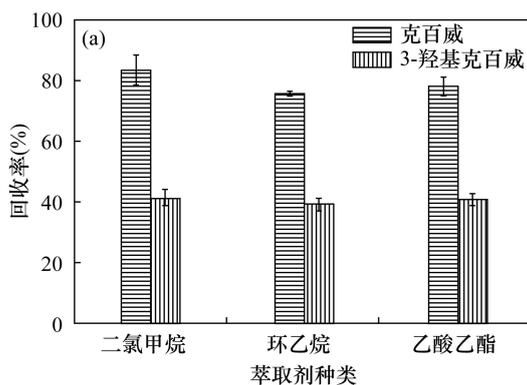
2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

选择合适的萃取剂是决定萃取效率的关键因素,需要考虑萃取剂的密度、挥发性、对目标物质的萃取能力以及萃取剂对后续色谱分离分析的影响^[14]。因此,本研究依次选取了二氯甲烷、环己烷、乙酸乙酯作为萃取剂处理样品,具体实验步骤参照1.2节。每种萃取剂做3组平行样品,分析结果见图2a。克百威以二氯甲烷、环己烷、乙酸乙酯为萃取剂时,回收率分别达到83.4%、75.7%和78.0%;3-羟基克百威以二氯甲烷、环己烷、乙酸乙酯为萃取剂时,回收率分别达到41.3%、39.1%和40.1%。因此,当选择二氯甲烷作为萃取剂时,克百威及3-羟基克百威的回收率最高,萃取效果最好。原因是克百威、3-羟基克百威和二氯甲烷均为极性物质,而环己烷是非极性物质,根据相似相溶原理,克百威与3-羟基克百威更能溶于二氯甲烷^[15]。乙酸乙酯较其他两种溶剂在水中的溶解度较大,故萃取效率不佳。因此,本研究选择二氯甲烷作为萃取剂。

2.2 溶液pH值的影响

由于农药自身的性质,溶液的pH值也会影响目标农药的萃取效率。本研究考察了溶液pH值分



a—萃取剂；b—pH值；c—氯化钠添加量。

图2 不同萃取条件下克百威和3-羟基克百威的回收率对比图

Fig. 2 Recoveries of carbofuran and 3-hydroxycarbofuran in different extraction conditions

别为3、5、7、9时的萃取效率。萃取前先向水样中加入稀释后的硫酸,调至目标pH值。在萃取剂选用二氯甲烷的前提下按照1.2节步骤处理样品,每个pH水平做3组平行样品,结果见图2b。克百威在pH值为3、5、7、9的条件下,回收率分别达到61.7%、80.1%、66.9%和24.8%;3-羟基克百威在pH值为3、5、7、9的条件下,回收率分别达到32.5%、45.5%、37.5%和11.3%。不同pH值条件下回收率差异大的原因是由于克百威在中性和酸性

条件下稳定,在碱性条件下易水解失效^[16]。在其他条件相同的情况下,当溶液 pH 值为 5 时,克百威及 3-羟基克百威的回收率最高,萃取效果最好。因此,本研究选择 pH=5 作为萃取的最佳 pH 值。

2.3 氯化钠用量的确定

在水样中加入氯化钠,可改变水溶液中的离子强度,产生一定的盐析效应,有利于萃取效率的提高^[17]。参照 2.1 和 2.2 节结论,在萃取剂选用二氯甲烷,调节水样 pH=5 的条件下,按照 1.2 节步骤处理样品,分别用 0.1、0.2、0.3、0.4g 氯化钠进行盐析。每个氯化钠添加量做 3 组平行样品,结果见图 2c。克百威在氯化钠添加量为 0.1g、0.2g、0.3g、0.4g 的条件下,回收率分别达到 88.0%、98.6%、81.6% 和 75.1%;3-羟基克百威在氯化钠添加量为 0.1g、0.2g、0.3g、0.4g 的条件下,回收率分别达到 55.0%、66.3%、61.7% 和 60.7%。结果表明,当氯化钠添加量为 0.2g 时,克百威及 3-羟基克百威的回收率随着氯化钠添加量的增加而增加;继续增加氯化钠用量,回收率反而减小。因此氯化钠的最佳用量为 0.2g,即 40g/L。

2.4 分析方法评价

2.4.1 仪器精密度

选用 100、400 和 800 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液各重复测定 5 次来衡量仪器的精密度。表 2 结果显示,克百威及 3-羟基克百威测定的 RSD 均小于 10%,表明仪器精密度良好。

表 2 仪器精密度

Table 2 Precision tests of the instrument

目标物质	配制浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
克百威	100	79.2 \pm 7.3	9.2
	400	394.2 \pm 17.1	4.3
	800	690.3 \pm 15.4	2.2
3-羟基克百威	100	100.0 \pm 6.6	6.6
	400	419.2 \pm 16.9	4.0
	800	896.4 \pm 20.7	2.3

2.4.2 方法精密度

方法精密度主要是通过平行样品之间的相对标准偏差(RSD)来衡量的^[18]。在 5mL 纯水中配制克百威与 3-羟基克百威混合浓度分别为 100 $\mu\text{g/L}$ 和 800 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品,每个浓度做 5 个重复样,按照优化的前处理方法制备样品。计算相对标准偏差(RSD)和回收率。表 3 结果显示,在两种不同浓

度下,两种农药的 RSD 均小于 10%,克百威回收率为 71.1%~88.6%,3-羟基克百威回收率为 41.3%~54.4%,可以认为该测试方法的精密度良好。由于 3-羟基克百威在水中的溶解度为 6207mg/L(20 $^{\circ}\text{C}$),而克百威在水中的溶解度为 700mg/L(25 $^{\circ}\text{C}$)^[19]。因此,3-羟基克百威的极性远高于克百威,更易溶于水,不易被萃取出来,导致回收率相对较低。

表 3 方法准确度

Table 3 Accuracy tests of the method

目标物质	配制浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)
克百威	100	75.4 \pm 3.9	5.2	71.1~79.5
	800	680.5 \pm 20.6	3.0	82.5~88.6
3-羟基克百威	100	43.4 \pm 1.4	3.3	41.3~45.9
	800	425.3 \pm 4.9	1.1	52.7~54.4

2.4.3 方法检出限

在 5mL 纯水中配制克百威与 3-羟基克百威浓度各为 100 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品 7 个,按照前处理方法萃取后不连续进行 7 次测量,要求将这 7 个样品不连续地分布在 72h 内^[20]。按公式(3)计算,进而得到物质的检出限(MDL)。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times s \quad (3)$$

式中: $t_{(n-1,0.99)}$ 是置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的双边分布 t 值, $t_{(6,0.99)} = 3.143$ ^[21]; s 为重复测量的标准偏差。

方法检出限结果显示(表 4),克百威的方法检出限为 15.3 $\mu\text{g/L}$,3-羟基克百威的方法检出限为 10.2 $\mu\text{g/L}$,满足加标浓度 < 10 倍的 MDL 计算值。

表 4 方法检出限

Table 4 Detection limits of the method

目标物质	配制浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
克百威	100	81.9 \pm 4.9	5.9	15.3
3-羟基克百威	100	42.1 \pm 3.3	7.7	10.2

侯宪文等^[22]建立了一种可以同时测定克百威和 3-羟基克百威的高效液相色谱分析方法,选取了甲醇-水(体积比 50:50)为流动相,流速 1.0 mL/min, C18 柱,紫外检测器波长 269nm,进样体积 10.0 μL ;测得克百威的检出限为 18.2 $\mu\text{g/L}$,3-羟基克百威的检出限为 13.5 $\mu\text{g/L}$,均高于本研究中两

种物质的检出限。白雪媛^[23]建立了一种可以同时检测地下水中82种农药的气相色谱-质谱分析法,选用DB-5MS(30m×0.25mm×0.25μm)毛细柱,进样体积1.0μL;测得克百威的检出限为86.1ng/L,3-羟基克百威的检出限为110.2ng/L,比本研究中两种物质的检出限低2~3个数量级,但仪器检测时间比本文测试方法长15min,相对而言本文方法更适用于室内快速检测。

3 结论

采用小体积液液萃取前处理及气相色谱-质谱分析法建立了实验室中快速检测地下水中克百威及3-羟基克百威的测定方法。在水样体积5mL、萃取剂体积1mL的条件下,最佳前处理条件为选择二氯甲烷作萃取剂、pH=5以及氯化钠添加量为0.2g。该方法的精密度良好,克百威和3-羟基克百威的方法检出限分别为15.3μg/L、10.2μg/L,能够满足室内模拟实验需求。

与传统液液萃取相比,该方法具有对环境污染小,且操作简单、快捷的优点,实际应用中还可通过调整萃取剂和水样的体积比来满足不同情境下的测试需要。

4 参考文献

- [1] Donovan S, Taggart M, Richards N. An overview of the chemistry, manufacture, environmental fate and detection of carbofuran[M]//Richards N. Carbofuran and wildlife poisoning. 2011:1-18.
- [2] 聂荣荣,何啸峰,沈洁,等. GC-MS法测定红薯中克百威和3-羟基克百威的残留量[J]. 食品安全导刊, 2019(3):152-154.
Nie R R, He X F, Shen J, et al. Determination of carbofuran and 3-hydroxycarbofuran residues in sweet potatoes by GC-MS[J]. China Food Safety Magazine, 2019(3):152-154.
- [3] 杜秋红,赵国宇,李玉梅,等. 呋喃丹特性及生物降解研究进展[J]. 北方园艺, 2010(14):210-212.
Du Q H, Zhao G Y, Li Y M, et al. Research of carbofuran characteristics and biodegradation [J]. Northern Horticulture, 2010(14):210-212.
- [4] Otieno P O, Lalah J O, Munir V, et al. Soil and water contamination with carbofuran residues in agricultural farmlands in Kenya following the application of the technical formulation Furadan[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2010, 45(2):137-144.
- [5] 王素利,杨素萍,刘丰茂,等. 液相微萃取技术在农药残留分析中的应用研究进展[J]. 农药学报, 2012, 14(5):461-474.
Wang S L, Yang S P, Liu F M, et al. Review on the application of liquid phase microextraction in pesticide residue analysis [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2012, 14(5):461-474.
- [6] Mudiam M K R, Ch R, Saxena P N. Gas chromatography-mass spectrometry based metabolomic approach for optimization and toxicity evaluation of earthworm sub-lethal responses to carbofuran[J]. PLoS One, 2013, 8(12):e81077.
- [7] Simone M G. Optimization and validation of liquid-liquid extraction with low temperature partitioning for determination of carbamates in water [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 671(1-2):41-47.
- [8] 杨清华,史玉坤,施逸岚,等. 气相色谱-质谱联用测定蔬菜中克百威、三羟基克百威及丁硫克百威残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(11):1539-1541.
Yang Q H, Shi Y K, Shi Y L, et al. Determination of the carbofuran, 3-hydroxycarbofuran and carbosulfan residues in vegetables by gas chromatography mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2017, 27(11):1539-1541.
- [9] Otieno P O, Lalah J O, Virani M, et al. Carbofuran and its toxic metabolites provide forensic evidence for furadan exposure in vultures (gyps africanus) in Kenya [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, 84(5):536-544.
- [10] Ma Q, Liu X L, Zhang Y. Fe₃O₄ nanoparticles coated with polyhedral oligomeric silsesquioxanes and beta-cyclodextrin for magnetic solid-phase extraction of carbaryl and carbofuran [J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(8):1514-1522.
- [11] Zhang W, Li D, Xu Y, et al. Synthesis and application of novel molecularly imprinted solid phase extraction materials based on carbon nanotubes for determination of carbofuran in human serum by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(18):5105-5112.
- [12] Zhang C, He H, Yu J, et al. Residues of carbosulfan and its metabolites carbofuran and 3-hydroxy carbofuran in rice field ecosystem in China [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 2016, 51(6):351-357.
- [13] 李晓晶,于鸿,杨蓉,等. 超声辅助分散液液微萃取/超高效液相色谱-串联质谱法检测水中多种磺胺类抗生素残留[J]. 分析测试学报, 2016, 35(10):

- 1255-1260.
- Li X J, Yu H, Yang R, et al. Ultrasound-assisted dispersion liquid-liquid microextraction/ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for detection of multiple sulfonamide antibiotic residues in water[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(10):1255-1260.
- [14] 王青. 超声辅助分散液-液微萃取/高效液相色谱联用测定环境水样中的有机污染物[D]. 兰州:西北师范大学, 2013.
- Wang Q. Determination of organic pollutants in environmental water by ultrasonication assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2013.
- [15] 王世玉, 刘菲, 吴文勇, 等. 影响12种壬基酚同分异构体液液萃取效率的因素研究[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4):570-577.
- Wang S Y, Liu F, Wu W Y, et al. Study on impact factors of affecting liquid-liquid extraction efficiency of 12 nonylphenol isomers[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(4):570-577.
- [16] Trotter D M, Kent R A, Wong M P. Aquatic fate and effect of carbofuran [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1991, 21(2):137-176.
- [17] 李冠华, 沈彬, 张占恩. 液相微萃取 GC/MS 法测定甲霜灵、三唑酮和二甲戊灵[J]. *苏州科技学院学报(工程技术版)*, 2008(3):38-42.
- Li G H, Shen B, Zhang Z E. Determination of metalaxyl, triadimefon, pendimethalin in water using hollow fiber membrane liquid-liquid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of University of Science and Technology of Suzhou (Engineering and Technology)*, 2008(3):38-42.
- [18] 陈志岳. 分析工作中精密度、回收率和准确度的正确计算与表示[J]. *环保科技*, 1984(1):42-46.
- Chen Z Y. Correct calculation and expression of precision, recovery rate and accuracy in analytical work [J]. *Environmental Protection and Technology*, 1984(1):42-46.
- [19] 罗俊凯. 丁硫克百威及其代谢产物在烟田中的残留和水解研究[D]. 长沙:湖南农业大学, 2014.
- Luo J K. The residue and hydrolysis of carbosulfan and its metabolites in tobacco field [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2014.
- [20] 林国斌, 林麟, 杨艳. 化学污染物监测中方法检出限及其确定方法[J]. *海峡预防医学杂志*, 2011, 17(2):61-63.
- Lin G B, Lin L, Yang Y. Detection limits and determination methods of chemical pollutant monitoring [J]. *Strait Journal of Preventive Medicine*, 2011, 17(2):61-63.
- [21] 杨丽莉, 胡恩宇, 母应锋, 等. 水中呋喃丹气相色谱-质谱的测定方法研究[J]. *中国环境监测*, 2007, 23(2):16-19.
- Yang L L, Hu E Y, Mu Y F, et al. Determination of carbofuran in water by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2007, 23(2):16-19.
- [22] 侯宪文, 李勤奋, 邓晓, 等. 高效液相色谱法分析丁硫克百威及其降解产物[J]. *农药*, 2009, 48(9):654-655.
- Hou X W, Li Q F, Deng X, et al. Analysis of carbofuran and its degradation products by high performance liquid chromatography [J]. *Agrochemicals*, 2009, 48(9):654-655.
- [23] 白雪媛. 地下水中82种农药测试方法开发与应用[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2017.
- Bai X Y. Development and application for test method of 82 kinds of pesticides in groundwater [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017.

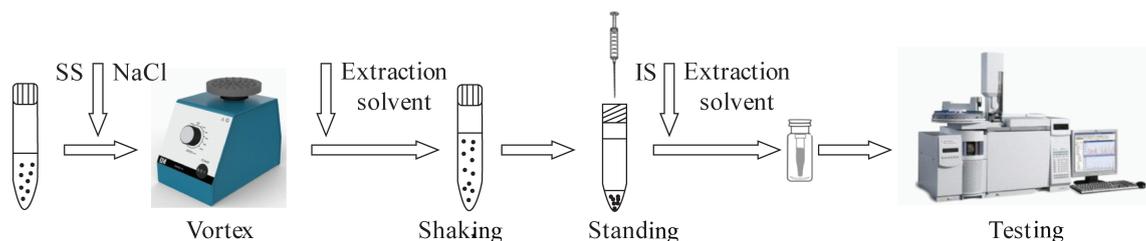
Determination of Carbofuran and 3 – Hydroxycarbofuran in Groundwater by Small Volume Liquid – Liquid Extraction Combined with GC – MS

ZHOU Tian, LIU Fei*

(Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Small volume liquid – liquid extraction can be used for the rapid extraction of carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran.
- (2) Small volume liquid – liquid extraction consumes less organic solvents and causes little environmental pollution.



ABSTRACT

BACKGROUND: Carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran are typical pesticides with the relationship of parent and metabolite. Due to high water solubility and toxicity, carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran can be transported through surface water or groundwater for long distances, causing harm to human health and environmental safety. In the past, carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran in samples were usually extracted by liquid or solid phase extraction. However, these methods are cumbersome to operate and time – consuming, which is not conducive to the detection of multiple sets of samples in indoor simulation experiments.

OBJECTIVES: In order to realize the rapid quantification of carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran in groundwater.

METHODS: A small volume liquid – liquid extraction pretreatment method was established for extraction, combined with gas chromatography – mass spectrometry to detect factors affecting the extraction efficiency of carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran. To improve the extraction efficiency of carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran, factors such as the type of extraction solvent, pH and dosage of NaCl were optimized.

RESULTS: Results showed that the extraction efficiency of carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran was highest when 1mL methylene chloride was selected as the extraction agent under pH = 5, and 40g/L NaCl was added in the water samples. The extraction recoveries for carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran were 75.1% – 98.6% and 55.0% – 66.3%, respectively. The performance evaluation results showed that the instrument precision and method precision meet test requirements ($n = 5$, relative standard deviation < 10%). The detection limits of carbofuran and 3 – hydroxycarbofuran in water were 15.3 $\mu\text{g/L}$ and 10.2 $\mu\text{g/L}$, respectively.

CONCLUSIONS: This method is simple and fast with less solvent. Compared with the traditional liquid – liquid extraction method, this method takes about 1/8 time of the former, and consumes about two orders of magnitude less solvent than the former, which can meet the needs of indoor simulation experiments.

KEY WORDS: carbofuran; 3 – hydroxycarbofuran; small volume liquid – liquid extraction; gas chromatography – mass spectrometry