

GC 保留指数与色谱柱固定相、温度程序等有关,在相同色谱条件下具有良好的重现性。本文使用与文献[5]相同的色谱柱和温度程序,而以国内普遍使用的 N₂ 代替文献中的 He 作载气。从表 1 实验结果可以看出,在本文选用的实验条件下,各脂肪酸甲酯的实测 Kovats 指数和 Lee 指数均与文献值较好吻合,且由 GC 保留指数作出的鉴定与 GC-MS 分析结果完全一致,说明在严格的色谱条件下,利用 GC 保留指数(Kovats 指数或 Lee 指数)推测定性是可行的。表 1

中所列各脂肪酸甲酯的 GC 保留指数可和文献[5]中数据互相补充,作为脂肪酸甲酯定性分析的参考。

(二)不同细菌中脂肪酸的分析

以 GC 保留指数作为定性的依据,采用归一化定量法,分析测定了多种细菌细胞脂肪酸的种类和含量,结果列于表 2。从表中可以看出,同菌属株如 A₁—A₈、B₁ 和 B₂、C₁—C₃ 等脂肪酸的组成基本一致,而不同菌属的菌株如 A 和 B、B 和 C 等,其脂肪酸组成有明显差异,这与文献报道的研究结果^[2-4]相一致。

表 2 不同细菌中脂肪酸含量(%)分析结果

| 细菌 | n-C _{11:0} | n-C _{12:0} | n-C _{14:0} | n-C _{15:0} | n-C _{16:1} | n-C _{16:0} | n-C _{17:1} | n-C _{17:0} | n-C _{18:1} | n-C _{18:0} | i-C _{18:0} | n-C _{19:0} | n-C _{20:0} |
|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| A ₁ | — | — | + | + | + | 14.5 | + | 5.7 | 28.4 | 6.2 | 7.1 | 10.7 | 2.8 |
| A ₂ | — | — | + | + | + | 12.7 | + | 4.9 | 15.1 | 2.5 | 10.6 | 15.6 | 2.5 |
| A ₃ | — | — | + | + | + | 10.2 | + | 4.1 | 20.4 | 8.0 | 5.9 | 8.1 | 1.2 |
| A ₄ | — | — | + | 0.6 | 1.3 | 11.5 | + | 3.0 | 13.5 | 3.2 | 6.4 | 19.9 | 1.2 |
| A ₅ | — | — | + | + | 1.5 | 12.9 | + | 3.9 | 16.7 | 3.4 | 9.0 | 19.0 | 2.1 |
| A ₆ | — | — | + | + | 1.5 | 11.2 | 0.8 | 3.4 | 20.7 | 3.1 | 7.4 | 22.9 | 1.6 |
| A ₇ | — | — | 1.1 | + | + | 13.7 | + | 1.8 | 8.6 | 5.2 | 8.6 | 21.6 | 2.5 |
| A ₈ | — | — | — | + | + | 7.8 | + | 4.4 | 14.8 | 4.8 | 10.8 | 17.3 | 4.3 |
| B ₁ | 1.7 | 5.0 | 5.2 | 17.9 | 2.9 | 21.4 | 12.1 | 6.1 | 1.9 | 2.5 | — | — | — |
| B ₂ | 4.9 | 3.3 | 5.2 | 11.4 | 5.4 | 28.0 | 9.6 | 4.7 | 2.5 | 2.3 | — | — | — |
| C ₁ | — | 4.4 | + | 2.3 | 1.7 | 23.5 | — | 7.2 | 13.0 | 6.5 | 5.0 | 25.3 | 1.1 |
| C ₂ | — | — | + | + | 1.2 | 16.9 | 0.7 | 0.7 | 13.5 | 9.7 | 5.3 | 32.7 | 1.5 |
| C ₃ | — | 4.4 | + | + | + | 16.8 | — | 2.2 | 9.2 | 9.0 | 6.0 | 34.3 | 1.2 |
| D ₁ | — | 2.6 | + | — | 2.2 | 14.0 | — | + | 77.2 | 2.8 | — | — | — |

注:表中“—”为未检出该组分,“+”为该组分已检出,但含量低于 0.5%。

致谢 实验菌株由中国农科院中国兽药监察所第二细菌室黄海波等提供,特此致谢。

参 考 文 献

[1] K. Able, H. de Schmetzing, J. I. Peterson, J. Bacteriol, 85 (5), 1039(1963).
 [2] C. W. Moss, J. Chromatogr., 203, 337(1981).
 [3] D. B. Drucker, S. M. Lee, Inter. J. System Bacteriol, 31(3), 219(1981).
 [4] 周方、朱厚础、唐光江、高树德,微生物学报,27(2),95(1987).
 [5] C. E. Rostad, W. E. Pereira, J. HRC & CC, 9, 328(1986).

(收稿日期:1990年3月3日)

Study on Analysis of Fatty Acids in Bacteria by Using Gas Chromatographic Retention Indices Wang Xikui, Jin Zuliang and Xu Xiaobai, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing, 100085

Fatty acids in bacteria were derivatized to form their respective methyl esters, and then analysed by using Kovats GC retention indices and Lee retention indices. It has been proved by GC/MS that tentative identification of fatty acids by this method is feasible. A series of fatty acids in different kinds of bacteria were analysed, and the indices of some fatty acid methyl esters are reported.

气相色谱法测定水中有机氯、有机磷和氨基甲酸酯多农药残留

季玉玲

王圣田

张乔

李伟格

吕静

(南京农业大学中心实验室, 210014)

(中国农业科学院分析中心, 北京, 100081)

当前国际上已商品化的农药多达 1300 多种,国内使用的亦有数百种。这些农药使用后,通过降雨灌

溉进入江河,形成水体多农药污染。目前世界上许多国家都在研究多农药污染的监测技术^[1-2],本文建立

了测定水中有机氯、有机磷和氨基甲酸酯多农药残留的气相色谱法。

实 验 部 分

(一) 仪器 气相色谱仪 GC-9A, 配有 C-R3A 数据处理机和电子捕获检测器 (ECD)、氮磷检测器 (NPD)。

(二) 化学试剂 均为 AR 级, 其中二氯甲烷和石油醚须重蒸馏。石油醚选用 30—60℃ 沸程, 廿种农药标准样品纯度大于 98%。

(三) 提取 取有代表性水样 100ml 于 250ml 分液漏斗中, 加 NaCl 3g, 振摇使溶解。加 100ml 二氯甲烷: 石油醚 = 1:1 (V/V) 的混和试剂, 振摇 1min, 静置, 待清晰分层后收集有机相。再加 50ml 上述溶剂于水相中第二次提取, 收集有机相。最后用 50ml 二氯甲烷第三次提取, 收集有机相。合并三次提取液并使其通过盛有 10g 无水 Na_2SO_4 的砂芯漏斗脱水。再用 20ml 二氯甲烷洗涤无水 Na_2SO_4 并收集。加 1ml 乙酸乙酯于提取液中, 然后用 KD 浓缩器在 55—60℃ 下浓缩提取液至 1ml 待测。

(四) 气相色谱测定

1. 有机磷和氨基甲酸酯农药的测定 采用 NPD 和 $\Phi 3.2\text{mm} \times 2.1\text{m}$ 玻璃柱, 填充 Chromosorb W AW DMCS, 担体 60—80 目, 涂渍 2%OV-1 固定相测定有机磷和氨基甲酸酯农药。色谱条件为: 载气 (N_2) 42ml/min, 氢气 3ml/min, 空气 150ml/min。汽化室 275℃, 检测器 275℃, 柱温: 170℃ (13min) 以 3℃/min 程升至 240℃ (15min)。将上述浓缩液进样 2—4 μl 。

2. 有机氯农药的测定 采用 ECD 和 $\Phi 3.2\text{mm} \times 2.1\text{m}$ 玻璃柱, 填充 Chromosorb W AW DMCS 80—100 目, 涂渍 1.5%OV-17 + 1.98%QF-1 测定有机氯农药。色谱条件为载气 (N_2) 50ml/min, 汽化室 250℃, 检测器 250℃, 柱温 200℃ 恒温。将上述浓缩液进样 0.2—0.4 μl 。

(五) 定性与定量 采用外标法定性定量, 以二十种农药的混和标样作外标物。

结 果 与 讨 论

(一) 实验结果 南京农业大学与中国农科院利用本方法对上述三类二十种农药作了添加回收率试验并邀请南京大学作了验证。在水中按三种剂量添加二十种农药的混合标样, 使添加后水中各农药含量为表 1 的三种浓度, 然后按上述方法提取、脱水、浓缩和测定。所得图谱见图 1 和图 2。每一浓度作三次重复。试验结果见表 1, 各农药回收率为 81.4—

104%, 平均 $91.2 \pm 4.0\%$, 最小检出量 10^{-10} — 10^{-14}g 数量级, 最小检出浓度 10^{-2} — 10^{-3}mg/L 。对三次重复试验回收结果之间, 三种浓度结果之间, 三个单位结果之间及二十种农药结果之间求变异系数 C. V. 为:

$$C. V. = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%, S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

式中, S = 标准偏差, x_i = 各测定结果, \bar{x} = 平均值, n = 测定数据数。

得: C. V. (重复) = 2.9%, C. V. (单位) = 0.80%,

C. V. (农药) = 2.3%, C. V. (浓度) = 2.5%。

以上变异系数均小于 10%, 表明本方法具有较好的重复性和再现性, 对二十种农药、三种浓度的分析均适应。

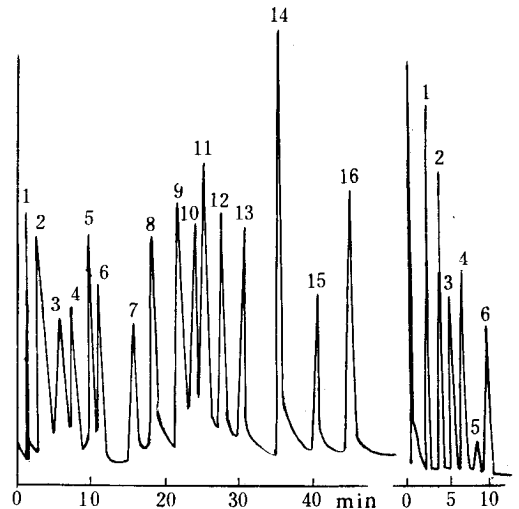


图 1 氨基甲酸酯和有机磷农药的色谱分析图

图 2 有机氯农药的色谱分析图

图 1 峰: 1. 涕灭威 2. 2ng, 2. 敌敌畏 2. 4ng, 3. 速灭威 5. 0ng, 4. 叶蝉散 5. 0ng, 5. 巴沙 5. 0ng, 6. 残杀威 10ng, 7. 百菌清 6. 0ng, 8. 乙嘧硫磷 2. 0ng, 9. 甲基 1605 2. 0ng, 10. 皮蝇磷 0. 4ng, 11. 杀螟松 1. 4ng, 12. 马拉松 1. 4ng, 13. 啮硫磷 1. 0ng, 14. 乙硫磷 0. 6ng, 15. 谷硫磷 2. 0ng, 16. 蝇毒磷 4. 0ng。

图 2 峰: 1. α -666 0. 2ng, 2. γ -666 0. 2ng, 3. β -666 0. 4ng, 4. δ -666 0. 2ng, 5. 皮蝇磷 0. 04ng, 6. 百菌清 0. 6ng。

(二) 提取试剂的选择 三类农药性质差异较大, 本方法采用极性-非极性溶剂对(二氯甲烷-石油醚)同时提取二十种农药。各农药回收率均大于 80%。多农药同时提取与单个农药分别提取相比具有工作效率高试剂省等优点。

(三) 固定相的选择和温度程序的设计 氨基甲酸酯类农药在 190℃ 以上柱温时易发生柱上分解⁽³⁾,

本方法选用了弱极性的 OV-1 固定相,使极性较强的氨基甲酸酯农药在柱上先洗提出峰。又设起始温度为 170℃(13min),以避免柱上分解。然后以 3℃/min 将柱温升至 240℃,使性质较稳定的其余农药按其极性、沸点等因素在相应的温度下出峰,缩短保留时间。

表 1 添加回收率试验

| 农 药 | 添加浓度 mg/L | 回收率 % |
|--------|---------------------|-----------|
| 涕灭威碱 | 0.011, 0.110, 1.10 | 81.9—87.6 |
| 敌敌畏 | 0.012, 0.120, 1.20 | 84.0—101 |
| 速灭威 | 0.025, 0.250, 2.50 | 86.4—97.0 |
| 叶蝉散 | 0.025, 0.250, 2.50 | 82.5—94.8 |
| 巴 沙 | 0.025, 0.250, 2.50 | 87.8—99.3 |
| 残杀威 | 0.050, 0.500, 5.00 | 86.2—97.9 |
| 百菌清 | 0.030, 0.300, 3.00 | 85.9—104 |
| 乙噻硫磷 | 0.010, 0.100, 1.00 | 86.3—93.2 |
| M-1605 | 0.010, 0.100, 1.00 | 81.4—95.7 |
| 皮蝇磷 | 0.002, 0.020, 0.200 | 85.9—99.6 |
| 杀螟松 | 0.007, 0.070, 0.700 | 87.4—99.0 |
| 马拉松 | 0.007, 0.070, 0.700 | 87.7—99.0 |
| 噻硫磷 | 0.005, 0.050, 0.500 | 87.2—93.5 |
| 乙硫磷 | 0.003, 0.030, 0.300 | 87.4—96.4 |
| 谷硫磷 | 0.010, 0.100, 1.00 | 86.8—91.0 |
| 蝇毒磷 | 0.020, 0.200, 2.00 | 87.4—95.7 |
| α-666 | 0.001, 0.010, 0.100 | 89.6—103 |
| γ-666 | 0.001, 0.010, 0.100 | 88.0—98.6 |
| β-666 | 0.002, 0.020, 0.200 | 87.5—96.4 |
| δ-666 | 0.001, 0.010, 0.100 | 88.6—97.3 |

(四)保护溶剂的使用 本方法浓缩提取液时加入乙酸乙酯是利用乙酸乙酯沸点高于二氯甲烷的特点,在浓缩过程中赶清二氯甲烷,以保护检测器 NPD。

参 考 文 献

[1] M. A. Luke et al., J. Assoc. Off. Chem. 64 (5), 1187 (1981).
 [2] R. T. Krause et. al., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63(5), 1114(1980).
 [3] 樊德方等,《农药残留分析与检测》,上海科技出版社, P. 225, 1982.

(收稿日期:1990年3月14日)

Determination of Multiresidue of Organochlorine, Organophosphorus and Carbamate Pesticides in Water by Gas Chromatography Ji Yuling, Wang Shengtian, The Central Lab. of Nanjing Agricultural University, 210014; Zhang Qiao, Li Weige and Lü Jing, Analysis Center of National Agricultural Academy, Beijing, 100081

A method for determining multiresidue of organochlorine, organophosphorus and carbamate pesticides is presented. After being extracted as a whole with mixed polar and nonpolar solvents, the organophosphorus and carbamate residues were separated on OV-1 stationary phase under temperature programming and organochlorine residues on OV-17+QF-1. Recoveries ranged from 81.4% to 104%, MDQ from 10⁻¹⁰ to 10⁻¹⁴g, and MDC from 10⁻² to 10⁻³mg/L.

指数程序薄涂色谱柱的性能及用于己二酸的分析

陈贻文 张志华

(湖南大学化学化工系,长沙,410082)

余 倩

(广东工学院化工系,广州,510090)

在气相色谱分析中,有关程序涂渍色谱柱的研究已有报道^[1,2],这种色谱柱较适合于厚涂柱的分析。本文所研制的指数程序薄涂色谱柱及分析应用,尚未见报道。该色谱柱是将一根色谱柱分成几段,将每段的固定液涂渍量按指数函数 $y = m^i (i = 1, 2, 3)$ 变化,而每段固定液量都不超过 1%,色谱柱选定为 1m。由于固定液量少,且采用指数程序涂渍,因此,色谱操作柱温可较低,分离效能较高,组分的保留时间短,很适合较高沸点、易分解化合物的直接快速分析。

此色谱柱应用于实际样品中己二酸(沸点为 330℃,近沸点时分解)的分析,己二酸于 160℃下出峰快,保留时间短,峰形较对称,容易定量。其最小检测量为 0.80μg,回收率为 101.5%,相对标准偏差为

±5.9%。

实 验 部 分

(一)主要仪器与色谱条件

1. 仪器 上海 103 气相色谱仪,热导池检测器,岛津 C-R3A 数据处理机。

2. 色谱条件 色谱柱为 1m×0.3mm 不锈钢柱;固定液为 QF-1 按 0.34%、0.49%、0.7%涂渍;载体为硅烷化玻璃微球(80~100目);载气(H₂)流速 40ml/min;桥流 150mA;汽化温度 172℃;柱温 160℃;检测温度 170℃。

(二)试剂