

# 柱后衍生系统测定环境水中氨甲基磷酸和草甘膦

LC-157

**摘要：**本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统，参考国标 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法》建立测定环境水中氨甲基磷酸和草甘膦的分析方法。该方法在线性范围为 10.0-500.0 ng/mL 内，氨甲基磷酸和草甘膦相关系数均为 0.9999，线性良好。检测限和定量限分别为：氨甲基磷酸 2.17 ng/mL 和 7.24 ng/mL；草甘膦 1.02 ng/mL 和 3.40 ng/mL。精密度实验中，氨甲基磷酸和草甘膦的保留时间相对标准偏差分别为 0.09-0.4%，0.02-0.2%；峰面积的相对标准偏差分别为 0.5-2.2%，1.4-2.2%。加标回收率氨甲基磷酸在 91.4-96.5% 之间，草甘膦在 96.4-97.0% 之间。

**关键词：**柱后衍生 氨甲基磷酸 草甘膦 环境水

草甘膦是一种非选择性、无残留灭生性除草剂，主要抑制植物体内的烯醇丙酮基莽草素磷酸合成酶，从而抑制莽草素向苯丙氨酸、酪氨酸及色氨酸的转化，使蛋白质合成受到干扰，导致植物死亡。草甘膦对皮肤、黏膜有酸蚀刺激作用；经口多量摄入，可致胃肠道发生化学腐蚀性炎症。氨甲基磷酸为草甘膦代谢产物。

Prominence 氨基甲酸酯分析系统为柱后衍生系统，该系统利用衍生反应使被测物与相应试剂进行反应，改变被测物的物理或化学性质，使其被检测到。柱后衍生

系统常用在农药残留，黄曲霉毒素，氨基酸等检测中，具有检测灵敏度高的特点。

本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统，参考国标 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法》建立测定环境水中氨甲基磷酸和草甘膦的分析方法。岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统具有选择性高，检测灵敏度高、重复性好等特点，适合用于水质农药残留的检测分析。

## 实验部分

### 1.1 仪器 Prominence 氨基甲酸酯分析系统

具体配置为：LC-20ADXR(流动相输液泵)，LC-20ADXR×2(衍生试剂输液泵)，DGU-20A5(在线脱气机)，SIL-20ACXR(自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱)，CBM-20A(系统控制器)，RF-20Axs(荧光检测器)，CRB-6A(化学反应单元系统)，Piping kit for Carbamate Analysis system(氨基甲酸酯分析专用管路组件)，LabSolutions Ver5.80(色谱工作站)。

### 1.2 分析条件

色谱柱：Shim-Pack IC-SA34.0 mm I.D.× 250 mm L.,  
5 μm

流动相：0.5% 磷酸(国标 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法》18.1.6.1.1.1 配制)

洗脱方式：等度洗脱

检测波长：Ex=340 nm, Em=445 nm

柱温：50℃

流速：0.4 mL/min

进样量：20 μL

一级衍生：

试剂：次氯酸钙溶液(国标 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法》18.1.3.11 配制)

流速：0.4 mL/min

温度：50℃

二级衍生：

试剂：OPA 溶液(国标 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法》18.1.3.16 配制)

流速：0.3 mL/min

温度：38℃

### 1.3 标准溶液配制

取氨基磷酸和草甘膦标准储备液 (10 $\mu$ g/mL)，配制成浓度为 10.0、25.0、50.0、100.0 和 500.0 ng/mL 的标准系列溶液，于 4 $^{\circ}$ C 冰箱中存放。

### 1.4 样品制备

参考国标 GB/T 5750.9-2006 《生活饮用水标准检验方法》中水样预处理方法进行。

## ■ 结果讨论

### 2.1 标准品的色谱图

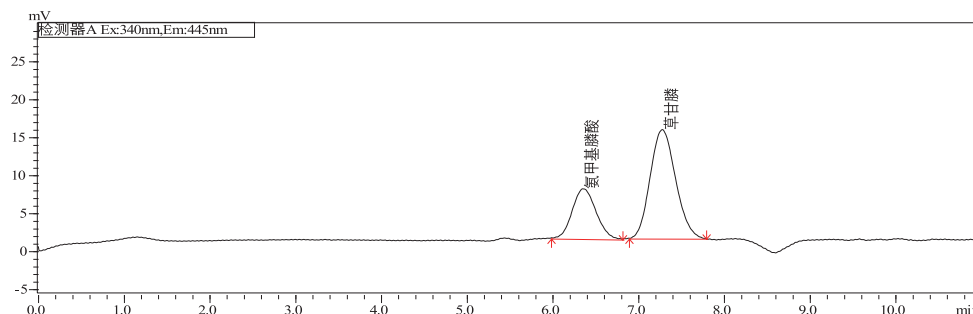


图1 25.0 ng/mL氨基磷酸和草甘膦标准溶液色谱图

### 2.2 精密度实验

按照 1.2 分析条件测定，选择 10.0 ng/mL，25.0 ng/mL 及 100.0 ng/mL 的混合标准溶液依次进样，平行测定 6 次。氨基磷酸和草甘膦的保留时间相对标准偏差分别为 0.09-0.4%，0.02-0.2%；峰面积的相对标准偏差分别为 0.5-2.2%，1.4-2.2% (见表 1)。结果表明该仪器具有良好的精密度。

表1 精密度的结果(n=6)

名称	RSD% (10.0 ng/mL)		RSD% (25.0 ng/mL)		RSD% (100.0 ng/mL)	
	保留时间 (min)	峰面积	保留时间 (min)	峰面积	保留时间 (min)	峰面积
氨基磷酸	0.09	2.2	0.4	1.3	0.1	0.5
草甘膦	0.02	2.2	0.2	2.1	0.03	1.4

### 2.3 标准曲线

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标，采用外标法建立标准曲线，结果如图 2 所示，氨基磷酸和草甘膦在 10.0-500.0 ng/mL 线性浓度范围内，线性相关性良好，相关系数均为 0.9999，结果见表 2。

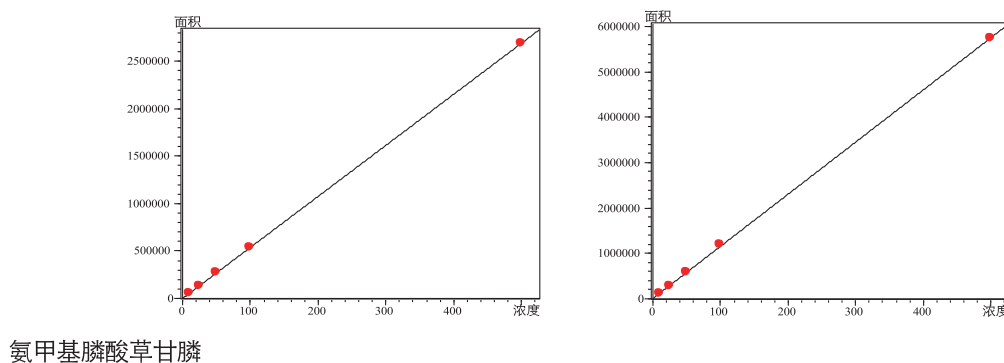


图2 氨基磷酸和草甘膦标准曲线

表2 标准曲线参数

名称	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关系数	精确度%
氨甲基磷酸	10.0-500.0	$Y = (5378.80)X + (105.825)$	0.9999	98.6-102.6
草甘膦	10.0-500.0	$Y = (11476.6)X + (9604.50)$	0.9999	91.4-103.2

## 2.4 灵敏度实验

按照 1.2 分析条件测定，标准曲线中最低点 10.0 ng/mL 计算仪器灵敏度，通过 LabSolutions 软件计算仪器检测限及定量限。仪器检测限和定量限分别为：氨甲基磷酸 2.17 ng/mL 和 7.24 ng/mL；草甘膦 1.02 ng/mL 和 3.40 ng/mL，结果见表 3。

表3 氨甲基磷酸和草甘膦灵敏度实验结果

名称	检测限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
氨甲基磷酸	2.17	7.24
草甘膦	1.02	3.40

## 2.5 加标回收率

取 1.4 制备得到的水样注入液相色谱仪，得到图 3 水样色谱图。水样中未检测到氨甲基磷酸和草甘膦。取水样，加入氨甲基磷酸和草甘膦标准溶液，按照 1.4 水样预处理方法处理水样，使最终加标浓度为 10.0 ng/mL 和 25.0 ng/mL (水样加标色谱图见图 4)。加标回收率如表 3 所示。由表 4 可知，水样加标回收率氨甲基磷酸在 91.4-96.5% 之间，草甘膦在 96.4-97.0% 之间。相对标准偏差氨甲基磷酸在 2.3-5.0% 之间，草甘膦在 1.8-3.4% 之间。加标样品在定量限以上有很好的响应，能够满足样品定量分析的要求。

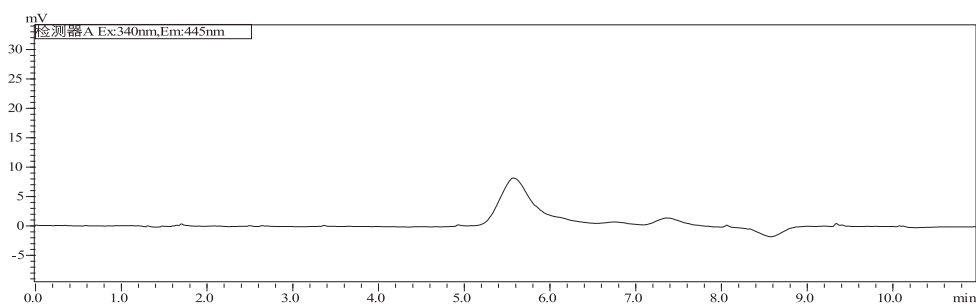


图3 水样色谱图

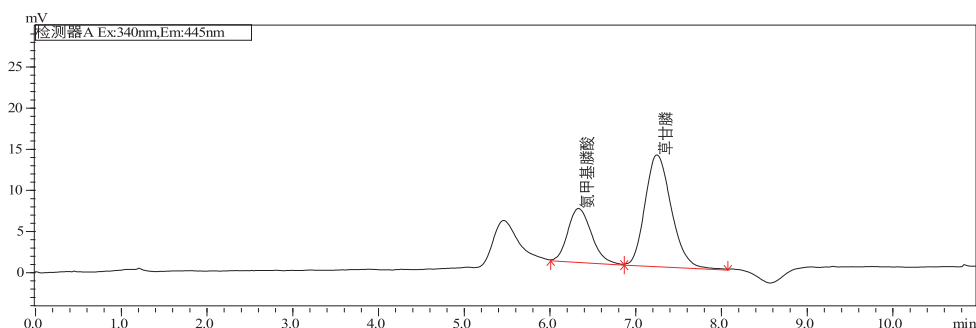


图4 25.0 ng/mL氨甲基磷酸和草甘膦水样加标色谱图

表4 加标回收率(水样中未检出目标物, n=6)

名称/加标浓度	检出浓度	10.0 ng/mL		25.0 ng/mL	
	ng/mL	平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)
氨基磷酸	N.D.	96.5	5.0	91.4	2.3
草甘膦	N.D.	97.0	3.4	96.4	1.8

(N.D.:Not Detect)

## 结论

本实验使用岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统, 按照国标 GB/T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法》测定环境水中氨基磷酸和草甘膦。该方法在线性范围为 10.0-500.0 ng/mL 内, 氨基磷酸和草甘膦相关系数均为 0.9999, 线性良好。氨基磷酸和草甘膦检测限分别为 2.17 ng/mL 和 1.02 ng/mL; 精密度实验中, 草甘膦和氨基磷酸保留时间 RSD% 分别为 0.03-0.8%, 0.04-0.1%; 峰面积 RSD% 分别为 0.9-6.6%, 0.4-2.6%。加标回收率氨基磷酸为 91.4-96.5%, 草甘膦为 96.4-97.0%。实验结果符合国标 GB/T 5750.9-2006 规定。

本次分析方法参考国标 GB/T 5750.9-2006 并进行条件优化: 1、流动相及氧化剂流速均改为 0.4 mL/min, 使氨基磷酸和草甘膦实现良好分离; 2、柱后反应温度设置为 38°C, 氨基磷酸和草甘膦在该温度下得到响应值相对较高。

岛津 Prominence 氨基甲酸酯分析系统适用于水质检验行业及相关部门用于水质农药残留的检测分析。