

编号：IC-007-2024



离子色谱-质谱法测定草铵磷、草甘磷及氨基磷酸

广州谱临晟科技有限公司

1. 摘要

草甘膦(Glyphosate)作为无选择类除草剂,以其高效、低毒、廉价等特性被广泛运用于全球各个农业和非农业领域。草铵膦(Glufosinate)可以有效去除绝大部分耐草甘膦杂草,且具有环保易降解等特点而受到各界青睐。随着草甘膦、草铵膦使用频率不断上升,特别是在茶园中的运用日益剧增,其残留问题越来越受到关注,在 2013 欧盟农残标准-茶叶中规定,草甘膦和草铵膦最高残留限量(MRL)值分别为 2.0 和 0.1mg/kg,而随着标准更新,限量越来越低,现在草甘膦的限量为 0.05mg/kg。而国标 GB 2763-2021 规定茶叶中草铵膦限量为 0.5mg/kg,草甘膦限量为 1mg/kg。草甘膦及其主要降解产物氨甲基膦酸(Aminomethyl phosphonic acid, AMPA)和草铵膦之间化学结构相似,均含有氨基及磷酸功能团,易溶于水,有明显的螯合性,因此难以提取和难以分析。而离子色谱善于分离此类物质,而排除有机物的干扰,结合质谱的高选择性和高灵敏度,可以满足此类检测的需求

2. 仪器和关键试剂

离子色谱仪: IC-20 带淋洗液发生器

质谱仪: Waters Xevo TQ-S

超纯水: 18.2MΩ·cm

甲醇: 色谱纯; 37%HCl 为优级纯, 50%KOH 为 ACS 级别。

水中草甘膦标准储备溶液: $\rho=100\text{mg/L}$

水中草铵膦准储备溶液: $\rho=1000\text{mg/L}$

水中氨甲基膦酸标准物质: $\rho=1000\text{mg/L}$

3. 实验

3.1 标准曲线配制

用纯水稀释标准溶液配置标准曲线浓度如下表:

离子名称	标准系列质量浓度 (ng/mL)					
草甘膦	0.01	0.1	1	10	100	1000
氨甲基膦酸	0.01	0.1	1	10	100	1000
草铵膦	0.01	0.1	1	10	100	1000

3.2 分析条件

色谱柱：PAS-19

淋洗液：KOH 梯度

流速：1.0mL/min

进样量：200 μ L

柱后分流比：1:3

质谱参数：

离子源：ESI

离子源电压：-3000kV

毛细管温度：400 $^{\circ}$ C

扫描模式：MRM

定量离子对：草甘膦 168/63；氨甲基膦酸 110/79；草铵膦：180/63。

3.3 分析过程

以 3.1 的标准溶液，建立标准曲线，考察仪器的灵敏度和方法的线性。并把此方法用于茶叶测试和水样测试。茶叶提取方法如下：

提取:称取 0.2g 茶叶试样于 50mL 离心管,加入 0.05 mol/L KOH 溶液 20mL, 摇匀静置 20min。经 5000r/min 离心 10 min, 过滤, 取滤液 4 mL 至 5mL 离心管, 加入 5mol/LHCl 溶液 40 μ L 中和样品, 使 pH 在 6-8 之间, 振荡均匀后经 5000 r/min 离心 10 min, 得到上清液。

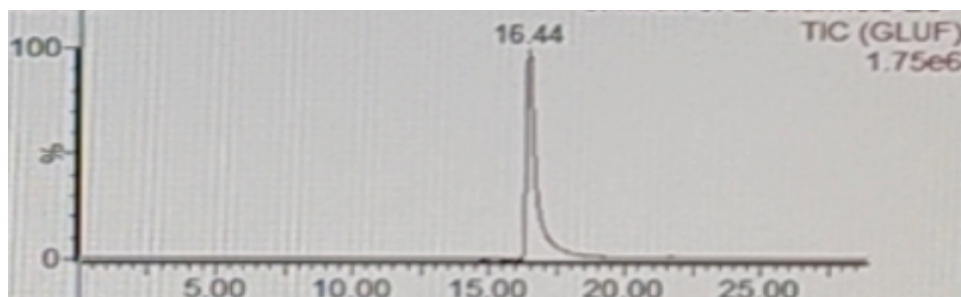
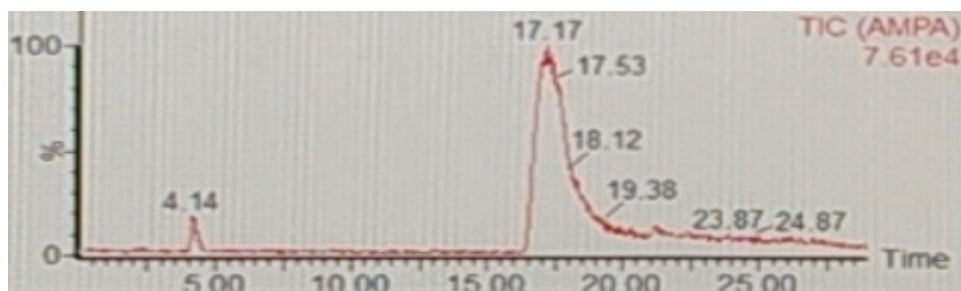
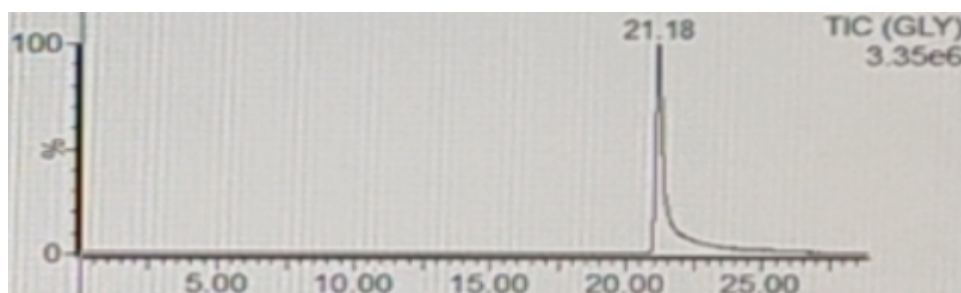
净化:取 2mL 上清液至 Oasis HLB(3 mL/60 mg)小柱(小柱活化:先加 2mL 甲醇淋洗,再加 2 mL 水活化,抽干),经过柱后,用 5 mL 离心管接取净化流出液。

水样直接按净化步骤处理。

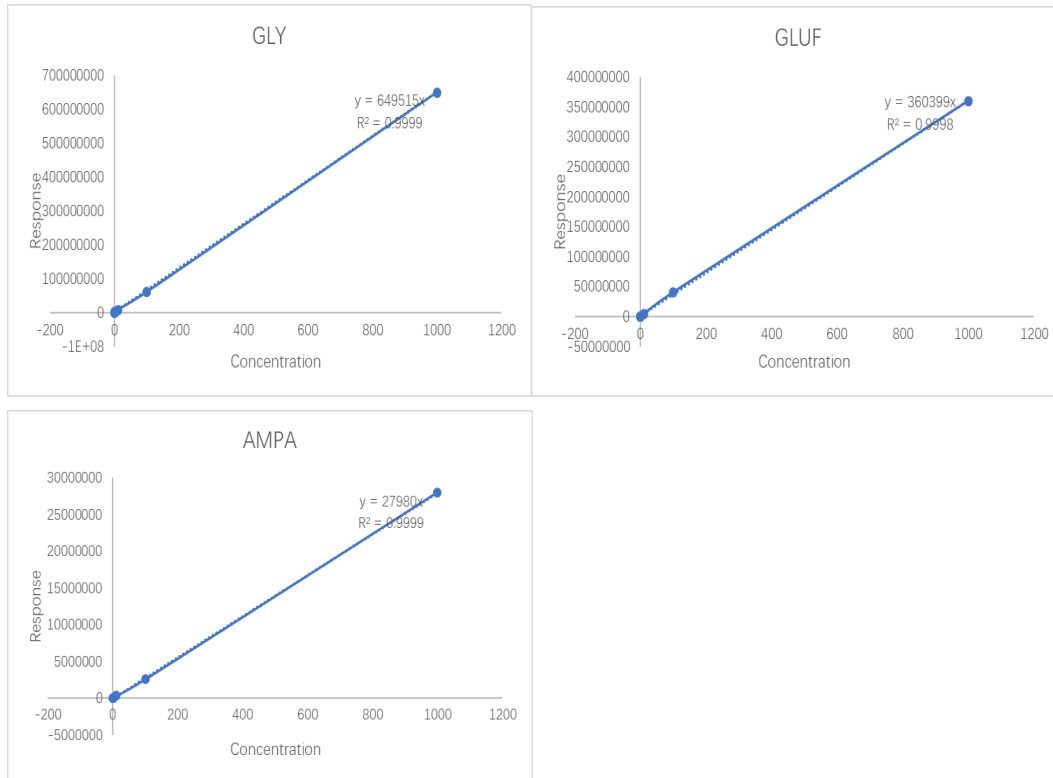
3.4 实验结果

3.4.1 标准曲线如下

标准图谱如下:



草甘膦, 草铵膦, 氨基磷酸相关系数均优于 0.999, 线性合格。



3.4.2 检测限

0.01ng/mL 草甘膦标准品信噪比为 10.4，因此 LOQ 为 0.01ng/mL。0.1ng/ml 草铵膦信噪比为 23.9，因此 LOQ 为 0.05ng/mL，0.1 ng/mL 氨甲基膦酸信噪比为 11.5，因此 LOQ 为 0.05ng/mL。

4. 重复性测定

取 1ng/ml 标准溶液，重复测试 6 次，RSD 均小于 5%。测试数据汇总如下：

	草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
1	738000	385000	23500
2	776300	364500	24200

3	768600	383300	26000
4	713700	400100	24800
5	729100	360000	26600
6	688800	390300	24700
RSD%	4.49	4.04	4.59

5. 样品测定

采用上述条件，对样品进行处理和测定，茶叶和水样中均未检出。

6. 总结

使用广州谱临晟科技有限公司 IC-20 梯度淋洗系统，可以良好分离草铵膦、草甘膦及氨甲基膦酸。使用三重四极杆质谱作为检测器，可以得到很低的检出限，满足食品中此类物质的检出要求。