

ATLAS-USIS 结合 GCMS 测定血液中有 机磷农药毒物

GCMS-276

摘要：本文采用 ATLAS-USIS 自动样品前处理装置结合岛津气质联用仪建立了快速测定血液中有有机磷农药类毒物的检测方法。结果表明：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 50~1000 ng/mL 浓度范围内，相关系数均大于 0.998。对 100 ng/mL 标准样品重复进样 7 次，化合物峰面积相对标准偏差（RSD）均小于 7%，空白血清样品加标浓度为 100 ng/mL 和 500 ng/mL 时，平均回收率为 59.9~130.1%。本方法操作简便，可以为血液中有有机磷农药类毒物的快速筛查提供一定的参考。

关键词：ATLAS-USIS 气质联用仪 血液 有机磷类毒物

随着化学工业的快速发展，新农药、新药物、日用化工品越来越多，人们接触和使用化学制品导致的中毒几率增大，特大的恶性投毒事件和大范围内食物中毒事件时有发生，对社会的公共安全、医疗卫生等造成较大威胁，毒物分析检测技术对此类事件的现场排查与物证提取起着至关重要的作用。但毒物分析因检材多且复杂、涉及的毒物品种多，时效性强，使得毒物分析的难度和强度较大。

目前，多种毒（药）物分析的检测标准主要有《SF/Z JD0107014-2015 血液和尿液中 108 种毒（药）物的气相色谱 - 质谱检验方法》和《SFZ JD0107005-2016 血液、尿液中 238 种毒（药）物的检测液相色谱 - 串联质谱法》，两者均采用液液萃取的前处理方法，而经典的液液萃取依靠人工操作，步骤繁琐费时，不易连续高通量处理大量样品，效率低下，人工成本高。

岛津公司针对司法刑侦行业毒物分析的特点，推出了 ATLAS-USIS 自动样品前处理装置。该装置可代替经典的液液萃取装置，针对常见的尿液、血液、唾液、毛发等样品中的毒物自动进行液液萃取前处理，实现包括自动移液、振荡萃取、高速离心和加热（或氮吹）干燥过程，自动完成样品的制备。样品制备自动化程度高，样本处理量大。既避免了人为操作可能带来的失误，又节省了大量人力，提高了实验室的工作效率。

本文参考司法鉴定技术规范《SF/Z JD0107014-2015 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-QP2020 气质联用仪建立了血液中 30 种有机磷类毒物快速筛查的方法，该方法操作简单，实用性强，扩充了 ATLAS-USIS 仪器应对公安行业在毒物检测方面的应用。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2020

1.2 分析条件

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

进样口温度：250°C

柱温程序：50°C (1 min)_25°C /min_125°C
_10°C /min_300°C (10 min)

载气控制方式：恒线速度 (47.2 cm/sec)

进样方式：不分流进样 (1 min)

离子源温度：200°C

接口温度：250°C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集方式：SIM

1.3 样品前处理

采用 ATLAS-USIS 前处理装置处理样品，处理步骤如下：往 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) 乙酸乙酯正己烷萃取溶液，混合 45 秒，离心 60 秒，重复 3 次，取上清液 1.0 μL 经 GCMS 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。

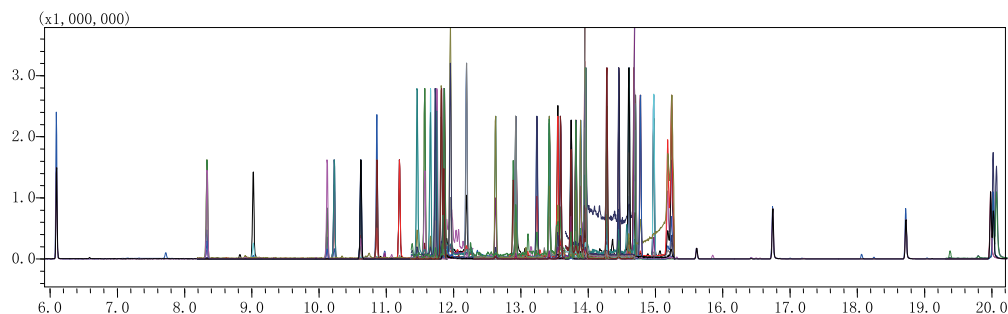


图1 标准溶液色谱图 (500 ng/mL)

表1 化合物名称、保留时间、CAS号和选择离子信息

No.	化合物名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	敌敌畏	6.080	62 - 73 - 7	185	109、220
2	灭线磷	10.197	13194 - 48 - 4	158	139、200
3	治螟磷	10.595	3689 - 24 - 5	322	238、266
4	甲拌磷	10.834	298 - 02 - 2	260	231、75
5	乐果	11.165	60 - 51 - 5	87	125、93
6	五氯硝基苯	11.543	82 - 68 - 8	295	237、249
7	特丁硫磷	11.700	13071 - 79 - 9	231	153、288
8	地虫硫磷	11.789	944 - 22 - 9	246	109、137
9	二嗪磷	11.824	333 - 41 - 5	304	179、152
10	磷胺	11.833	13171 - 21 - 6	264	127、138
11	啉霉胺	11.919	53112 - 28 - 0	198	199、183
12	甲基对硫磷	12.892	298 - 00 - 0	263	125、233
13	杀螟硫磷	13.387	122 - 14 - 5	277	125、260
14	马拉硫磷	13.553	121 - 75 - 5	173	127、158
15	毒死蜱	13.709	2921 - 88 - 2	314	316、286
16	倍硫磷	13.782	55 - 38 - 9	278	169、279
17	对硫磷	13.852	56 - 38 - 2	291	137、235
18	三唑酮	13.914	43121 - 43 - 3	57	208、85
19	水胺硫磷	13.927	24353 - 61 - 5	289	230、136
20	甲基异柳磷	14.239	99675 - 03 - 3	199	241、231
21	氟虫腈	14.418	120068 - 37 - 3	367	369、213

22	稻丰散	14.644	2597 - 03 - 7	274	246、135
23	喹硫磷	14.663	13593 - 03 - 8	146	157、156
24	腐霉利	14.736	32809 - 16 - 8	283	96、285
25	杀扑磷	14.935	950 - 37 - 8	145	85、125
26	丙溴磷	15.569	41198 - 08 - 7	339	337、374
27	三唑磷	16.695	24017 - 47 - 8	161	172、257
28	伏杀硫磷	18.669	2310 - 17 - 0	182	184、367
29	蝇毒磷	19.930	56 - 72 - 4	362	364、226
30	哒螨灵	19.966	96489 - 71 - 3	147	148、309

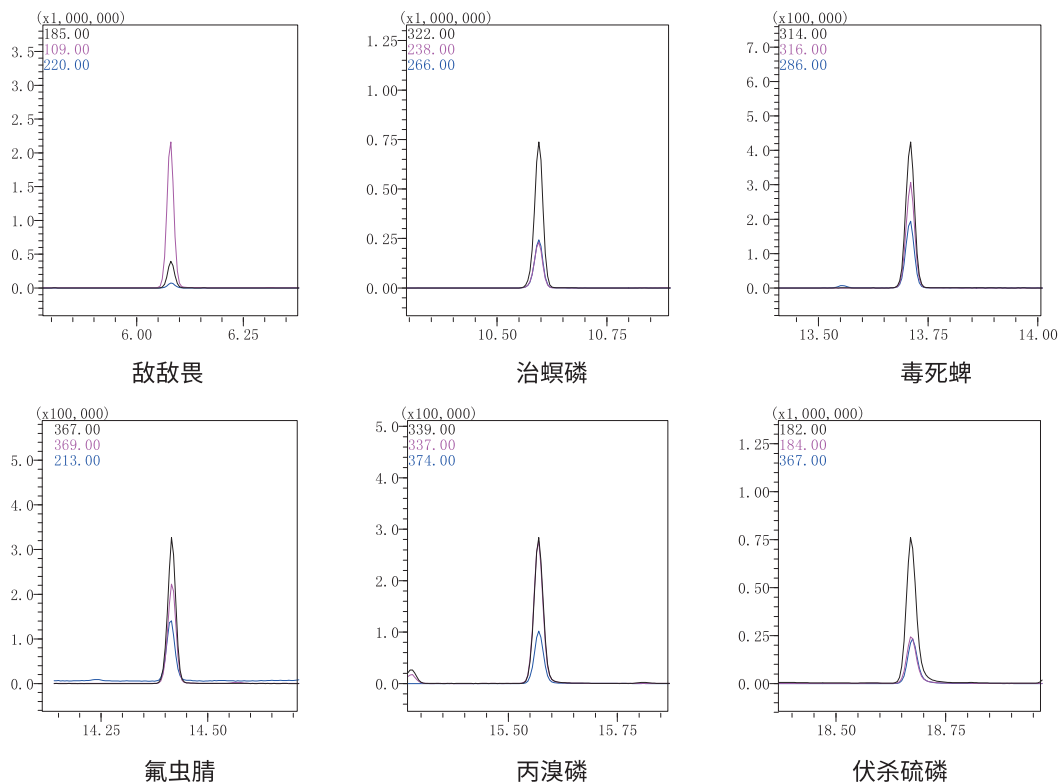


图2 部分化合物质量色谱图

2.2 标准曲线

以空白血清基质提取液配制 30 种毒物的标准曲线，浓度分别为 50、100、200、500、1000 ng/mL，经 GCMS 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见表 2 所示，部分化合物校准曲线图见图 3 所示。

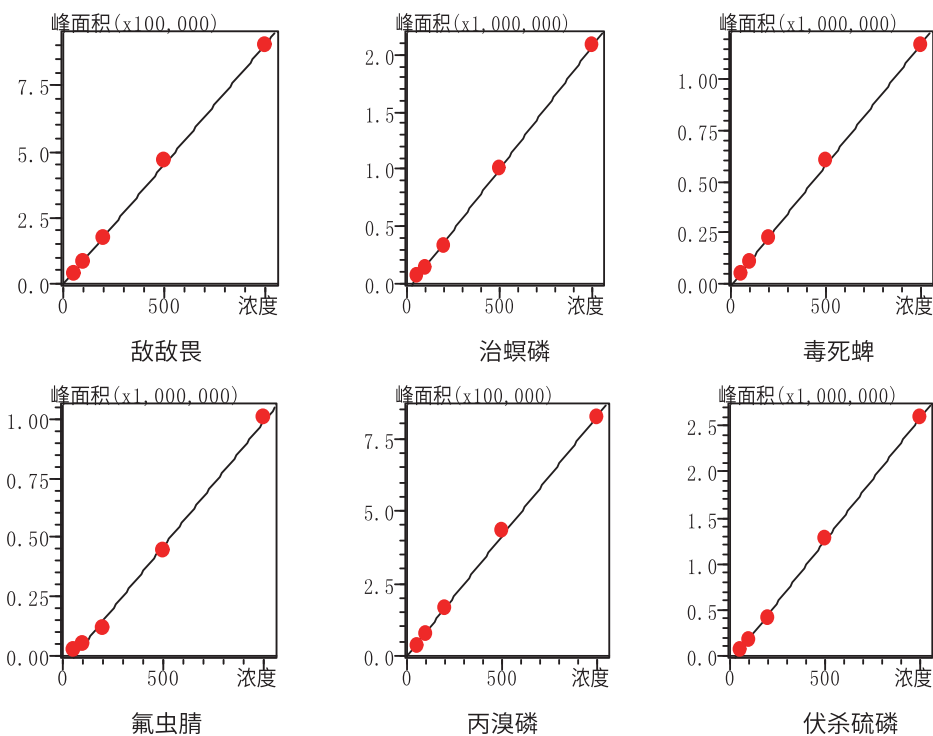


图3 部分化合物的标准曲线图

2.3 检测限及重复性

进样分析 100 ng/mL 的混合标准溶液 7 次，考察仪器重复性，各组分峰面积 RSD % 见表 2。以 50 ng/mL 的混合标准溶液进样分析结果，按照 S/N=3 计算检测限，检测限结果见表 2。

表2 化合物校准曲线方程、相关系数、检测限 (ng/mL) 及重复性

No.	化合物名称	曲线方程	相关系数 (r)	检测限	峰面积 RSD% (n=7)
1	敌敌畏	$Y = 909.3538X - 3266.119$	0.9997	0.4	2.1
2	灭线磷	$Y = 2137.463X - 35514.32$	0.9998	0.5	1.5
3	治螟磷	$Y = 2148.136X - 69055.86$	0.9997	0.2	2.2
4	甲拌磷	$Y = 681.2767X - 18310.2$	0.9997	0.8	2.1
5	乐果	$Y = 4675.204X - 169183.1$	0.9997	2.6	1.4
6	五氯硝基苯	$Y = 285.6528X - 5849.518$	0.9999	2.2	7.0
7	特丁硫磷	$Y = 2021.63X - 69543.23$	0.9997	0.4	1.4
8	地虫硫磷	$Y = 2348.786X - 43121.52$	0.9995	0.3	0.5
9	二嗪磷	$Y = 909.5419X - 20351.69$	0.9997	0.4	1.8
10	磷胺	$Y = 1325.723X - 51944.71$	0.9996	2.2	1.7
11	噁霉胺	$Y = 8950.534X - 97078.21$	0.9996	0.2	1.4
12	甲基对硫磷	$Y = 1670.659X - 92894.03$	0.9996	0.5	1.6
13	杀螟硫磷	$Y = 1780.213X - 98384.4$	0.9990	1.0	1.8
14	马拉硫磷	$Y = 2695.073X - 52972.21$	0.9997	0.6	2.3
15	毒死蜱	$Y = 1183.525X - 10165.43$	0.9996	0.4	1.5
16	倍硫磷	$Y = 3623.051X - 33223.89$	0.9994	0.6	1.2

17	对硫磷	Y = 1489.669X - 72353.68	0.9993	0.4	1.4
18	三唑酮	Y = 5732.368X - 49372.66	0.9999	18.8	4.1
19	水胺硫磷	Y = 458.8212X - 24081.66	0.9990	1.8	3.1
20	甲基异柳磷	Y = 2606.912X - 79605.88	0.9996	3.3	1.0
21	氟虫腈	Y = 1050.93X - 62321.59	0.998	0.7	2.4
22	稻丰散	Y = 2350.291X - 75330.31	0.9996	0.5	0.7
23	啶硫磷	Y = 3153.76X - 44480.58	0.9997	0.9	1.3
24	腐霉利	Y = 1736.1X + 4568.97	0.9994	0.9	1.6
25	杀扑磷	Y = 5789.602X - 133733.0	0.9997	3.1	0.8
26	丙溴磷	Y = 831.0951X - 1080.204	0.9993	0.8	2.2
27	三唑磷	Y = 1883.202X - 97503.02	0.9991	2.8	3.1
28	伏杀硫磷	Y = 2676.345X - 85119.92	0.9997	3.3	1.3
29	蝇毒磷	Y = 1416.999X - 59425.67	0.9996	0.6	2.2
30	哒螨灵	Y = 11057.56X - 145511.1	0.9995	1.4	0.9

2.4 回收率

按照 1.3 步骤进行空白血清样加标测试，加标浓度分别为 100、500 ng/mL，平行测试 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 ng/mL			RSD (%) (n=3)	添加浓度 500 ng/mL			RSD (%) (n=3)
		R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)		R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)	
1	敌敌畏	100.2	94.3	85.2	8.1	110.7	100.4	108.3	5.1
2	灭线磷	128.4	125.4	126.8	1.2	134.1	124.3	132.0	4.0
3	治螟磷	104.5	105.2	101.5	1.9	87.4	85.1	91.4	3.7
4	甲拌磷	107.9	107.4	104.5	1.7	98.1	94.8	100.4	2.9
5	乐果	79.7	78.1	77.7	1.4	68.8	62.8	65.4	4.6
6	五氯硝基苯	62.1	65.2	66.4	3.4	64.9	70.4	70.9	4.8
7	特丁硫磷	97.1	99.9	95.6	2.2	77.9	80.6	85.1	4.5
8	地虫硫磷	111.0	113.5	111.5	1.2	111.2	107.7	114.4	3.0
9	二嗪磷	115.8	117.1	115.5	0.7	117.2	110.7	116.6	3.1
10	磷胺	75.8	74.0	74.1	1.3	57.0	52.8	54.2	4.0
11	噻霉胺	125.0	122.1	122.3	1.4	132.7	122.6	128.8	3.9
12	甲基对硫磷	116.4	114.7	112.6	1.7	113.1	102.6	107.1	4.9
13	杀螟硫磷	111.6	110.6	108.0	1.7	108.4	99.8	104.7	4.1
14	马拉硫磷	109.0	103.7	97.6	5.5	115.3	103.4	111.5	5.5
15	毒死蜱	86.0	94.0	89.4	4.5	81.0	85.0	91.3	6.0
16	倍硫磷	110.1	113.0	110.0	1.6	109.6	106.9	113.7	3.1
17	对硫磷	109.3	111.9	109.5	1.3	103.9	98.7	106.7	4.0
18	三唑酮	83.7	79.2	78.8	3.4	134.7	124.7	119.7	6.1
19	水胺硫磷	110.4	108.0	103.7	3.2	104.5	94.9	100.0	4.8
20	甲基异柳磷	107.0	108.8	104.4	2.1	109.0	104.5	110.6	3.0

21	氟虫腈	100.4	102.1	99.0	1.6	67.7	65.2	68.8	2.7
22	稻丰散	108.2	111.8	109.2	1.7	104.6	98.6	106.5	4.0
23	喹硫磷	117.7	125.7	116.7	4.1	123.1	115.6	123.9	3.8
24	腐霉利	123.7	129.2	128.6	2.4	127.2	119.2	127.3	3.7
25	杀扑磷	118.3	116.6	116.1	1.0	128.7	115.8	121.8	5.3
26	丙溴磷	75.0	72.1	65.3	7.1	60.5	54.5	64.6	8.5
27	三唑磷	106.3	105.3	100.4	3.0	104.6	92.0	100.1	6.5
28	伏杀硫磷	84.0	86.5	82.0	2.7	76.0	71.5	77.6	4.2
29	蝇毒磷	82.9	83.3	78.5	3.2	70.5	65.2	71.3	4.8
30	哒螨灵	63.7	69.6	68.1	4.5	64.9	71.3	76.5	8.2

结论

本文利用 ATLAS-USIS 结合 GCMS-QP2020 气质联用仪建立了血液中 30 种有机磷类毒物快速筛查的方法，血液样品经 ATLAS-USIS 液液萃取前处理装置自动完成样品制备后，经 GCMS 分析。配制的基质标准曲线在 50~1000 ng/mL 浓度范围内，相关系数均大于 0.998。100 ng/mL 标准样品重复测试峰面积相对标准偏差 (RSD) 均小于 7%，100 ng/mL 和 500 ng/mL 的空白血液加标样品，平均回收率为 59.9~130.1%。本方法结果可靠，操作简单，自动化程度高，极大减少了人为前处理操作带来的潜在误差，扩充了 ATLAS USIS 在公安行业毒物检测的应用。