

分散液液微萃取 -GCMS 法检测法庭科学领域水样中的 29 种农药

GCMS-546

摘要： 本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了法庭科学领域水样中 29 种农药的检测方法。在相应浓度范围内，29 种农药组分线性关系良好，相关系数 R 均大于等于 0.997；检出限 LOD 在 0.02~9.64 ng/mL 之间，完全满足标准要求。取曲线最低浓度点的标准溶液，连续进样 6 次，29 种农药组分的峰面积相对标准偏差 RSD 均小于 5%，重复性良好。该方法操作简单，富集效率高，绿色环保，可实现法庭科学领域水样中的 29 种农药的快速筛查。

关键词： 气质联用仪 法庭科学 水样 农药

技术特色：

- ❖ 分散液液微萃取技术耗时短、富集效率高、操作简便，可实现水样中农药的快速提取
- ❖ 该方法可有效应对行业标准《GA/T 2074-2023 法庭科学 水样中丁草特等 29 种农药检测》

近年来，鱼塘投毒造成大量鱼虾死亡的案件经常发生，而对所用毒物的检验是该类案件的最直接证据。由于鱼塘水体积较大，水中毒药含量极低，这就给毒物的提取和检验带来很多困难。《GA/T 2074-2023 法庭科学 水样中丁草特等 29 种农药检测 气相色谱 - 质谱法》于 2023 年 3 月 1 日发布并于 2023 年 12 月 1 日开始实施。本行业标准规定了法庭科学水样中 29 种农药的气相色谱 - 质谱 (GC-MS) 筛选方法。

目前鱼塘水中毒物提取常用的方法有液液萃取、固相萃取、液液微萃取等。传统液液萃取需要使用大量的水样和大体积的有机溶剂，且检出限较高。

固相萃取可以富集大体积水样而降低方法的检出限，但是操作繁琐，耗时长。分散液液微萃取技术因具有耗时短、富集效率高、操作简便、绿色无污染等优点而被广泛应用。在分散液液微萃取中，要求分散剂既要能与样品溶液互溶，同时还要与萃取剂互溶，萃取剂的要求是密度必须比水大。因此，本实验选择乙醇作为分散剂，四氯乙烯作为萃取剂。

本文建立一种分散液液微萃取 - 气相色谱质谱法测定法庭科学水样中的 29 种农药的检测方法，该方法操作简单，富集效率高，可对法庭科学领域水样中的 29 种农药进行快速筛查。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱：SH-I-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱 温 程 序：60°C (2 min)_10°C /min_320°C (5 min)

进 样 口 温 度：280°C

离子源温度：250°C

载气控制模式：恒线速度 (45.6 cm/s)

接 口 温 度：280°C

进 样 方 式：不分流进样

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

进 样 量：1 μL

扫 描 方 式：Scan, 45 ~450 amu

1.3 标准物质储备液

A 组：丁草特、氟乐灵、乙草胺、甲草胺、异丙甲草胺、毒死蜱、硫丹、丙草胺、联苯菊酯、甲氰菊酯等 10 种农药，100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；B 组：扑草净、倍硫磷、对硫磷等 3 种农药，100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；C 组：灭线磷、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、马拉硫磷、三唑酮、丁草胺、除草醚、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯等 9 种农药，100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；D 组：丙溴磷、三唑磷、灭草灵、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯等 7 种农药，100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，溶剂均为丙酮。

1.4 混合标准工作溶液

分别移取 25 μL A 组标准物质储备液，50 μL B 组标准物质储备液，125 μL C 组标准物质储备液，250 μL D 组标准物质储备液，用乙醇稀释并定容至 10 mL，使 A 组物质的浓度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，B 组物质的浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、C 组物质的浓度为 12.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、D 组物质的浓度为 25.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 保存，备用。

1.5 内标工作溶液

用乙醇配制成 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的内标工作溶液，内标为丙基解痉素（SKF_{525A}）。

■ 样品前处理

2.1 样品前处理流程

四氯乙烯乙醇溶液(以配制 10 mL 为例)：移取 500 μL 四氯乙烯(色谱纯)，用乙醇稀释并定容至 10 mL，混匀。

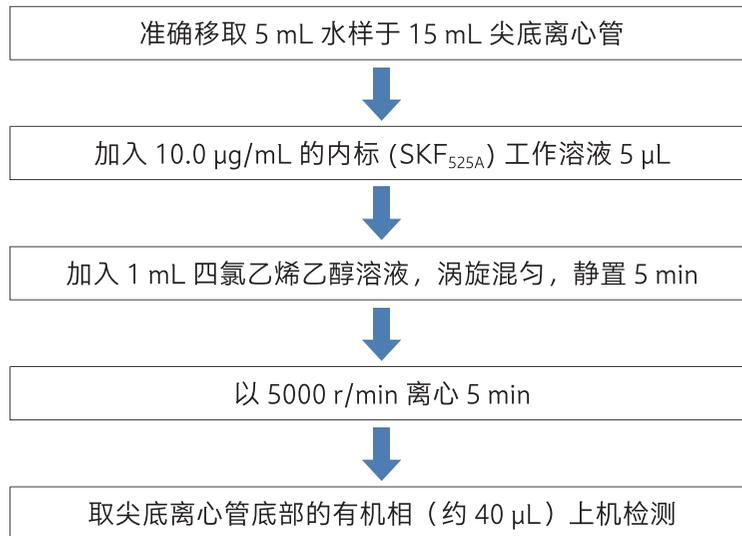


图 1 样品前处理流程图

2.2 检材样品

取检测样品按 2.1 样品前处理流程，得到检材样品提取液。

2.3 空白样品

取与检测样品等量的生活饮用水，与检材样品平行操作，得到空白样品提取液。

2.4 添加样品

取与检测样品等量的生活饮用水，添加 10 μL 混合标准工作溶液（使 A 组目标物浓度为 5.0 ng/mL 、B 组目标物浓度为 10 ng/mL 、C 组目标物浓度为 25 ng/mL 、D 组目标物浓度为 50 ng/mL ）作为添加样品，与检材样品平行操作，得到添加样品提取液。

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液谱图

29 种农药组分成色谱图见图 2。

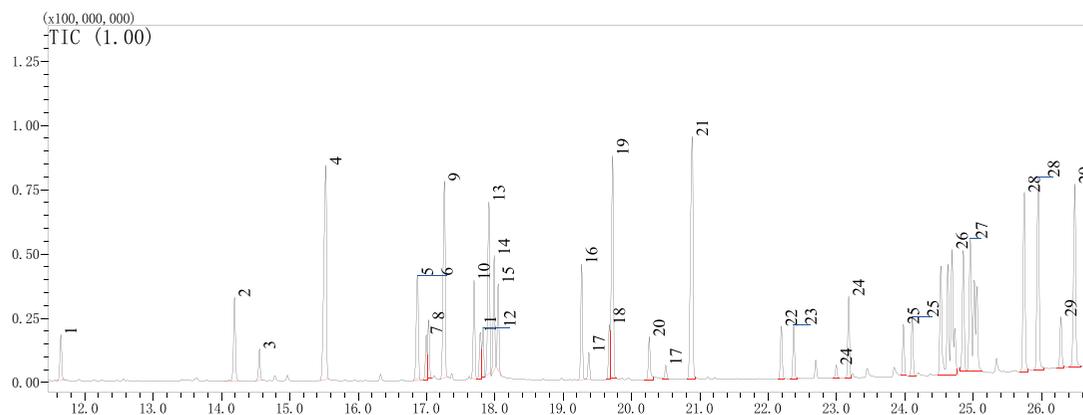


图 2 29 种农药组分成色谱图

表 1 29 种农药组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	丁草特	Butylate	2008-41-5	11.649	146	57, 156
2	灭线磷	Ethoprophos	13194-48-4	14.190	158	97, 200
3	氟乐灵	Trifluralin	1582-09-8	14.555	264	306, 248
4	灭草灵	Swep	1918-18-9	15.526	219	187, 221
5	乙草胺	Acetochlor	34256-82-1	16.868	146	162, 223
6	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	16.868	286	288, 125
7	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	16.996	263	109, 125
8	甲草胺	Alachlor	15972-60-8	17.032	188	45, 160
9	扑草净	Prometryn	7287-19-6	17.262	241	184, 226
10	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	17.697	125	173, 93
11	异丙甲草胺	Metolachlor	51218-45-2	17.788	162	238, 146
12	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	17.826	314	97, 197
13	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	17.914	278	125, 109
14	对硫磷	Parathion	56-38-2	17.990	291	109, 97
15	三唑酮	Triadimefon	43121-43-3	18.049	208	57, 85
16	丁草胺	Butachlor	23184-66-9	19.270	176	57, 160
17	硫丹	Endosulfan	115-29-7	19.376, 20.502	241	195, 339
18	丙草胺	Pretilachlor	51218-49-6	19.676	162	238, 176
19	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	19.724	339	97, 139

20	除草醚	Nitrofen	1836-75-5	20.26	283	202, 139
21	三唑磷	Triazophos	24017-47-8	20.889	161	257, 285
22	联苯菊酯	Bifenthrin	82657-04-3	22.194	181	166, 165
23	甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	22.375	181	97, 265
24	高效氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	91465-08-6	22.996, 23.179	181	197, 208
25	氯菊酯	Permethrin	52645-53-1	23.98, 24.108	183	163, 91
26	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	68359-37-5	24.691	226	163, 206
27	氯氰菊酯	Cypermethrin	52315-07-8	24.959	163	181, 197
28	氰戊菊酯	Fenvalerate	51630-58-1	25.748, 25.953	225	125, 167
29	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	26.284, 26.488	181	253, 93

3.2 标准曲线、检测限和重复性

乙醇配制 29 种农药组分的标准系列溶液，29 种农药标准曲线范围见表 2。以内标法，拟合标准曲线。结果表明：29 种农药组分在相应的浓度范围内，线性相关系数 R 均大于等于 0.997。利用 2.4 中添加样品检测结果以 3 倍信噪比（峰至峰）计算最低检测限（LOD），LOD 在 0.02~9.64 ng/mL 之间，完全满足标准要求。取曲线最低浓度点的标准溶液，连续进样 6 次，29 种农药组分相对标准偏差（RSD）均小于 5%。29 种农药组分线性相关系数、最低检出限（LOD）及峰面积的 RSD 值见表 2。

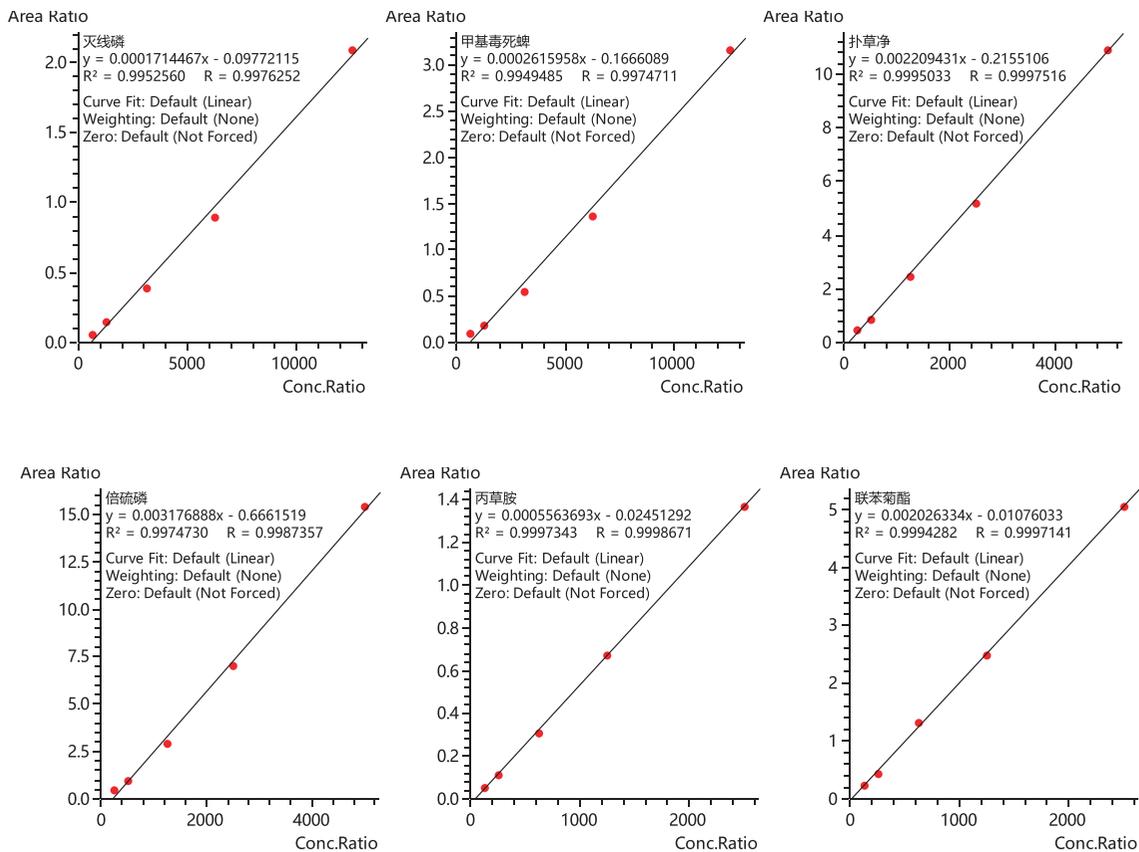


图 3 部分农药标准曲线

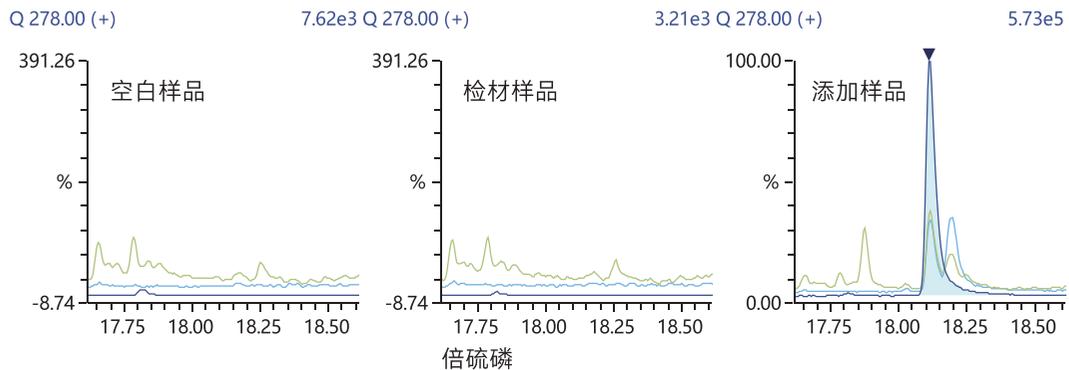
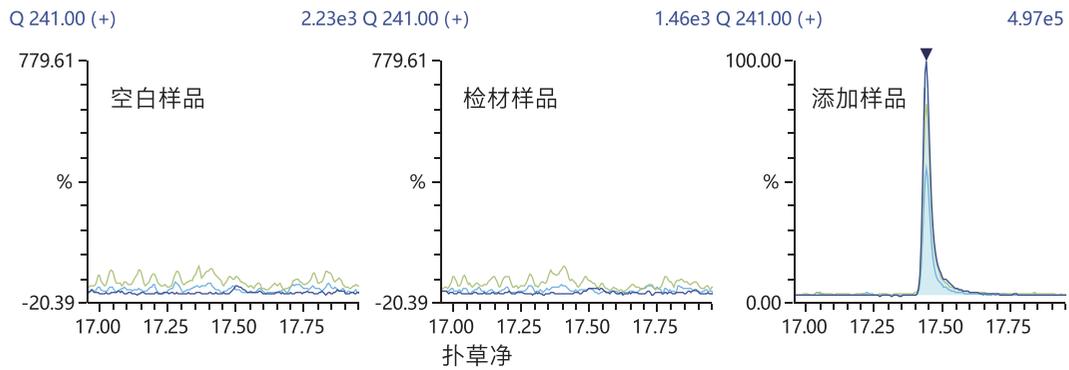
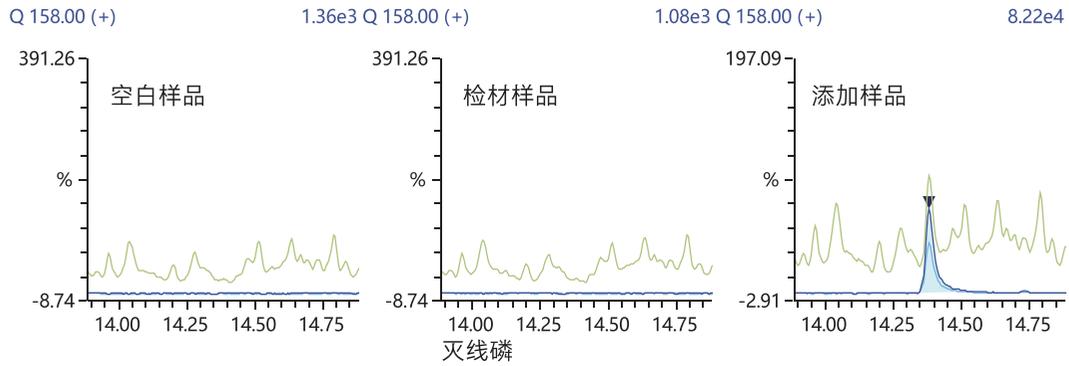
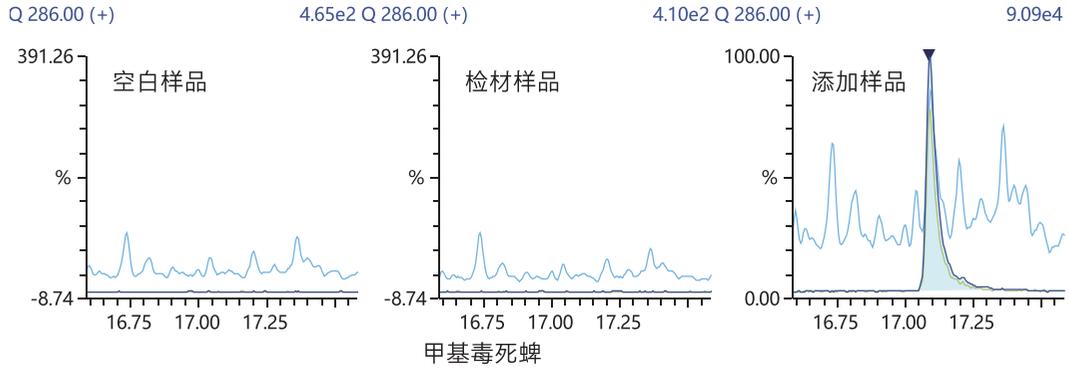
表 2 29 种农药组分线性范围、相关系数、检出限及重复性结果

No.	化合物名称	线性范围 (µg/mL)	相关系数 R	检出限 (ng/mL)	RSD (%)
1	丁草特	0.125-2.5	0.998	0.06	3.03
2	灭线磷	0.625-12.5	0.997	0.33	4.40
3	氟乐灵	0.125-2.5	0.997	0.05	1.98
4	灭草灵	1.25-25.0	0.998	9.64	2.43
5	乙草胺	0.125-2.5	0.999	0.15	1.57
6	甲基毒死蜱	0.625-12.5	0.998	0.16	2.92
7	甲基对硫磷	0.625-12.5	0.998	4.84	4.49
8	甲草胺	0.125-2.5	0.999	0.09	3.57
9	扑草净	2.5-5.0	0.999	0.02	3.93
10	马拉硫磷	0.625-12.5	0.999	0.65	2.97
11	异丙甲草胺	0.125-2.5	0.999	0.03	3.16
12	毒死蜱	0.125-2.5	0.999	0.14	4.16
13	倍硫磷	2.5-5.0	0.998	0.02	4.45
14	对硫磷	2.5-5.0	0.998	0.11	4.00
15	三唑酮	0.625-12.5	0.999	1.23	2.88
16	丁草胺	0.625-12.5	0.999	0.18	3.46
17	硫丹	0.125-2.5	0.999	0.80	4.83
18	丙草胺	0.125-2.5	0.999	0.06	1.99
19	丙溴磷	1.25-25.0	0.999	0.35	3.95
20	除草醚	0.625-12.5	0.999	2.94	4.94
21	三唑磷	1.25-25.0	0.999	0.61	2.32
22	联苯菊酯	0.125-2.5	0.999	0.43	2.04
23	甲氰菊酯	0.125-2.5	0.999	0.30	3.45
24	高效氯氟氰菊酯	0.625-12.5	0.998	3.18	4.06
25	氯菊酯	0.625-12.5	0.999	1.85	2.81
26	氟氯氰菊酯	1.25-25.0	0.999	0.44	2.64
27	氯氰菊酯	1.25-25.0	0.999	2.32	2.69
28	氰戊菊酯	1.25-25.0	0.998	1.40	2.73
29	溴氰菊酯	1.25-25.0	0.999	0.34	3.97

3.3 检材样品检测

分别吸取空白样品提取液、添加样品提取液、检材样品提取液、标准工作溶液和内标工作溶液，进样分析。

空白样品未检出目标物且无干扰，检材样品中出现与内标工作溶液一致的内标峰，未出现与混合标准溶液中目标物一致的色谱峰，且添加样品提取液中出现与内标工作溶液一致的色谱峰及与标准工作溶液目标物一致的色谱峰，最终判断该检材样品中未检出目标物。部分农药在空白样品、检材样品和添加样品中的质量色谱图见图 4。



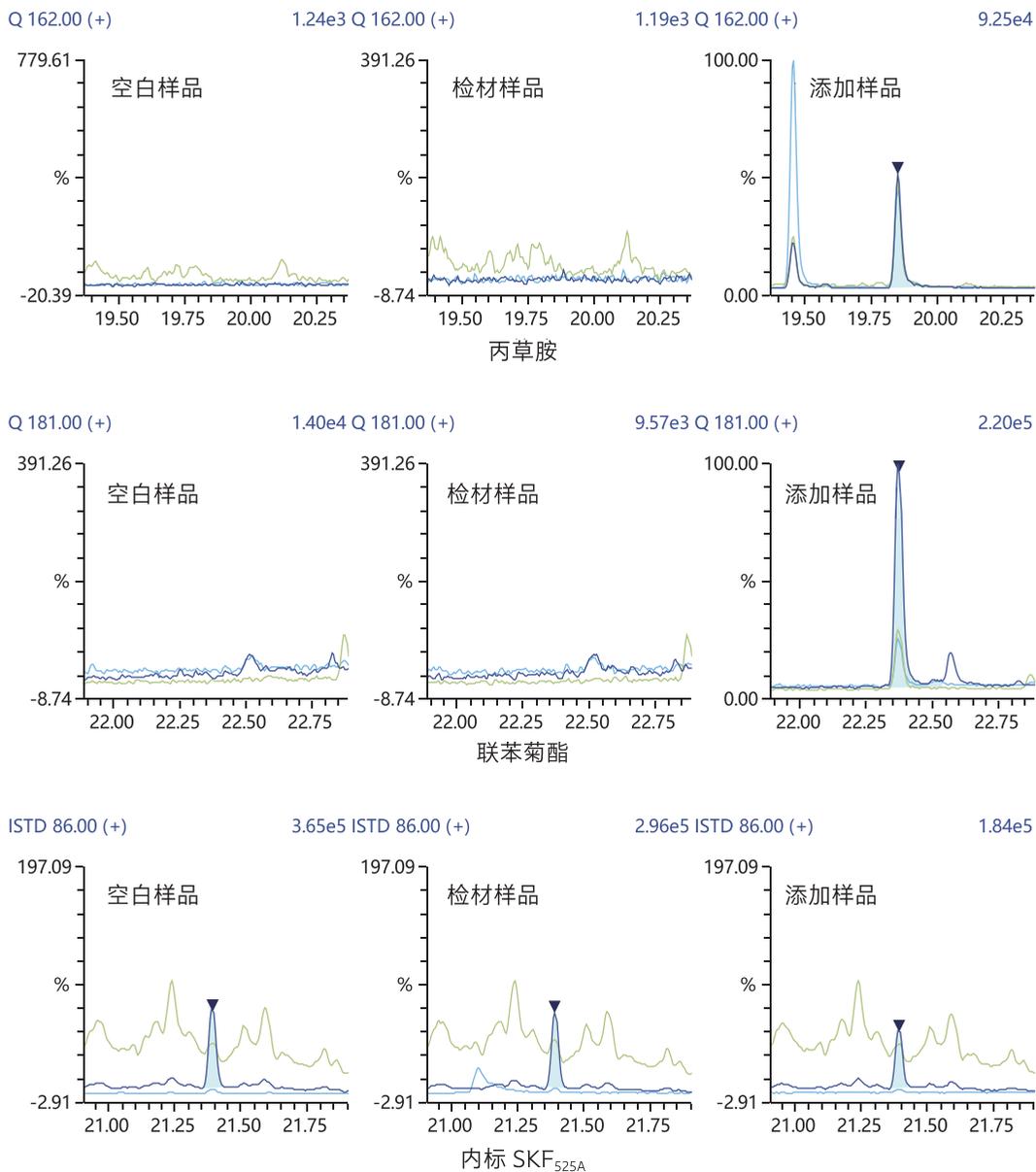


图4 部分农药质量色谱图

■ 结论

本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，参考相关标准，建立了法庭科学领域水样中 29 种农药的检测方法。在标准曲线范围内，29 种农药组分线性关系良好，相关系数 R 均大于等于 0.997；检出限 LOD 在 0.02~9.64 ng/mL 之间，完全满足标准要求。取曲线最低浓度点的标准溶液，连续进样 6 次，29 种农药组分峰面积相对标准偏差 RSD 均小于 5%，重复性良好。该方法操作简单，富集效率高，绿色环保，可实现法庭科学领域水样中的 29 种农药的快速筛查。对于公安机关查明涉案农药种类、判断案件性质、分析案情及后续侦破工作具有重要意义。

岛津应用云

