

离子色谱串联质谱检测血液中痕量草甘膦的含量

郑洪国^a, 程喜明^b

a. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; b. 北京出入境检验检疫局技术中心

关键词: 离子色谱; 电导; IonPac AS19; 血液; 草甘膦; 质谱

Key words: Ion chromatography; conductivity; IonPac AS19; human blood; glyphosate; MSQ

引言

草甘膦为内吸传导型广谱、高效除草剂,在农耕中应用较为广泛。但使用不当,亦可使人畜中毒,近年来这类案件时有发生。目前,在现有的文献报道中,草甘膦的分析鉴定方法主要分为气相色谱法、液相色谱法及离子色谱法。气相色谱法及高效液相色谱法均需要对草甘膦进行衍生处理,得到适合仪器分析的衍生物后方能进样分析。离子色谱法以离子交换为分离机理,可直接实现草甘膦的分离。张培志等人采用离子色谱分析手段,建立了直接电导离子色谱测定土壤中草甘膦含量的分析方法,方法操作简单,无需复杂的衍生操作。

血液样品中含有较高浓度的蛋白、脂类和核酸等大分子有机质,这些物质对色谱系统污染较为严重,必须采用适当的前处理措施将其去除。王勇等采用乙腈将蛋白变性沉降,以高分子聚合物为基质的固相萃取柱固相吸附上清液中的大分子有机质后,直接进样-抑制电导离子色谱法分析测定了血液中的草甘膦含量。但由于电导检测器是通用型检测器,草甘膦容易受到某些未知离子型干扰物的影响而出现检测结果假阳性。因此,本文探索建立了离子色谱串联质谱的分析方法,准确测定了血样中痕量草甘膦的含量。方法选择性较好,灵敏度较高,检测结果更加准确。

测试条件

仪器: ICS 5000系统(配有氢氧化钾(KOH)淋洗液自动发生装置, AS-AP自动进样器), MSQ质谱仪;

分析柱: IonPac AS19, 7.5 μ m, 250 \times 2 mm (P/N: 062886);

保护柱: IonPac AG19, 11 μ m, 50 \times 2 mm (P/N: 062888)

柱温: 30 $^{\circ}$ C;

淋洗液: 氢氧化钾溶液梯度淋洗, 梯度程序见表1:

流速: 0.25 mL/min;

进样量: 25 μ L

检测方式: 抑制型电导检测, 阴离子自动电解连续再生微膜抑制器(P/N: 064555), 外接水模式抑制, 抑制电流40mA。

表1 淋洗液梯度洗脱程序

时间/ min	KOH溶液浓度/ mmol/L
0	30
24.0	30
24.1	60
29.0	60
29.1	30

质谱系统: Mode: -ESI; 离子源电压: -3KV; 锥孔电压: 50V; 离子源温度: 400 $^{\circ}$ C; 选择离子扫描方式, SIM: 168m/z。

样品前处理

精密吸取0.5mL血样, 加入2mL色谱纯乙腈, 涡旋振荡1min, 静置5min, 取上清液稀释5倍, 稀释液经切割分子量为3000道尔顿的超滤杯于11000r/min高速离心超滤后, 直接进样分析。

结果和讨论

样品前处理条件优化

血样中含有的大量蛋白、脂类等大分子物质与色谱柱的高分子聚合物固定相亲和力较强, 持续进样可使色谱柱柱效快速下降。因此, 血液样品必须经过适当的前处理, 去除其中大量的蛋白等大分子基质。通常条件下, 加入高浓度的无机盐或有机溶剂等手段均能使蛋白变性而发生沉降。对离子色谱而言, 高浓度的无机盐所引入的高浓度阴离子具有较强的自淋洗效应, 容易引起色谱峰变形甚至色谱柱过载而难以对待测组分进行准确定量分析, 故而选用乙腈沉降蛋白。

超滤杯可选择性地对某些特定分子量范围的物质进行截留, 与固相萃取相比, 其既保证了血液中大分子蛋白等物质的去除, 也大大减少了对样品体积的需求, 尤其适合于血液等珍贵样品的前处理。

检测器的选择

多种检测器串联检测，利用其不同的检测特性，可大大降低样品分析中可能存在的假阳性，提高样品检测结果的准确性。质谱检测器具有较好的选择性、专一性和灵敏度，采用离子色谱串联质谱检测，消除了样品中具有一定电导响应值的强保留离子型化合物对草甘膦检出的影响。图1中显示了抑制型电导检测器对某血样及加标样的分离检测，对比质谱检测谱图（图2），可知草甘膦在电导检测器上受到某些物质的干扰，存在一定的假阳性。

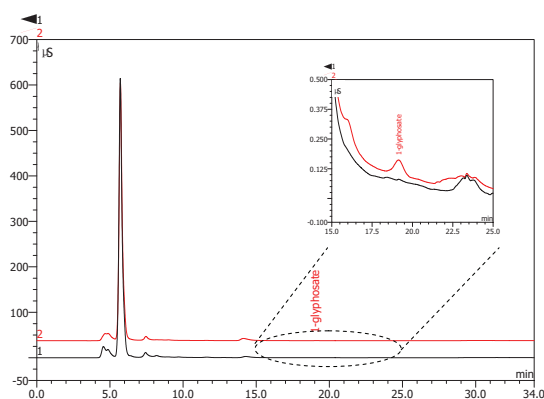


图1 抑制电导离子色谱法分离检测血样中的草甘膦

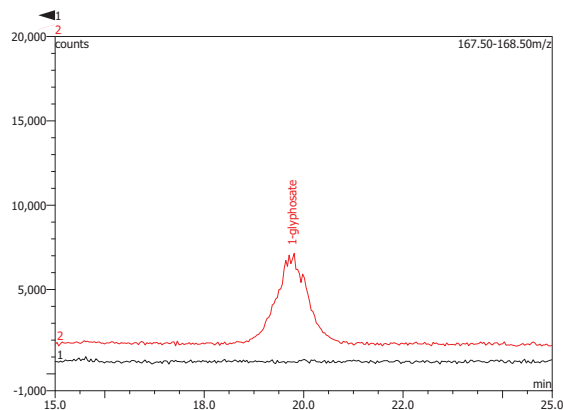


图2 离子色谱-质谱法分离检测血样中的草甘膦
(1. 待测血样，未检出草甘膦；
2. 加标血样，草甘膦加入量为0.25 mg/L)

实际样品检测结果及加标回收率

在选定色谱条件下，样品中均无草甘膦检出。同时，为进一步验证方法的可靠性，对样品进行加标实验，其回收率介于80%和115%之间，结果令人满意。

结论

本方法与抑制电导离子色谱法相比较，选择性更好，抗干扰能力更强，检测结果更为可靠。本方法可为刑事侦查中草甘膦中毒等相关案件分析提供必要的论据。

ISO 9001 REGISTERED COMPANY
Thermo Fisher Scientific,
San Jose, CA USA is ISO Certified.

thermoscientific.com

© 2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
邮编：201206
电话：021-68654588
传真：021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编：100007
电话：010-84193588
传真：010-88370548

免费服务热线：
800 810 5118
400 650 5118

ThermoFisher
SCIENTIFIC