

尿中呋喃丹及3-羟基呋喃丹的毛细管柱气相色谱法

1 **原理** 尿样经酸性水解，二氯甲烷提取，硅镁吸附剂层析净化；经OV-1毛细管柱分离，氮磷检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。

2 仪器

2.1 具盖聚乙烯塑料瓶，500ml。

2.2 尿比重计。

2.3 烧杯，100ml。

2.4 分液漏斗，125ml。

2.5 瓷蒸发皿，150ml。

2.6 玻璃层析柱，长400mm，内径8mm。

2.7 K-D浓缩器。

2.8 水浴。

2.9 微量注射器，1 μ l。

2.10 气相色谱仪，氮磷检测器。仪器操作条件：

色谱柱，10m \times 0.25mm，OV-1毛细管柱；柱温：170 $^{\circ}$ C；汽化室和检测室温度：225 $^{\circ}$ C；载气（高纯氮）流速：3.5ml / min；燃气（氢气）流速：3ml / min；助燃气（空气）流速：160ml / min；铷珠输出电流：10 μ A。

3 试剂

3.1 硫酸溶液，C(H₂SO₄)=6mol / L。

3.2 氯化钠。

3.3 二氯甲烷，无杂质干扰峰。

3.4 十二烷基磺酸钠。

3.5 淋洗液A：9+1正己烷-乙酸乙酯。

3.6 淋洗液B：3+2正己烷-乙酸乙酯。

3.7 硅镁吸附剂，60~80目，用2% (V / V) 水去活。

3.8 无水硫酸钠。

3.9 乙酸乙酯，无杂质干扰峰。

3.10 呋喃丹和3-羟基呋喃丹标准溶液：准确称取0.0500g呋喃丹和3-羟基呋喃丹，溶于乙酸乙酯，定量转移入50ml容量瓶中，加乙酸乙酯至刻度。此溶液为1.0mg/ml呋喃丹及3-羟基呋喃丹标准贮备液，置于冰箱保存。临用前，再稀释成10.0 μ g/ml标准溶液。

4 **采样、运输和保存** 用具盖聚乙烯塑料瓶收集班后尿，尽快测量比重后，用硫酸溶液调节pH至2；室温下运输，置于冰箱内保存。

5 分析步骤

5.1 样品处理：将尿样充分摇匀后，取50ml于烧杯中，加入8g氯化钠，溶解后移入分液漏斗内，用二氯甲烷提取3次，每次30ml。若出现乳化时，可加0.2g十二烷基磺酸钠破乳。合并有机相于瓷蒸发皿中，于40 $^{\circ}$ C水浴上蒸发近干。用5ml淋洗液A溶解残渣，并移至硅镁吸附剂层析柱上。

层析柱内先垫以脱脂棉，再依次填装无水硫酸钠、硅镁吸附剂和无水硫酸钠，各3g。先用15ml淋洗液B预洗。加样品后，用20ml淋洗液A以0.5ml / min流速淋洗。弃去洗出液。再用70ml淋洗液B洗脱，用瓷蒸发皿收集洗脱液；于40 $^{\circ}$ C水浴上蒸发至2~3ml，移入K-D浓缩器中，通氮吹至近干；用乙酸乙酯溶解残渣并定容至1.0ml，供测定。

5.2 标准曲线的绘制：用乙酸乙酯将标准溶液稀释成0.0、0.10、1.0和10.0 $\mu\text{g/ml}$ 标准系列。参照仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态。各取0.2 μl 标准系列溶液，进样测定。以保留时间定性，峰面积定量。每个浓度重复测定3次。以呋喃丹及3-羟基呋喃丹浓度 ($\mu\text{g/ml}$) 对相应的峰面积均值绘制标准曲线。

5.3 样品测定：用测定标准曲线的仪器操作条件，测定样品乙酸乙酯溶液；由标准曲线得呋喃丹或3-羟基呋喃丹的浓度 ($\mu\text{g/ml}$)

6 计算 按式(1)计算尿样中呋喃丹或3-羟基呋喃丹的浓度：

$$C=c \times \frac{V_1}{V_2} \times k \quad (1)$$

式中：C——尿中呋喃丹或3-羟基呋喃丹的浓度， mg/L ；c——由标准曲线得样品乙酸乙酯溶液中呋喃丹或3-羟基呋喃丹的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ； V_1 ——样品乙酸乙酯的体积， ml ； V_2 ——分析用尿样体积， ml ；k——换算成标准比重下的浓度校正系数。

7 说明

7.1 本法的最低检出浓度：呋喃丹为0.2 $\mu\text{g/L}$ ，3-羟基呋喃丹为0.4 $\mu\text{g/L}$ ；测定范围为0.1~10.0 mg/L 。相对标准偏差：呋喃丹为2.4%~5.9%，3-羟基呋喃丹为4.0%~8.4% (n=6)。加标回收率：呋喃丹为94.2%~97.1%，3-羟基呋喃丹为92.4%~97.3% (n=6)。

7.2 二氯甲烷提取尿样时，分层清晰后方可分离有机相。若静置后仍有乳化现象，可补加少量氯化钠以消除乳化。提取液浓缩至1~2 ml 时，宜缓慢摇动瓷皿，使之自然挥发至干，并立即转移至层析柱内。干样在空气中久置会降低回收率。

7.3 呋喃丹接触工人血和尿中主要代谢产物是呋喃丹原型和3-羟基呋喃丹。

7.4 本法由山东省劳动卫生职业病研究所钟大明等同志研制。