

ATLAS-LEXT 和 GCMS 联用测定血清中甲氰菊酯等五种拟除虫菊酯类农药含量

GCMS-383

摘要： 本方法采用 ATLAS-LEXT 全自动样品处理平台和 GCMS-QP2020 NX 联用检测血清中甲氰菊酯等五种拟除虫菊酯类农药。该方法最大特点为采用 ATLAS-LEXT 处理样品，实现萃取、真空干燥等流程的自动化处理。实验结果表明：该方法基质标准曲线线性良好、标准溶液连续 6 针平行测定，重复性良好，加标回收率在 45.7-68.0% 之间。该方法简单方便，能用于血清中 5 种拟除虫菊酯类农药含量的测定。

关键词： 气相色谱 - 质谱联用仪 ATLAS-LEXT 全自动样品处理平台 血清 拟除虫菊酯类农药

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。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分，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 ATLAS-LEXT 全自动样品处理平台可以对唾液、尿液、血液等样品中的毒物自动进行液 - 液萃取，复溶后可进行液质联用分析或气质联用分析，自动化程度高，可节省大量时间，提高效率。同时 ATLAS-LEXT 可根据前处理需要进行自定义编程，从而完美实现复杂前处理步骤，包括多次萃取，酸碱萃取等。

本文利用岛津 ATLAS-LEXT 和 GCMS-TQ2020 NX 联用，通过 ATLAS-LEXT 编程功能自动处理样品，建立血清中甲氰菊酯等五种拟除虫菊酯类农药的检测方法，供相关人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

ATLAS-LEXT+GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

| | |
|--|--|
| 色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS, (30 m×0.25 mm×0.25 μm) | 柱温程序：90°C (1 min)_10°C /min_300°C (15 min) |
| 载气控制方式：色谱柱流量 | 离子源温度：230°C |
| 色谱柱流量：1.0 mL/min | 接口温度：280°C |
| 进样口温度：280°C | 检测器电压：调谐电压 +0.3 kV |
| 进样方式：不分流进样 | 采集方式：SIM |
| 进样量：1 μL | |

■ 样品前处理

取 0.5 mL 血清样品到 ATLAS-LEXT 专用试管中，采用 ATLAS 自定义程序进行液液萃取。萃取流程：向样品中加入 2 mL 的乙酸乙酯，震荡离心之后取 1.5 mL 上清液到干净样品管中，随后在萃取后的样品中加入 1.5 mL 的乙酸乙酯再次进行萃取，震荡离心后取 1.5 mL 上清液合并到干净样品管中，最后真空干燥。干燥完成后加入 0.5 mL 丙酮复溶，0.22 μm 滤膜过滤上机分析。

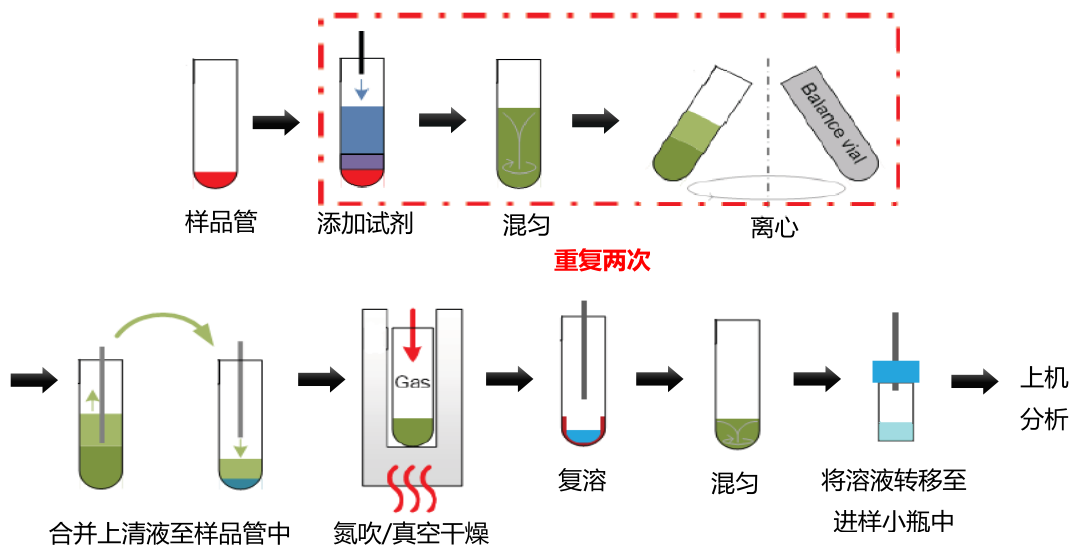


图1 ATLAS前处理流程

■ 结果与讨论

3.1 标准品图谱

根据1.2中分析条件上机分析，得到5种拟除虫菊酯类农药色谱图见图2，相关化合物信息见表1，拟除虫菊酯类农药质量色谱图如图3所示。

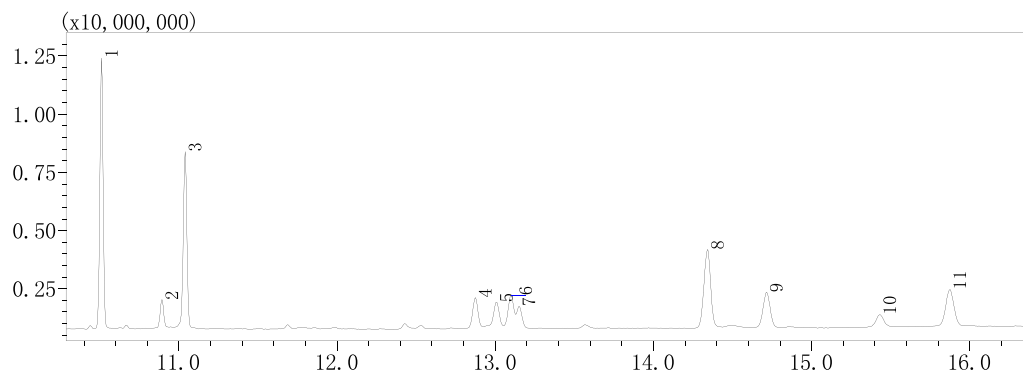


图2 拟除虫菊酯类农药标准品色谱图 (5 mg/L)

表1 5种拟除虫菊酯类农药化合物信息

| 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 | 甲氰菊酯 | Fenpropathrin | 39515-41-8 | 10.514 | 97.10 | 181.10 |
| 2 | 高效氯氟氰菊酯 -1 | Lambda-Cyhalothrin | 91465-08-6 | 10.899 | 181.10 | 197.05 |
| 3 | 高效氯氟氰菊酯 -2 | | | 11.043 | | |
| 4 | 氯氰菊酯 -1 | Cypermethrin | 52315-07-8 | 12.881 | 163.00 | 181.05 |
| 5 | 氯氰菊酯 -2 | | | 13.015 | | |
| 6 | 氯氰菊酯 -3 | | | 13.111 | | |
| 7 | 氯氰菊酯 -4 | Fenvalerate | 51630-58-1 | 13.158 | 125.00 | 225.10 |
| 8 | 氰戊菊酯 -1 | | | 14.348 | | |
| 9 | 氰戊菊酯 -2 | Deltamethrin | 52918-63-5 | 14.730 | 181.05 | 252.90 |
| 10 | 溴氰菊酯 -1 | | | 15.446 | | |
| 11 | 溴氰菊酯 -2 | | | 15.884 | | |

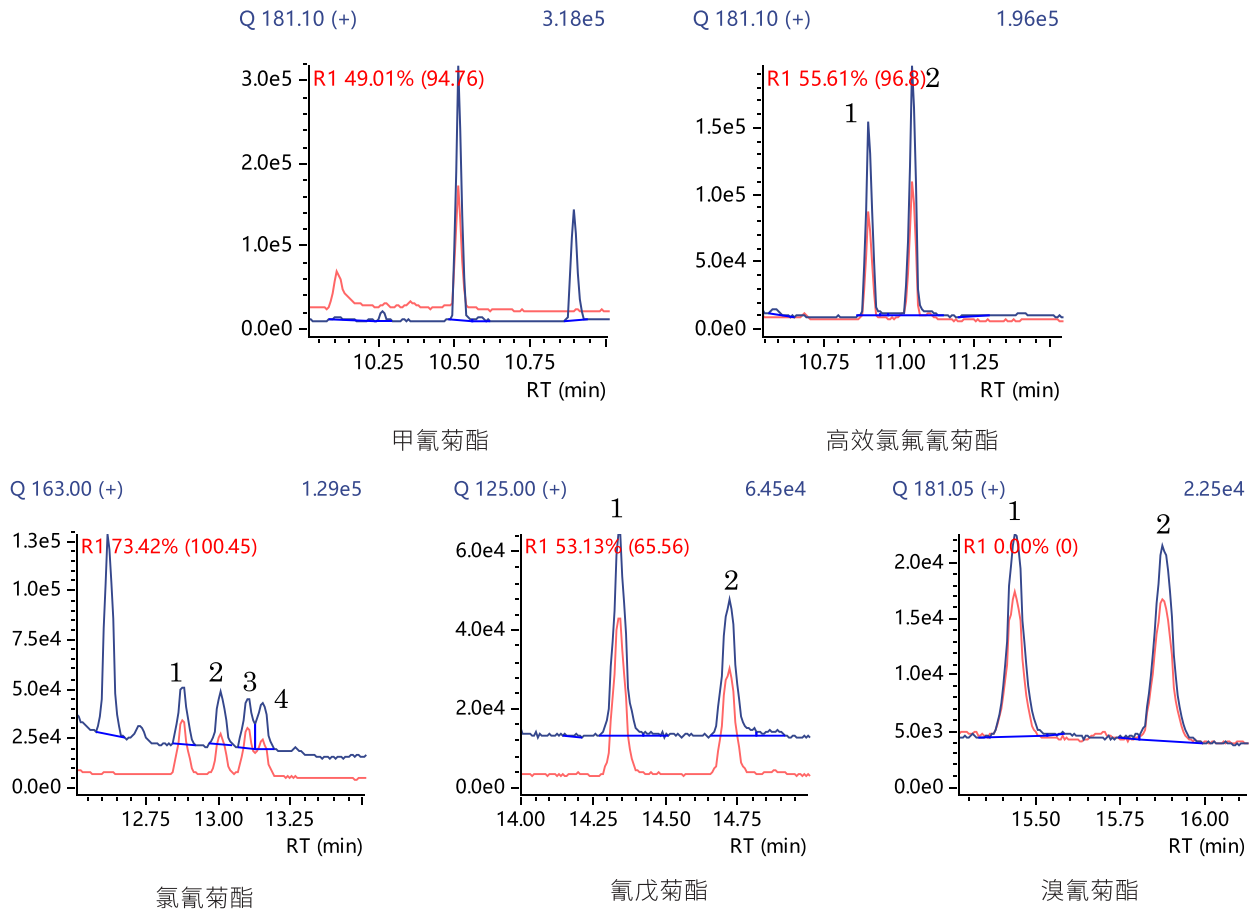


图 3 5 种拟除虫菊酯类农药质量色谱图 (0.2 mg/L)

3.2 标准曲线及检出限

按照 1.3 处理空白血清样品以获得空白基质, 用空白基质配制 5 个不同浓度的标准品溶液, 浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1、2 和 4 mg/L。各组分校准曲线见图 4。采用组校准制作校准曲线, 线性相关系数和检出限见表 2。

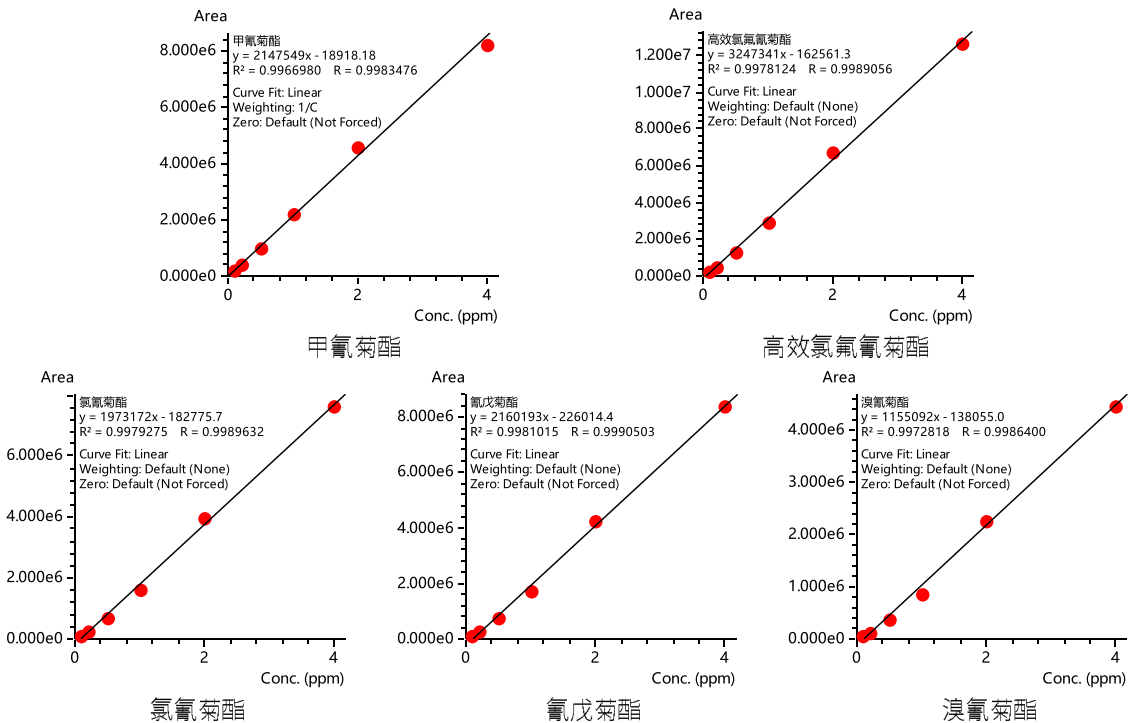


图 4 5 种拟除虫菊酯类农药校准曲线

表 2 5 种拟除虫菊酯类农药线性相关系数和检出限

| 序号 | 名称 | 校准曲线 | 相关系数 r | 检测限 (μg/L) | 定量限 (μg/L) |
|----|---------|---------------------------|--------|------------|------------|
| 1 | 甲氰菊酯 | $Y = 2147549X + 18918.18$ | 0.9983 | 4.40 | 14.7 |
| 2 | 高效氯氟氰菊酯 | $Y = 3247341X + 162561.3$ | 0.9989 | 3.50 | 11.6 |
| 3 | 氯氟菊酯 | $Y = 1973172X + 182775.7$ | 0.9989 | 9.74 | 33.3 |
| 4 | 氰戊菊酯 | $Y = 2160193X - 226014.4$ | 0.9990 | 8.21 | 27.4 |
| 5 | 溴氰菊酯 | $Y = 1155092X - 138055.0$ | 0.9986 | 4.74 | 15.8 |

3.3 重复性测试

分别取浓度为 0.2、1、2 mg/L 的标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表 3 5 种拟除虫菊酯类农药重复性 (n=6)

| 序号 | 样品名称 | RSD% (0.2 mg/L) | RSD% (1 mg/L) | RSD% (2 mg/L) |
|----|---------|-----------------|---------------|---------------|
| 1 | 甲氰菊酯 | 2.46 | 1.34 | 2.13 |
| 2 | 高效氯氟氰菊酯 | 2.61 | 1.80 | 2.20 |
| 3 | 氯氟菊酯 | 6.39 | 3.35 | 2.73 |
| 4 | 氰戊菊酯 | 4.98 | 2.36 | 1.87 |
| 5 | 溴氰菊酯 | 6.27 | 3.48 | 2.84 |

3.4 样品加标回收率

取血清样品，按照 1.3 步骤制备加标样品，2 个水平加标浓度分别为 1.0 和 2.0 mg/L，各浓度平行处理 3 份，加标回收率及重复性结果见表 4。

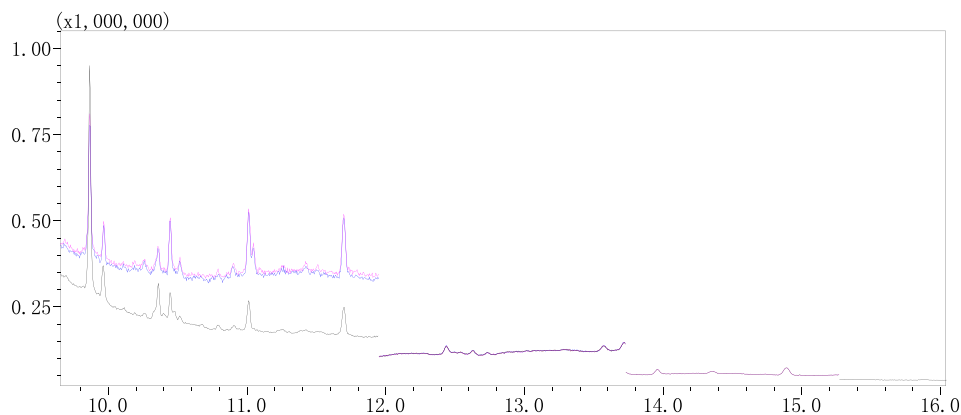


图 5 血清样品色谱图

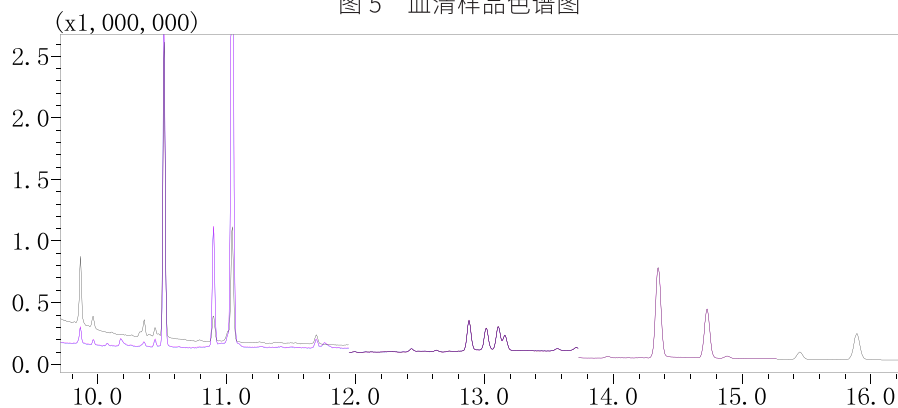


图 6 血清加标样品色谱图 (1 mg/L)

表 4 加标回收率 (n=3)

| 序号 | 名称 | 样品浓度 (mg/L) | 加标浓度 (1.0 mg/L) | | 加标浓度 (2.0 mg/L) | |
|----|---------|----------------|-----------------|------|-----------------|------|
| | | | 回收率 % | RSD% | 回收率 % | RSD% |
| 1 | 甲氰菊酯 | N.D. | 55.6 | 0.27 | 62.0 | 0.87 |
| 2 | 高效氯氟氰菊酯 | N.D. | 52.8 | 1.99 | 62.9 | 0.88 |
| 3 | 氯氰菊酯 | N.D. | 46.8 | 2.80 | 59.6 | 1.95 |
| 4 | 氰戊菊酯 | N.D. | 55.6 | 1.11 | 68.0 | 1.87 |
| 5 | 溴氰菊酯 | N.D. | 45.7 | 3.03 | 60.6 | 0.74 |

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本方法采用 ATLAS-LEXT 和 GCMS-QP2020 NX 联用检测血清中 5 种拟除虫菊酯类农药。在 0.1-4 mg/L 浓度范围内, 各组分线性良好, 相关系数均在 0.998 以上, 方法检出限在 3.50-9.74 $\mu\text{g/L}$ 之间。分别取浓度为 0.2、1、2 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD% 均小于 6.4%, 精密度良好。加标回收实验中, 各组分回收率在 45.7-68.0% 之间。该方法简单方便, 能用于血清中 5 种拟除虫菊酯类农药含量的测定。

岛津应用云

