

LC-MS/MS 分析西兰花中草甘膦等 4 种农药及代谢物

LCMSMS-1109

摘要： 本文使用岛津三重四极杆质谱 LCMS-8045RX，参照标准《GB 23200.122-2026 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》，建立了相关物质的分析检测方法。方法以西兰花为基质，外标法定量，考察了各化合物的基质匹配校准曲线，各农药及代谢物在 5.0~500 mg/L 浓度范围内线性关系良好，相关系数 r 在 0.998 以上。高、中、低三个浓度的基质加标溶液，连续 6 次进样，化合物保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.02%~0.35% 和 0.54%~8.90% 之间，仪器精密度良好。西兰花基质在高、中、低浓度的平均加标回收率在 88.3% ~ 111.2% 之间，相对标准偏差在 0.3%~10.4% 之间。方法同时考察了各农药及代谢物在仪器上的长期进样稳定性，100 针进样峰面积的相对标准偏差在 4.83%~9.92% 之间。

关键词： LCMS-8045RX 草甘膦等 4 种农药及代谢物 西兰花

技术特点：

- ❖ 本方法参照标准《GB 23200.122-2026》，开展西兰花基质的检测方法学验证工作，该方法定量限可达 0.05 mg/kg，性能指标完全符合标准规定要求。
- ❖ 农药基质标样连续进样 100 针，各农药峰面积的相对标准偏差在 4.83%~9.92% 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标准《GB 23200.122-2026 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》，并于 2026 年 3 月 1 日起正式实施。

该标准使用季铵化聚乙烯醇阴离子交换色谱柱，可在非衍生条件下一性同时分析草甘膦、草铵膦、乙烯利及膦酸等 4 种高极性农药及其代谢物。基质覆盖谷物、油料、茶叶、蔬菜、水果、坚果、食用菌

等全部植物源性食品，前处理简单快速，定量限低至 0.05 mg/kg，低于国标 GB 2763 限量要求。

本方法使用岛津 LCMS-8045RX 液质联用仪，根据标准规定的前处理流程和液相色谱 - 质谱联用条件，建立了西兰花基质中草甘膦等 4 种农药及代谢物的分析检测方法。方法简单灵敏，准确度高，可为植物源性食品中草甘膦等 4 种农药及其代谢物残留量检测提供实验参考。

■ 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-8045RX，具体配置如下：

输 液 泵：LC-40B X3

系 统 控 制 器：CBM-40

自动进样器：SIL-40C X3

三重四极杆质谱仪：LCMS-8045RX

柱 温 箱：CTO-40S (FCV-0206)

色谱工作站 LabSolutions Ver. 5.135; 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 (150 mm×4.0 mm 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：20 μL 柱 温：40℃
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)	单元	Command	Value
0.50	泵	B. Conc	10.0
1.00	泵	B. Conc	40.0
4.00	泵	B. Conc	80.0
5.00	泵	B. Conc	82.5
6.00	泵	B. Conc	95.0
12.00	泵	B. Conc	95.0
12.10	泵	B. Conc	10.0
15.00	控制器	Stop	

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
2.50	柱温箱	Oven Valve 2	0	色谱柱流出液进质谱
8.00	柱温箱	Oven Valve 1	1	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 D L 温 度：220℃
加热气流速：15.0 L/min 接 口 温 度：400℃
干燥气流速：10.0 L/min 喷 雾 针 位 置：+1
MRM 参 数：见表 3

表 3 MRM 参数

序号	化合物	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias	Collision Energy	Q3 Pre Bias	接口电压 /KV
1	草甘膦	1071-83-6	168.2	63.0* 79.0	12 12	23 43	23 29	-0.05

2	氨甲基磷酸	1066-51-9	110.0	78.9*	12	26	27	-0.05
				63.0	12	23	21	
3	N-乙酰氨基 甲基膦酸	57637-97-5	152.20	63.0*	10	25	23	-0.25
				110.1	10	14	11	
4	N-乙酰基草甘膦	129660-96-4	210.1	63.0*	25	32	23	-0.25
				150.1	14	14	29	
5	N-甲基草甘膦	24569-83-3	182.2	78.9*	10	23	28	-0.05
				63.0	12	60	23	
6	亚磷酸	13598-36-2	80.9	79.0*	14	21	28	-0.25
				63.0	15	29	11	
7	草铵膦	77182-82-2	180.2	63.0*	11	38	25	-0.05
				85.0	10	30	16	
8	3-(甲基膦基) 丙酸	15090-23-0	151.1	63.0*	29	35	22	-0.25
				133.1	10	18	14	
9	N-乙酰基草铵膦	73634-73-8	222.1	63.1*	27	52	23	-0.25
				136.1	15	22	13	
10	乙烯利	16672-87-0	143.0	107.0*	10	11	21	-0.25
				78.90	10	18	15	

注：* 表示定量离子

1.3 空白基质样品前处理

混合标准工作溶液配制（5 mg/L）：准确吸取混合标准储备溶液（100 mg/L）500 μ L 于聚丙烯容量瓶中，用水定容至 10 mL，混匀，避光 -18℃及以下条件保存于 PP 储液瓶，有效期 1 个月。

校准曲线溶液配制：准确移取前述混合标准工作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 0.005 mg/L ~ 0.5 mg/L 之间。

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，200 rpm 振荡提取 30 min，5000 rpm 离心 5min，吸取上清液转移至 25 mL 容量瓶中，残渣再加入 7 mL 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（HLB，60 mg/3 mL），负压下使定容液逐滴流出，接收流出液于离心管，经 0.22 μ m 微孔滤膜过滤后，装入 PP 样品瓶，待测。

■ 结果与讨论

2.1 专属性和灵敏度

0.02 mg/L 草甘膦等 4 种农药及代谢物在西兰花基质中的定量色谱图如图 1 所示。

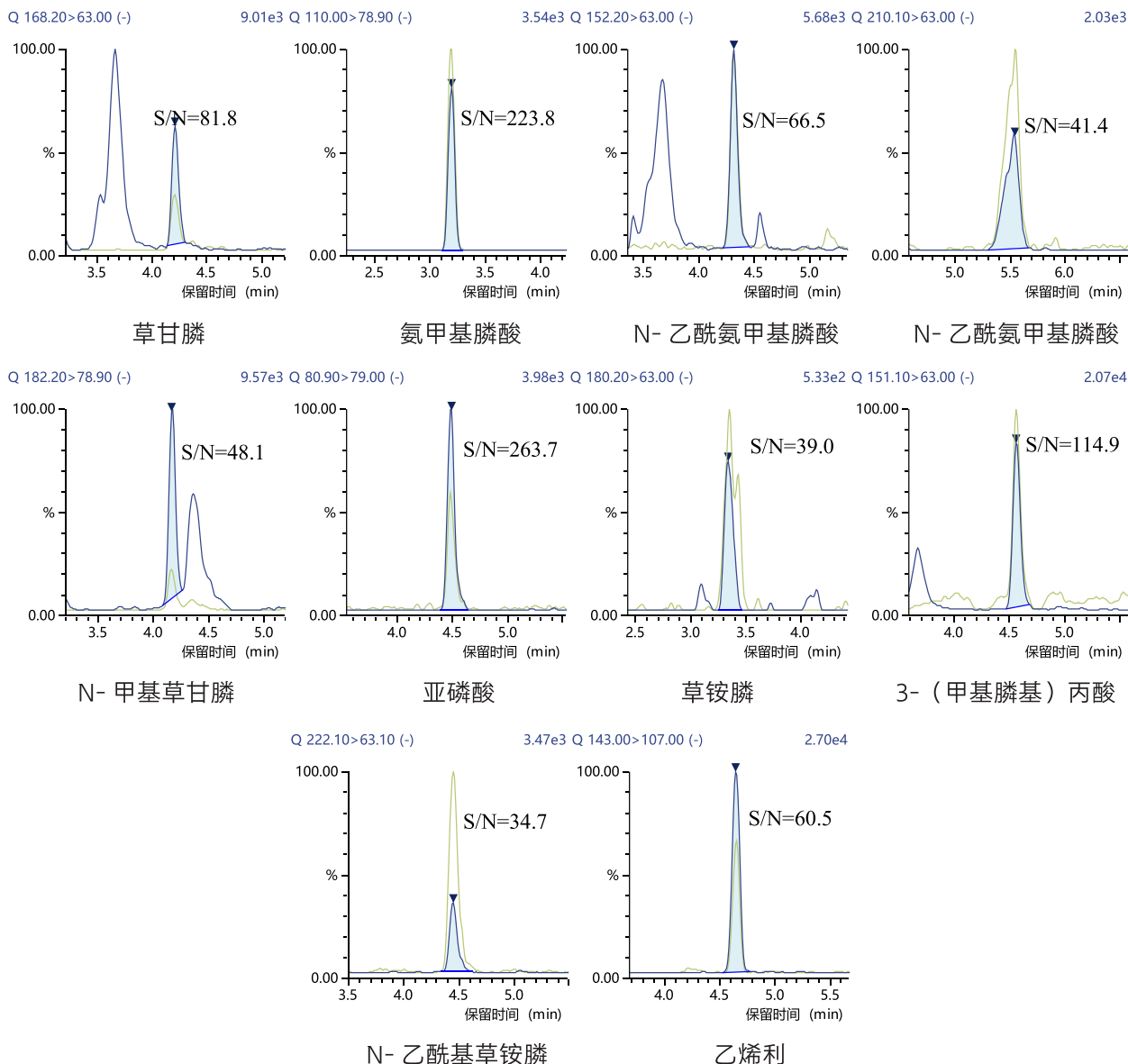


图1 10种物质在西兰花基质中的定量离子色谱图 (0.02 mg/L)

2.2 校准曲线

按照 1.4 步骤制备空白西兰花基质样品，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 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 和 0.5 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。以基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，相对应的农药定量离子的质量色谱图峰面积为纵坐标，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	校准曲线	R	准确度 (%)
1	草甘膦	4.204	$y = 1148788x + 948.4547$	0.9985	94.4~112.5
2	氨甲基膦酸	3.186	$y = 736615.5x + 915.1078$	0.9982	92.7~115.4
3	N- 乙酰氨基膦酸	4.310	$y = 1265606x + 1525.467$	0.9981	96.1~113.9
4	N- 乙酰基草甘膦	5.537	$y = 845271.7x - 908.4772$	0.9983	86.1~116.6
5	N- 甲基草甘膦	4.163	$y = 1671504x + 5316.934$	0.9993	86.1~117.4
6	亚磷酸	4.487	$y = 877321.2x + 997.0393$	0.9990	93.0~111.3
7	草铵膦	3.333	$y = 137662.8x + 199.9055$	0.9989	84.2~110.9
8	3- (甲基膦基) 丙酸	4.556	$y = 5061864x + 1475.971$	0.9988	94.2~111.9
9	N- 乙酰基草铵膦	4.458	$y = 941046.5x - 922.6125$	0.9984	87.1~119.6
10	乙烯利	4.642	$y = 5875249x + 9870.971$	0.9987	84.0~116.1

2.3 精密度

按照 1.4 步骤制备空白西兰花基质样品，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 0.01、0.05 和 0.5 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 0.54%~8.90% 之间，保留时间 RSD 在 0.02 %-0.35% 之间，方法重复性良好。

表 5 低、中、高浓度精密度 (n=6)

序号	化合物	0.01 mg/L		0.05 mg/L		0.5 mg/L	
		峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间
		RSD%	RSD%	RSD%	RSD%	RSD%	RSD%
1	草甘膦	0.12	6.89	0.08	2.51	0.09	1.24
2	氨甲基膦酸	0.12	8.90	0.13	0.98	0.12	1.18
3	N- 乙酰氨基膦酸	0.08	6.45	0.08	1.72	0.10	0.97
4	N- 乙酰基草甘膦	0.31	4.78	0.19	4.18	0.07	1.48
5	N- 甲基草甘膦	0.06	6.09	0.08	4.49	0.09	0.54
6	亚磷酸	0.09	4.82	0.06	2.53	0.09	0.93
7	草铵膦	0.35	8.71	0.31	6.41	0.13	3.18
8	3- (甲基膦基) 丙酸	0.02	2.08	0.05	2.48	0.09	0.73
9	N- 乙酰基草铵膦	0.15	8.79	0.08	2.45	0.10	1.35
10	乙烯利	0.06	2.84	0.06	1.97	0.09	0.74

2.4 加标回收率

取空白西兰花样品，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 88.3% ~ 111.2% 之间，相对标准偏差在 0.3% ~ 10.4% 之间，方法准确度良好。

表 6 加标实验结果 (n=3)

序号	化合物	加标浓度 0.05 mg/kg		加标浓度 0.1 mg/kg		加标浓度 1 mg/kg	
		回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	草甘膦	96.8	10.4	93.7	6.0	103.6	2.4
2	氨甲基膦酸	105.7	8.6	99.6	6.4	98.3	1.1
3	N- 乙酰氨甲基膦酸	98.6	3.4	99.6	5.3	100.3	0.6
4	N- 乙酰基草甘膦	100.5	7.2	107.1	3.5	111.2	2.6
5	N- 甲基草甘膦	96.8	2.5	106.2	1.0	109.7	2.5
6	亚磷酸	102.2	8.7	102.5	4.1	104.4	1.3
7	草铵膦	97.7	10.4	89.9	9.2	91.7	3.0
8	3- (甲基膦基) 丙酸	94.1	4.8	96.2	1.8	94.2	0.7
9	N- 乙酰基草铵膦	100.4	2.5	96.4	1.5	88.3	1.1
10	乙烯利	96.1	4.9	103.8	1.8	102.9	0.3

2.5 长期稳定性

取农药混合标准工作溶液，用空白西兰花基质溶液配成质量浓度为 0.05 mg/L 的样品，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 4.83%~9.92% 之间，方法长期稳定性良好（见图 2~3 西兰花基质标样连续进样峰面积散点图及箱线图）。

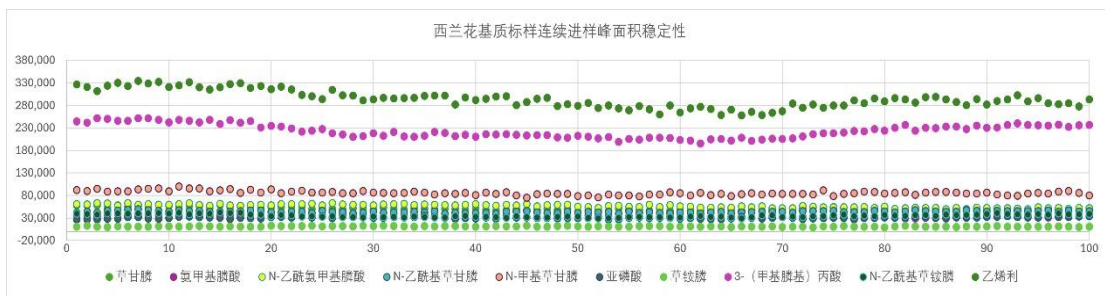


图 2 西兰花基质标样连续进样峰面积（散点图）

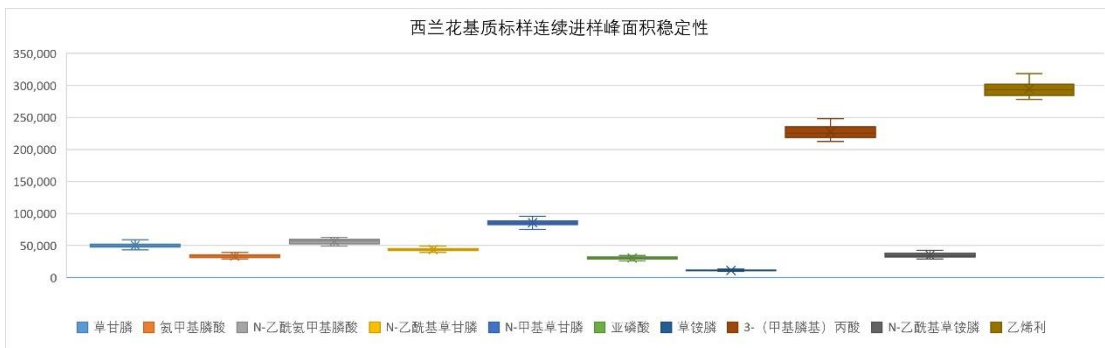


图 3 西兰花基质标样连续进样峰面积（箱线图）

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆质谱 LCMS-8045RX，参考标准《GB 23200.122-2026 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》，建立了草甘膦等 4 种农药及代谢物的分析检测方法。本方案验证了西兰花基质，方法可在 15 min 内完成 10 种极性农药成分的分析，方法学验证数据良好，方法准确可靠，可供相关人员参考。

岛津应用云

