第5卷第1期 环 境 化 学 Vol. 5, No.1
1986年2月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY February 1986

水中马拉硫磷及其马拉氧磷的气相色谱分析

刘 淑 芬

（中国科学院环境化学研究所）

摘 要

本文研究用气相色谱分析水中马拉硫磷及氧化代谢物马拉氧磷，并对几种常用的色谱固定液和有机溶剂进行选择实验，结果选用5%OV-210为固定液的色谱柱，三氯甲烷为提取溶剂，在带火焰光度检测器的色谱仪上分析效果较好，测水中马拉硫磷及马拉氧磷的检测下限为ppb级，方法简单，快速，灵敏。

马拉硫磷在强氧化剂作用下能氧化成马拉氧磷，在生物体中氧化酶的作用能被氧化代谢成马拉氧磷[1]，在强紫外光的照射下主要的光解途径是光氧化，生成马拉氧磷[2]。在环境中是具备上述的几种氧化条件，因此被马拉硫磷污染的环境水系就往往同时有马拉氧磷存在。马拉氧磷也是一种杀虫剂，它的毒性远远大于它的原体农药马拉硫磷，它直接影响环境中生物及人体的健康。水中马拉硫磷的分析方法比较成熟[3,4,5]。而马拉氧磷的分析方法报导较少，马拉硫磷和马拉氧磷同时分析的方法还未曾见报导，因此建立同时分析这两种农药的方法是非常必要的。

本方法是采用有机溶剂提取水样，不用净化，用带火焰光度检测器的气相色谱直接分析，方法简单、快速、灵敏。对一升水马拉硫磷的检测下限为1 ppb、马拉氧磷为3ppb，所以本方法适用于一般环境水样的检测。

实 验 部 分

仪器试剂

1．仪器 带火焰光度检测器的气相色谱仪，K-D浓缩器；康式振荡机等。

2．试剂 马拉硫磷、马拉硫磷的色谱纯标样；氯仿、二氯甲烷、苯、氯化钠、盐酸、无水硫酸钠（均为分析纯）；色谱柱担体 Gas-ChromQ（80—100目）；色谱固定液 DEGS，OV-210，OV-17，OV-101。

实验步骤

1．水样处理 取环境水样经玻璃毛过滤除泥沙及固体杂质。量取滤后的水样200ml于250ml的磨口锥形瓶中，用1:1盐酸（体积比）酸化使水的pH值近于3，加5 g的氯化钠溶解。移置水样于250ml的分液漏斗，加10ml的三氯甲烷，放在振荡机振10min，静

置30min，放有机层于150ml的磨口三角瓶中。用10ml的氯仿再提取一次上层水样，合并两次的提取液，并加少许无水硫酸钠。将上述提取液置于K-D浓缩器中浓缩，使其体积小于1 ml，用氯仿定容至1 ml，并加少量无水硫酸钠，放冰箱内备色谱进样。

2．色谱分析

（1）色谱条件　色谱柱：2 mm内径，1.5m长的玻璃柱，载体Gas-ChromQ(80—100目)涂以5 %OV-210，用前在200℃老化24h以上。柱温：200℃。进样口温度:220℃检测器温度250℃。流速：N_2 = 100ml/min，O_2 = 8 ml/min，H_2 = 250ml/min。衰减：1/32；纸速：5 mm/min。检测器：火焰光度检测器。

（2）定性定量　本方法采用与标样对照保留时间的方法定性，必要时采用双柱定性。在上述条件下两种农药的保留时间如下：马拉硫磷3′35″，马拉氧磷4′38″。

本方法采用单点外标法定量，水中农药含量的计算如下：

$$C = \frac{H_{样}}{H_{标}} \times C_{标} \times A$$

式中，C：样品中农药的含量μg/l。

$H_{样}$：样品提取浓缩液的峰高mm。

$H_{标}$：相同进样量的标样的峰高mm。

$C_{标}$：标样的浓度μg/ml。

A：常数，实验取水量为1 L，A = 1；实验取水量为200ml；A = 5。

结　果　与　讨　论

1．分离条件的选择

马拉硫磷和马拉氧磷是结构相似、毒性差异较大的两种杀虫剂。马拉氧磷的极性大于马拉硫磷，选择好的分离条件的关键是选择不同极性的固定液，本文对四种常用的、极性略有差异的固定液进行选择实验，结果见表1。

表 1　两种农药在不同柱上的保留时间

柱子 / 农药 / 保留时间	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
马拉硫磷	5′2″	4′17″	3′35″	1′33″
马拉氧磷	6′17″	4′32″	4′37″	1′25″

注：柱Ⅰ：5 %DEGS，柱Ⅱ：3.6%OV-210/1.5%OV-17
柱Ⅲ：5 %OV-210，柱Ⅳ：5 %OV-101。

由表1看，从分离度的效果看，柱Ⅰ、柱Ⅲ比较好，能将这两种农药彻底分开。但柱Ⅰ极性更强，绝对保留时间长，峰形较宽，用峰高定量误差较大。而柱Ⅲ分离效果好，绝对保留时间适当，峰形较尖，所以选择柱Ⅲ。其余两根柱分不开。结果马拉硫磷和马拉氧磷在柱Ⅲ的分离色谱图见图1

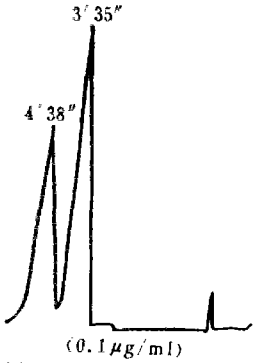

图 1 马拉硫磷马拉氧磷色谱图
（1）色谱柱为柱Ⅲ，5%VO-210，
（2）色谱条件同前述。

由图1看，两种农药在柱Ⅲ上的分离色谱图是令人满意的。必要时采用柱Ⅰ辅助定性。

2. 溶剂的选择

根据马拉硫磷和马拉氧磷分子结构及分子极性特点，选择合适的提取溶剂，获较高的回收效果是本方法研究的重要环节，参考马拉硫磷在各种不同溶剂与水的分配系数[6]，选择合适的溶剂提取马拉硫磷是方便的，从理论上讲，能较好提取马拉硫磷的溶剂就能较好提取马拉氧磷，本文选择几种常用提取马拉硫磷的溶剂实验提取马拉氧磷，结果见表2。

由表2看，对极性溶剂三氯甲烷、二氯甲烷提取率较高，这与马拉硫磷的提取率相符。

表 2 不同溶剂对马拉氧磷的提取率

溶 剂	三氯甲烷	二氯甲烷	正已烷	苯
提取率(%)	106[a]	105[b]	76[c]	13[d]

注：1) a：三次平均值，b,c,d：二次平均值
2) 实验条件同前述。

但是从马拉硫磷在正已烷与水、苯与水的分配系数看[6]，这两种溶剂对马拉氧磷的提取率也应较高，但本实验结果较低，其主要原因是本实验采用分液漏斗法，这两种溶剂在水层之上分层分离时溶剂层损失大，所以本实验方法采用极性溶剂三氯甲烷。二氯甲烷提取率虽高，但极易挥发，实验过程保证准确定量不容易

3. 方法的准确度和精密度

(1) 准确度 本方法准确度用添加回收率表示。在自来水中添加已知浓度的标准样品，按上述实验方法测回收率，结果见表3。

表3 马拉硫磷，马拉氧磷的回收率

马拉硫磷	添加浓度(ppm)	0.03	0.02	0.01
	回收率(%)	92[a]	95[b]	97[c]
马拉氧磷	添加浓度(ppm)	0.5	0.1	0.02
	回收率(%)	106[d]	100[e]	93[f]

注：a、b：五次平均值， c、f：二次平均值， d、e：三次平均值。

由表3看，本实验方法的准确度在实验所添加的浓度范围内是好的，而地面水的允许浓度正好在这范围内，所以本方法用于环境地面水中残留量的分析是合适的。

(2) 精密度 本分析方法的精密度用11次平行添加回收率实验，回收率的变更系数来表示，其结果见表4。

表 4　马拉硫磷，马拉氧磷的变更系数

农　药	实验次数												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值	变更系数c
	回收率（%）												
马拉硫磷[a]	100	98	93	95	98	95	98	95	97	97	100	97	2.3
马拉氧磷[b]	102	92	95	97	100	92	95	100	93	100	94	96	3.7

注：a：添加0.01ppm　　b：添加0.1ppm

由表4看，方法的精密度是令人满意的。

4．几点说明

（1）本方法的实验取水量适于排污河水，若测地面水或地下水，取样量为1L，其他药量相应增加。

（2）本实验方法可以同时测马拉硫磷和马拉氧磷，也可以分别测其中一种，方法的准确度和精密度不变。

（3）取水样时保存要严格，现场取样应立即酸化，3至5天之内必须提取，冰箱内保存提取液不得超过两星期，否则影响定量结果。

参考文献

〔1〕Chau A Y et al., 1982. Analysis of Pesticide in Water, p90—97

〔2〕王琴孙等，1981. 农药，(5)：1—7

〔3〕Ripley B D et al., 1974. J, *AOAC*, 57:1033

〔4〕陈文森等，1978. 浙江化工，4

〔5〕刘淑芬等，1982. 环境科学，6：32-36

〔6〕薛俊英等，1982. 环境科学，1：38—42

1985年5月21日收到。