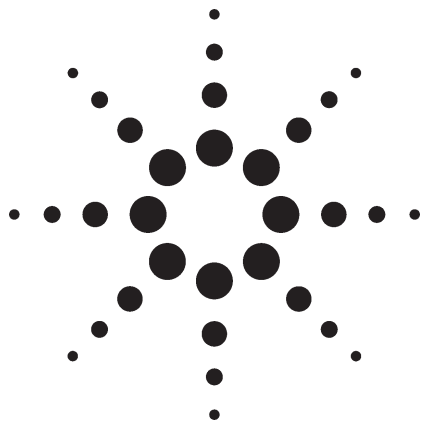




液相色谱 / 电喷雾 - 质谱联用 检测草甘磷和氨甲基膦酸

——环境分析

Paul Zavitsanos* and Chin-Kai Meng
*Agilent Technologies, Inc. 2850 Centerville Road Wilmington,
DE 19808-1610*

前言

草甘磷是在森林管理，城市建设和农业中使用最广泛的除草剂。草甘磷属于低毒环境友好类除草剂^[1]。但是，它对人类和环境的毒性仍然受到关注，有关这方面的评论已经发表^[2]。

鉴于草甘磷在世界范围使用情况，需要建立一个有效的分析方法用于分析检测草甘磷及其代谢物，即氨甲基膦酸(AMPA, $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2-\text{CH}_2$)。任何分析方法必须能够同时分析草甘磷及其代谢物，氨甲基膦酸，因

为，若未发现草甘磷时，可它已经能转换为其代谢物，氨甲基膦酸。

因为这些农药的高极性特征，一般有机溶剂不能从基质中萃取出来。这使得检测方法具有挑战性。Stalikas 和 Konidari^[3]建立了许多分析方法，包括气相，液相，离子色谱，酶联免疫法，和毛细管液相。

尽管气-质方法相对便宜而灵敏度高，但是样品制备非常复杂，需要衍生反应。而液相色谱方法的灵敏度又有一定的限制。

本文介绍的方法，为液/质分析方法，配合柱后衍生反应，可达 10–50 ppb 的检测水平。



Agilent Technologies

实验方法

样品制备

1. 配置反应试剂溶液：10 mg/ml, Fmoc 乙腈溶液
2. 制备缓冲溶液：5%Na₂B₄O₇•10H₂O, pH=9.1
3. 于 50 μL 样品萃取物中，加入 50 μL 缓冲液，混合
4. 加入 50 μL 反应试剂溶液
5. 放置 4 小时

分析仪器：Agilent 1100 LC/MS；电喷雾正离子模式

质谱条件

- 毛细管电压：3500 V
- 干燥气：氮气，12 L/min，350℃
- 雾化气：氮气，60 psi
- 碎片电压：100 V
- 质量范围：120–1200 amu
- 选择离子扫描：m/z 334 和 392

液相条件

- 分析柱：ZORBAX, XDB-C8, 4.6 mm × 50 mm, 5 μm, 柱温：50 度
- 预柱用泵：1100 二元泵
- 流动相：A=50mM 醋酸铵水溶液
B=乙腈
- 梯度：0 分钟–5 分钟 0% B 到 95% B；保持 3 分钟
- 预柱流速：0.7 ml/min
- 流速：0.5 ml/min
- 进样体积：1 微升
- 二极管阵列检测器及微盘自动进样器

结果

图 1 所示为目标化合物及衍生物的分子结构。

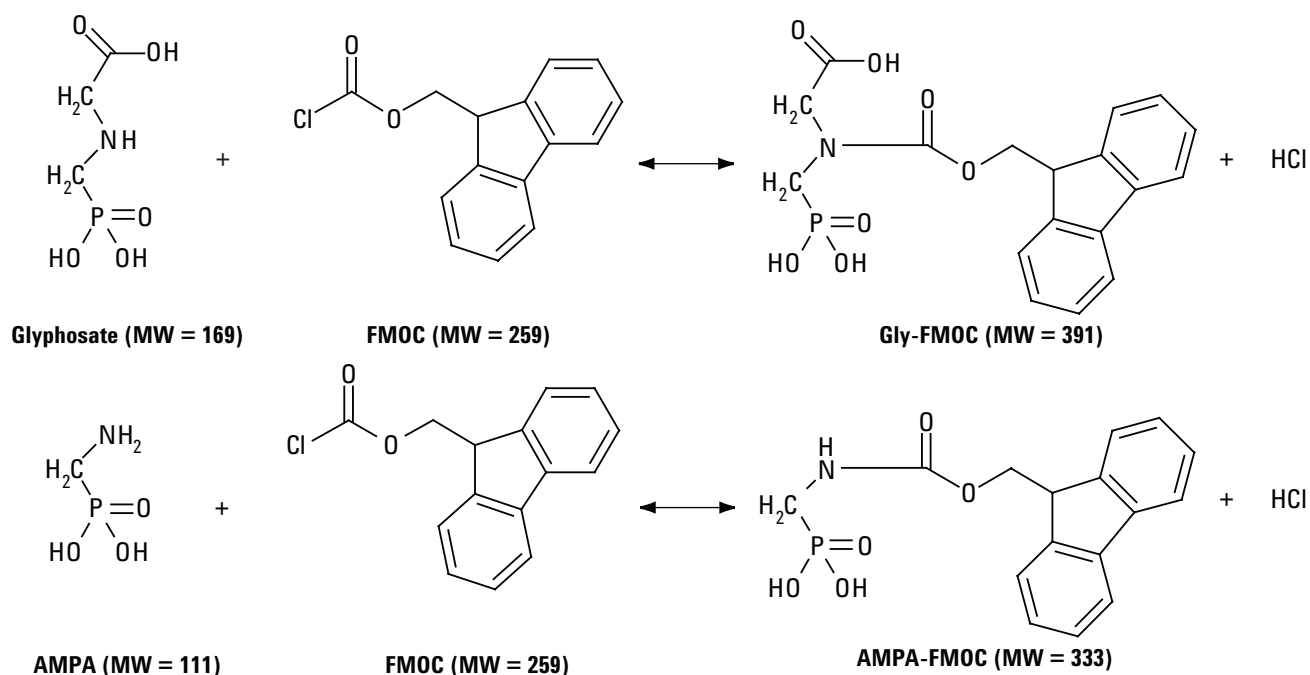


图 1. 草甘磷和氨甲基膦酸与 FMOC 的衍生化反应

图2所示为两个化合物衍生物的质谱图。 m/z 392 和 334 分别代表草甘磷和氨甲基膦酸离子。

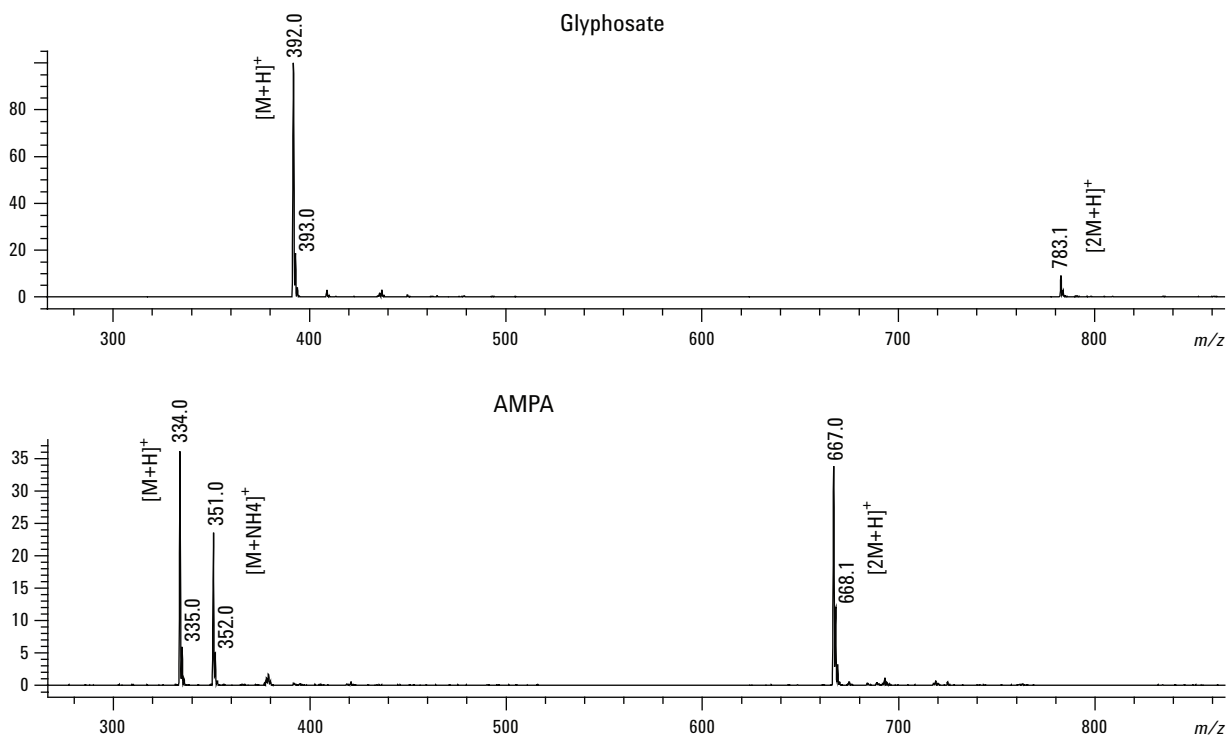


图2. 草甘磷和氨甲基膦酸的质谱图

图3所示为低浓度水平草甘磷和氨甲基膦酸衍生物的选择离子图。

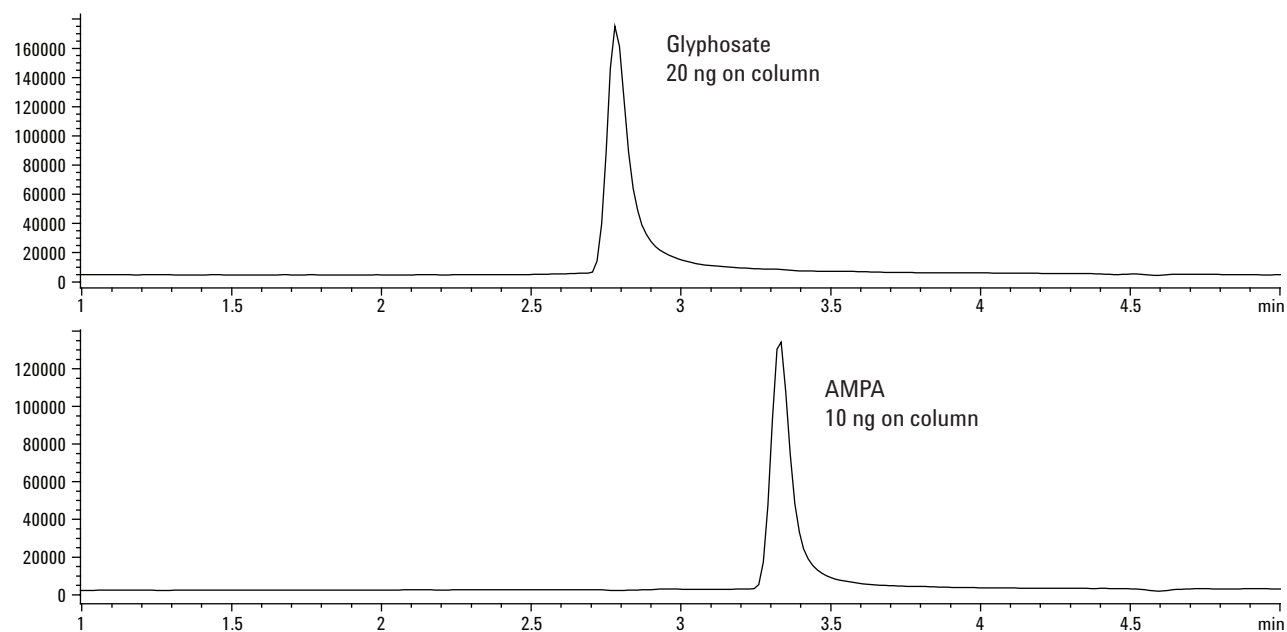


图3. 草甘磷和氨甲基膦酸的选择离子图

图 4 所示为高浓度水平草甘磷和氨甲基磷酸衍生物的选择离子图。

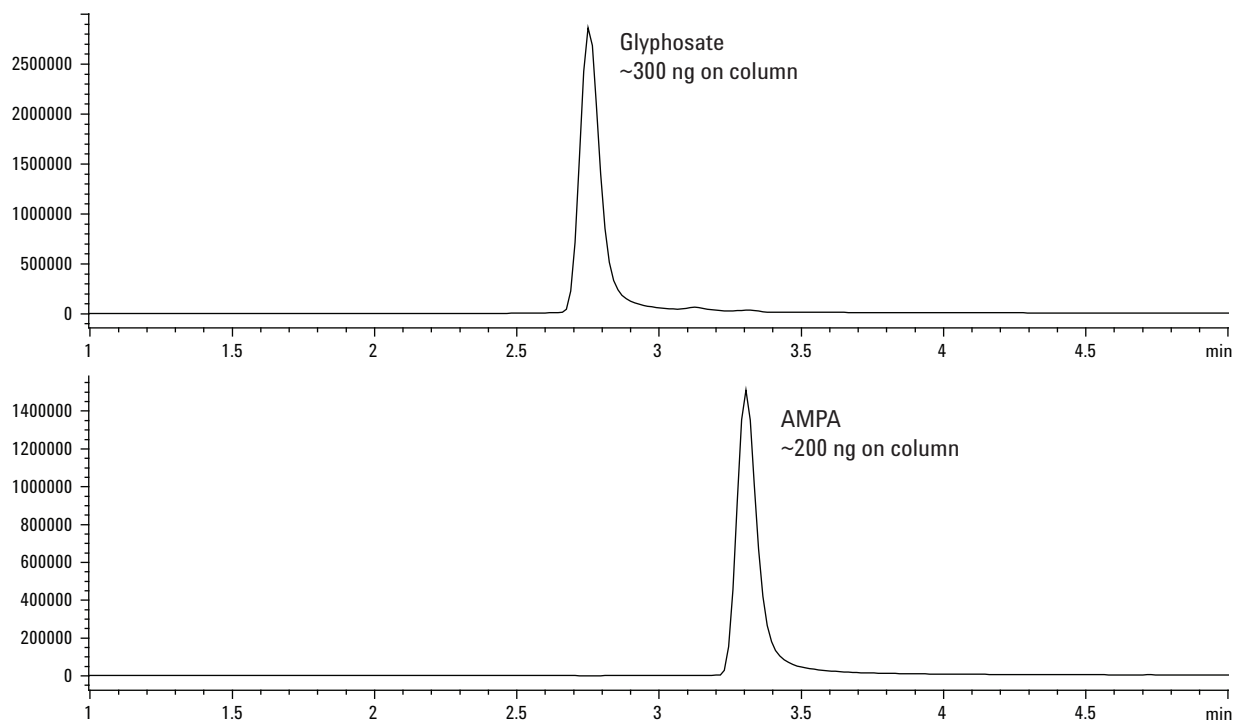


图 4. 高浓度水平草甘磷和氨甲基磷酸衍生物的选择离子图

图 5 和 6 草甘磷和氨甲基磷酸衍生物的丰度与浓度的关系曲线。

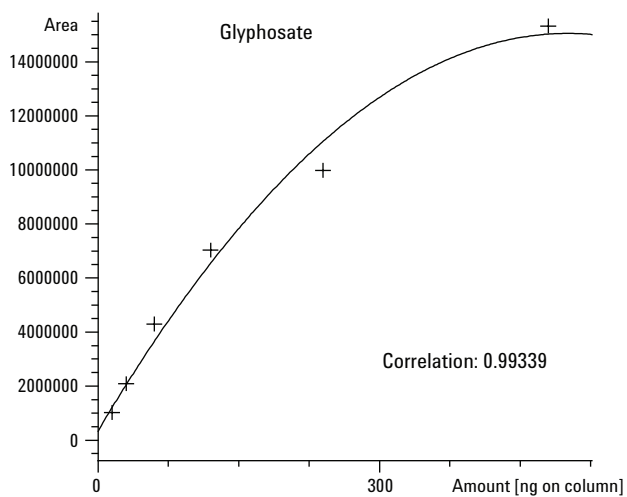


图 5. 草甘磷衍生物, $[M+H]^+$, m/z 392, 峰强度与浓度的关系曲线

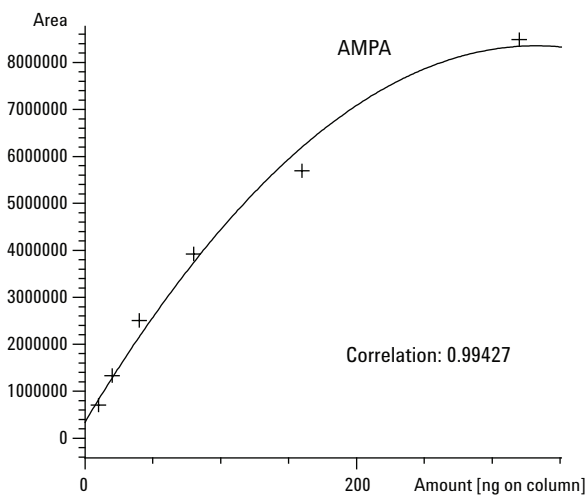


图 6. 氨甲基磷酸衍生物, $[M+H]^+$, m/z 334, 峰强度与浓度的关系曲线

高浓度水平的浓度曲线的非线性可能是因为FMOc的浓度不足而致。Yang^[4]对此作了深入的研究,经优化之后,在负离子模式条件下,呈线性关系。

如图7和8所示,在负离子模式条件下,离子m/z 390和332(分别为草甘磷和氨甲基膦酸)丰度与浓度的相关曲线。

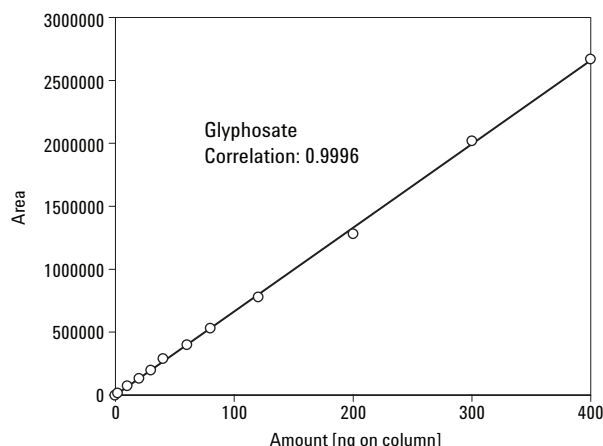


图7. 草甘磷衍生物,[M-H]⁻, m/z 390, 峰强度与浓度的关系曲线

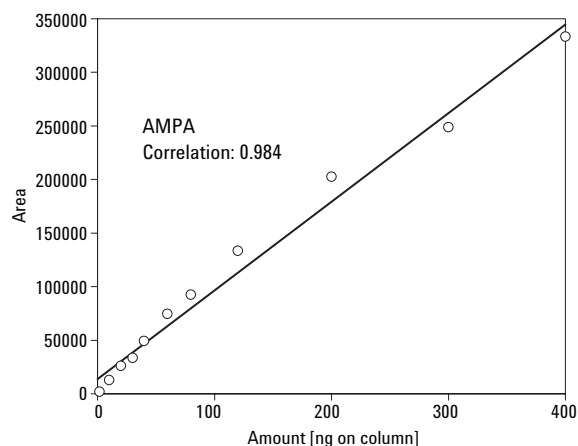


图8. 氨甲基膦酸衍生物,[M-H]⁻, m/z 332, 峰强度与浓度的关系曲线

结论

- 电喷雾/液-质对于草甘磷和氨甲基膦酸衍生物的检测是一种有效而灵敏的方法

- 色谱分析条件可以使草甘磷和氨甲基膦酸完全分离
- 仪器的检测能检测相当于柱上10–20 ng的样品量
- 对于100 mL的水样,其检测限为10–50 ppb
- 在正离子模式下,在200 ng以下,呈线性响应。在高浓度下,由于FMOc不足,因此呈非线性
- 以现有的正离子模式可以作为起点,进行进一步的方法优化,以增加线性范围
- 负离子模式是一种更优的分析方法
- 详细的样品处理方法可以参见参考文献4
- 本实验演示了衍生化是如何增强液-质分析方法的灵敏度的
- 其它的衍生化方法也可以用于类似的化合物

参考文献

- Glyphosate: A unique global herbicide. ACS Monograph 189, Washington D.C., American Chemical Society.
- Cox, C., Herbicide Fact Sheet. Glyphosate (Roundup). *Journal of Pesticide Reform*, 1989. 18, 3-17.
- Stalikas, C. D. and C. N. Konidari, Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides. *J. Chromatography*, 2001 A 907 1-19.
- L. Grey, B. Nguyen, and P. Yang “High Performance/Electrospray Ionization/Isotopic Dilution Mass Spectrometry Analysis of N-phosphonomethyl glycine and mass spectrometry analysis of aminomethyl phosphonic acid in environmental water and vegetation matrices”, *J. AOAC*, 2001, 84(6), 1770-1780.

For More Information

For more information on our products and services, visit our Web site at www.agilent.com/chem.

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有 ©，2002

2002 年 7 月 8 日中国印刷
出版号：5988-4981 CHCN



Agilent Technologies