

## 使用三重四极杆 LC/MS/MS 进行自来水中草铵膦、草甘膦、AMPA 的分析

01-00106-CN

川上 和宏

### 对用户的好处

- ◆ 可将草铵膦、草甘膦、AMPA 衍生化后直接分析。
- ◆ 可分析水质管理目标设定项目规定的目标值 1/100 以下的浓度 (0.2 µg/L)。
- ◆ 在自来水中也能以良好的回收率进行分析。

### 简介

草铵膦作为氨基酸类除草剂被广泛使用，草甘膦作为茎叶处理除草剂被广泛使用，草甘膦在土壤或水中代谢后，会生成氨基甲酸 (AMPA)。

2021 年 3 月，草铵膦、草甘膦、AMPA 收载于厚生劳动省规定的水质管理目标设定项目的农药类 (目标 15)，规定各自的目标值分别为草铵膦 0.02 mg/L，草甘膦、AMPA 2 mg/L。此外，在水质管理目标设定项目检查方法的附录方法 22<sup>1)</sup> 中规定，分析方法为“利用衍生化-固相萃取-液相色谱-质谱仪的同时分析法”。

本文介绍使用 LCMS-8050，不进行附录方法 22 中规定的固相萃取的浓缩过程，分析草铵膦、草甘膦、AMPA 的案例。结果表明，3 种组分均为目标值 1/100 以下的浓度 (0.2 µg/L)，加标回收率良好，可实现高准确度分析。

### 样品衍生化

按照附录方法 22，在碱性条件下使用氯甲酸-9-芴基甲酯 (FMOC-Cl) 进行了衍生化。图 1 所示为已完成衍生化的草铵膦、草甘膦、AMPA 的结构式。此外，图 2 所示为衍生化流程图。



图 1 各 Fmoc 衍生物的结构

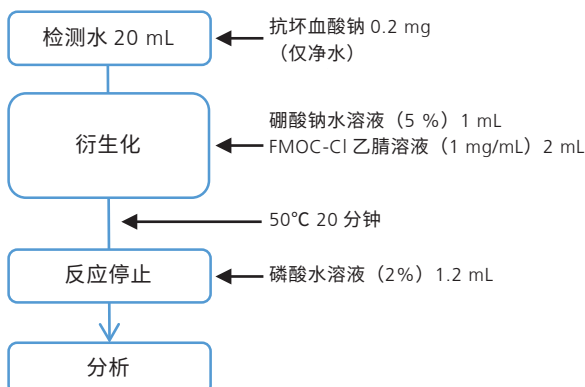


图 2 衍生化流程图

### 草铵膦、草甘膦、AMPA 的 MRM 色谱图

按照图 2 的衍生化流程将草铵膦、草甘膦、AMPA 的混合标准溶液 (各 0.1 µg/L) 衍生化。按照表 1 所示条件测定该样品的 MRM 色谱图，如图 3 所示。结果表明，3 种组分均为目标值 1/100 以下的浓度，完全可检测。

表 1 分析条件

[HPLC 条件] (Nexera™X3)	
色谱柱	Mastro™ 2 C18 (岛津 GLC) (100 mm × 2.0 mm I.D., 3 µm) P/N: 370-01005-64
流动相	A) 5 mmol/L 醋酸铵水溶液 B) 乙腈
梯度程序	B 5% (0 min) – 50% (7.00 min) – 95% (7.01 – 11 min) – 5% (11.01 – 13 min)
流速	0.25 mL/min
柱温	40 °C
进样量	20 µL

[MS 条件] (LCMS-8050)	
离子源	ESI (负模式)
探针电压	-3 kV
雾化气流速	2 L/min
干燥气流速	10 L/min
加热气流速	10 L/min
DL 温度	150 °C
加热模块温度	400 °C
接口温度	300 °C
MRM 离子对	草铵膦                      m/z 402.10>180.10 草甘膦                      m/z 390.05>168.05 AMPA                      m/z 332.05>110.05

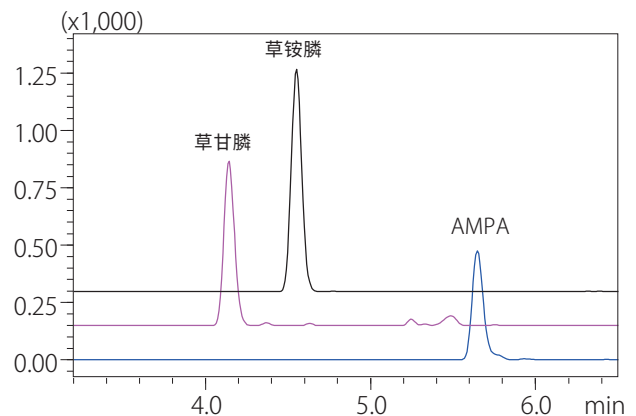


图 3 各组分的 MRM 色谱图 (各 0.1 µg/L)

## ■ 草铵膦、草甘膦、AMPA 的标准曲线

图 4 所示为草铵膦、草甘膦、AMPA 在 0.1 ~ 3 μg/L (4 点) 浓度范围的标准曲线。

结果表明, 3 种组分标准曲线的判定系数 ( $r^2$ ) 均大于 0.998, 各标准曲线均呈现良好的线性。

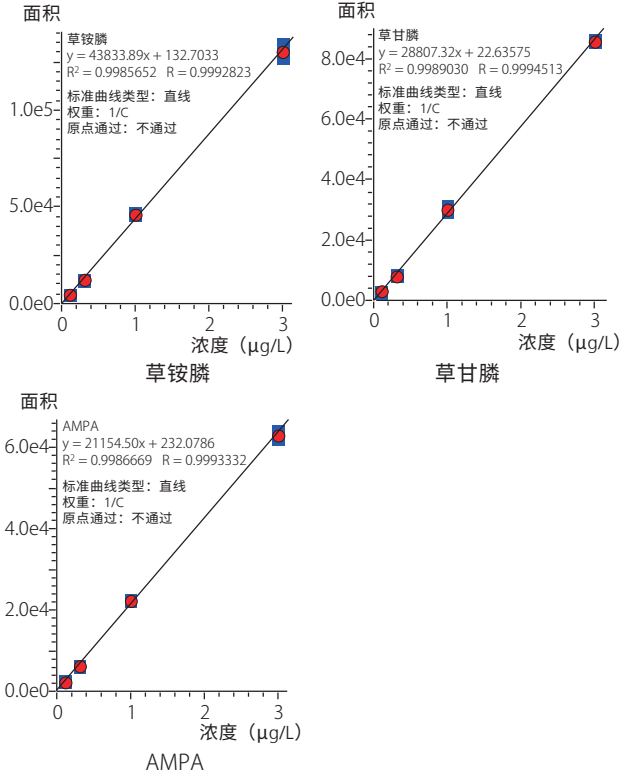


图 4 各组分的标准曲线

## ■ 自来水分析

使用自来水 (神奈川县) 进行了加标回收试验。向采集的自来水添加抗坏血酸钠, 进行了脱氯处理。制备加标自来水, 使草铵膦、草甘膦、AMPA 的浓度为 0.2 μg/L, 按照图 2 的衍生化流程进行衍生化。

自来水的加标回收试验结果如表 2 所示。此外, 自来水及加标自来水各组分 0.2 μg/L 样品的 MRM 色谱图如图 5 所示。

加标回收率为草铵膦: 97%, 草甘膦: 91%, AMPA: 89%。此外, 3 种组分的精密度 (浓度 %RSD) 均小于 10%, 均获得良好结果。综上所述, 确认在自来水样品中仍可实现高精度分析。

表 2 自来水的加标回收试验结果 (n=5)

组分	加标回收率 (%) (0.2 μg/L)	精密度 (浓度 %RSD)
草铵膦	97	2.0
草甘膦	91	6.3
AMPA	89	4.0

LCMS 及 Nexera 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家所使用的商标。Mastro 是岛津 GLC 株式会社的商标。

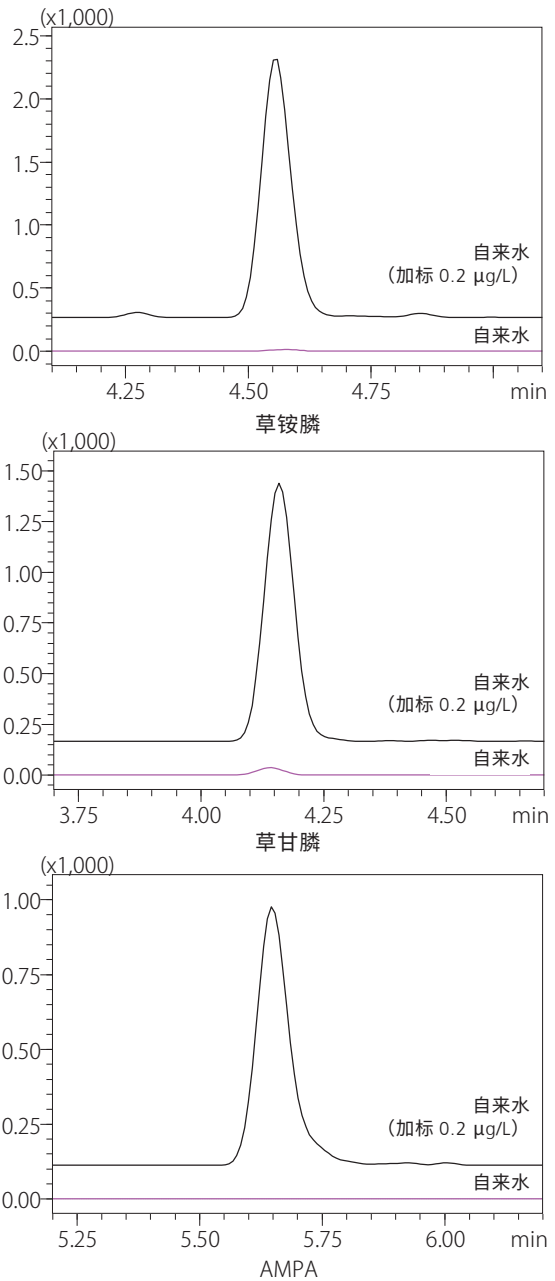


图 5 自来水及加标自来水的各组分 MRM 色谱图

## ■ 结论

- 在使用 LCMS-8050 的分析中, 可在水质管理目标设定项目规定的目标值 1/100 以下的浓度 (0.1 μg/L) 下获得良好灵敏度。
- 由于在针对自来水样品的加标回收试验中获得了良好的回收率及重现性, 因此本方法在衍生化后, 未进行附录方法 22 中规定的固相萃取时, 仍可高精度分析自来水中的草铵膦、草甘膦、AMPA。

### <参考文献>

- 1) 关于水质标准的部令制定、自来水法施行规则部分修订等以及自来水水质管理注意事项 (2003 年 10 月 10 日健水发第 1010001 号 [最终修订 2020 年 3 月 30 日药生水发 0330 第 1 号]) 附件 4 水质管理目标设定项目的检查方法

岛津应用云



岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2021 年 3 月