

GCMS 法测定血液中 α - 硫丹等 20 种有机氯类杀虫剂含量

GCMS-449

摘要： 本文采用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了一种快速测定血液中 20 种有机氯类杀虫剂的检测方法。在 0.5~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，20 种有机氯类杀虫剂线性良好，相关系数达到 0.990 以上；取浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 20 种有机氯混合标准溶液，连续进样 6 次，峰面积的相对标准偏差均小于 5%，精密度良好。本方法操作简单，分析速度快，适用于血液中 20 种有机氯类杀虫剂的检测。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 血液 有机氯 杀虫剂

有机氯类农药是含有氯元素的有机化合物，是一种广谱、毒性较低、难降解的化学杀虫剂。主要分为两大类，一类是氯化苯及其衍生物，如六六六、滴滴涕等；另一类是不以苯环为原料的氯化亚甲基萘制剂，如艾氏剂、狄氏剂等。

有机氯类农药曾被广泛用于农业虫害等的防治，但因其大都化学性质稳定、难于分解、易残留，对环境有较大污染，所以现在逐渐禁止或减少了对它们的使用。

有机氯农药中毒是指接触过量的有机氯农药引起

损害中枢神经系统和肝肾等的疾病，急性中毒患者表现为头痛、视力模糊、恶心、呕吐，严重者甚至抽搐、昏迷等症状。

本文参照 GA/T 1790-2021《法庭科学 生物检材中 α -硫丹等 20 种有机氯类杀虫剂检验 气相色谱 - 质谱法》，利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪对 α -硫丹等 20 种有机氯类杀虫剂进行了分析，实验结果表明：线性，检出限，精密度等结果均符合标准要求。该方法方便快捷，适用于生物检材样品中有机氯类杀虫剂的定性定量分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

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

柱温程序：180 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _

2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _225 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _260 $^{\circ}\text{C}$ _30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

载气控制方式：恒线速

线速度：40 cm/s

进样方式：分流进样

进样口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

分流比：10:1

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SCAN

1.3 样品前处理

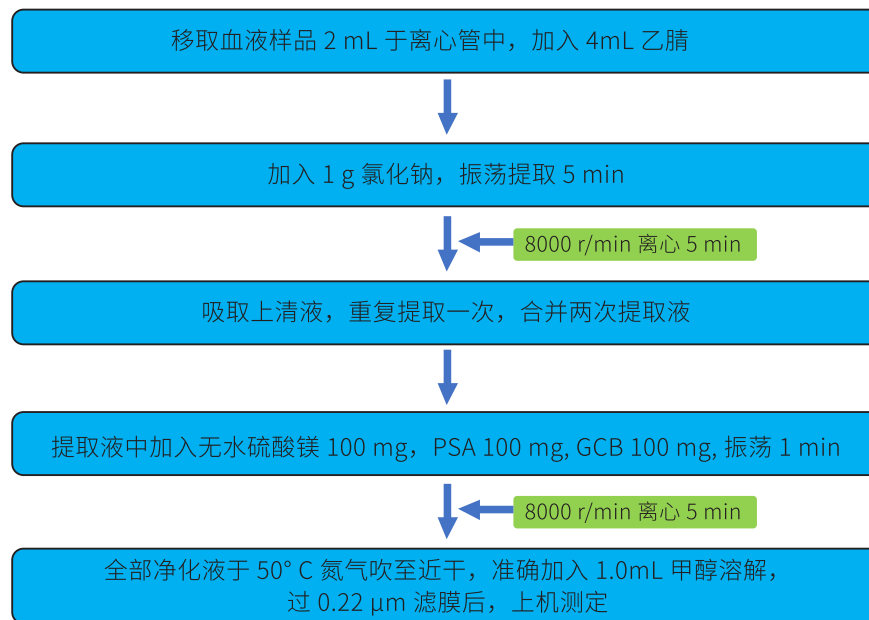


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

20 种有机氯农药标准溶液色谱图见图 2，部分化合物质量色谱图见图 3。20 种有机氯农药具体信息详见表 1。

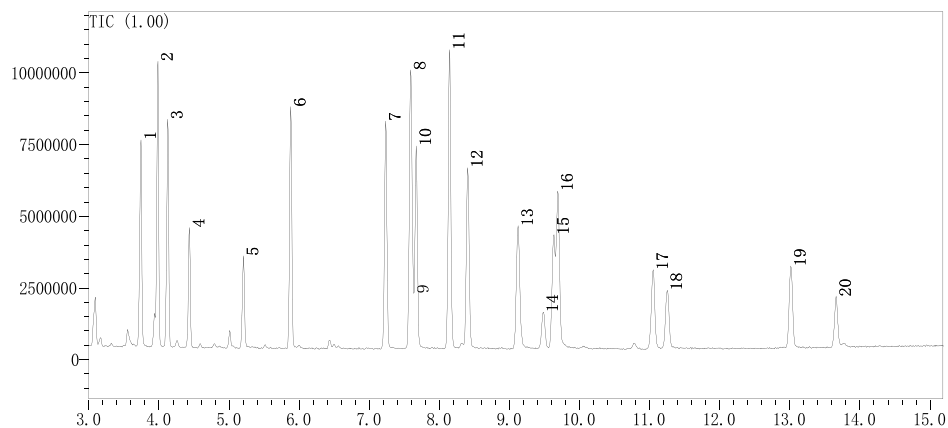
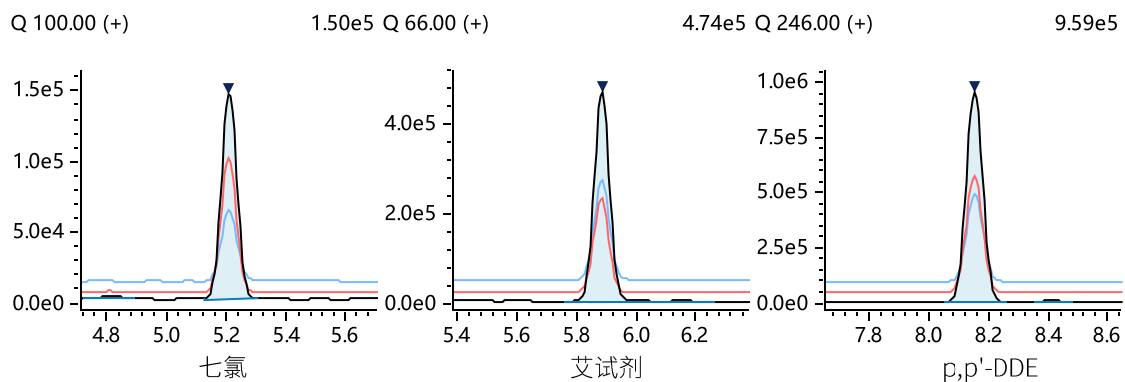


图 2 20 种有机氯农药标准溶液色谱图 (2.0 $\mu\text{g/mL}$)



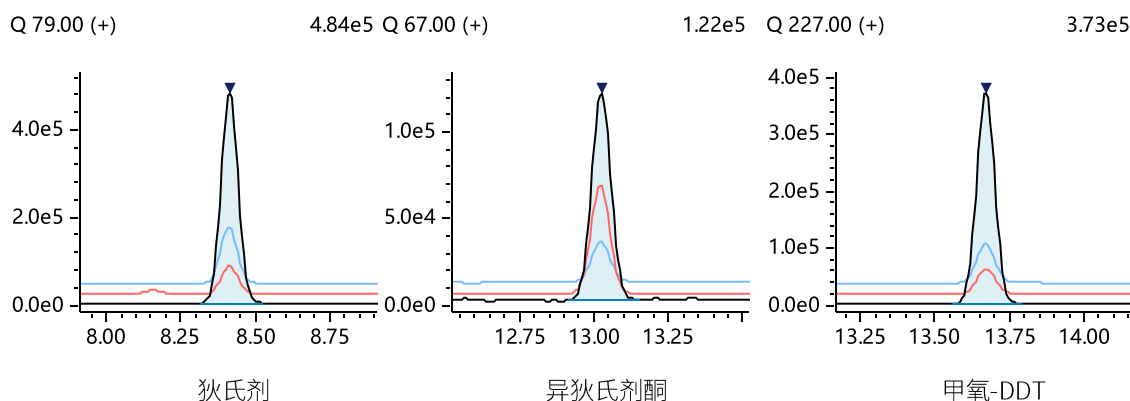


图3 部分化合物质量色谱图

表1 化合物信息

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	α - 六六六	α -BHC	319-84-6	3.740	181	219, 109
2	β - 六六六	β -BHC	319-85-7	3.980	181	219,109
3	γ - 六六六	γ -BHC	58-89-9	4.123	181	219,109
4	δ - 六六六	δ -BHC	319-86-8	4.430	219	181,111
5	七氯	heptachlorane	76-44-8	5.205	100	272,237
6	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	5.878	66	263,91
7	顺式氯丹	cis-Chlordane	5103-71-9	7.230	373	237,272
8	反式氯丹	trans-Chlordane	5103-74-2	7.583	373	237,272
9	α - 硫丹	alpha-Endosulfan	959-98-8	7.601	195	207,237
10	反式九氯	trans-Nonachlor	39765-80-5	7.665	409	237,263
11	p,p'-DDE	p,p'-DDE	72-55-9	8.140	246	318,176
12	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	8.402	79	108,263
13	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	9.115	81	243,263
14	β - 硫丹	beta-Endosulfan	33213-65-9	9.478	195	237,207
15	p,p'-DDD	p,p'-DDD	72-54-8	9.622	235	176,165
16	顺式九氯	cis-nonachlor	5103-73-1	9.684	409	237,263
17	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1031-07-8	11.044	272	237,229
18	p,p'-DDT	p,p'-DDT	50-29-3	11.245	235	176,165
19	异狄氏剂酮	Endrin ketone	53494-70-5	13.010	67	317,250
20	甲氧- DDT	Methoxychlor	72-43-5	13.653	227	274,228

2.2 标准曲线及检出限

取 20 种有机氯农药混合标准溶液，用空白检材溶液稀释成浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0 和 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。进样分析，外标法建立标准曲线，部分化合物标准曲线如图 4 所示。根据 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标样数据，以 3 倍信噪比计算各个化合物的仪器检出限。线性方程、相关系数 R、检出限如表 2 所示。

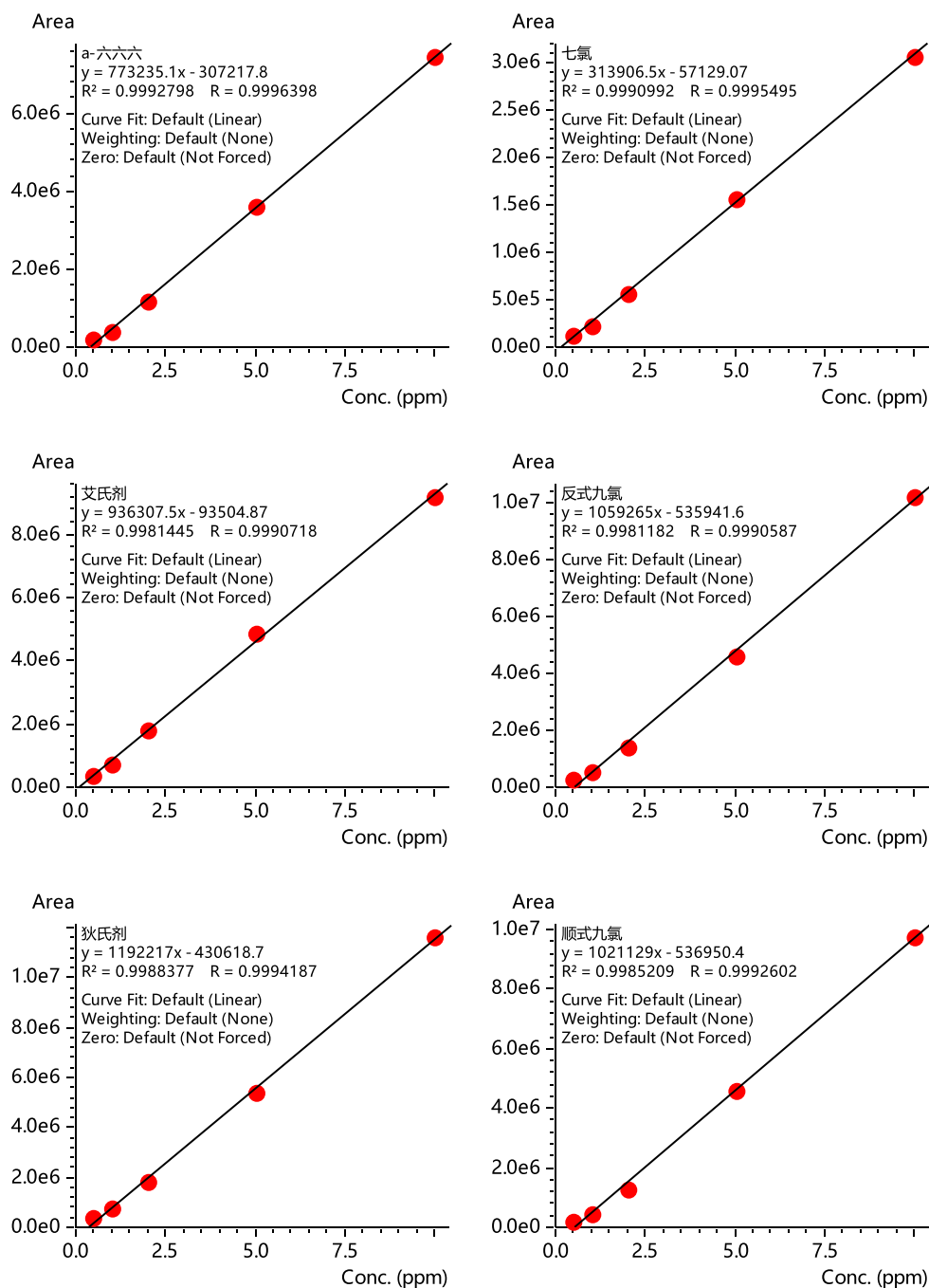


图 4 部分化合物标准曲线

表 2 标准曲线及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (μg/mL)	No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (μg/mL)
1	α-六六六	0.9996	0.005	11	p,p'-DDE	0.9994	0.003
2	β-六六六	0.9994	0.006	12	狄氏剂	0.9994	0.021
3	γ-六六六	0.9994	0.013	13	异狄氏剂	0.9991	0.139
4	δ-六六六	0.9955	0.079	14	β-硫丹	0.9922	0.111
5	七氯	0.9995	0.029	15	p, p'-DDD	0.9958	0.017
6	艾氏剂	0.9990	0.019	16	顺式九氯	0.9992	0.006

7	顺式氯丹	0.9985	0.005	17	硫丹硫酸酯	0.9967	0.087
8	反式氯丹	0.9989	0.004	18	p,p'-DDT	0.9982	0.018
9	α - 硫丹	0.9962	0.059	19	异狄氏剂酮	0.9987	0.111
10	反式九氯	0.9990	0.005	20	甲氧 -DDT	0.9979	0.013

2.3 重复性实验

取浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 20 种有机氯农药混合标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，结果如表 3。

表 3 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD (%)
1	α - 六六六	401916	405784	410568	383214	401763	419013	3.0
2	β - 六六六	395738	383750	380936	376870	392578	378408	2.0
3	γ - 六六六	310249	321764	320420	314551	336608	318590	2.8
4	δ - 六六六	84305	83652	86801	84133	85182	88691	2.3
5	七氯	209916	199872	211997	212488	199521	201801	3.0
6	艾氏剂	682602	666905	673149	670028	671862	708689	2.3
7	顺式氯丹	426289	398388	386781	412092	412947	413144	3.4
8	反式氯丹	397783	381568	394054	390050	381675	387299	1.7
9	α - 硫丹	78334	76129	75194	70997	75885	73147	3.4
10	反式九氯	451392	453431	445078	447035	429208	411656	3.7
11	p,p'-DDE	1392550	1380954	1373257	1418928	1397201	1359093	1.5
12	狄氏剂	713013	694079	681152	703209	699813	693222	1.5
13	异狄氏剂	108316	101900	107535	112800	102899	104177	3.8
14	β - 硫丹	18372	19977	19811	18544	19600	19842	3.5
15	p,p'-DDD	709517	708545	748503	699650	756519	762874	3.8
16	顺式九氯	421282	402643	421379	392565	407106	387163	3.5
17	硫丹硫酸酯	89313	87709	89206	83690	91810	90451	3.2
18	p,p'-DDT	330698	345221	360806	335182	346319	353261	3.2
19	异狄氏剂酮	145386	160318	158471	154206	155256	154612	3.3
20	甲氧 -DDT	584632	576124	569413	587204	569570	605013	2.3

2.4 回收率测试

将 20 种有机氯农药混合标准溶液添加到空白血液检材样品中，样品加标浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，按照样品前处理方法制备，分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4。

表 4 回收率结果

No.	化合物名称	平行 1 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	平行 2 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	平行 3 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	平均回收率 (%)
1	α - 六六六	0.97	0.94	0.96	95.6
2	β - 六六六	0.97	0.95	0.92	94.6
3	γ - 六六六	0.94	0.92	0.93	93.0
4	δ - 六六六	1.09	1.07	1.09	108.3
5	七氯	0.93	0.96	0.91	93.3
6	艾氏剂	0.86	0.84	0.84	84.6
7	顺式氯丹	0.99	1.00	0.97	98.6

8	反式氯丹	0.98	1.01	0.98	99.0
9	α -硫丹	0.97	0.94	0.95	95.3
10	反式九氯	1.00	0.99	0.96	98.3
11	p,p'-DDE	0.89	0.88	0.85	87.3
12	狄氏剂	1.04	0.99	0.99	100.6
13	异狄氏剂	0.98	0.99	0.94	97.0
14	β -硫丹	1.11	1.09	1.10	110.0
15	p,p'-DDD	1.07	1.09	1.09	108.3
16	顺式九氯	0.96	0.95	0.95	95.3
17	硫丹硫酸酯	1.03	1.02	1.03	102.6
18	p,p'-DDT	1.03	1.06	1.02	103.6
19	异狄氏剂酮	0.96	0.93	0.96	95.0
20	甲氧-DDT	1.06	1.03	1.04	104.3

2.5 样品测试

按照 1.3 中样品前处理方法，进行 2 份血液样品处理，均未检测出相关化合物。其中某份血液色谱图如图 5 所示。

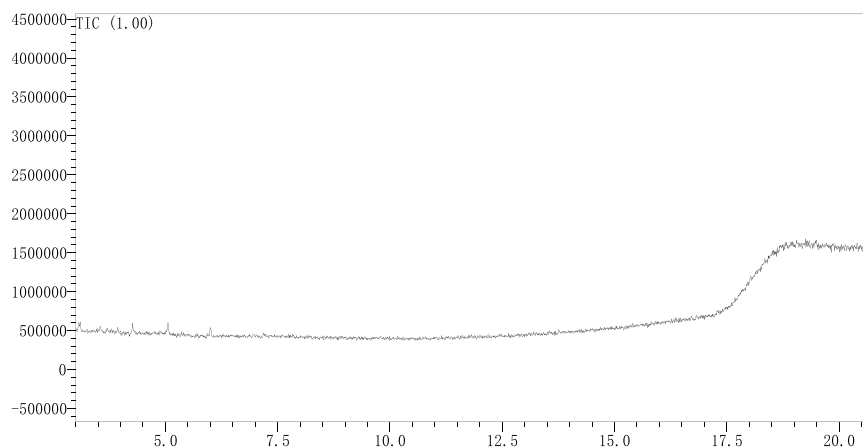


图 5 血液样品色谱图

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了一种快速测定血液中 20 种有机氯类杀虫剂的检测方法。在 0.5~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，20 种有机氯类杀虫剂线性良好，相关系数达到 0.990 以上；取浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 20 种有机氯混合标准溶液，连续进样 6 次，峰面积的相对标准偏差均小于 5%，精密度良好。采用空白血液样品，加标浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时，回收率在 84.6-110.0% 之间。本方法操作简单，分析速度快，适用于血液中 20 种有机氯类杀虫剂的定性定量分析。

岛津应用云

