

血液中百草枯、敌草快、草甘膦及草铵膦的快速定性检测

前言

百草枯、敌草快、草甘膦、草铵膦等农药是应用较广泛的除草剂，但对人畜有较大的毒性作用，国内外因服用农药中毒致死情况屡有发生，公安部门处理中毒案件越来越多，常见致病致死浓度为几十至几百微克每毫升。建立一种简单、灵敏、快速、可靠，能够满足法医毒物分析对生物检材中的以上四种农药进行检验的方法具有重要现实意义，尤其能够同时检测四种农药，可以大大提高分析效率。

本研究基于 PCS-MS-Mate 联用质谱分析系统开发了血液中农药类毒物的快速检测方法，无需繁琐的样品前处理，简单操作即可完成样品分析，本方法百草枯、敌草快、草甘膦、草铵膦的检出限分别为 100ng/mL、10ng/mL、50 μ g/mL、50 μ g/mL。



图 1. 四种农药类毒物结构式

实验部分

1.1 仪器及材料

三重四极杆质谱仪（岛津-8040）；

MS-Mate（M4001）；

PCS 试剂盒；

甲醇，色谱纯。

1.2 分析条件

扫描方式：正、负离子扫描；

检测方式：MRM；

喷雾电压：4.5kv（正）、3.5kv（负）；

DL 温度：250 $^{\circ}$ C；

加热块温度：200 $^{\circ}$ C；

监测离子对和碰撞能量见表 1

表 1 监测离子对和碰撞能等参数

化合物名称	分子量	电离模式	离子对	CE
敌草快	184.2	正	183.1>157	-20
			183.1>130	-20
百草枯	186.3	正	171.1>77	-39
			186.1>171.1	-17
草甘膦	169.1	负	168>63	18

			168>150	14
草铵膦	179.1	负	180.1>85	28
			180.1>136	23

1.3 实验方法

1.3.1 实验样品

百草枯，CAS 1910-42-5。冷藏保存，使用时稀释至所需浓度。

敌草快，CAS 85-00-7。冷藏保存，使用时稀释至所需浓度。

草甘膦，CAS 1071-83-6。冷藏保存，使用时稀释至所需浓度。

草铵膦，CAS 77182-82-2。冷藏保存，使用时稀释至所需浓度。

阴性小鼠血液样品存于密封容器中，冷藏保存。

1.3.2 样品检测

取 100 μ L 血液于 PE 管中，加入 900 μ L 甲醇，涡旋混匀使蛋白沉淀，15000r/min 离心 6min，取 100 μ L 上清液加载于 PCS 试剂盒样品窗口，而后将 PCS 试剂盒插入 MS-Mate 进样平台，供质谱测定。

实验结果与讨论

2.1 质谱图

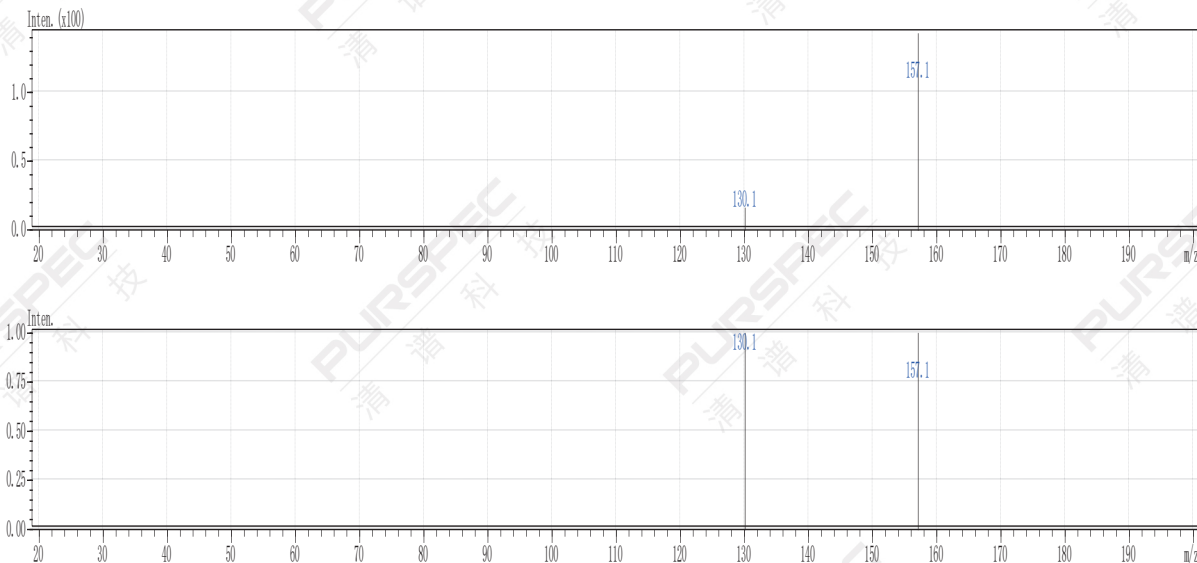
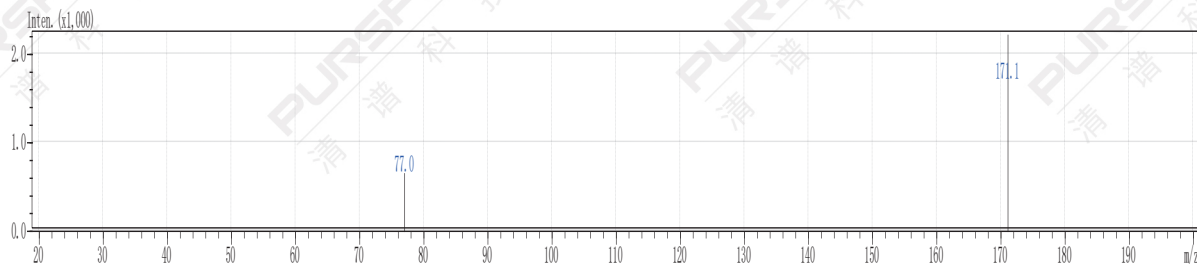


图 2.1 (上)加标血液中敌草快 (10ng/mL) MRM 质谱图; (下)阴性血液中敌草快 MRM 质谱图



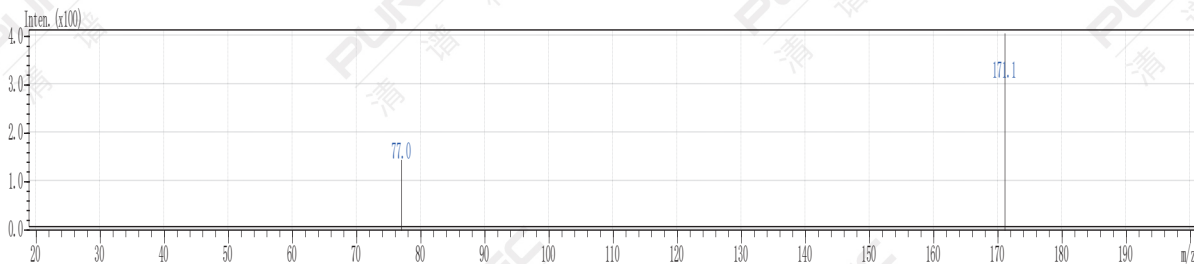


图 2.2 (上) 加标血液中百草枯 (100ng/mL) MRM 质谱图; (下) 阴性血液中百草枯 MRM 质谱图

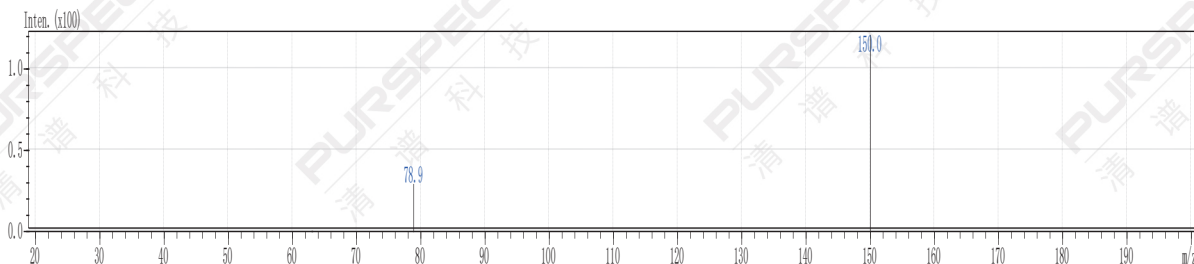
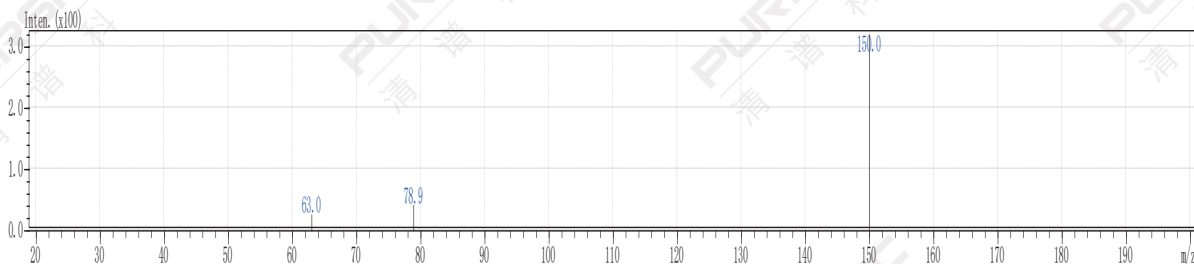


图 2.3 (上) 加标血液中草甘膦 (50μg/mL) MRM 质谱图; (下) 阴性血液中草甘膦 MRM 质谱图

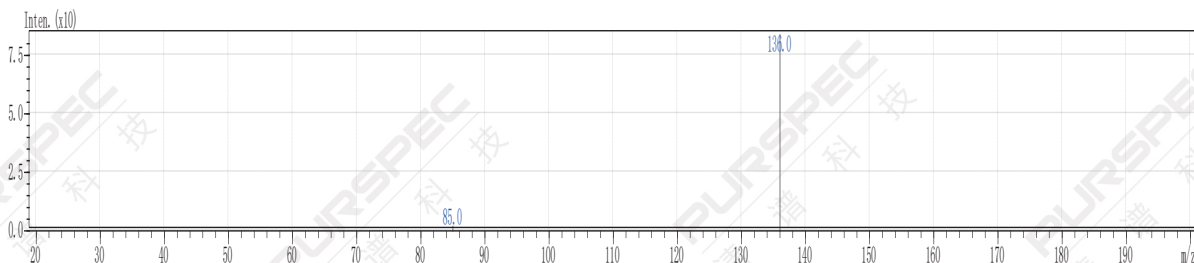
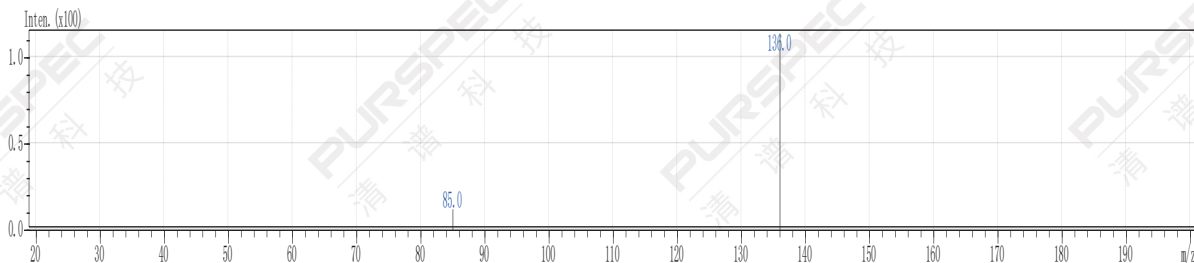


图 2.4 (上) 加标血液中草铵膦 (50μg/mL) MRM 质谱图; (下) 阴性血液中草铵膦 MRM 质谱图

2.2 检出限

通过对阴性血液样品加标的方式考察了本方法的检出限, 以 $S/N=3$ 计, 本方法血液中百草枯、敌草快、草甘膦、草铵膦的方法检出限分别为 100ng/mL、10ng/mL、50μg/mL、50μg/mL。

结论

本方法使用 PCS-MS-Mate 联用质谱分析系统建立了快速测定血液中百草枯、敌草快、草甘膦、草铵膦的方法，该方法有效简化样品前处理过程，且灵敏度高，无需繁琐的净化以及色谱分离，使用 PCS 试剂盒，可为快速完成血液中百草枯、敌草快、草甘膦、草铵膦的定性筛查提供了快速简单的解决方案。