

# 甲胺磷的薄层色谱及 GC-MS 定性检验

周海梅\*, 李 朴, 马锦琦

(河南科技大学 法医学系, 河南 洛阳 471003)

**摘要:** 探讨了甲胺磷的定性分析方法。根据甲胺磷的特点,用薄层色谱法对甲胺磷的展开剂进行了实验选定,并对其 GC-MS 分析的色谱条件进行了探讨。结果显示,甲胺磷的薄层色谱展开剂中需含极性溶剂如乙醇、甲醇、乙酸等方能将其很好地展开,适合甲胺磷的展开剂为:氯仿-乙醇、氯仿-甲醇-环己烷等;用 GC-MS 更能准确定性甲胺磷,保留时间 3.48 min,其质谱图与标准谱库相一致。

**关键词:** 甲胺磷; 薄层色谱分析; 展开剂; GC-MS

**中图分类号:** TQ 460.72      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1008-7303(2002)04-0094-03

甲胺磷(methamidophos)为高毒有机磷农药,在我国农药市场上有举足轻重的地位,其产量占有机磷农药总产量的四分之一。甲胺磷的大量使用,使得中毒现象频频发生,因此对甲胺磷的快速检验,对于抢救中毒患者的生命就显得尤为重要。甲胺磷结构特殊,因而有不同于其他有机磷农药的性质<sup>[1,2]</sup>,如水溶性强,极性大等。在对甲胺磷的检验中作者发现,用文献介绍的有机磷类农药的展开剂难以将其展开,显色斑点在原点位置,分离和鉴定较为困难。为了及时准确地检验甲胺磷,作者就甲胺磷薄层色谱(TLC)展开剂的配制进行了试验,同时对其气相色谱/质谱联用(GC-MS)操作条件进行了探讨,并成功地定性检出了生物样品中的甲胺磷。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

甲胺磷标准品:公安部物证鉴定中心提供,配成 1 mg/mL 的甲胺磷乙醇标准液;层析用硅胶 G;氯化钡、氢氧化钠及所用有机溶剂均为分析纯;氧乐果、甲拌磷(河南省公安厅提供)。5973N 气相色谱/质谱联用仪(安捷伦科技有限公司);检样(生物检材):不明原因死亡者张某的肝和胃组织(受委托进行毒物分析)。

### 1.2 方 法

1.2.1 甲胺磷比移值( $R_f$ )的测定 将甲胺磷的乙醇标准液点在若干个 3 cm × 8 cm 的薄层板上,每板两个样,分别用不同展开剂展开,以 0.5% 的氯化钡(质量浓度,下同)为显色剂,定位后测定并计算  $R_f$  值,从每板  $R_f$  平均值看展开剂的效果。甲胺磷的最小检测量为 6  $\mu\text{g}$ 。

1.2.2 甲胺磷的 GC-MS 测定条件的选定 取甲胺磷的乙醇工作液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )用不同的色谱条件进气质联用仪分析,经实验选定,最后确定适宜甲胺磷的色谱条件为:色谱柱:HP-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu\text{m}$ )弹性石英毛细管柱,柱流量 1.2 mL/min;柱温:80 以 20 /min 程序升温到 230 ;载气:高纯氦气;进样口温度 240 ;进样方式:分流进样,分流比 10 :1,进样量 1  $\mu\text{L}$ ;GC-MS 接口温度 260 ,EI源(70eV),质量扫描范围 30~ 350 am u。

1.2.3 检样分析 分别取张某胃组织和肝组织各 5 g,绞碎,用无水硫酸钠研干,氯仿提取

作者简介:周海梅(1963-),女,河南信阳人,理学硕士,副教授,主要从事中草药有效成分以及药毒物分析的研究

3 次, 提取液过净化柱(无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2 g, 活性炭 0.2 g,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2 g, 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  3 g), 60 水浴上浓缩至 0.5 mL, 得胃和肝的备检液。各备检液经微量氯化钼反应及亚硝酸铁氰化钠反应呈阳性, 说明可能含有机磷类农药; 分取各备检液点于硅胶薄层板上, 同时点氧乐果、甲拌磷、甲胺磷标准液于同一硅胶板, 以氯仿-乙醇-环己烷(1:1:2, 体积比, 下同)为展开剂, 0.5% 氯化钼为显色剂, 计算样品的  $R_f$  值, 以确证检液中含何种有机磷。另各取样品提取液 1  $\mu\text{L}$ , 按上述色谱条件进行 GC-MS 分析。

## 2 结果

### 2.1 不同展开剂展开时甲胺磷的比移值

甲胺磷在中极性的展开剂如氯仿、丙酮、苯中难以展开,  $R_f$  值为零, 而只有在极性大的溶剂如乙醇、甲醇、乙酸中才能被很好地展开, 详见表 1。

Table 1  $R_f$  of methamidophos in different developers

Developers	Ratio of volume	$R_f$	Developers	Ratio of volume	$R_f$
chloroform-acetone	9:1	0	chloroform-ethanol-cyclohexane	1:1:2	0.60
chloroform-acetone	2:10	0	chloroform-ethanol-cyclohexane	1:4:1	0.82
benzene-cyclohexane	9:1	0	chloroform-ethanol-cyclohexane	2:2:1	0.67
benzene-cyclohexane	4:1	0	acetone-ethanol-cyclohexane	1:2:2	0.70
benzene-acetone	8:2	0	acetone-ethanol-cyclohexane	4:1:1	0.76
chloroform-ethanol	10:2	0.64	acetone-ethanol-cyclohexane	1:4:1	0.81
chloroform-ethanol	1:1	0.83	chloroform-methanol-cyclohexane	2:3:1	0.86
chloroform-methanol	1:1	0.85	acetone-methanol-cyclohexane	2:2:1	0.90
methanol-distilled water	6:4	0.95	acetone-methanol-cyclohexane	1:1:2	0.82
benzene-ethanol-cyclohexane	2:2:1	0.78	dichloromethane-ethanol-hexane	2:3:1	0.87
benzene-acetone-acetic acid	1:2:2	0.86	ethyl acetate-ethanol-hexane	1:4:1	0.77

### 2.2 GC-MS 定性分析

在上述色谱条件下, 甲胺磷的保留时间为 3.48 min, 其质谱图中  $m/z$  特征离子碎片为 30、47、64、79、94、141, 与 NIST 谱库甲胺磷的标准图谱比较, 结果一致, 匹配率为 95%。

### 2.3 检样分析结果

张某胃和肝提取液的  $R_f$  值均为 0.60, 与已知甲胺磷相同, 而与氧乐果、甲拌磷不同, 说明检液中有甲胺磷存在; 其 GC-MS 分析结果显示: 在总离子流图中, 3.48 min 处峰的质谱图与甲胺磷的相同, 匹配率为 90%。综合微量化学反应和薄层色谱分析, 死者张某胃组织和肝中均检出甲胺磷。该结论在 GC-MS 分析中得到进一步确认。

## 3 讨论

甲胺磷是极性最大的含硫有机磷农药, 其展开剂必须是较强极性的甲醇、乙醇、乙酸等溶剂, 根据 TLC 分析结果, 笔者选择几种适合甲胺磷的展开剂为: 氯仿-乙醇(10:2); 氯仿-乙醇-环己烷(1:1:2)、(2:2:1); 丙酮-乙醇-环己烷(1:2:2)、(2:2:1); 氯仿-甲醇-环己烷(1:1:2); 乙酸乙酯-乙醇-环己烷(1:4:1); 苯-乙醇-环己烷(2:2:1)。因此, 甲胺磷的定性分析可以在化学显色反应后再用 TLC 确证, 通过与标准品对照, 利用  $R_f$  值定

性。该法装置简单,操作方便,一般实验室均能检验。

本试验选择上述色谱条件,直接用气相色谱/质谱联用仪,通过与标准质谱图对比,进一步认定甲胺磷,无需标准品,准确地检出了生物检材中的甲胺磷。实验证明,该色谱条件不仅可以定性分析甲胺磷,还可同时检出敌敌畏、甲拌磷、氧乐果等常见有机磷农药,适于未知有机磷农药中毒的排查和定性。

### 参考文献:

- [1] 江焘 法医毒物分析 [M] 北京:人民卫生出版社,1998,第2版 127.
- [2] 黄伯俊 农药毒理毒性手册 [M] 北京:人民卫生出版社,1993,239.

## Qualitative Analysis of Methamidophos by Thin Layer Chromatography and GC-MS

ZHOU Hai<sup>mei</sup>\*, LI Pu, MA Jin<sup>qi</sup>

(Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

**Abstract:** The qualitative analysis method of methamidophos (MAP) was approached. The developers of MAP in Thin Layer Chromatography (TLC) was decided in the experiments, and the chromatogram condition of MAP in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) was studied. It is shown that polar solvents must be concluded in the developers such as ethanol, methanol, acetic acid and the developers which fit MAP are chloroform-ethanol, chloroform-methanol-cyclohexane and so on. MAP can be determined accurately by GC-MS and its retention time was 3.48 min, and the spectrum of MAP was consistent with the standard data.

**Key words:** methamidophos; Thin Layer Chromatography; developer; GC-MS

## 《安徽化工》2003 年征订启事

《安徽化工》1975 年创刊,全国公开发行,刊号 CN 34-1114/TQ,国际刊号 ISSN 1008-553X,大 16 开双月刊,全年订费 40 元。主要报道农药、化肥、化工原料、合成材料、化工设备、环境保护等专业的新产品、新技术、新设备、新成果和市场动态等,由中国科技期刊光盘版、中国化工文摘、中国精细化工文摘、科技部西南信息中心等收录。本刊欢迎投稿,欢迎联系广告。读者可直接汇款至本刊编辑部或银行转帐至安徽省化工研究院。帐号:3010149034738,开户行:交通银行合肥支行。汇款请注明订刊费以及订阅单位和地址。

地址:安徽省合肥市阜阳北路 363 号,《安徽化工》编辑部(邮编 230041)

电话:(0551)5531910,5527899-3031

传真:(0551)5524269

E-mail: aricied@mail.hf.ah.cn