

## 使用液相色谱——三重四极杆质谱法 检测生活饮用水中的草甘膦、草铵膦和 氨甲基膦酸



### 作者

杜伟, 吴翠玲  
安捷伦科技(中国)有限公司

### 摘要

本应用简报介绍了一种基于液相色谱——三重四极杆质谱联用技术, 同时测定饮用水中的草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的方法。该方法采用 Hilic 模式色谱柱实现三种强极性化合物的分离, 各化合物的定量限在 0.20–0.58  $\mu\text{g/L}$  之间; 在自来水基质中的两种加标浓度下, 各化合物的加标回收率在 63.3%–88.3% 的范围内, 且六次平行测定结果的相对标准偏差在 1.3%–7.4% 的范围内。这些结果表明, 该方法不仅快速简便, 而且具有出色的灵敏度、准确度和精密度, 适用于对饮用水中的草甘膦等强极性除草剂进行高通量检测。

## 前言

草铵膦和草甘膦是无选择性的除草剂，具有高效率和低成本等特点，被广泛应用于农业和城市园林管理中的杂草控制。氨基甲酸 (AMPA) 则是草甘膦的主要降解产物<sup>[1]</sup>。草甘膦等除草剂具有较强的极性，难以在传统反相色谱柱上保留，并且容易受到色谱系统中痕量金属残留的影响，导致峰形劣化拖尾，因此通常需要经过生化后用液相色谱或液质联用系统进行分析，耗时耗力且难以实现高通量检测<sup>[2]</sup>。

本研究采用三重四极杆液质联用系统，开发出一种同时检测水中痕量草甘膦、草铵膦和氨基甲酸的简单、高效的方法。该方法操作简单，无需衍生，具有出色的灵敏度和准确度，完全满足饮用水中草甘膦等化合物的实际检测需求。

## 实验部分

### 试剂和样品

实验用甲酸和乙腈为色谱纯，购自美国 Fisher 公司；实验用水为经 Milli-Q 系统净化的超纯水（电阻率 18.2 MΩ）。草甘膦、草铵膦和氨基甲酸标准品购自德国 Merck 公司。实验用自来水样品取自北京市生活用水，瓶装水购自当地市场。

### 仪器和设备

分析采用 Agilent 1290 Infinity 液相色谱 /6470 三重四极杆液质联用系统；在样品前处理中采用涡旋混匀器（德国 IKA 公司）和 Milli-Q 超纯水装置（美国 Millipore 公司）。

### 样品前处理

水样经 0.22 μm 滤膜过滤后，向其中加入 0.1%（体积比）甲酸水溶液，混匀后进样分析。

### 液相色谱分析条件

色谱柱：Poroshell Hilic-Z, 2.1 x 150 mm, 2.7 μm, Peek (PN 673775-924)

流动相：A) 含 0.1% 甲酸和 5 μmol/L 的安捷伦去活添加剂 (PN 5191-3940) 的水溶液, B) 乙腈

梯度程序：

时间 (min)	A (%)
0	20
5	70
8	70

后运行时间：4 min

流速：0.3 mL/min

柱温：40 °C

进样量：5 μL

### 质谱分析条件

离子源：ESI, 正 / 负离子模式

毛细管电压：3500 V (+) / 2500 V (-)

喷嘴电压：500 V (+) / 1500 V (-)

雾化气：30 psi

鞘气温度：350 °C

鞘气流速：11 L/min

干燥气温度：300 °C

干燥气流速：6 L/min

多反应监测 (MRM) 采集参数：见表 1

表 1. MRM 采集参数

化合物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	极性
AMPA	3.64	112	30	60	11	正
		110	63	80	13	负
草铵膦	5.37	182	136	80	13	正
		182	56	80	31	正
草甘膦	6.32	170	88	75	8	正
		170	42	75	33	正

## 结果与讨论

### 色谱与质谱条件的优化

草甘膦等强极性化合物通常在反相色谱柱上难以保留，因此选择 Hilic 模式色谱柱进行分离。为降低色谱系统中痕量金属残留对峰形和耐用性的影响，将流路中从进样器到色谱柱再到质谱仪之间的金属管线更换为 PEEK 管线，并向流动相中加入安捷伦去活添加剂。浓度为 10  $\mu\text{g/L}$  的混合标样的典型 MRM 色谱图如图 1 所示。

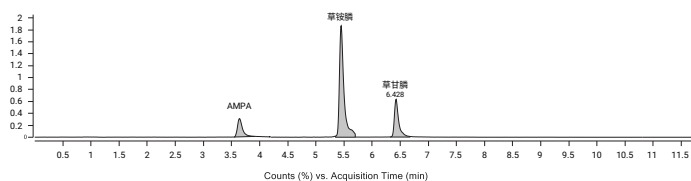


图 1. 混合标样 (10  $\mu\text{g/L}$ ) 的 MRM 提取色谱图

### 样品前处理

由于方法灵敏度远高于生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006) 的限量要求<sup>[3]</sup>，实际样品无需富集可直接进样分析。实验发现，自来水样品直接进样分析，草甘膦等化合物的回收率受基质影响较大；样品经 0.1% 甲酸酸化后，可得到较好的回收率和重复性。

### 线性范围与灵敏度

在 0.1  $\mu\text{g/L}$  至 1  $\text{mg/L}$  浓度范围内考察方法的线性范围，以最低浓度样品按 10 倍信噪比计算方法定量限 (LOQ)。所得线性范围和方法定量限结果如表 2 所示。AMPA 和草甘膦在 0.5–500  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内具有良好的线性，草铵膦在 0.2–100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内具有良好的线性；草甘膦的定量限为 0.51  $\mu\text{g/L}$ ，远低于我国饮用水卫生标准 (GB 5749-2006) 规定的 700  $\mu\text{g/L}$  的限量标准。

表 2. 线性范围和定量限

化合物	线性范围( $\mu\text{g/L}$ )	R <sup>2</sup>	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
AMPA	0.5 - 500	0.998	0.58
草铵膦	0.2 - 100	0.990	0.20
草甘膦	0.5 - 500	0.997	0.51

### 方法准确度和精密度

取空白自来水样品，参考生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006) 的限值，分别制备加标浓度为 10  $\mu\text{g/L}$  和 100  $\mu\text{g/L}$  的两个加标样品，并平行测定 6 次，对方法的准确度和精密度进行评估。结果如表 3 所示，自来水加标样品中草甘膦、草铵膦和 AMPA 的回收率在 63.3%–88.3% 之间，且相对标准偏差 (RSD) 在 1.3%–7.4% 的范围内，表明该方法能够准确可靠地测定水中这三种化合物的含量。

表 3. 方法准确度和精密度 (自来水, n=6)

	加标浓度 10 $\mu\text{g/L}$		加标浓度 100 $\mu\text{g/L}$	
	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
AMPA	63.3	7.4	71.1	2.7
草铵膦	64.5	6.1	87.4	4.3
草甘膦	88.3	1.3	87.6	2.2

### 实际样品检测

使用本方法对采集自北京地区的多个自来水和瓶装水样品进行检测，在所有样品中均未检出草甘膦、草铵膦和 AMPA。

## 结论

本文建立了直接进样定量测定水中草甘膦、草铵膦和氨甲基磷酸的方法。该方法采用 Hilic 模式色谱柱完成强极性化合物的分析检测，无需衍生化，操作简便，能够准确、可靠、高效地完成饮用水中痕量草甘膦等化合物的检测。

## 参考文献

- [1]. 安捷伦应用报告 5991-2888, 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
- [2]. 安捷伦应用报告 5994-2986, 地表水和饮用水中未衍生草甘膦和其他极性农药的测定
- [3]. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)



微信搜一搜

安捷伦视界

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

安捷伦对本资料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, 2021  
2021年12月13日, 中国出版  
5994-4386ZHCN

