

# ATLAS-USIS 结合 GC-MS/MS 测定血液中农药类毒物

## GCMSMS-150

**摘要：**本文采用 ATLAS-USIS 自动样品前处理装置结合岛津三重四极杆气质联用仪建立了快速测定血液中农药类毒物的方法。采用经 ATLAS-USIS 处理过的空白血清基质配制标准曲线，标准曲线在 10~500  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，线性关系良好，相关系数均大于 0.998。10  $\mu\text{g/L}$  和 50  $\mu\text{g/L}$  标准样品重复进样 7 次，各化合物峰面积相对标准偏差 (RSD%) 均小于 6.1%。空白血清样品在加标浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  时，回收率在 53.7~127.6% 之间。本方法操作简便，可以为血液中农药类毒物的检测提供一个快速准确的方法。

**关键词：**ATLAS-USIS 三重四极杆气质联用仪 血液 毒物

随着科技的不断进步，各种新型技术也逐渐应用在各行各业中，在刑事案件侦破中，毒物分析是一种非常重要的工作，其对案件的侦破起着决定性的作用。但在刑事案件中的毒物分析中，由于其使用到的仪器和方法具有较高的要求，加上毒物的种类较多，这使得毒物的分析难度不断增加。对于一些毒物分析，其在使用仪器进行分析前需要进行前处理，这一处理技术的优劣将直接影响毒物分析结果的准确性。

液-液萃取法是刑事毒物分析过程中采用最多的一种样品前处理方法，它利用目标化合物在水相和有机相中的分配系数的差异，通过把与水不相溶的溶剂同水相混合震荡，使得目标组分能够进入有机相中，而不需要的组分和其他杂质却还保留在原来的水相中，达到对检材中的目标组分的分离和富集。但是，传统的液-液萃

取法存在耗时长、溶剂用量大、对人体和环境危害大等特点。

岛津公司针对公安行业毒物分析的特点，推出了 ATLAS-USIS 自动样品前处理装置。该装置针对尿液、血液等样品中的毒物可自动进行液-液萃取等过程完成样品制备，样品经萃取后，可以进行液质联用分析或气质联用分析，自动化程度高，大量节省人力，可以让公安同志更好更快应对繁杂的案件。

本文参照司法鉴定技术规范《血液和尿液中 108 种毒(药)物的气相色谱-质谱检验方法》，利用 ATLAS-USIS 结合 GCMS-TQ8040 和 Smart Database 数据库建立了血液中 30 种毒物的快速检测方法，该方法操作简单，实用性强，可以为血液中毒物筛查提供一定的参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器

自动前处理装置：ATLAS-USIS

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8040

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS, (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_25 $^{\circ}\text{C}$  /min\_125 $^{\circ}\text{C}$  \_10 $^{\circ}\text{C}$  /min\_300 $^{\circ}\text{C}$  (15 min)

载气控制方式：恒线速度 (48.8 cm/sec)

进样方式：不分流进样 (1 min)

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.7 kV

采集方式：MRM，离子信息见表 1

### 1.3 样品前处理

采用 ATLAS-USIS 前处理装置自动处理样品，处理步骤如下：向 ATLAS-USIS 专用样品管中加入 2.0 mL 经 2 倍纯水稀释 (1:2/V:V) 的血清样品溶液，加入 2.0 mL (V:V/1:1) 乙酸乙酯正己烷提取溶液，混合 45 秒，离心 60 秒，重复 3 次，取上清液 1.0  $\mu\text{L}$  经 GC-MS/MS 分析。

## 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

标准溶液色谱图如图 1 所示，化合物相关信息见表 1，部分化合物质量色谱图见图 2。

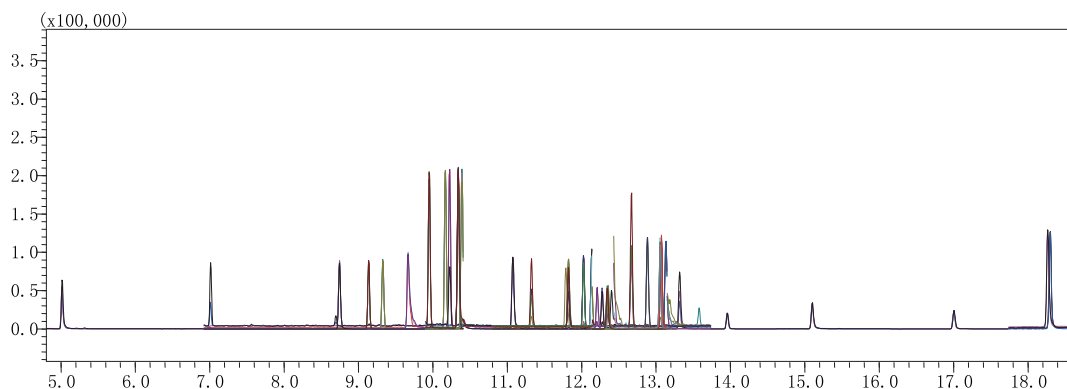


图1 标准溶液色谱图 (100 µg/L)

表1 化合物名称、保留时间、CAS号和离子对信息

No.	化合物名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	敌敌畏	5.016	62-73-7	109.00>79.00	8.00	185.00>93.00	14.00
2	灭线磷	8.745	13194-48-4	200.00>158.00	6.00	158.00>97.00	18.00
3	治螟磷	9.138	3689-24-5	322.00>202.00	10.00	322.00>174.00	18.00
4	甲拌磷	9.329	298-02-2	260.00>75.00	8.00	231.00>129.00	24.00
5	乐果	9.666	60-51-5	125.00>47.00	14.00	125.00>79.00	8.00
6	五氯硝基苯	9.953	82-68-8	264.80>236.80	10.00	294.80>236.80	16.00
7	特丁硫磷	10.168	13071-79-9	231.00>128.90	26.00	231.00>174.90	14.00
8	地虫硫磷	10.226	944-22-9	137.10>109.10	8.00	246.00>137.10	6.00
9	二嗪磷	10.343	333-41-5	304.10>179.10	10.00	179.10>137.10	18.00
10	磷胺	10.341	13171-21-6	127.10>109.10	12.00	127.10>95.10	18.00
11	噁霉胺	10.390	53112-28-0	198.10>183.10	14.00	198.10>118.10	28.00
12	甲基对硫磷	11.326	298-00-0	263.00>109.00	14.00	125.00>47.00	12.00
13	杀螟硫磷	11.823	122-14-5	277.00>260.00	6.00	277.00>109.10	14.00
14	马拉硫磷	12.027	121-75-5	173.10>99.00	14.00	173.10>127.00	6.00
15	毒死蜱	12.136	2921-88-2	196.90>168.90	14.00	313.90>257.90	14.00
16	倍硫磷	12.210	55-38-9	278.00>109.00	20.00	278.00>169.00	14.00
17	对硫磷	12.403	56-38-2	139.00>109.00	8.00	291.10>109.00	14.00
18	三唑酮	12.346	43121-43-3	208.10>181.00	10.00	208.10>111.00	22.00
19	水胺硫磷	12.357	24353-61-5	289.10>136.00	14.00	230.00>212.00	10.00
20	甲基异柳磷	12.670	99675-03-3	199.00>121.00	14.00	241.10>121.10	22.00
21	氟虫腈	12.885	120068-37-3	366.90>212.90	30.00	368.90>214.90	30.00
22	稻丰散	13.057	2597-03-7	273.90>125.00	20.00	273.90>246.00	6.00
23	啶硫磷	13.072	13593-03-8	146.10>118.00	10.00	146.10>91.00	24.00
24	腐霉利	13.134	32809-16-8	283.00>96.00	10.00	285.00>96.00	10.00
25	杀扑磷	13.318	950-37-8	145.00>85.00	8.00	145.00>58.00	14.00
26	丙溴磷	13.961	41198-08-7	338.90>268.90	18.00	336.90>266.90	14.00
27	三唑磷	15.102	24017-47-8	161.00>134.00	8.00	161.00>106.00	14.00
28	伏杀硫磷	17.007	2310-17-0	182.00>111.00	14.00	182.00>138.00	8.00
29	蝇毒磷	18.267	56-72-4	362.00>109.00	16.00	362.00>226.00	14.00
30	哒螨灵	18.301	96489-71-3	147.10>117.10	22.00	147.10>132.10	14.00

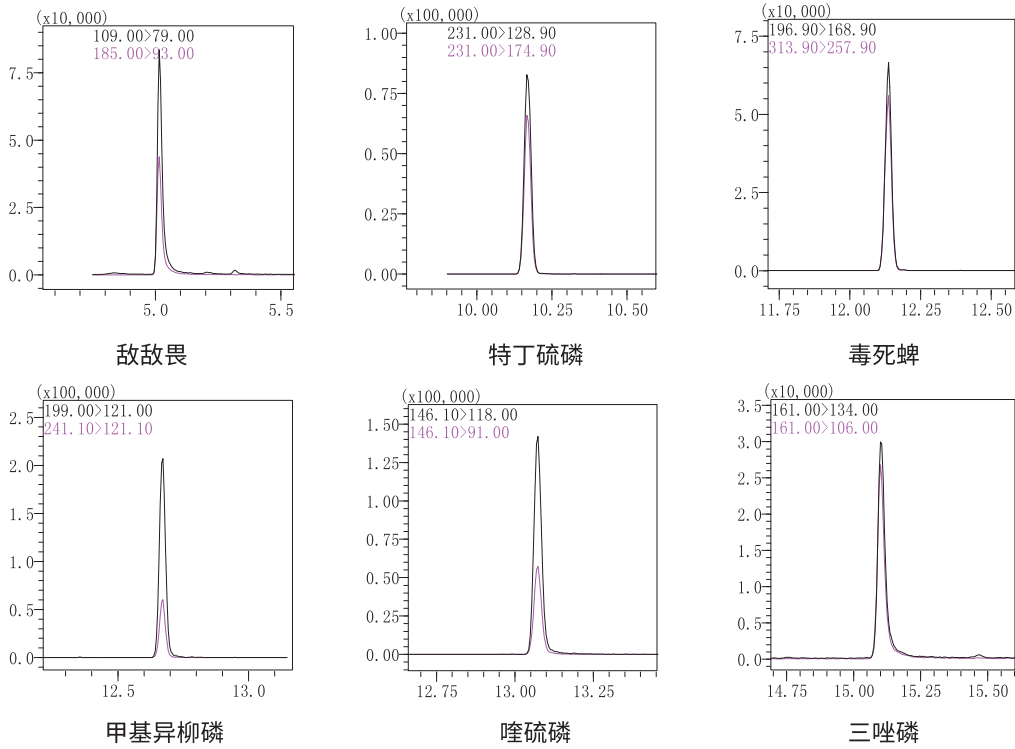


图2 部分化合物质量色谱图

## 2.2 标准曲线

以空白血清基质提取液配制 30 种毒物不同浓度的标准溶液，浓度分别为 10、20、50、100、200 和 500  $\mu\text{g/L}$ ，经 GCMS-TQ8040 分析。以目标化合物浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，线性方程及相关系数如表 2 所示，部分化合物校准曲线图如图 3 所示。

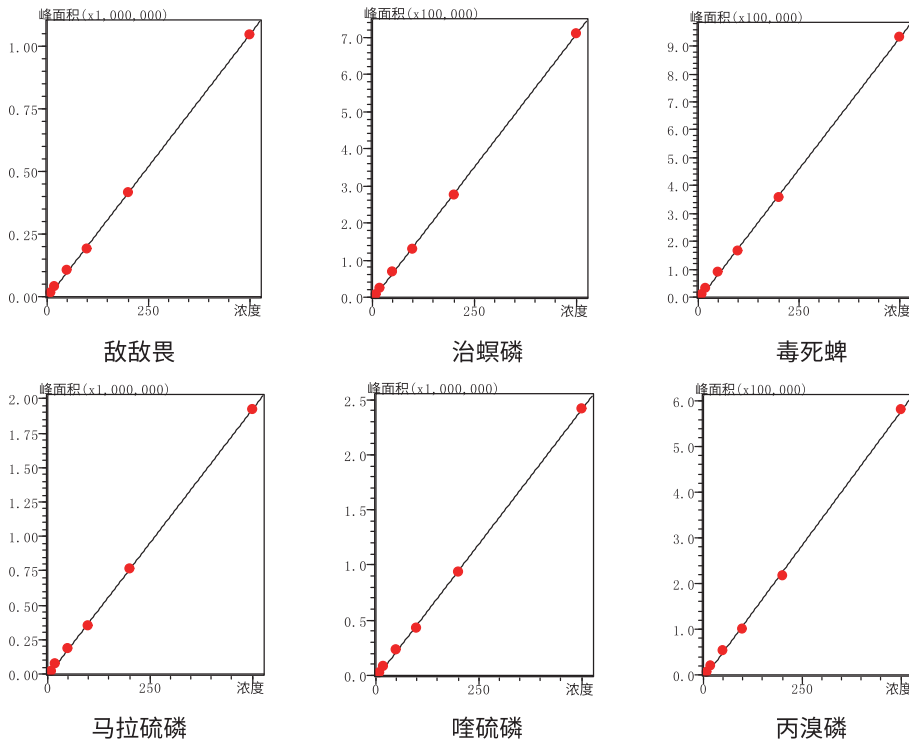


图3 部分化合物的标准曲线图

### 2.3 检测限及重复性

分别取浓度为 10  $\mu\text{g/L}$  和 50  $\mu\text{g/L}$  的混合标准溶液，连续进样 7 次，考察仪器重复性，各组分峰面积 RSD % 见表 2。以 10  $\mu\text{g/L}$  的混合标准溶液结果计算检测限 ( $S/N=3$ )，检测限结果见表 2。

表2 各化合物校准曲线方程、相关系数、重复性结果及检测限

No.	化合物名称	线性方程	相关系数 (r)	峰面积 RSD%		检测限 ( $\mu\text{g/L}$ )
				10 $\mu\text{g/L}$ (n=7)	50 $\mu\text{g/L}$ (n=7)	
1	敌敌畏	$Y = 2097.924X - 6810.584$	0.9998	2.8	2.8	0.3
2	灭线磷	$Y = 1740.206X - 3798.188$	0.9997	3.0	5.4	0.07
3	治螟磷	$Y = 1427.836X - 7071.228$	0.9998	4.5	3.7	0.08
4	甲拌磷	$Y = 856.7185X - 4452.207$	0.9998	2.7	3.8	0.2
5	乐果	$Y = 1212.103X - 5518.3$	0.9997	3.5	2.7	0.1
6	五氯硝基苯	$Y = 630.482X - 6209.188$	0.9994	6.1	5.1	0.3
7	特丁硫磷	$Y = 2174.42X - 9824.203$	0.9997	2.9	4.7	0.06
8	地虫硫磷	$Y = 4689.434X - 27058.86$	0.9998	2.1	3.8	0.04
9	二嗪磷	$Y = 1341.922X - 7918.083$	0.9997	5.3	4.8	0.08
10	磷胺	$Y = 681.5323X - 3679.239$	0.9998	4.9	3.7	0.3
11	噁霉胺	$Y = 2235.02X - 9469.203$	0.9998	3.0	3.2	0.2
12	甲基对硫磷	$Y = 1590.159X - 24026.27$	0.9983	4.0	5.1	0.2
13	杀螟硫磷	$Y = 1985.909X - 29671.83$	0.9986	2.5	2.9	0.08
14	马拉硫磷	$Y = 3872.106X - 16096.56$	0.9998	2.0	2.6	0.04
15	毒死蜱	$Y = 1877.385X - 11872.24$	0.9997	3.7	3.6	0.09
16	倍硫磷	$Y = 1979.833X - 11395.68$	0.9997	0.9	4.7	0.05
17	对硫磷	$Y = 1126.877X - 17713.82$	0.9985	5.1	4.4	2.2
18	三唑酮	$Y = 1878.418X - 12559.64$	0.9997	2.1	4.0	0.2
19	水胺硫磷	$Y = 675.3471X - 6050.578$	0.9995	2.7	5.6	0.3
20	甲基异柳磷	$Y = 6106.392X - 44549.39$	0.9996	1.8	3.0	0.02
21	氟虫腈	$Y = 1244.912X - 16850.57$	0.9988	4.1	4.4	0.2
22	稻丰散	$Y = 1699.416X - 18212.16$	0.9990	4.4	3.8	0.09
23	啶硫磷	$Y = 4867.155X - 28897.9$	0.9998	3.4	4.7	0.2
24	腐霉利	$Y = 1828.744X - 8850.354$	0.9997	3.8	2.7	0.1
25	杀扑磷	$Y = 7970.94X - 56123.91$	0.9997	2.0	3.5	0.03
26	丙溴磷	$Y = 1170.412X - 8899.33$	0.9995	2.3	4.2	0.07
27	三唑磷	$Y = 2326.477X - 27274.08$	0.9986	6.1	3.4	0.5
28	伏杀硫磷	$Y = 3785.057X - 35585.57$	0.9991	5.3	4.6	1.5
29	蝇毒磷	$Y = 1109.398X - 9918.869$	0.9995	2.7	3.1	0.2
30	哒螨灵	$Y = 10514.87X - 86636.61$	0.9994	1.8	3.3	0.2

### 2.4 回收率

按照 1.3 样品前处理过程进行空白血清样加标测试，加标浓度为 100  $\mu\text{g/L}$ ，平行处理 3 次，回收率结果见表 3。

表3 加标回收率

No.	化合物	添加浓度 100 µg/L			RSD (%) (n=3)
		R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	
1	敌敌畏	82.9	73.4	68.8	9.7
2	灭线磷	117.9	105.8	119.8	6.7
3	治螟磷	111.1	99.7	106.8	5.5
4	甲拌磷	114.7	103.1	108.4	5.4
5	乐果	67.9	61.3	66.6	5.4
6	五氯硝基苯	107.7	96.8	108.1	6.2
7	特丁硫磷	103.1	93.8	101.3	5.0
8	地虫硫磷	121.6	114.2	123.7	4.2
9	二嗪磷	120.3	107.8	112.4	5.6
10	磷胺	64.6	57.2	61.6	6.2
11	噻霉胺	119.2	111.3	122.5	4.9
12	甲基对硫磷	112.0	102.5	113.9	5.6
13	杀螟硫磷	111.0	97.6	108.4	6.8
14	马拉硫磷	109.6	97.6	103.2	5.8
15	毒死蜱	97.5	90.0	93.6	4.1
16	倍硫磷	113.5	105.1	109.3	3.9
17	对硫磷	105.6	100.6	108.1	3.7
18	三唑酮	116.8	109.4	118.9	4.4
19	水胺硫磷	120.4	119.7	127.6	3.6
20	甲基异柳磷	118.4	110.4	117.9	3.9
21	氟虫腈	114.7	107.1	113.8	3.8
22	稻丰散	112.9	102.1	109.0	5.1
23	啶硫磷	119.2	110.5	117.7	4.1
24	腐霉利	123.8	112.7	118.2	4.8
25	杀扑磷	116.2	106.2	115.3	5.0
26	丙溴磷	72.3	58.7	54.4	15.2
27	三唑磷	123.7	114.5	118.7	3.9
28	伏杀硫磷	96.9	87.8	93.0	5.0
29	蝇毒磷	97.6	82.1	87.3	8.9
30	哒螨灵	63.2	53.7	56.8	8.4

## 结论

本文利用 ATLAS-USIS 结合 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了血液中 30 种毒物快速测定的方法，血液样品经 ATLAS-USIS 前处理装置自动处理后，利用 GC-MS/MS 分析。在 10~500 µg/L 浓度范围内，各化合物标准曲线线性良好，相关系数均大于 0.998，检出限在 0.02~2.2 µg/L 之间。10 µg/L 和 50 µg/L 标准品连续进样 7 次，峰面积相对标准偏差 (RSD%) 均小于 6.1%，重复性良好。空白血液样品在 100 µg/L 加标水平下，各组分平均回收率在 53.7~127.6% 之间。本方法操作简便，使用 ATLAS-USIS 前处理装置大大节省了前处理的时间，GCMS-TQ8040 则可以有效的去除血液复杂基质的干扰，使测定结果更为准确，两者的联合使用可以为血液中农药类毒物的测定提供一种快速准确的方法。