

LC-MS/MS 测定植物油中草铵膦残留量

LCMSMS-979

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用仪建立了植物油中草铵膦测定的方法。实验结果表明，在 0.5-200 ng/mL 浓度范围内，线性良好，相关系数 R 为 0.9994，曲线各浓度点准确度在 94.7%-103.3% 之间。1.0 ng/mL 浓度对照品溶液，连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别为 0.07% 和 1.47%。4、40 和 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个不同浓度加标回收率在 82.0%-91.9% 之间，平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 2.9%-3.8% 之间。该方法简单，稳定，准确，供相关人员参考。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 植物油 草铵膦

技术特点：

- ❖ 本方法灵敏度高，校准曲线最低点至 0.5 ng/mL，可检测较低含量的草铵膦。
- ❖ 使用 Peakintelligence™ 自动积分模式，无需设定高级积分处理参数即可进行有效积分处理。

草铵膦是由原德国艾格福公司（后归属拜耳公司）在 20 世纪 80 年代开发成功的一种广谱触杀型灭生性除草剂。草铵膦属于磷酸类除草剂，能够抑制植物氮代谢途径中的谷氨酰胺合成酶，从而干扰植物的代谢，使植物死亡。草铵膦具有杀草谱广、低毒、活性高和环境相容性好等特点，应用前景广阔。随着草铵膦的大量使用，残留于植物或环境中的草铵膦通过生物富集作用进入食物链，对人体产生潜在的健康风险。因此，加强对食品中草铵膦的检测和

监管至关重要。

目前国内外草铵膦测定的方法主要包括液相色谱法、离子色谱法和超高效液相色谱-质谱联用法等。现行检测方法经常存在基质效应干扰大、检出限高、前处理繁琐及假阳性等情况。因此，亟待建立一种简单可靠的检测方法。

本文采用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了一种植物油中草铵膦测定的方法，该方法简单，稳定，灵敏度高，回收率高，供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

系统控制器：	CBM-40	脱气机：	DGU-405
输液泵：	LC-40D XS	自动进样器：	SIL-40C XS
柱温箱：	CTO-40S	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.118
质谱检测器：	LCMS-8060		

1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：	Shim-pack GISS-HP C18 (Metal free column) (150 mm \times 2.1 mm I.D., 3 μm), P/N:227-30924-03, 岛津（上海）实验器材有限公司		
流动相：	A 相 -5 mM 乙酸铵水溶液；B 相 - 乙腈		
流速：	0.3 mL/min	进样体积：	5 μL
柱温：	40 $^{\circ}\text{C}$	进样器温度：	15 $^{\circ}\text{C}$
洗脱方式：	梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。		

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
5.00	Pumps	Pump B Conc.	50
6.00	Pumps	Pump B Conc.	95
7.00	Pumps	Pump B Conc.	95
7.10	Pumps	Pump B Conc.	10
10.00	Controller	Stop	

质谱条件:

离子源 : ESI (+)	加热模块温度 : 400°C
接口电压 : 4 kV	接口温度 : 300°C
雾化气流速 : 3.0 L/min	碰撞气 : 氦气
加热气流速 : 10.0 L/min	扫描模式 : 多反应监测 (MRM)
干燥气流速 : 10.0 L/min	MRM 参数 : 见表 2
D L 温度 : 250°C	

表 2 MRM 参数

序号	名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	草铵膦	77182-82-2	404.0	182.0*	-12.0	-15.0	-20.0
				208.0	-19.0	-12.0	-23.0

注: * 表示定量离子

1.3 标准品及样品制备

标准储备溶液: 准确称取 1 mg 草铵膦于 10 mL 聚丙烯容量瓶中, 用水溶解并定容至刻度, 配制成浓度为 100 mg/L 的标准储备液。

校准工作曲线: 分别吸取适量的标准储备溶液, 用空白提取液稀释成浓度为 0.5 ng/ml、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL 的系列基质标准工作液。按下述样品制备过程进行衍生化后待测。

样品制备: 称取样品 5.0 g 加入到 50 mL 离心管中, 加 10 mL 水和 10 mL 甲醇, 涡旋 2 min, 超声 10 min, 10000 rpm 离心 3 min。吸取 1 mL 提取液, 过 0.22 μm 滤膜于 2 mL 离心管中。取净化液 0.5 mL 加至 2 mL 离心管中, 加 0.5 mL 硼酸钠溶液 (50.0 mg/mL), 混匀后加 0.5 mL 衍生试剂氯甲酸-9-苄基甲酯溶液 (10.0 mg/mL), 涡旋混匀 1 min, 40°C 衍生 1.5 h, 过 0.22 μm 滤膜于聚丙烯小瓶中, 待测。

■ 结果讨论

2.1 色谱图

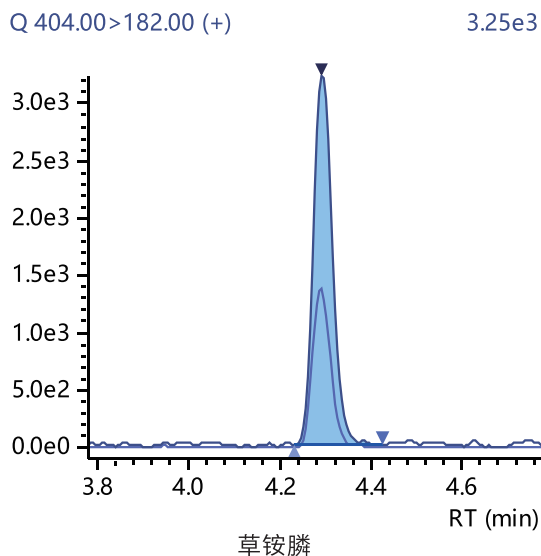


图1 标准品衍生物溶液 MRM 色谱图 (0.5 ng/mL)

2.2 校准曲线、重复性结果

按照 1.3 制备标准系列工作溶液，使用外标法拟合工作曲线，校准曲线见图 2。1.0 ng/mL 浓度对照品溶液，连续进样 6 次，考察保留时间和峰面积的重复性。线性范围、各浓度点线性回归的准确度、相关系数、重复性等结果见表 3。曲线各标点准确度在 94.7%-103.3%，线性相关系数 R 为 0.9994。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别是 0.07% 和 1.47%，方法精密度良好。

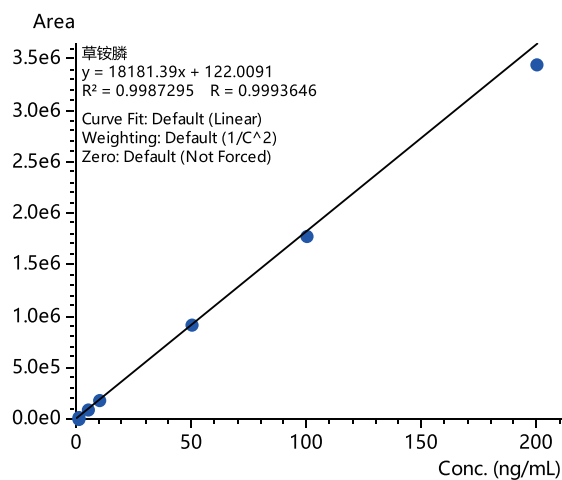


图2 校准曲线

表3 校准曲线、重复性结果

No.	化合物名称	线性范围 (ng/mL)	准确度 (%)	相关系数 R	RSD% (0.5 ng/mL)	
					R.T.	Area
1	草铵膦	0.5-200	94.7-103.3	0.9994	0.07	1.47

2.3 加标回收率及重复性考察

取植物油空白基质，按照 1.3 前处理方法，对样品进行低、中、高三个浓度水平加标回收率考察。每个浓度平行制备三份样品，进行重复性考察。低、中、高三个加标浓度分别为 4、40 和 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。三水平加标回收率及重复性结果见表 4。

表 4 回收率结果 (n=3)

No.	名称	4 $\mu\text{g}/\text{kg}$		40 $\mu\text{g}/\text{kg}$		400 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1	草铵膦	82.0	3.8	86.4	2.9	91.9	3.4

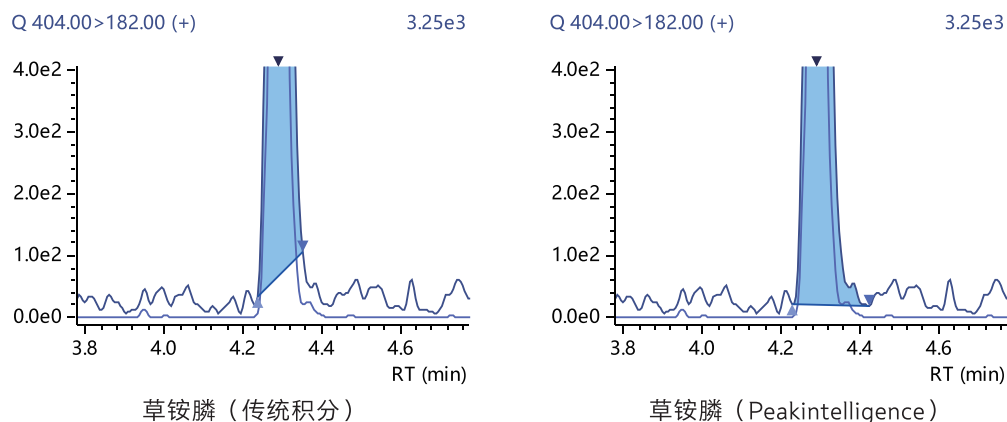


图 3 传统积分同 Peakintelligence™ 积分效果对比图

在传统的积分模式下，目标峰可能积分不全（如图 3 左图），需要调整积分参数或者手动积分。使用 Peakintelligence™ 自动积分模式，无需设定高级积分处理参数即可进行有效积分处理（如图 3 右图），提高积分准确性，可大大提高工作效率。

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050 建立了植物油中草铵膦测定的方法。在 0.5-200 ng/mL 浓度范围内，线性良好，相关系数 R 为 0.9994。对样品进行 4、40 和 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个浓度加标回收实验，回收率在 82.0%-91.9% 之间。该方法灵敏度高，定量准确度高，前处理简便，适用于植物油中草铵膦的检测。

岛津应用云

