

# ATLAS-LEXT 结合 GCMSMS 法测定血液中 46 种农药类毒物

## GCMSMS-191

**摘要：** 本文采用 ATLAS-LEXT 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-LEXT 处理过的空白血液基质配制标准曲线，标准曲线在 10~300 ng/mL 浓度范围内，各化合物标准曲线线性良好，相关系数均大于 0.995，检出限在 0.007~1.037 ng/mL 之间。20 和 50 ng/mL 标准品连续进样 6 次，峰面积相对标准偏差 (RSD%) 均小于 6.57%，重复性良好。空白血液样品在 80、320 和 640 ng/mL 加标水平下，各组分平均回收率基本均在 50~140% 之间，且平行两次重复性均在 10% 以内。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的快速准确的检测方法。

**关键词：** 气相色谱三重四极杆质谱联用仪 ATLAS-LEXT 血液 毒物

毒物分析是刑事案件分析中经常接触的一个项目。常规分析方法是采用液液萃取或者乙腈沉淀蛋白等前处理之后，用单四极杆气质联用仪进行分析。采用单四极分析时需要逐个对色谱峰进行检索分析，而由于基质的复杂性，经常一个样品出峰很多很复杂，内源性代谢物甚至可能和待测毒物共流出，增大了毒物分析的难度和检测结果假阴性的概率。

乙腈沉淀蛋白法操作简单，但是沉淀蛋白过程中会导致部分毒物回收率很低。而且提取样品中引入了大量血液中的水份，不利于气质分析，通常需要溶剂转换才能上机。液-液萃取法采用乙酸乙酯作为萃取溶剂，回收率较乙腈沉淀蛋白较好，且由于其与水互溶性较乙腈差很多，其提取样品中水含量

低，可以直接上机进行测试。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-LEXT 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，大大节省人力。

本文利用 ATLAS-LEXT 结合 GCMS-TQ8040 NX 和 Smart Database 数据库建立了血液中 46 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-LEXT

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8040 NX

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS,  
(30m×0.25mm×0.25μm)

进样口温度：280°C

柱温程序：40°C (4 min)\_25°C /

min\_125°C\_10°C /min\_300°C (1 min)

载气控制方式：恒流 (1 mL/min)

进样方式：不分流进样 (1 min)

高压进样：250 kPa (1 min)

离子源温度：230°C

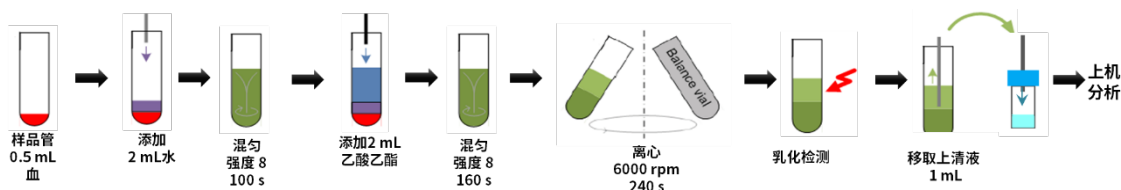
接口温度：300°C

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集方式：MRM，离子信息见表 1

### 1.3 样品前处理

采用 ATLAS-LEXT 前处理装置自动处理样品。处理过程如图所示：向 ATLAS-LEXT 样品管中加入 0.5 mL 经 3 倍纯水稀释 (1:3/V:V) 的全血样品，加入 2.0 mL (V:V/1:1) 乙酸乙酯提取溶液，取上清液 1.0 mL，上机分析。



## ■ 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

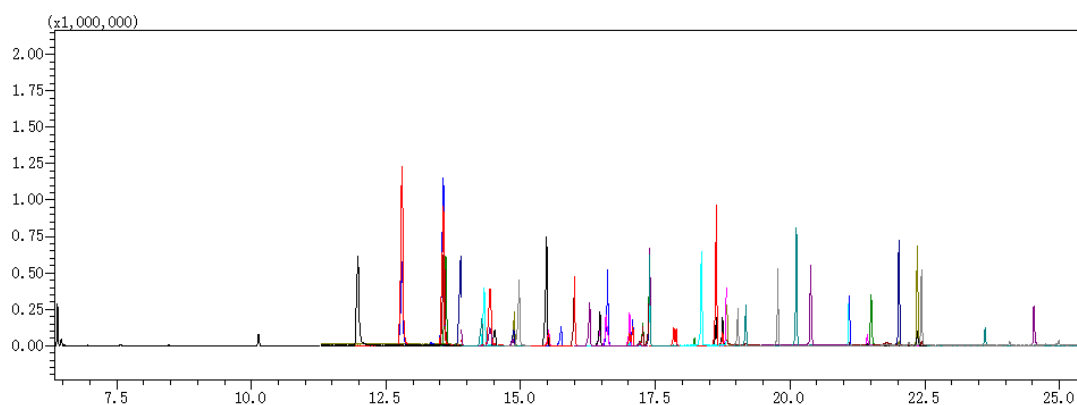


图 1 46 种毒物血液基质加标溶液色谱图 (100 ng/mL)

表 1 46 种毒物 MRM 参数

No.	化合物名	英文名	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子	CE 电压	定量离子	CE 电压
1	涕灭威分解物	Aldicarb deg.	-	6.403	209.1>132.1	18	133.1>117.1	24
2	沙蚕毒素	Nereistoxin	-	10.135	164.1>98.0	12	111.1>82.0	8
3	速灭威	Metolcarb	1129-41-5	11.976	366.9>212.9	30	368.9>214.9	30
4	异丙威	Isoproc carb	2631-40-5	12.795	239.0>143.0	12	239.0>178.0	4
5	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	13.558	212.1>122.1	12	212.1>94.0	22
6	残杀威	Propoxur	114-26-1	13.575	248.1>157.1	26	159.1>123.1	22
7	灭线磷	Ethoprophos	13194-48-4	13.607	352.8>262.9	14	354.8>264.9	20
8	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	13.882	185.0>149.0	6	185.0>121.0	12
9	久效磷	Monocrotophos	6923-22-4	14.273	330.9>258.9	6	258.9>188.0	14
10	硫线磷	Cadusafos	95465-99-9	14.321	238.0>137.1	14	181.1>138.1	10
11	甲拌磷	Phorate	298-02-2	14.430	213.1>121.1	14	213.1>185.1	6
12	乐果	Dimethoate	60-51-5	14.519	262.0>91.0	16	262.0>227.0	10

13	克百威	Carbofuran	1563-66-2	14.853	294.9>109.0	16	296.9>109.0	16
14	地虫硫磷	Fonofos	944-22-9	14.864	123.1>81.1	10	136.1>93.1	14
15	磷胺 -1	Phosphamidon-1	13171-21-6	14.879	323.0>267.0	16	267.0>159.0	18
16	氯唑磷	Isazofos	42509-80-8	14.967	238.1>165.0	12	165.0>102.0	24
17	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	15.479	352.8>253.0	26	354.8>253.0	18
18	磷胺 -2	Phosphamidon-2	13171-21-6	15.516	329.0>131.1	18	329.0>159.1	4
19	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	15.746	123.1>81.1	10	136.1>93.1	14
20	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	15.998	277.1>221.1	14	221.1>155.0	14
21	甲基立枯磷	Tolclofos-methyl	57018-04-9	16.277	201.1>174.1	16	174.1>130.1	10
22	甲基嘧啶磷	Pirimiphos-methyl	29232-93-7	16.471	149.1>79.1	14	149.1>105.1	4
23	杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5	16.583	119.1>91.1	10	145.1>112.1	8
24	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	16.614	283.0>96.0	10	285.0>96.0	10
25	噻唑磷 -1	Fosthiazate-1	98886-44-3	17.022	168.1>70.0	10	128.1>65.0	22
26	噻唑磷 -2	Fosthiazate-2	98886-44-3	17.077	187.0>159.0	16	187.0>123.0	24
27	硫环磷	Phosfolan	947-02-4	17.265	206.1>179.1	14	278.1>73.0	6
28	喹硫磷	Quinalphos	13593-03-8	17.391	259.9>130.0	14	261.9>130.0	18
29	杀扑磷	Methidathion	950-37-8	17.397	111.1>55.0	18	111.1>83.0	12
30	苯硫威	Fenothiocarb	62850-32-2	17.842	239.1>107.0	16	254.1>137.1	6
31	苯线磷	Fenamiphos	22224-92-6	17.889	168.1>70.0	10	128.1>65.0	22
32	稻瘟灵	Isoprothiolane	50512-35-1	18.227	358.9>302.9	16	302.9>284.9	18
33	乙硫磷	Ethion	563-12-2	18.355	374.8>265.9	26	372.8>263.9	28
34	三唑磷	Triazophos	24017-47-8	18.629	125.0>89.0	16	125.0>99.0	18
35	禾草灵	Diclofop-methyl	51338-27-3	18.746	277.1>221.1	14	221.1>155.0	14
36	莎稗磷	Anilofos	64249-01-0	18.823	220.1>140.1	12	220.1>125.1	24
37	伏杀硫磷	Phosalone	2310-17-0	19.029	234.0>206.0	8	206.0>148.0	16
38	甲基谷硫磷	Azinphos-methyl	86-50-0	19.180	246.0>176.0	30	248.0>176.0	28
39	蝇毒磷	Coumaphos	56-72-4	19.773	262.0>91.0	16	262.0>227.0	10
40	精喹禾灵	Quizalofop-ethyl (Quizalofop-P-ethyl)	76578-14-8	20.118	328.9>109.0	20	330.9>109.0	22
41	内吸磷 -1	demeton(O&S)	8065-48-3	20.386	148.1>121.1	14	121.1>65.0	18
42	内吸磷 -2	demeton(O&S)	8065-48-3	21.097	236.1>125.0	14	236.1>167.0	10
43	甲拌磷亚砷	Phorat-sulfoxide	2588-03-6	21.434	176.1>147.1	14	188.1>160.1	12
44	甲拌磷砷	Phorat sulfone	2588-04-7	21.505	153.1>97.0	12	213.0>153.1	6
45	蚜灭磷	vamidothion	2275-23-2	22.021	374.8>265.9	26	372.8>263.9	28
46	苯线磷亚砷	fenamiphos-sulfoxide	31972-43-7	22.364	194.9>160.0	8	194.9>125.0	24
47	苯胺磷砷 (苯线磷砷)	fenamiphos-sulfone	31972-44-8	22.441	222.1>221.1	6	223.1>222.1	10
48	吡氟禾草灵	Fluazifop-butyl	69806-50-4	23.621	271.0>243.0	6	299.0>243.0	8
49	阿特拉通	Atraton	1610-17-9	24.530	406.8>299.9	24	406.8>334.9	16

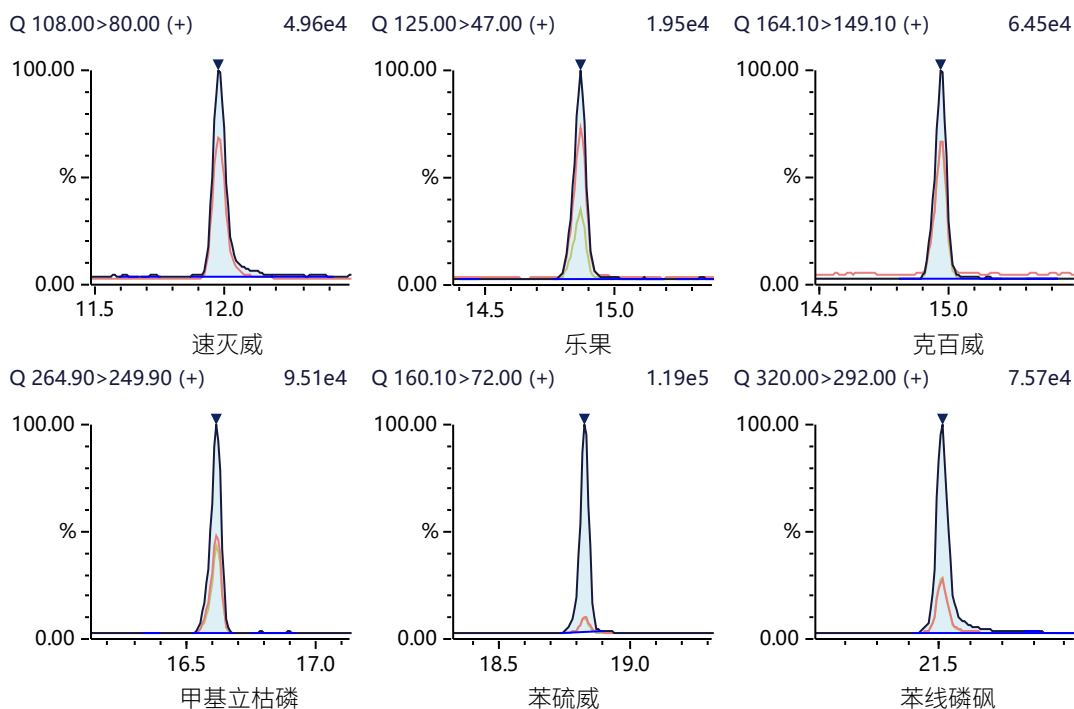
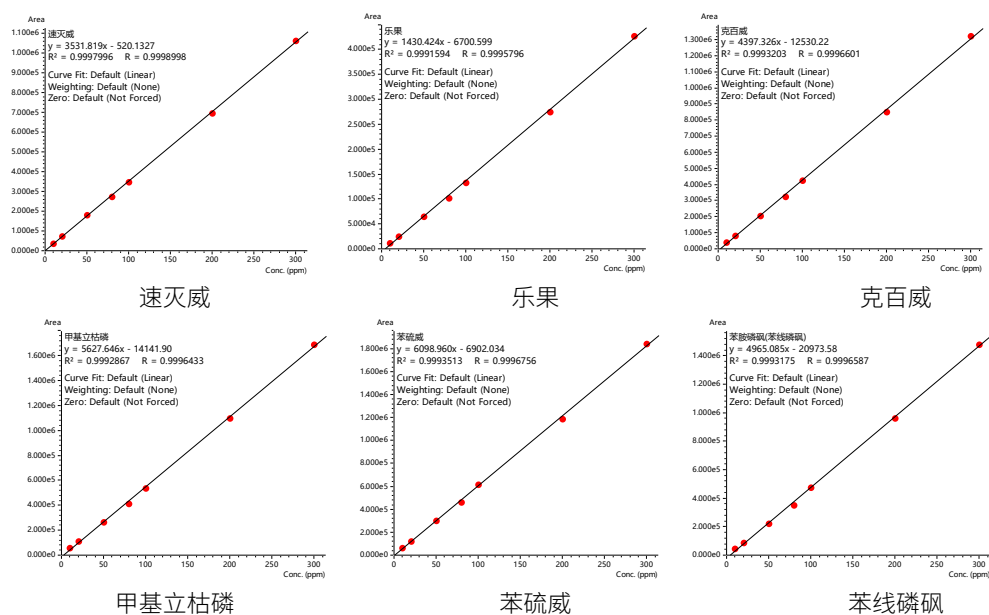


图 2 部分化合物 MC 图

## 2.2 标准曲线

以空白血液基质提取液配制 46 种毒物不同浓度的标准溶液，浓度分别为 10、20、50、100、200 和 500 ng/mL，经 GCMS-TQ8040 NX 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。



### 2.3 检测限及重复性

分别取浓度为 20 和 50 ng/mL 的混合标准溶液，连续进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积 RSD % 见表 2。以 10 ng/mL 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	相关系数 (r)	峰面积 RSD% 20 ng/mL (n=6)	峰面积 RSD% 50 ng/mL (n=6)	检测限 (ng/mL)
1	涕灭威 分解物	0.9997	2.96	1.97	0.240
2	沙蚕毒素	0.9951	6.57	6.64	0.611
3	速灭威	0.9999	2.54	2.16	1.037
4	异丙威	0.9999	1.50	1.29	0.116
5	仲丁威	0.9998	1.83	1.41	0.063
6	残杀威	0.9998	2.98	1.00	0.006
7	内吸磷 -1	0.9997	1.64	1.45	0.052
8	灭线磷	0.9998	1.18	1.98	0.023
9	治螟磷	0.9997	2.25	2.85	0.057
10	久效磷	0.9999	2.45	2.18	0.011
11	硫线磷	0.9996	2.27	2.13	0.079
12	甲拌磷	0.9991	4.48	2.98	0.044
13	内吸磷 -2	0.9982	3.93	2.46	0.431
14	乐果	0.9996	4.49	3.62	0.046
15	阿特拉通	0.9996	4.85	2.22	0.026
16	克百威	0.9997	2.64	1.41	0.039
17	地虫硫磷	0.9994	1.31	1.67	0.052
18	磷胺 -1	0.9999	4.20	1.88	0.110
19	氯唑磷	0.9997	4.66	3.08	0.050
20	抗蚜威	0.9997	3.03	1.40	0.015
21	磷胺 -2	0.9999	1.65	1.00	0.014
22	甲基毒死蜱	0.9998	3.61	1.79	0.019
23	甲基对硫磷	0.9991	2.03	2.78	0.049
24	甲基立枯磷	0.9996	1.77	1.31	0.076
25	甲基嘧啶磷	0.9996	1.88	2.07	0.022
26	杀螟硫磷	0.9979	3.20	1.65	0.027
27	甲拌磷亚砷	0.9997	5.20	2.26	0.120
28	甲拌磷砷	0.9998	2.04	1.38	0.079
29	毒死蜱	0.9998	3.41	1.45	0.079
30	噻唑磷	0.9998	5.39	4.78	0.064
31	硫环磷	0.9996	7.50	3.85	0.099
32	喹硫磷	0.9994	2.94	1.56	0.159
33	杀扑磷	0.9997	1.39	1.04	0.008
34	蚜灭磷	0.9998	5.45	2.65	0.051
35	苯硫威	0.9997	1.08	1.86	0.008

36	苯线磷	0.9997	2.96	3.35	0.101
37	稻瘟灵	0.9997	4.79	1.43	0.009
38	吡氟禾草灵	0.9998	3.84	1.27	0.017
39	乙硫磷	0.9994	1.88	1.98	0.475
40	三唑磷	0.9998	3.59	1.41	0.933
41	禾草灵	0.9998	2.13	2.46	0.081
42	苯线磷亚砷	0.9980	5.09	2.46	0.051
43	苯胺磷砷 (苯线磷砷)	0.9997	1.60	0.55	0.007
44	莎稗磷	0.9993	1.21	0.98	0.028
45	伏杀硫磷	0.9995	1.01	1.21	0.008
46	甲基谷硫磷	0.9992	3.87	2.52	0.459
47	蝇毒磷	0.9995	2.25	1.89	0.128
48	精喹禾灵	0.9998	2.38	1.18	0.024

表注：噻唑磷为采用组校准模式进行定量。

## 2.4 回收率

按照 1.3 样品前处理过程进行空白血加标测试，加标浓度为 80、320 和 640 ng/mL，以上述前处理方法进行处理，平行 2 次，每个样品采集 3 次，回收率结果见表 3。

表 3 加标回收率

No.	化合物名称	80 ng/mL		320 ng/mL		640 ng/mL	
		回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	涕灭威 分解物	120.5	3.39	81.3	2.51	110.1	8.2
2	沙蚕毒素	31.3	22.16	7.7	4.41	14.1	2.77
3	速灭威	136.5	5.37	88.6	1.93	126.5	7.45
4	异丙威	127.0	2.36	89.3	2.00	127.6	7.45
5	仲丁威	131.8	3.26	89.3	2.08	123.5	7.44
6	残杀威	131.5	2.96	87.5	2.39	123.6	7.66
7	内吸磷 -1	108.7	4.21	70.4	4.13	87.6	9.17
8	灭线磷	135.5	3.42	89.6	1.57	126.9	7.41
9	治螟磷	89.1	5.84	59.9	5.19	75.8	7.86
10	久效磷	42.9	3.36	27.0	3.21	38.3	7.82
11	硫线磷	127.5	4.37	83.1	2.5	114.7	7.7
12	甲拌磷	111.3	6.84	67.7	3.63	87.5	6.38
13	内吸磷 -2	161.9	6.10	104.0	1.92	146.4	6.59
14	乐果	120.7	2.87	81.1	2.30	112.3	7.17
15	阿特拉通	135.2	4.39	90.1	2.88	125.2	8.49
16	克百威	133.2	2.24	86.0	1.57	118.5	8.43
17	地虫硫磷	107.2	5.52	67.3	3.46	92.4	6.76
18	磷胺 -1	96.1	5.34	66.8	5.04	94.3	8.5
19	氯唑磷	124.1	5.31	86.1	4.27	113.4	7.87
20	抗蚜威	142.5	4.58	87.7	1.67	123.7	7.52

21	磷胺 -2	111.1	4.70	72.2	3.02	103.9	8.42
22	甲基毒死蜱	105.9	5.14	67.4	4.1	84.5	7.18
23	甲基对硫磷	135.0	4.80	78.9	3.88	106.9	8.25
24	甲基立枯磷	89.4	6.11	58.4	5.57	77.0	7.09
25	甲基嘧啶磷	88.6	7.07	60.5	5.4	75.0	6.53
26	杀螟硫磷	137.1	3.16	69.6	3.64	91.5	7.96
27	甲拌磷亚砷	133.5	5.20	82.4	4.14	127.0	8.06
28	甲拌磷砷	136.5	3.00	87.2	2.2	122.1	7.62
29	毒死蜱	56.4	7.62	35.5	6.88	49.9	6.14
30	噻唑磷	102.1	4.52	79.0	4.57	108.0	5.32
31	硫环磷	106.8	6.55	69.1	4.82	96.3	7.52
32	喹硫磷	111.3	5.75	72.4	4.35	93.7	7.27
33	杀扑磷	134.0	2.97	88.8	1.89	120.4	7.63
34	蚜灭磷	50.8	7.03	38.7	6.58	52.4	10.95
35	苯硫威	123.0	4.56	83.9	2.79	112.0	6.95
36	苯线磷	134.8	2.37	89.6	1.8	122.6	7.77
37	稻瘟灵	126.8	5.47	85.6	1.89	117.5	7.28
38	吡氟禾草灵	40.6	4.54	25.1	10.47	27.4	10.77
39	乙硫磷	59.1	3.69	26.9	8.39	39.1	6.22
40	三唑磷	116.2	7.04	73.7	3.09	99.4	10.72
41	禾草灵	51.3	6.85	35.2	10.27	48.5	7.4
42	苯线磷亚砷	126.8	5.36	59.2	3.47	96.5	8.58
43	苯胺磷砷 (苯线磷砷)	141.1	4.82	89.8	3.89	127.7	7.85
44	莎稗磷	109.6	6.60	69.5	5.45	91.6	7.49
45	伏杀硫磷	83.4	5.35	46.5	7.38	58.8	6.25
46	甲基谷硫磷	125.2	5.30	80.6	1.01	117.2	9.15
47	蝇毒磷	84.9	6.26	52.8	5.52	71.2	6.33
48	精噻禾灵	68.0	6.27	42.5	7.1	47.1	9.01

表注：噻唑磷为采用组校准模式进行定量。

## ■ 结论

本文利用 ATLAS-LEXT 结合 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪建立了血液中 46 种农药类毒物快速测定的方法。在 10~300 ng/mL 浓度范围内，各化合物标准曲线线性良好，相关系数均大于 0.995，检出限在 0.007~1.037 ng/mL 之间。20 和 50 ng/mL 标准品连续进样 6 次，峰面积相对标准偏差 (RSD%) 均小于 6.57%，重复性良好。在 80、320 和 640 ng/mL 加标水平下，各组分平均回收率基本在 50~140% 之间。本方法操作简便，使用 ATLAS-LEXT 前处理装置可以大大节省前处理时间，GCMSMS 则可以有效的去除血液复杂基质的干扰，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。

岛津应用云

