

LC-MS/MS非衍生化法测定食品中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸残留量

LCMSMS-853

摘要：本文参考标准 SN/T 4655-2016《出口食品中草甘膦及其代谢物残留量测定方法 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》，采用生物惰性超高效液相色谱四极杆质谱联用仪建立了一种直接测定食品中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸残留量的方法。该方法使用非衍生化法，前处理操作简单。生物惰性超高效液相色谱仪可抑制金属吸附，改善峰形，提升灵敏度，降低残留。草甘膦和氨甲基膦酸在 2~500 ng/mL 线性范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，准确度在 92.3%~111.5% 之间。该方法定量限为 2.5 µg/kg，远低于标准规定的 50 µg/kg。

关键词：三重四极杆液质联用仪 食品 草甘膦 氨甲基膦酸

技术特点：

- ❖ 使用非衍生化法直接测定草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸，前处理操作简单。
- ❖ 使用生物惰性超高效液相色谱仪，抑制金属吸附，改善峰形。

草甘膦作为茎叶处理除草剂，具有高效、广谱、低毒、低残留、易于被微生物分解，不破坏土壤环境，对大多数植物具有灭生性等优点被广泛使用。我国是草甘膦生产、使用和出口大国，草甘膦在土壤或水中代谢后，会生成氨甲基膦酸 (AMPA)。

本文参考标准 SN/T 4655-2016《出口食品中草甘膦及其代谢物残留量测定方法 液相色谱 - 质谱

/ 质谱法》，采用生物惰性超高效液相色谱四极杆质谱联用仪建立了一种直接测定食品中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸残留量的方法。使用非衍生化法前处理操作相对简单，Nexera XS Inert 生物惰性超高效液相色谱仪，在保证超高耐压的前提下，管路经 peek 材料内衬，实现全流路惰性化，抑制金属吸附，改善峰形，提升灵敏度，降低残留。

实验部分

1.1 仪器

Nexera XS Inert 生物惰性超高效液相色谱与三重四极杆质谱 LCMS-8060 联用仪，配置如下：

系统控制器：	CBM-40	自动进样器：	SIL-40C XSi
脱气机：	DGU-405	柱温箱：	CTO-40C
输液泵：	LC-40D XSi×2	质谱仪：	LCMS-8060
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.114		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：	Shodex Asahipak NH2P-50 2D (150 mm x 2.0 mm I.D., 5 µm)		
流动相：	A-5 mM 乙酸铵水溶液 (氨水调 PH 10~11)；B- 乙腈溶液		
进样体积：	10 µL	柱温：	35°C
流速：	0.2 mL/min		
清洗模式：	Rinse Pump->Rinse Port (R3 清洗液为异丙醇 / 水 / 乙酸 =50/50/1)		
洗脱方式：	梯度洗脱，B 相起始浓度为 80%，时间程序如表 1 所示。		

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
2.00	泵	B Conc	80
2.01	泵	B Conc	20
8.00	泵	B Conc	20
8.01	泵	B Conc	80
12.00	控制器	STOP	

质谱条件

离子化模式：	ESI(-)	接口温度：	300°C
雾化气流速：	3.0 L/min	D L 温度：	250°C
加热气流速：	10.0 L/min	加热模块温度：	400°C
干燥气流速：	10.0 L/min	接口电压：	-3 kV
扫描模式：	多反应监测 (MRM)	MRM 参数：	见表 2

表 2 草甘膦和氨甲基磷酸的 MRM 参数

序号	中文名称	英文缩写	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre (V)	CE(V)	Q3 Pre (V)
1	草甘膦	GLY	1071-83-6	168.10	62.90*	18.0	22.0	21.0
					78.95	20.0	46.0	28.0
2	氨甲基磷酸	AMPA	1066-51-9	110.40	63.00*	11.0	21.0	11.0
					79.00	13.0	24.0	14.0

* 代表定量离子对。

1.3 样品前处理

(1) 实际样品：参照标准 SN/T 4655-2016《出口食品中草甘膦及其代谢物残留量测定方法 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》中“7.1 提取和 7.2 净化”部分。

(2) 空白样品和基质校准曲线溶液：取等量相似基质的空白样品于离心管中，其中一份作为空白样品，其他添加 GLY 和 AMPA 标准物质作为基质校准曲线溶液（添加样品的浓度分别为 0.5、1.25、2.5、5、12.5、25、50 和 125 ng/mL），与实际样品平行操作，得到空白样品提取液和基质校准曲线溶液（终浓度分别为 2、5、10、20、50、100、200 和 500 ng/mL）供仪器分析。

■ 结果与讨论

2.1 定量限溶液 MRM 色谱图

按 1.2 中的分析条件进行测定，2 ng/mL 的基质校准曲线溶液中各化合物的 S/N 均大于 10，灵敏度良好，符合定量要求。草甘膦和氨甲基磷酸的 MRM 色谱图如下图 1 所示。

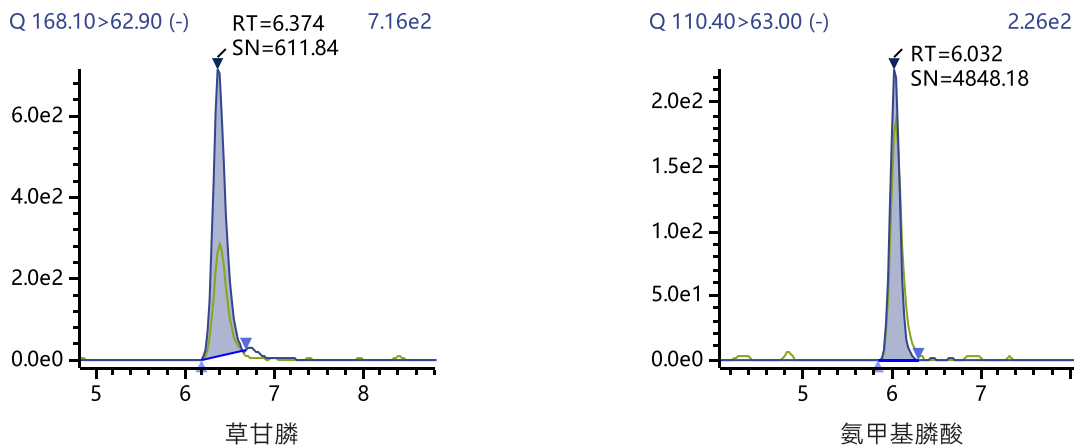


图 1 草甘膦和氨基磷酸定量限溶液 MRM 色谱图 (2 ng/mL)

2.2 线性范围

按 1.2 中的分析条件进行测定，以各目标物浓度为横坐标，目标物峰面积为纵坐标，以外标法绘制校准曲线，所得校准曲线线性范围为 2~500 ng/mL，线性关系良好，相关系数均大于 0.999，准确度在 92.3%~111.5% 之间，线性方程等参数见图 2。

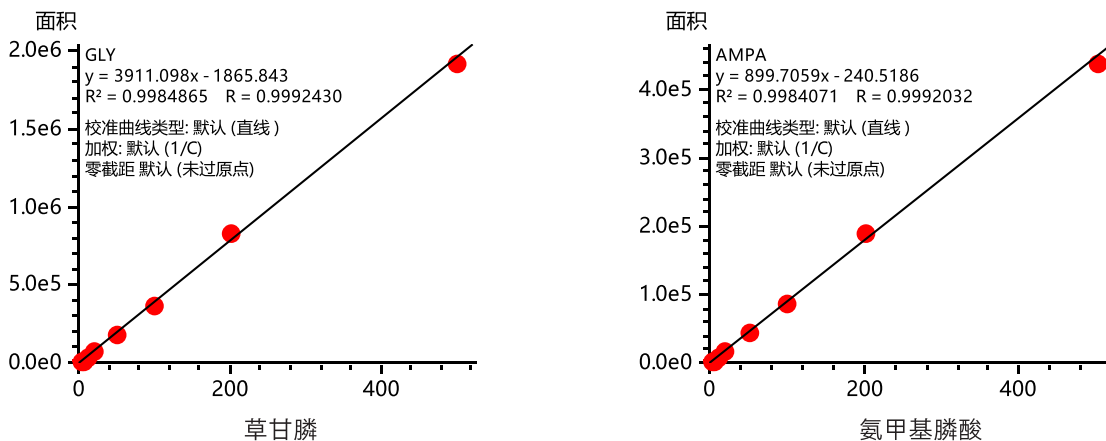


图 2 草甘膦和氨基磷酸校准曲线

2.3 精密度实验

按 1.2 中的分析条件进行测定，选择低中高三个浓度对照品溶液，分别连续进样测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的相对标准偏差如表 3 所示，RSD% 分别在 0.03%~0.37% 和 0.57%~4.83% 之间，实验结果表明，该分析方法具有良好的精密度。

表 3 保留时间和峰面积精密度结果 (n=6)

序号	名称	低浓度 (5 ng/mL)		中浓度 (50 ng/mL)		高浓度 (500 ng/mL)	
		保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)	保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)	保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)
1	草甘膦	0.37	3.48	0.10	0.80	0.03	0.57
2	氨基磷酸	0.06	4.83	0.06	1.52	0.03	0.90

2.4 加标回收率

向市售苹果样品溶液中添加草甘膦和氨甲基膦酸标准品溶液，按 1.3 程序前处理后，得到浓度为 5 和 50 ng/mL 的样品加标溶液，每个水平重复测定 3 次，质控样品的准确度和精密度结果如表 4 所示，平均回收率在 89.5~102.3% 之间，RSD% 在 1.39~6.49% 之间。

表 4 方法回收率结果 (n=3)

序号	名称	加标浓度 (5 ng/mL)		加标浓度 (50 ng/mL)	
		回收率 (%)	相对标准偏差 (RSD%)	回收率 (%)	相对标准偏差 (RSD%)
1	草甘膦	99.2	4.79	89.5	2.02
2	氨甲基膦酸	102.3	6.49	95.1	1.39

■ 结论

本文参考标准 SN/T 4655-2016《出口食品中草甘膦及其代谢物残留量测定方法 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》，采用生物惰性超高效液相色谱四极杆质谱联用仪建立了一种直接测定食品中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸残留量的方法。线性范围宽，线性良好，重复性良好，精确度高，回收率高，方法可靠。定量限为 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，远低于标准规定的 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

岛津应用云

