

LC-MS/MS 联用分析韭菜中草甘膦等 4 种农药及代谢物

LCMSMS-1105

摘要： 本文利用岛津三重四极杆质谱 LCMS-8060RX，按照《GB 23200.122-2026 食品安全国家标准 植物源性食品中草甘膦等 4 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》所提条件，建立了草甘膦等 4 种农药及代谢物的分析检测方法。本方案验证了韭菜基质，采用外标法定量，各化合物线性相关性良好，相关系数在 0.995 以上。低、中、高浓度基质加标溶液，连续进样 6 次，各农药及代谢物的峰面积 RSD 在 1.05%~7.78% 之间，保留时间 RSD 在 0.5 %~0.11% 之间。平均加标回收率在 94.6% ~ 118.6% 之间，相对标准偏差在 1.4% ~ 9.2% 之间，长期稳定性验证中各农药峰面积的相对标准偏差在 2.75%~5.77% 之间。

关键词： LCMS-8060RX 草甘膦等 4 种农药及代谢物 韭菜

技术特点：

- ❖ 本方法完全应对《GB 23200.122-2026》，完成韭菜基质方法学验证，方法准确可靠。本方法定量限低至 0.001 mg/kg，优于标准 5 倍。
- ❖ 基质加标样品连续进样 100 次，各农药峰面积的相对标准偏差在 2.75%~5.77% 之间，仪器稳定性良好。

2026 年 2 月，国家卫生健康委员会、农业农村部、国家市场监督管理总局联合发布了《食品安全国家标准 植物源性食品中草甘膦等 4 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》（GB 23200.122-2026），并于 2026 年 3 月 1 日起正式实施。该标准最大技术特点在于采用液相色谱 - 质谱联用法实现对草甘膦、草铵膦、乙烯利及膦酸等 4 种高极性农药及其代谢物的基于非衍生化的直接分析测定，将检测人员从繁琐的衍生化步骤中解放出来，显著提升了检测

效率和准确性。

针对这一强制性国标的技术革新与实施要求，本方案采用岛津 LCMS-8060RX 系统，按照标准规定的前处理流程和液相色谱 - 质谱联用条件，建立了草甘膦等 4 种农药及代谢物的分析检测方法。本方案旨在帮助各类检验检测机构快速完成方法扩项和能力适配，确保检测结果的准确性与合规性，为我国农产品质量安全监管提供坚实的技术支撑。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使用超高效液相色谱系统和三重四极杆质谱 LCMS-8060RX，具体配置为：

输 液 泵：	LC-40D X3×2	系 统 控 制 器：	CBM-40
自 动 进 样 器：	SIL-40C X3	三 重 四 极 杆 质 谱 仪：	LCMS-8060RX
柱 温 箱：	CTO-40C (FCV-0206)		
色 谱 工 作 站：	LabSolutions Vwer. 5.128; LabSolutions Insight Ver. 4.2		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色 谱 柱：	季铵化聚乙烯醇阴离子分析柱 (150mm×4.0mm I.D., 5 μm)
流 动 相：	A 相 - 水；B 相 - 200 mM 碳酸氢铵 - 氨水溶液

流速：0.6 mL/min
进样体积：10 μ L
洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	流量	泵 A 浓度	泵 B 浓度
0.50	0.600	90.0	10.0
1.00	0.600	60.0	40.0
4.00	0.600	20.0	80.0
5.00	0.600	17.5	82.5
6.00	0.600	5.0	95.0
12.00	0.600	5.0	95.0
12.10	0.600	90.0	10.0
15.00	0.600	90.0	10.0

表 2 阀切换时间程序

时间 (min)	模块	命令	值	备注
Int.	柱温箱	Oven Valve 1	1	色谱柱流出液进废液
2.00	柱温箱	Oven Valve 2	1	色谱柱流出液进质谱
7.00	柱温箱	Oven Valve 1	0	色谱柱流出液进废液

质谱条件

离子源：ESI- 加热模块温度：500℃
雾化气流速：7.0 L/min DL 温度：220℃
加热气流速：15.0 L/min 接口温度：390℃
干燥气流速：10.0 L/min 喷雾针位置：+1
MRM 参数：见表 2

表 2 阀切换时间程序

序号	化合物	英文名称	CAS	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias	Collision Energy	Q3 Pre Bias
1	草甘膦	glyphosate	1071-83-6	167.90	63.00* 78.90	17 17	22 37	24 29
2	氨基甲磷酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	1066-51-9	110.10	79.00* 63.00	12 12	26 21	29 22
3	N-乙酰氨基甲磷酸	N-acetyl aminomethyl phosphonic acid (N-acetyl AMPA)	57637-97-5	152.10	63.00* 110.00	15 15	25 15	10 18
4	N-乙酰基草甘膦	N-acetyl glyphosate	129660-96-4	209.90	63.00* 150.00	10 15	33 15	23 16
5	N-甲基草甘膦	N-methyl glyphosate	24569-83-3	181.90	63.00* 78.90	13 19	54 25	24 30

6	亚磷酸	phosphonic acid	13598-36-2	81.10	78.90*	16	18	13
					63.00	16	27	23
7	草铵膦	glufosinate-ammonium	77182-82-2	180.10	63.00*	18	40	23
					85.10	18	21	14
8	3-(甲基膦基)丙酸	3-methyl phosphinicopropionic acid (MPPA)	15090-23-0	151.10	63.00*	15	34	23
					133.00	15	18	13
9	N-乙酰基草铵膦	N-acetyl glufosinate	73634-73-8	221.90	63.00*	24	51	23
					136.10	24	23	14
10	乙烯利	ethephon	16672-87-0	143.20	107.00*	16	11	11
					78.90	16	21	13

注：* 表示定量离子

1.3 标准溶液配制

标准溶液配制：准确称取各农药标准品，在容量瓶中用水定容，混匀，避光 -18℃及以下条件保存于储液瓶。准确吸取农药标准储备溶液于容量瓶中，用 0.1 mmol/L 乙酸水定容，混匀，避光 -18℃及以下条件保存于储液瓶。

校准曲线溶液配制：准确移取前述混合标准溶液用空白基质溶液稀释，配制一系列浓度的校准曲线工作溶液，浓度在 0.001 mg/L ~ 0.2 mg/L 之间，供仪器检测。

1.4 样品前处理

称取 5g 试样（精确至 0.01g）于离心管中，加入 15 mL 水，涡旋混匀后静置 30 min，200r/min 振荡提取 30 min，5.000 r/min 离心 5min，吸取上清液转移至 25 mL 容量瓶中，残渣再加入 7mL 水，重复提取 1 次，合并上清液，用水定容混匀。吸取 2 mL 上述定容液，转移至固相萃取柱，负压下使定容液逐滴流出，接收流出液于离心管。吸取流出液经微孔滤膜过滤，装入进样瓶，待测定。

■ 结果与讨论

2.1 色谱图

草甘膦等 4 种农药及代谢物标准溶液（0.005 mg/L）的色谱图如图 1 所示。韭菜基质匹配溶液（0.001 mg/L）中化合物的色谱图如图 2 所示。

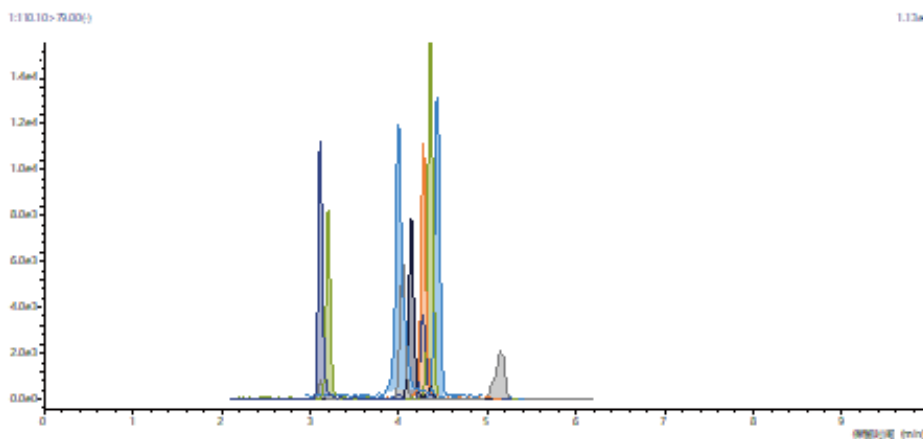


图 1 草甘膦等 4 种农药及代谢物标准溶液的色谱图（0.005 mg/L）

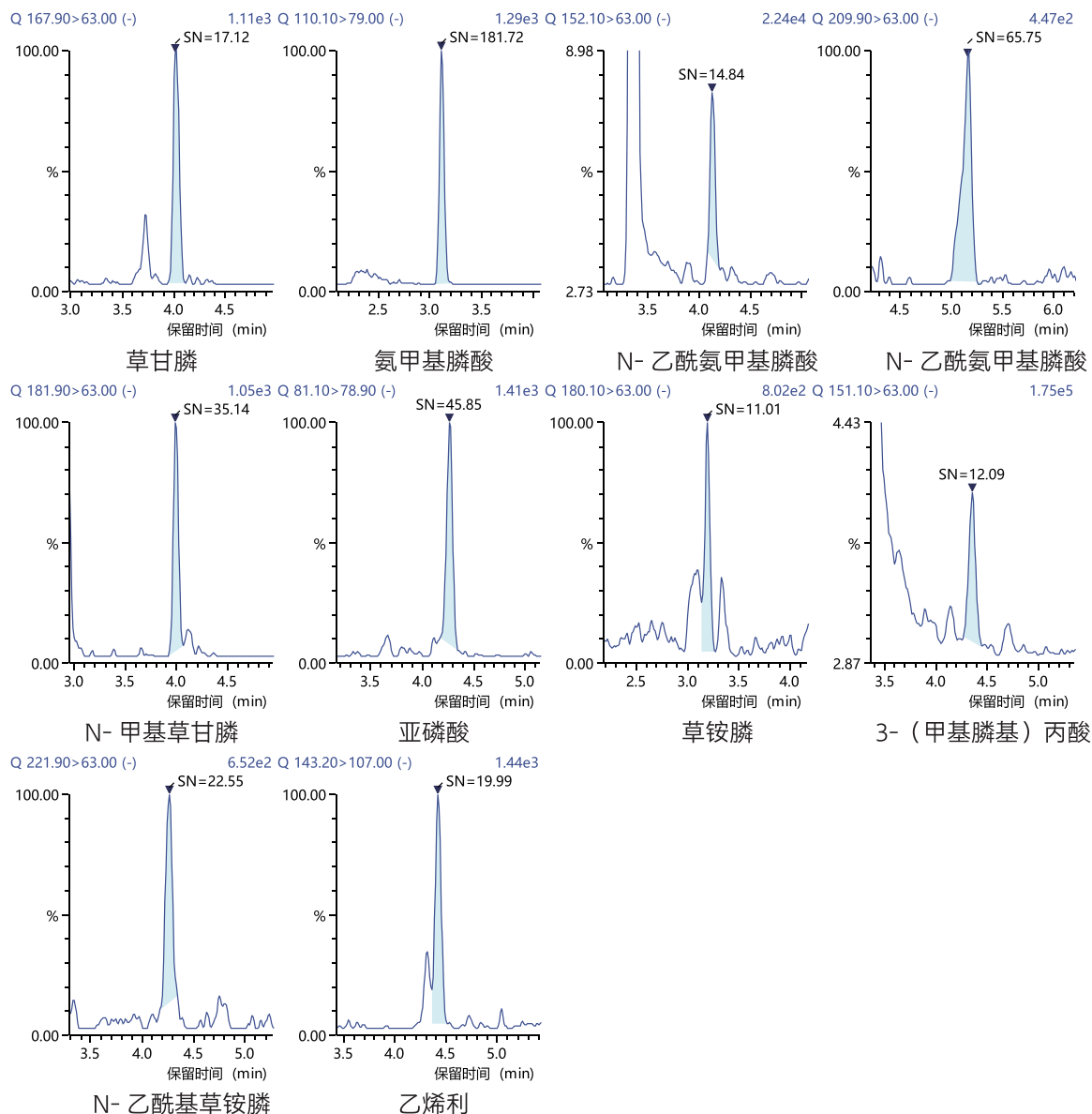


图 2 10 种物质在韭菜基质中的定量离子色谱图 (0.001 mg/L)

2.2 校准曲线

按照 1.4 步骤制备空白韭菜基质样品，精确吸取一定量的混合标准工作溶液，用空白基质溶液稀释成质量浓度为 0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L 和 0.2 mg/L 的基质匹配标准工作溶液，供液相色谱 - 质谱联用仪测定。以农药定量离子的质量色谱图峰面积为纵坐标、相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线，各化合物的校准曲线相关系数、线性范围和精确度见表 4。

表 4 校准曲线

序号	化合物	保留时间	R ²	线性范围	UHPLC 测试结果
1	草甘膦	4.018	0.9994	0.001-0.2	91.78-112.46
2	氨甲基膦酸	3.109	0.9995	0.001-0.2	92.11-109.36
3	N- 乙酰氨甲基膦酸	4.128	0.9969	0.001-0.2	92.71-110.13
4	N- 乙酰基草甘膦	5.160	0.9999	0.001-0.2	95.19-108.73
5	N- 甲基草甘膦	3.989	0.9998	0.001-0.2	93.24-110.54
6	亚磷酸	4.266	0.9990	0.001-0.2	93.25-111.78
7	草铵膦	3.194	0.9998	0.001-0.2	91.58-110.66
8	3-（甲基膦基）丙酸	4.352	0.9957	0.001-0.2	91.85-110.91
9	N- 乙酰基草铵膦	4.261	0.9959	0.001-0.2	93.40-112.22
10	乙烯利	4.420	0.9999	0.001-0.2	92.81-104.17

2.3 精密度

按照 1.4 步骤制备空白韭菜基质样品，精确吸取一定量的混合标准工作溶液，用空白基质溶液稀释成低、中、高浓度基质匹配溶液，浓度分别为 0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L，每个浓度连续进样 6 次，考察该分析方法的精密度，各化合物的峰面积 RSD 在 1.05%~7.78% 之间，保留时间 RSD 在 0.5 %-0.11% 之间，表明方法重复性良好。

表 5 低、中、高浓度精密度 (n=6)

序号	化合物	0.005 mg/L		0.01 mg/L		0.05 mg/L	
		峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%
1	草甘膦	5.28	0.07	1.77	0.09	0.59	0.06
2	氨甲基膦酸	5.88	0.09	3.15	0.10	1.47	0.07
3	N- 乙酰氨甲基膦酸	1.86	0.05	5.02	0.09	0.82	0.05
4	N- 乙酰基草甘膦	2.64	0.09	3.06	0.12	1.05	0.06
5	N- 甲基草甘膦	5.28	0.08	3.35	0.09	3.21	0.05
6	亚磷酸	5.15	0.06	3.56	0.07	1.63	0.05
7	草铵膦	4.17	0.08	5.09	0.09	2.40	0.09
8	3-（甲基膦基）丙酸	6.00	0.07	3.52	0.07	1.91	0.05
9	N- 乙酰基草铵膦	7.78	0.11	3.11	0.10	1.92	0.07
10	乙烯利	2.60	0.07	3.02	0.07	0.95	0.05

2.4 加标回收率

取空白韭菜样品，按照 1.4 步骤中制备低、中、高浓度加标样品，加标样品均平行制备 3 份，加标回收率测试结果显示样品的平均加标回收率在 94.6% ~ 118.6% 之间，相对标准偏差在 1.4% ~ 9.2% 之间，表明方法准确度良好。

表 6 实际样品分析与加标实验结果 (n=3)

序号	化合物	加标 1 (0.005 mg/kg)		加标 2 (0.01 mg/kg)		加标 2 (0.02 mg/kg)	
		回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	草甘膦	108.6	6.5	101.8	4.8	100.9	2.0
2	氨甲基膦酸	110.3	7.1	107.9	4.8	95.5	3.2
3	N- 乙酰氨甲基膦酸	108.8	9.2	101.9	6.0	103.3	7.6
4	N- 乙酰基草甘膦	116.8	4.7	118.6	3.5	108.6	1.4
5	N- 甲基草甘膦	109.5	5.2	111.5	7.8	105.3	3.3
6	亚磷酸	105.8	9.3	101.4	8.9	98.3	7.9
7	草铵膦	109.1	2.7	104.9	2.9	96.9	5.2
8	3- (甲基膦基) 丙酸	100.7	9.4	96.2	3.3	99.6	5.8
9	N- 乙酰基草铵膦	109.4	4.1	104.7	2.6	102.3	6.1
10	乙烯利	99.9	5.3	94.6	2.5	94.9	3.3

2.5 长期稳定性

制备韭菜加标样品，加标浓度为 0.015 mg/kg，按照 1.4 步骤中完成样品前处理，并将样品连续进样 100 针，测试本方法的长期稳定性，各农药峰面积的相对标准偏差在 2.75%~5.77% 之间，方法长期稳定性良好。

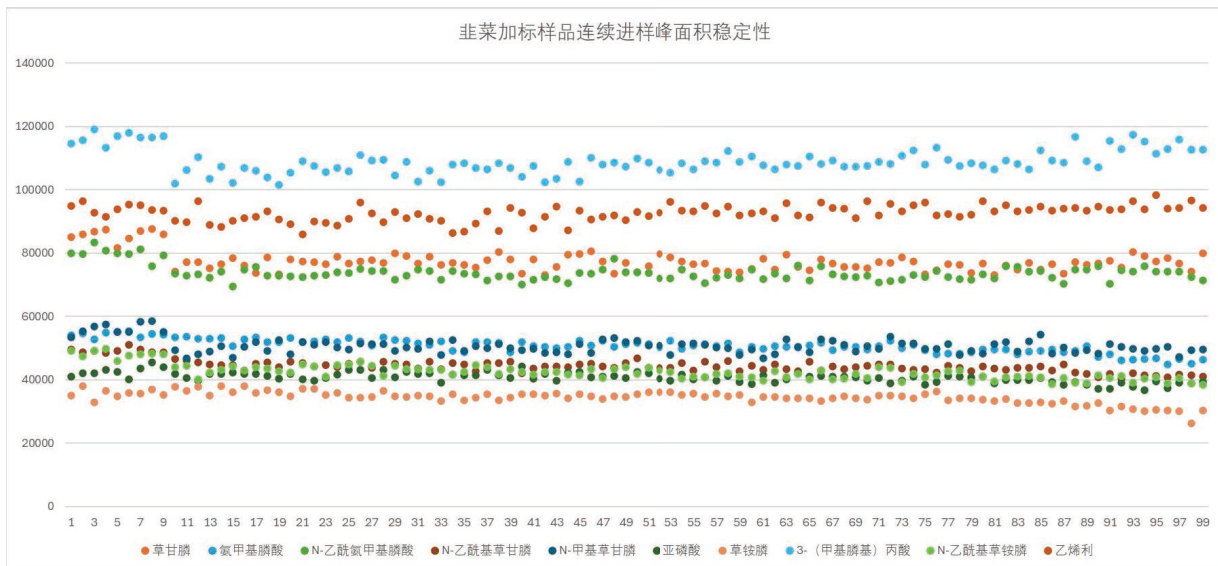


图 3 韭菜加标样品连续进样峰面积 (散点图)

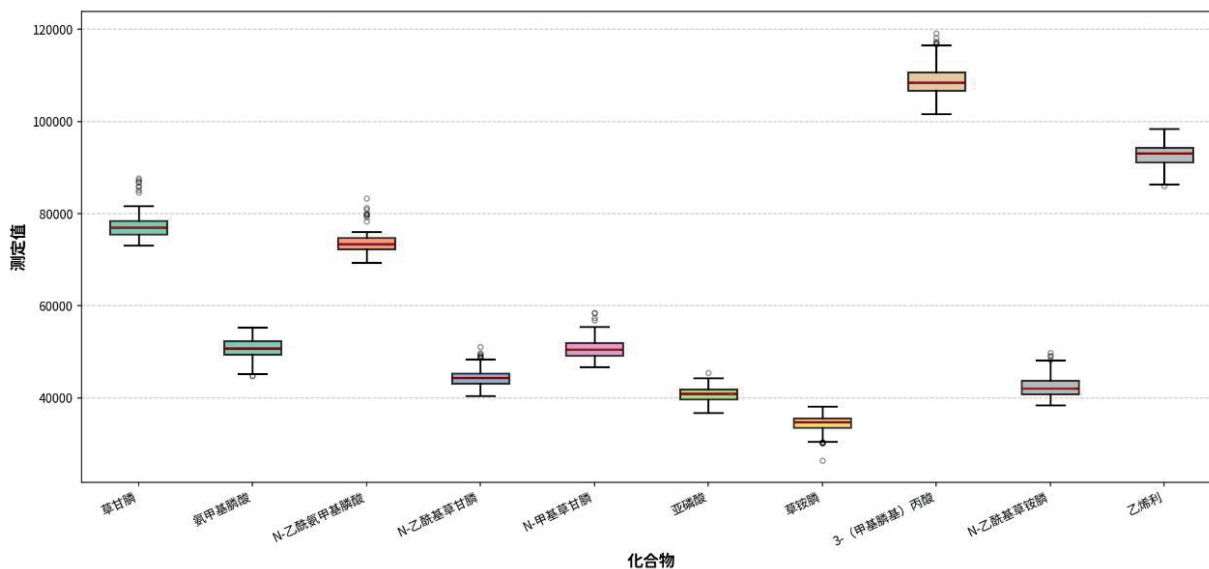


图4 韭菜加标样品中连续进样峰面积 (箱形图)

结论

本文利用岛津三重四极杆质谱 LCMS-8060RX, 参考《GB 23200.122-2026 食品安全国家标准 植物源性食品中草甘膦等4种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》检测标准, 按照标准规定的前处理流程和液相色谱-质谱联用条件, 建立了草甘膦等4种农药及代谢物的分析检测方法。方法在15 min内分析10种极性农药成分, 本方案验证了韭菜基质, 方法学验证数据良好, 方法准确可靠, 供相关人员参考。

岛津应用云

