

固相微萃取结合 GCMSMS 法测定鱼塘水中的硫丹及其代谢物

GCMSMS-194

摘要： 本文开发了基于全自动顶空固相微萃取 - 气相色谱串联质谱技术 (SPME-GCMSMS) 检测鱼塘水中硫丹和硫丹硫酸酯的方法。鱼塘水采用固相微萃取法进行提取，2 mL 水样中加入 600 mg NaCl 置于 20 mL 顶空瓶中，使用长 10 mm 膜厚 100 μm PDMS 萃取纤维，75°C 条件下萃取 60 min，260°C 进样口解析 2 min，采用多反应监测模式 (MRM) 进行检测。3 种化合物在线性范围内线性关系良好，标准曲线相关系数 (R) > 0.99，方法日内精密度的 2.18% ~ 17.53%，日间精密度的 4.22% ~ 18.48%。此方法操作简单，仅需使用 2 mL 样品，且测试过程对仪器污染小，连续进样 180 针之后待测物峰形、信噪比及方法检测灵敏度未受明显影响。

关键词： 气相色谱三重四极杆质谱联用仪 顶空固相微萃取 鱼塘水 硫丹 硫丹硫酸酯

硫丹是一种广谱有机氯杀虫杀螨剂，商品化的硫丹是 α -硫丹、 β -硫丹两种立体异构体 7:3 的混合制剂，在环境中的代谢产物主要为硫丹硫酸酯。硫丹和硫丹硫酸酯环境半衰期长，对生物体具有神经、生殖和发育毒性，自 2019 年 3 月起，已在全球范围内禁用，但仍通过多种非法途径流入市场。

在刑事技术领域，开发快速准确的检验硫丹及其代谢物的方法成为长期关注的焦点。在鱼塘投毒案件中，因鱼塘面积大，目标毒物浓度较低且因养殖过程中投放各种药物而导致鱼塘水基质复杂。硫丹可以采用气相色谱法和气质联用法进行检测。气相色谱仪仅依靠保留时间定性，容易产生假阳性结果；气质联用法

使用 NIST 谱库进行检索，结合标准品匹配，定性结果较为准确，但是其检测的灵敏度比较低。前处理方法对 1 L 水样进行浓缩，需要消耗大量有机溶剂，对环境 and 实验人员具有潜在伤害。

针对上述情况，岛津公司推出了 SPME-GCMSMS 方法。此方法操作简单，仅需使用 2 mL 样品，且测试过程对仪器污染小，连续进样 180 针之后待测物峰形、信噪比及方法检测灵敏度未受明显影响。样品的处理与分析过程全自动进行，减少了人力和时间成本，可用于实际鱼塘投毒案件水样中 α -硫丹、 β -硫丹和硫丹硫酸酯的检测，为鱼塘水中毒物的定性、定量检验方法的开发开辟了新的思路。

■ 实验部分

1.1 仪器

自动前处理装置：AOC-6000

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

SPME：

萃取纤维：100 μm PDMS

萃取温度：75°C

孵化时间：10 min

萃取平衡时间：60 min

震荡速率：250 rpm

进样口解析温度：260°C

进样口解析时间：2 min

GCMSMS：

进样口温度：260°C

载气控制方式：恒流 (1.56 mL/min)

进样方式：不分流进样 (1 min)

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

柱温程序：60°C (2 min) $_10^\circ\text{C}/\text{min}$ $_280^\circ\text{C}$ (5 min)

离子源温度：200°C

接口温度：280°C

采集方式：MRM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

取 2.0 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中，加入 0.6 g NaCl，旋紧装有聚四氟乙烯 / 聚硅氧烷盖垫 (PTFE/Silicone) 的螺纹盖，放入样品盘中。

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 1 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 2

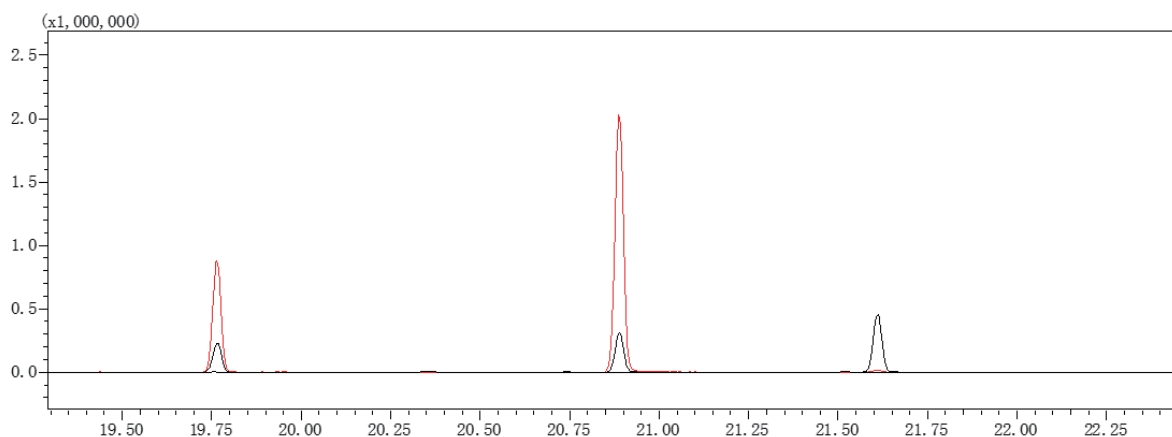


图 1 硫丹及硫丹硫酸酯加标水溶液色谱图

表 1 目标物的保留时间及 MRM 模式下优化的质谱参数

编号	目标物	英文名	CAS	保留时间 t/min	定量离子对 (碰撞能 /V)	定性离子对 (碰撞能 /V)
1	α- 硫丹	α-endosulfan	959-98-8	19.748	194.9>160.0 (8)	194.9>125.0 (24) 194.9>123.0 (22)
2	β- 硫丹	β-endosulfan	33213-65-9	20.886	194.9>160.0 (8)	194.9>125.0 (24) 194.9>123.0 (22)
3	硫丹硫酸酯	endosulfan sulfate	1031-07-8	21.606	271.8>236.9 (18)	386.8>252.9 (16) 386.8>288.8 (10)

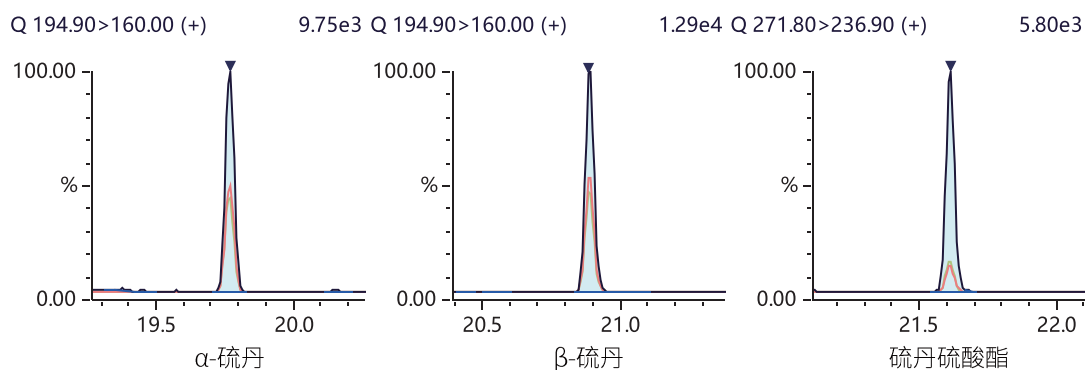


图 2 硫丹及硫丹硫酸酯 MC 图 (α- 硫丹、硫丹硫酸酯: 0.5 ng/mL, β- 硫丹: 1 ng/ml)

2.2 标准曲线

用二级水稀释配制质量浓度分别为 0.05、0.5、5、10、50、100 ng/mL α - 硫丹、硫丹硫酸酯和 0.1、1、10、20、100、200 ng/mL β - 硫丹的混合标准工作溶液，上样分析，标曲结果如图 3 所示。以 3 倍和 10 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的检出限和定量限，结果见表 2。 α - 硫丹、 β - 硫丹、硫丹硫酸酯的检出限为 0.001 ~ 0.015 ng/mL，定量限为 0.003 ~ 0.05 ng/mL，且在线性范围内标准曲线的相关系数均大于 0.99，线性关系良好。

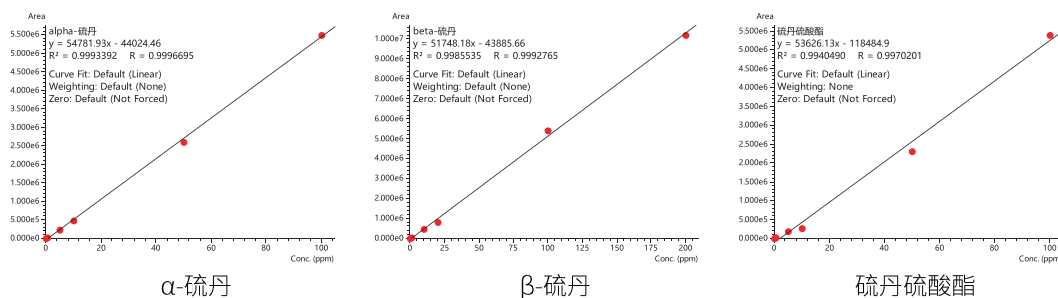


图 3 硫丹及硫丹硫酸酯标准曲线图

表 2 α - 硫丹、 β - 硫丹、硫丹硫酸酯相关系数、检出限与定量限

编号	化合物	浓度范围 (ng/mL)	相关系数 (R)	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	α - 硫丹	0.05 ~ 100	0.9996	0.005	0.014
2	β - 硫丹	0.1 ~ 200	0.9992	0.015	0.050
3	硫丹硫酸酯	0.05 ~ 100	0.9970	0.001	0.003

2.3 精密度与重复性

各目标物分别设置低、中、高三个浓度，每个浓度平行六个样品，连续测定三天，结果见表 3。三种浓度下硫丹和硫丹硫酸酯的日内精密度在 2.18% ~ 17.53% 之间，日间精密度在 4.22% ~ 18.48% 之间。

分别配制 α - 硫丹、硫丹硫酸酯浓度为 10 ng/mL， β - 硫丹浓度为 20 ng/mL 的标准溶液，使用同一萃取头按 1.3.3 中的方法连续测定 180 个标样，峰面积的变化见图 4，1 号标样和 180 号标样色谱图对比见图 5。180 针之后各待测物的峰形、峰面积以及信噪比未见明显变化，表明萃取头的萃取效率以及仪器灵敏度未受影响，方法具有较好的稳定性。

表 3 α - 硫丹、 β - 硫丹、硫丹硫酸酯的精密度

化合物	加标浓度 (ng/mL)	日内精密度 (%) (n=6)			日间精密度 (%) (n=3)
		Day 1	Day 2	Day 3	
α - 硫丹	0.5	12.52	4.55	7.56	13.73
	10	6.10	11.98	3.34	4.22
	50	4.17	9.50	2.18	6.17
β - 硫丹	1	7.33	9.22	10.09	17.98
	20	12.87	9.73	4.27	10.54
	100	10.55	12.15	6.33	8.21
硫丹硫酸酯	0.5	17.53	11.72	12.70	18.48
	10	15.08	10.17	6.11	9.59
	50	10.97	9.24	10.11	6.99

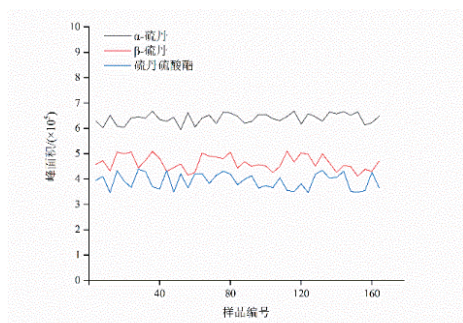


图4 180针标样峰面积变化图

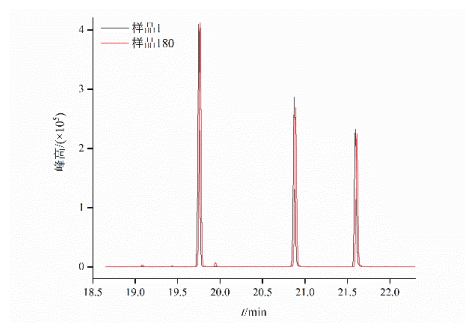


图5 1号样品和180号标样色谱图对比

■ 结论

HS-SPME 对于鱼塘水中的硫丹类物质具有良好的提取效果，结合 GC-MS/MS 进行分析，检出限低至 0.001 ng/mL。该方法仅需 2 mL 鱼塘水样品，无需使用有机溶剂，绿色环保，测试过程对仪器污染小，连续进样 180 针后峰形、灵敏度未受明显影响。萃取步骤为程序设定的全自动化操作，平行性好，且萃取模块直接搭载在气质联用仪上方，样品处理完毕直接进样测试，整个过程仅需 1.5 h 左右，实现了前处理分析一体化的功能，能够满足公安机关对于鱼塘投毒案件水样中硫丹的检测需求。

岛津应用云

