

## 四种有机磷农药的色谱分离

韩长绵

(湖北省环境保护研究所, 武昌)

本文通过对四种农药在不同极性色谱柱上出峰顺序和难分离物质对的研究, 提出了分离四种农药色谱固定液的平均极性范围, 并用OV系列混合固定液在10min内完成了四种农药的完全分离。

### 实验部分

#### (一) 仪器

色谱仪: 日本岛津GC-7AG气相色谱仪, 配备FPD-7型火焰光度检测器, 526nm磷型滤光片, 带C-RIA数据微处理机。

#### (二) 试剂

1. 丙酮: 分析纯。
2. 色谱固定液: SE-30, OV-101, OV-17, OV-210, Epon1001, OV-225, DEGS均为进口分装。
3. 载体: Chromosorb W HP80—100目, Gas Chrom Q 80—100目, 均为进口分装。
4. 农药标准样品: 乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、乙基对硫磷均为色谱纯, 用丙酮配成混合溶液, 浓度为0.6~0.9mg/L。

#### (三) 色谱条件

1. 色谱柱: 2.1m×2.6mm; 内填3.5% OV-101+3.25% OV-210/Chromosorb W HP 80—100目。新填色谱柱用前在240℃通小流量氮气连续老化24小时, 老化期间注入含量为400mg/L的待测定农药标准溶液累计达100—200 $\mu$ l, 用以饱和色谱柱。
2. 温度: 柱温, 190℃, 检测器和汽化室220℃。
3. 气体流速: 氮气50ml/min, 氢气6.86×10<sup>4</sup>Pa, 空气1.274×10<sup>4</sup>Pa。
4. 纸速: 2.5mm/min。
5. 进样量: 2 $\mu$ l。

### 结果和讨论

#### (一) 色谱固定液的选择

##### 1. 确定固定液的极性范围

首先对四种农药在不同极性固定液色谱柱上的出峰顺序和难分离物质对进行了考察, 以便确定固定液的极性范围, 结果列于表1。

表1 四种有机磷农药在不同极性固定液色谱柱上的分离

项目 色谱柱	固定液 平均 极性	四种农药的色谱分离	
		出峰顺序	相对保留时间
2.1m×3.2mm玻璃柱 5% SE-30 Chromosorb W AW-DMCS 60—80目	43	乐果 甲基对硫磷 马拉硫磷 乙基对硫磷	0.50 0.69 0.96 1.00
1.6m×3.2mm玻璃柱 5% OV-210 Gas Chrom Q 80—100目	307	乐果 甲基对硫磷 马拉硫磷 乙基对硫磷	0.53 0.74 0.75 1.00
2.6m×3.2mm玻璃柱 10% OV-225 Chromosorb W HP 80—100目	363	马拉硫磷 乐果 甲基对硫磷 乙基对硫磷	0.78 0.80 0.84 1.00
1.1m×3.2mm玻璃柱 5% Epon 1001 Chromosorb W HP 80—100目	464	马拉硫磷 乙基对硫磷 甲基对硫磷 乐果	0.03 1.00 1.01 1.22
2.1m×2.6mm玻璃柱 3% DEGS Gas Chrom Q 80—100目	709	马拉硫磷 乙基对硫磷 甲基对硫磷 乐果	0.79 1.00 1.15 1.33

从表1可以看出:

- (1) 在固定液平均极性(3)43(SE-30)至709

(DEGS) 之间各单一固定液色谱柱上, 四种有机磷农药均难以实现完全分离。

(2) 在固定液平均极性43至307(OV-210)之间, 四种农药出峰顺序相同, 但难分离物质对不同。在SE-30柱上, 马拉硫磷和乙基对硫磷是难分离物质对, 在OV-210柱上, 甲基对硫磷和马拉硫磷是难分离物质对。

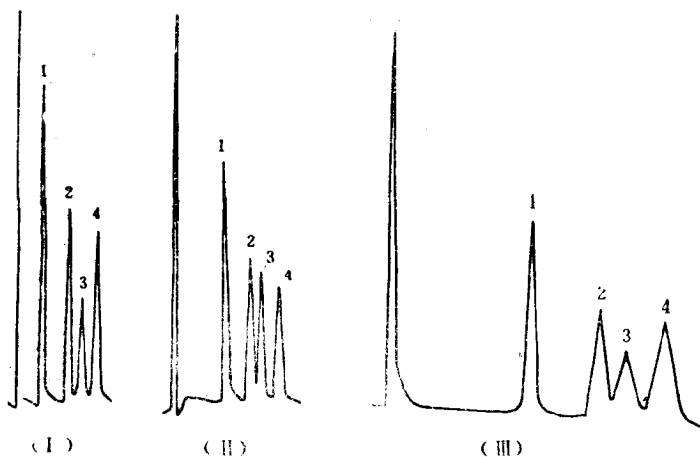
(3) 在固定液平均极性 307 至 464 (Epon 1001) 之间, 四种农药出峰顺序随固定液极性变化而出现交叉, 保留时间接近, 难以实现分离。

(4) 在固定液平均极性464至709 (DEGS) 之间, 四种农药出峰顺序相同, 随固定液极性增加, 分离逐渐改善, 但保留时间较长。

因此, 分离四种农药的固定液平均极性应在43至307之间或高于709 (如丁二酸乙二醇聚酯), 平均极性在 307 至之间的固定液难以实现分离。

2. 固定液选择与极性调整

选择OV-101, DC-550, OV-17三种弱极性固定液, 分别和中等极性固定液OV-210以适当比例混合, 配成平均极性介于43至307之间的三种二元混合固定液, 分别涂渍在Chromosorb W HP80—100目载体上, 四种农药在三根色谱柱上的分离, 见表2和图1。



OV-101/OV-210 DC-550/OV-210

OV-17/OV-210

选用Chromosorb W HP 载体, 四种农药色谱峰形尖锐、对称, 得到满意结果。

(三) OV-101/OV-210 色谱柱极性较低, 四种农药出峰快。极性强、响应低的乐果先出峰, 不但改善其峰形, 也提高了分析的灵敏度。

(四) OV 系列固定液使用温度高、化学稳定性好, 历来被作为最佳固定液优先选用。本研究所用

表 2 四种有机磷农药在不同色谱柱上的分离

色 谱 柱	四种农药的色谱分离		
	出峰顺序	保留时间(min)	相邻峰分离度(R)
I 2.1m×2.6mm玻璃柱 3.5%OV-101+3.25% OV-210 Chromosorb W HP 80—100目	乐 果	4.47	>1.5
	甲基对硫磷	6.94	
	马拉硫磷	8.15	1.5
	乙基对硫磷	9.57	1.5
II 2.1m×2.6mm玻璃柱 4%DC-550+3%OV-210 Chromosorb W HP 80—100目	乐 果	5.18	>1.5
	甲基对硫磷	8.09	
	马拉硫磷	9.22	1.0
	乙基对硫磷	11.99	1.5
III 2.1m×2.6mm玻璃柱 5%OV-17+8%OV-210 Chromosorb W HP 80—100目	乐 果	12.84	>1.5
	甲基对硫磷	19.22	
	马拉硫磷	21.65	1.0
	乙基对硫磷	24.80	1.15

表 2、图 1 结果表明, 四种农药在三根色谱柱上均可实现分离, 其中以OV-101/OV-210柱分析速度快, 分离效果好。

(二) 载体的选择

四种有机磷农药极性较强, 易被载体吸附, 故应选用高效、惰性载体。有机磷农药分析大多采用 Gas Chrom Q 和 Chromosorb W HP 载体, 本工作

图 1 四种有机磷农药在不同色谱柱上的标准谱图

1. 乐果, 2. 甲基对硫磷, 3. 马拉硫磷, 4. 乙基对硫磷。

OV-101/OV-210 色谱柱可在高温下操作, 分析水样时, 提取液不用严格净化可直接进样分析, 必要时可在 250℃ 高温净化色谱柱。

(五) 用静态涂渍固定液的方法制备几根OV-101/OV-210 色谱柱, 均有相同的分离效果, 重现性好。但不同型号色谱仪所用色谱柱的形状、长短、内径不同, 涂渍固定液的方法和效果也有所不

同, 因此固定液的涂渍量会略有差别, 关键是固定液种类的选择。

(六) 在前述色谱操作条件下, 2 μl 进样量, 四种有机磷农药在 OV-101/OV-210 色谱柱上的最小检测量分别为 (ng): 乐果 0.4, 甲基对硫磷 0.2, 马拉硫磷 0.5, 乙基对硫磷 0.2。本色谱柱已用于农药厂排放废水、生物体内体液及组织中四种有机磷农药的测定, 实验结果良好。

Study on the Separation of Four Organophosphorous Pesticides by Gas Chromatography Han Changnian

Hubei Provincial Institute of Environmental Protection, Wuhan

The separation of four organophosphorous pesticides (diamethoate methyl-parathion malathion and parathion) on the chromatographic columns with various polarities is described and the average polarity range of the stationary liquids used for the separation is suggested. By use of the mixed stationary liquids complete separation of the four pesticides can be from OV-series accomplished within 10 minutes. The minimum detectability down to 0.5ng was achieved.

## 噻吩产物的气相色谱分析

何大森\*

(浙江师范大学化学系, 金华市)

含硫有机化合物的气相色谱分析早有报道(1~4), 但是适用于呋喃噻吩产物气分析, 尤其是有关的定性定量用参考数据未见报道。本文介绍了用气相色谱分析呋喃制噻吩产物方法, 得到满意结果。

### 实验部分

气相色谱仪: SP-2305E 型。N<sub>2</sub> 为载气, 为避免产物气中大量 H<sub>2</sub>S 和 H<sub>2</sub>O 的干扰, 采用 FID 检测器。用 APPLE-II 微机与之联机进行色谱数据的采集和处理。

主要试剂有苯 (AR 级), 甲醇、四氯化碳、呋喃、四氢呋喃 (均为 CP 级) 噻吩 (GC 级, 瑞士产), 聚乙二醇 6000、聚乙二醇 20M、Triton X-305 和 102 酸洗白色担体 (均为色谱级)。

### 结果与讨论

经评选 3# 柱最为满意, 其柱效能指标如表 1 所示, 图 1 是典型的色谱图。为兼顾缩短出峰时间, 又降低柱前压, 我们采用的色谱条件为: 柱温 130℃, 载气流速 35ml/min, 柱前压 25.48 × 10<sup>4</sup> Pa, 燃气流速 30ml/min, 检测室温度 140℃, 汽化室温度 115℃。

在上述条件下测得以苯为标准物的相对保留时间 R<sub>t</sub>, 相对校正系数 f'<sub>w</sub>, 相对克分子响应值 S'<sub>m</sub> 及其标准偏差 δ<sub>n</sub> 如表 2 所示。它们都是六个数据的

表 1 3# 柱的效能指标\*

柱温 ℃	N <sub>2</sub> 流速 (ml/ min)	分离度			理论塔板数			
		R <sub>1,2</sub>	R <sub>2,3</sub>	R <sub>3,4</sub>	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>
102	55	3.00	2.46	2.63	1214	1287	1842	1364
102	85	2.30	1.76	2.08	708	791	839	1061
130	55	2.24	1.80	2.00	1317	1192	1805	1203

\*: ① 3# 柱为 10% Triton X-305 + 102 酸洗白色担体不锈钢柱内径 5mm, 长 5m;

② 四个组分峰依次为呋喃、四氢呋喃、苯、噻吩。

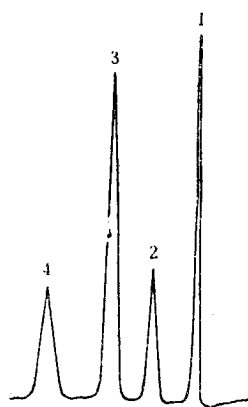


图 1 3# 柱上的色谱图  
(t<sub>柱</sub> = 102℃, F<sub>N<sub>2</sub></sub> = 55ml/min)

统计平均。根据文献(2)和(5)的数据可换算得噻吩的 S' = 0.17~0.25, 与表 2 数据基本吻合。

该柱微反一色谱系统对产物气体实际分析的典型谱图如图 2 所示, 各组分可完全分离。N. Tamp 等人的研究指出(4), 室温下噻吩在不锈钢柱内壁形成单分子层吸附而造成分析误差,

\* 杜敬星老师、郑一美同学等, 为这项研究做了不少工作, 特此致谢。