

GCMS 法测定生物检材中草甘膦和草铵膦含量

GCMS-584

摘要： 本文采用岛津 GCMS-QP2050 气质联用仪，建立了生物检材中草甘膦和草铵膦的检测方法。取草甘膦和草铵膦添加标准提取液（0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 6%，重复性良好。以 3 倍信噪比计算检出限，草甘膦和草铵膦衍生物的检出限分别为 1.7 和 2.9 ng/mL 。本方法灵敏度高，结果准确，适用于生物检材中草甘膦和草铵膦的测定。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 草甘膦 草铵膦 生物检材

技术特点：

- ❖ 采用 BSTFA 衍生化试剂对目标物进行硅烷化衍生，有效改善峰形，提高响应。
- ❖ 使用质谱 SIM 选择离子方式采集，提高了化合物信噪比，灵敏度远高于标准要求。

草甘膦和草铵膦是一类非选择性、内吸型除草剂，曾在世界范围内广泛应用。虽然它们毒性不大，但具有致癌风险，不合理的使用仍会导致其过高地残留于植物体中。此外，草甘膦和草铵膦投毒、误服和自杀等原因的中毒案件也时有发生。因此，有必要建立血液、尿液等生物检材样品中的草甘膦和草铵膦检测方法，为公安刑侦提供技术支持。

草甘膦和草铵膦极性较强，不溶于有机试剂，

在非极性气相柱上无保留，且在气相色谱和质谱仪器上响应低，一般需要衍生后定量分析。本文参考 GA/T 2129-2024《法庭科学 生物检材中草甘膦和草铵膦检验 气相色谱 - 质谱法》，使用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2050，建立了生物检材中草甘膦和草铵膦的分析方法。该方法灵敏度高、重复性良好，适合生物检材中的草甘膦和草铵膦检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2050

1.2 分析条件

色 谱 柱：	SH-Rxi-5MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm
柱 温 程 序：	120 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ _3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)
进 样 量：	1 μL
进 样 方 式：	分流进样 (分流比 10:1)
控 制 模 式：	恒柱流量
色 谱 柱 流 量：	1 mL/min
离 子 源 温 度：	250 $^{\circ}\text{C}$
检 测 器 电 压：	调谐电压 +0.3 kV
接 口 温 度：	270 $^{\circ}\text{C}$
采 集 方 式：	SIM, 化合物信息见表 1

1.3 溶液配制

根据 GA/T 2129-2024 要求，配制标准样品提取液（0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），空白样品提取液，添加样品提取液（0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）和检材样品提取液。进样时应按照空白样品提取液、检材样品提取液、添加样品提取液和标准样品提取液的顺序依次进样。进样顺序和进样次数应确保结果有效。

空白样品提取液要求：空白样品中目标物保留时间处未出现与标准样品提取液一致的色谱峰，即空白样品无干扰。

添加样品提取液要求：添加样品提取液中目标物保留时间处检出和标准样品提取液中一致的色谱峰，且离子允差在 GA/T 2129-2024 规定范围内。

标准样品提取液用于确认草甘膦和草铵膦衍生物保留时间和特征离子比率，并根据标准样品提取液中目标物浓度与峰面积值计算检材样品中各目标物的含量。

1.4 样品前处理

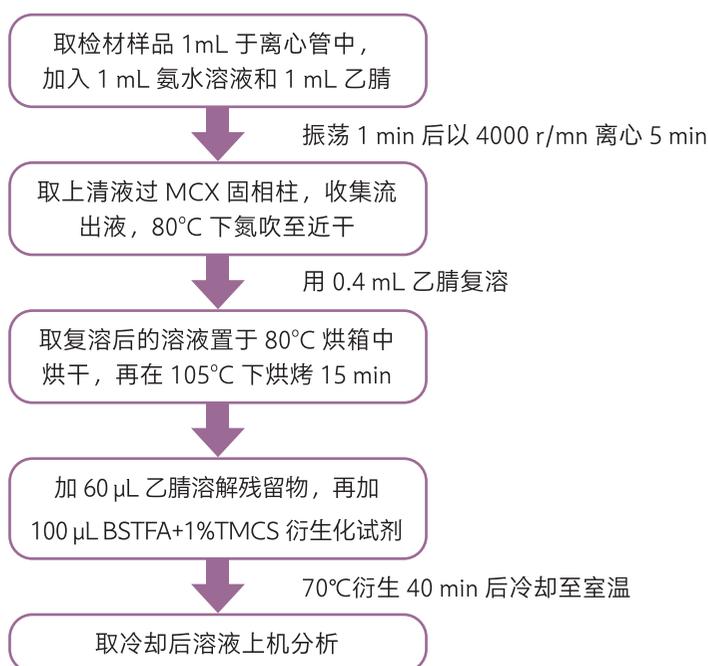


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准样品提取液

取 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 草甘膦和草铵膦标准样品溶液 100 μL 于进样小瓶中，加入衍生化试剂进行衍生后，采用 GCMS 检测，得到标准溶液谱图见图 2，各化合物保留时间和选择离子见表 1。根据标准样品提取液中目标物浓度与峰面积值计算检材样品中各目标物的含量。

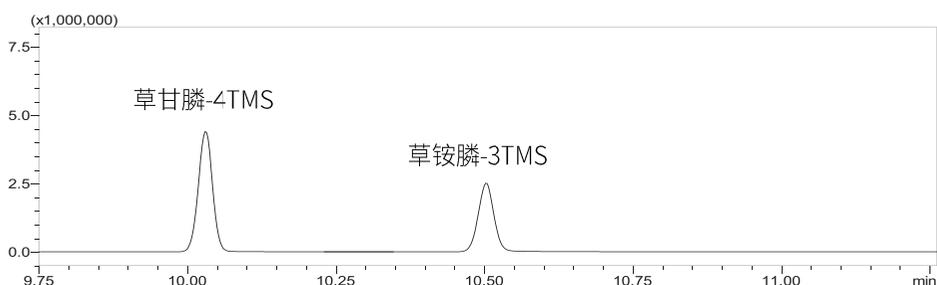


图 2 草甘膦和草铵膦衍生物色谱图 (0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	检测目标物	英文简称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	草甘膦	Glyphosate	草甘膦-4TMS	Gly-4TMS	10.050	340	312,298, 442,457
2	草铵膦	Glufosinate	草铵膦-3TMS	Glu-3TMS	10.530	280	225,238, 382,397

2.2 空白样品提取液

取空白样品 1 mL 于离心管中，按图 1 步骤进行前处理后上机检测。此空白样品中目标物保留时间处未出现与标准样品提取液一致的色谱峰，即空白样品无干扰。

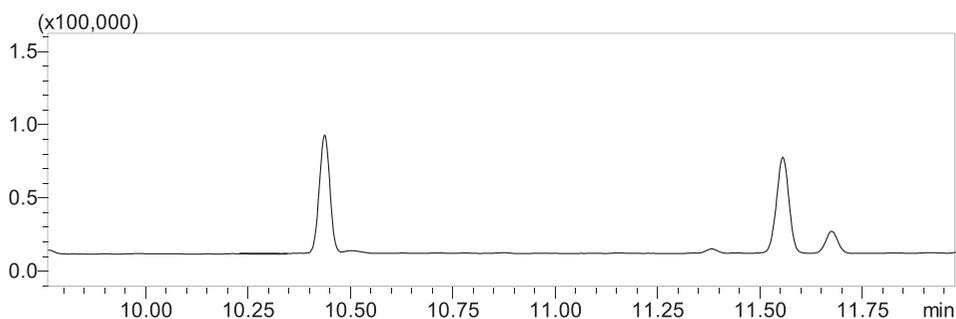


图3 空白样品提取液色谱图

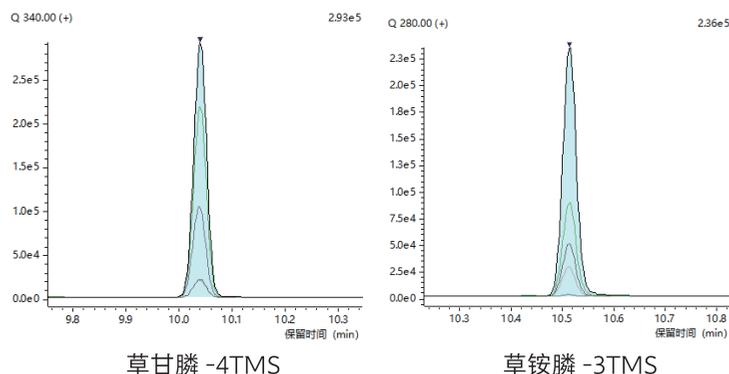
2.3 添加样品提取液

取 2.2 中空白样品 1 mL 于离心管中，加入 5 $\mu\text{g/mL}$ 草甘膦和草铵膦标准样品溶液 20 μL ，得到浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的添加样品提取液，按图 1 步骤进行前处理后上机检测。此添加样品提取液中目标物保留时间处检出和标准样品提取液中一致的色谱峰，且离子允差在 GA/T 2129-2024 规定范围内。

以 3 倍信噪比计算草甘膦和草铵膦衍生物的仪器检出限，草甘膦和草铵膦衍生物的检出限见表 2，质量色谱图见图 4。

表2 草甘膦和草铵膦衍生物检出限

No.	检测目标物	信噪比 (S/N)	检出限 (ng/mL)
1	Gly-4TMS	179.53	1.7
2	Glu-3TMS	104.96	2.9

图4 草甘膦和草铵膦衍生物质量色谱图 (0.1 $\mu\text{g/mL}$)

取添加样品提取液 (0.1 µg/mL)，平行测试 6 次，连续进样，考察重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD (%)
1	Gly-4TMS	344006	365834	327807	362904	325121	364685	5.39
2	Glu-3TMS	416976	485874	444024	431169	454168	449474	5.23

2.4 检材样品提取液

按图 1 步骤处理某尿液检材样品，样品色谱图如下图 4。该尿液检材样品提取液中目标物保留时间处未出现与标准样品提取液一致的色谱峰，且添加样品提取液中检出和标准样品提取液中一致的色谱峰，空白样品无干扰，则可判断该检材样品中未检出草甘膦或草铵膦。

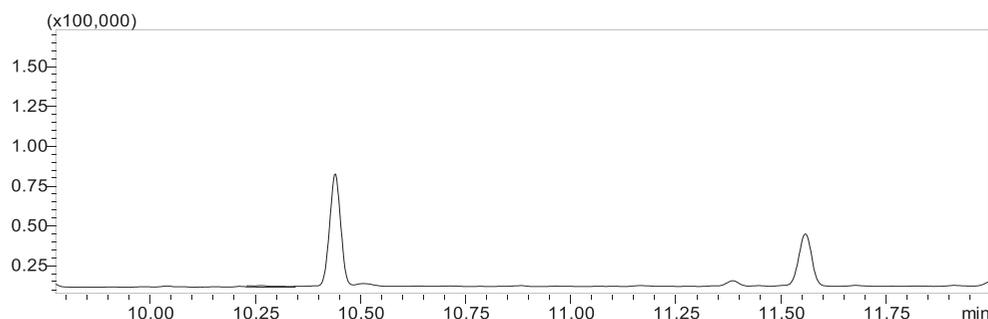


图 4 某尿液检材样品色谱图

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪，建立了生物检材中草甘膦和草铵膦含量的检测方法。实验结果表明，添加样品提取液 (0.1 µg/mL) 平行进样 6 次，草甘膦和草铵膦衍生物峰面积 RSD 均小于 6%；以 3 倍信噪比计算两组分 GCMS 上的仪器检出限分别为 1.7 和 2.9 ng/mL。该方法重复性良好，灵敏度高，满足标准检出限要求，可用于生物检材中草甘膦和草铵膦的测定。

岛津应用云

