

# 固相萃取 GC/MS 方法分析水中神经性毒剂水解产物

胡绪英 姜艳红 周永新

(军事医学科学院毒物药物研究所 北京 100850)

## 1 引言

神经性毒剂是化学毒剂中主要杀伤性毒剂，由于神经性毒剂在水中易水解，因此，除检定染毒水中毒剂原型外，检定其水解产物同样重要。选用梭曼(Soman)等 5 种主要神经性毒剂的水解产物 IMPA、PMPA、EMPA、i-BuMPA、CHMPA 和它们的二级水解产物 MPA 等 6 个化合物为靶子。由于水解产物极性大，水溶性较好，提取较困难，本文开展固相萃取 GC/MS 法的研究。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及试剂

TRIO-1000 型气质联用仪(美国 VG 公司)，配有 HP-5 毛细管色谱柱(25m×0.32mm×0.52μm)；真空固相萃取装置及 LC-CN 固相萃取小柱(美国 Supelco 公司)。水解产物标准溶液配制成 1g/L 丙酮液，内标磷酸三丙酯配制成 2 g/L 丙酮液，均储存于冰箱冷藏室内。衍生化试剂：双三甲基硅三氟乙酰胺(BSTFA):三甲基氮硅烷(TMCS)95:5(V:V)，均为德国 E.Merck 公司产品。洗脱剂：1%冰醋酸(分析纯)甲醇(色谱纯)溶液。

### 2.2 实验方法

2.2.1 GC/MS-SIM 分析条件 进样口温度 250℃；柱温起始温度 60℃，保持 1 分钟，以 10℃/min 升至 250℃，保持 5 分钟；传输线温度 250℃；离子源(EI)温度 200℃，电子轰击能量 70eV。6 种目标化合物监测离子 m/z：153、169、181、195、225、240。

2.2.2 染毒水中水解产物的固相萃取 取 LC-CN 小柱置于固相萃取装置上，用 2ml 甲醇淋洗，再用 2ml 蒸馏水洗涤。取染毒水 2ml，调节 pH 为 5.5~6.0，以 0.5~1ml/min 流速通过固相小柱，通 N<sub>2</sub> 干燥 5 分钟，用 6ml 洗脱剂(2、2、1、1ml)以 1ml/min 流速洗脱，收集洗脱液在 50℃ 旋转蒸发至干，再加入内标 40μl，N<sub>2</sub> 气流下吹干。

2.2.3 水解产物三甲基硅烷(TMS)衍生物制备 残渣加入混合衍生化试剂 100μl，在微波炉内中低火加热 5~10 分钟，冷却后取 1μl 供 GC/MS 分析。

## 3 结果与讨论

3.1 水解产物 TMS 衍生物的色谱行为 为了使 6 种水解产物 TMS 衍生物在色谱柱上获得最佳分离，按上述条件有好的分离度(见图 1)。

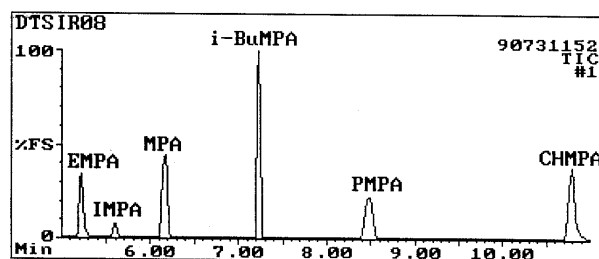


图 1. 水解产物 TMS 衍生物 GC/MS-SIM 谱图

3.2 方法的有关参数 水解产物在 10~800mg/L 范围内有良好线性关系。相关系数 >0.999。回收率 59.7~100%。最低检测浓度为 0.01~0.002mg/L。

3.3 固相萃取条件的确定 比较了几种固相萃取条件，如水样 pH、固相萃取柱（剂）、洗脱剂、流速等。结果显示，以 LC-CN 为萃取柱，1% 冰醋酸甲醇洗脱剂，水样 pH 值控制在 5.5~6.0，流速 0.5~1ml 为最佳条件。

3.4 TMS 衍生条件确定 为了使衍生反应快且完全，比较了衍生化加热方式。传统加热方式（加热 25℃，50℃）与微波加热方式（低火、中低火）加热不同时间进行比较。实验结果表明微波中低火加热操作简便，反应时间和产率均较高。因此采用微波中低火加热 5~10 分钟。

3.5 实际染毒水样中水解产物分析 取 20mg/L 神经性毒剂水样，室温放置二周，按本法测定，结果见表 1。

表 1. 染毒水样中水解产物分析结果

水解产物	水解产物含量 (mg/L)
EMPA	5.51
IMPA	6.87
MPA	/
i-BuMPA	8.38
PMPA	9.03
CHMPA	14.16

## Solid Phase Extraction(SPE) and GC/MS-SIM Analysis of Hydrolysis Products of Nerve Agents in Water

Hu Xuying, Lou Yanhong, Zhou Yongxin

(Institute of Pharmacology and Toxicology, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850, China)