



开发用于测定豆奶中草铵膦、草甘膦和 AMPA 含量的 CE-MS/MS 分析方法

应用简报

作者

Denis Tadeu Rajh Vidal 和
Claudimir Lucio do Lago
LAIA - 分析仪器与自动化实验室, 巴西圣
保罗大学

Daniela Daniel
安捷伦科技公司

摘要

本应用简报介绍了一种使用毛细管电泳-串联质谱仪 (CE-MS/MS) 测定豆奶中草铵膦、草甘膦和 AMPA 残留物含量的分析方法。

前言

草铵膦和草甘膦是无选择性的除草剂, 被广泛应用于农业和城市园林管理中的杂草控制。氨基磷酸 (AMPA) 是草甘膦的主要降解产物。相对于其它除草剂而言, 这些除草剂具有高效率和低成本的特点, 因而广泛应用于数种农作物的种植过程中。食品法典委员会 [1] 规定大豆中这两种农药的方法检测限值分别为: 草甘膦 20 mg/kg、草铵膦 2 mg/kg。巴西国家卫生监督局 (ANVISA) 规定大豆中这两种农药的方法检测限值分别为: 草甘膦 20 mg/kg、草铵膦 0.05 mg/kg [2]。

一些用于测定食品基质中以上化合物的分析方法已见诸报道, 这类方法通常是基于 HPLC 和 LC/MS/MS 技术。然而, 这些化合物极性较高, 也缺少发色官能团, 因此, 使用这类方法进行分析时困难重重。本应用简报展示了用于测定豆奶中草铵膦、草甘膦和 AMPA 含量的 CE-MS/MS 分析方法的开发过程。



Agilent Technologies

实验部分

毛细管电泳分离条件

仪器	Agilent 7100 CE 系统
背景电解质	25 mM 碳酸氢铵, pH 7.5
分析电压	25 kV
毛细管	PVA 涂层 50 μm \times 85 cm MS
进样	100 mbar 12 s
柱温	25 $^{\circ}\text{C}$

质谱条件

仪器	Agilent 6430 三重四极杆液质联用系统
离子模式	ESI, 负离子模式
鞘液	5 mM 甲醇-碳酸氢铵 (50:50 v/v), pH 9.0
流速	0.6 mL/min
毛细管电压	4000 V
干燥气 (氮气)	12 L/min
干燥气温度	150 $^{\circ}\text{C}$
雾化器压力	10 psi

表 1 中所示为开发的草铵膦、草甘膦和 AMPA 的 CE-MS/MS 分析方法, 其中每种化合物采用两个 MRM 离子对。

表 1. 草铵膦、草甘膦和 AMPA 分析的 MRM 条件

分析物	离子对	碰撞能量 (V)	驻留时间 (ms)	碎裂电压
草铵膦	180>85	26	100	20
	180>63	52	100	20
草甘膦	168>150	10	100	20
	168>124	15	100	20
AMPA	110>79	20	100	20
	110>63	20	100	20

样品萃取:

使用 Captiva ND 脂质过滤柱 (部件号 A5300635) 进行样品净化。使用 Captiva ND 脂质过滤柱获得的全脂豆奶提取物呈透明状, 可直接进行 CE-MS/MS 分析, 避免了可能的污染。

结果与讨论

图 1 中所示为 10 ppm 草铵膦、草甘膦和 AMPA 标准混合物的 MRM 电泳图谱。

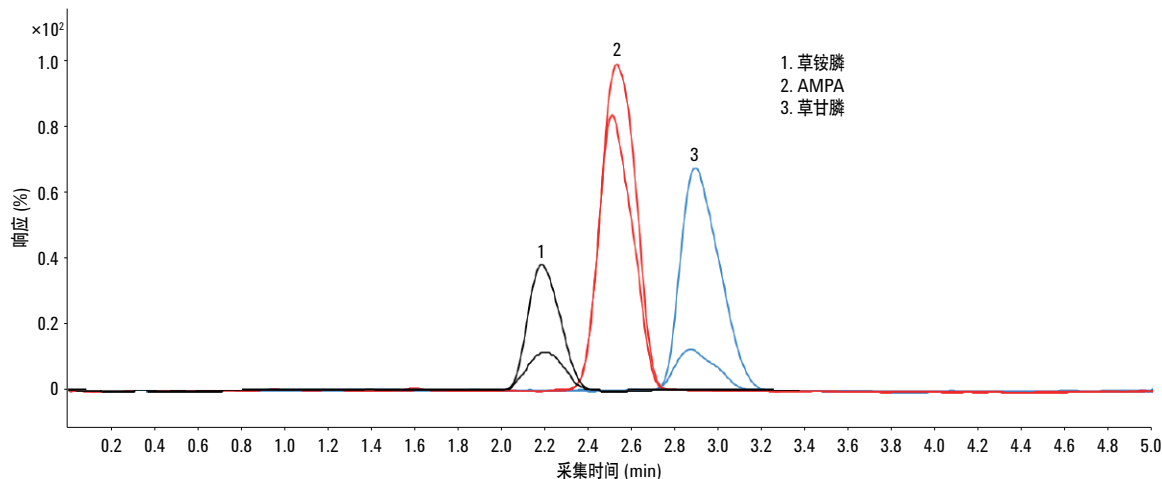


图 1. 10 ppm 草铵膦、草甘膦和 AMPA 标准品的 CE-MS/MS 电泳图谱

使用 1.0 至 100.0 ppm 范围内 7 种浓度的基质匹配农药标准溶液，对分析曲线的线性加以考察。对于草铵膦 (m/z 180 > 85)、草甘膦 (m/z 168 > 150) 和 AMPA (m/z 110 > 63)，以线性回归法计算得到的相关系数 (R^2) 分别为 0.997、0.996 和 0.998。图 2 中所示为豆奶中草铵膦、草甘膦和 AMPA 的响应示例。

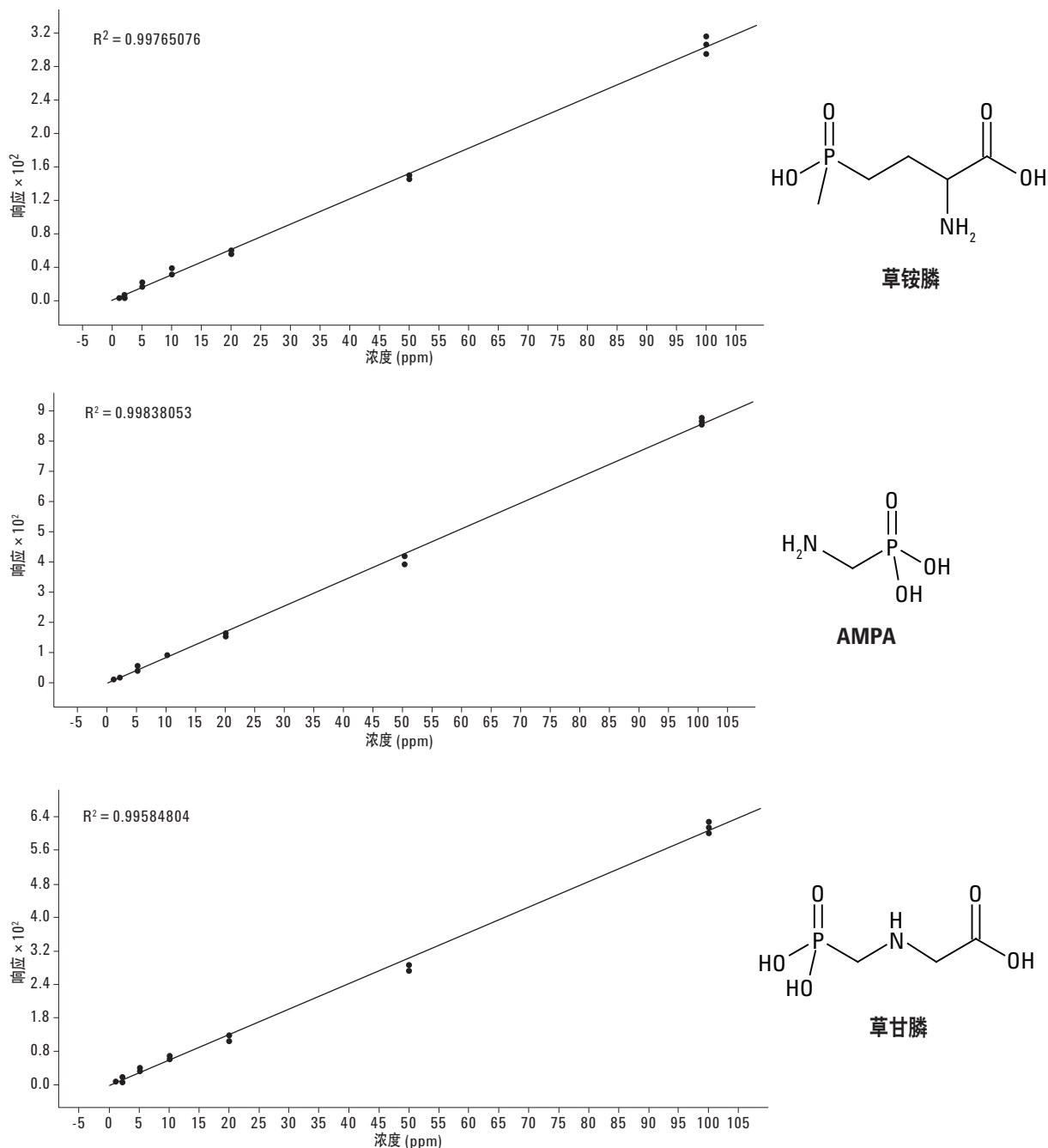


图 2. 1.0 至 100.0 ppm 浓度范围内草铵膦、AMPA 和草甘膦的校正曲线

向豆奶中分别加标 1.0、10.0 和 20.0 ppm 农药以考察方法的准确度和精确度。表 2 总结了目标分析物在溶剂中和基质萃取物中的线性范围、方法检出限 (LOD) 和结果的平均值。

表 2. 使用 CE-MS/MS 方法分析豆奶时, 溶剂和基质萃取物中分析物的线性范围、LOD、回收率 (%) 和 RSD (%), $n = 5$

化合物	线性范围 (溶剂), ppm	线性范围 (基质), ppm	方法 LOD, ppm	回收率 (%)	RSD (%)
草铵膦	0.5–100	1–100	0.3	97.2	1.3
草甘膦	0.5–100	1–100	0.3	89.9	2.7
AMPA	0.5–100	1–100	0.3	79.7	4.3

方法定量限 (LOQ) 为最低的加标浓度。在此浓度下, 回收率和精确度均在可接受范围内。LOD 值为 LOQ 值除以 3.33, 因此所有化合物的 LOD 值均为 0.30 ppm。综上所述, 该方法可以成功应用于测定豆奶中草铵膦、草甘膦和 AMPA 的含量。

结论

开发并验证了可同时对豆奶中草铵膦、草甘膦和 AMPA 进行定量的 CE-MS/MS 方法。该方法的灵敏度和特异性能满足多数国家对大豆制品残留限量的检测要求。所开发的方法简单、快速，在执行重复进样时可获得良好的线性和精确度。因此本方法可替代经典的分析方法。

参考文献

1. 食品法典委员会网址：
<http://www.codexalimentarius.org/?lang=en>
2. 巴西国家卫生监督局 (ANVISA) 网址：
<http://www.anvisa.gov.br>
3. L. Grey; B. Nguyen and P. Yang, J. AOAC, 86 (6),
pages 1770–1780, 2001

更多信息

有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站
www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013
中国印刷
2013年8月13日
5991-2888CHCN



Agilent Technologies