

# 离子色谱串联质谱法测定水中的草甘膦等有机磷农药

## Determination of Glyphosate and Other Organophosphorus Pesticides in Water by Ion Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

贾彦波 李立军 姜振邦 王祝伟 刘宏伟 刘冰洁

Jia Yanbo, Li Lijun, Jiang Zhenbang, Wang Zhuwei, Liu Hongwei, Liu Bingjie

SCIEX China

**Key Words:** Glyphosate; Aminomethyl phosphonic acid; Glufosinate; Formothion; IC-MS/MS

### 引言

草甘膦 (Glyphosate)，化学名称为N-(磷酰基甲基)甘氨酸，是一种常用的高效、低毒、广谱灭生水溶性除草剂，安果 (Formothion)，又名福尔莫硫磷，是一种广谱杀虫农药，毒性中等，草铵膦 (Glufosinate) 是磷酸类非选择性触杀型除草剂，氨基甲基磷酸 (Aminomethylphosphonic acid) 是草甘膦的主要降解产物。虽然这些有机磷农药对成人和畜等大型动物毒性较低，但大量长期的使用，对环境生态造成较大程度的影响。安果磷在欧盟等食品中残留限量为0.05 mg/kg。对草甘膦早在2006年，《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 中便增加了测试要求，其限量为700  $\mu\text{g/L}$ <sup>[1]</sup>。2017年颁布的《地下水标准》GBT 14848-2017中，对II类地下水限量要求更进一步达到140  $\mu\text{g/L}$ ，I类地下水限量要求达到0.1  $\mu\text{g/L}$ <sup>[2]</sup>。氨基甲基磷酸为草甘膦的自然降解产物，是成草甘膦类非有机磷农药的持续污染体现。

目前对有机磷农药的测定，主要采用液相色谱法<sup>[3-4]</sup>、气相色谱法<sup>[5]</sup>、离子色谱法<sup>[6-7]</sup>和色谱质谱联用法<sup>[8-9]</sup>，由于大多数有机磷化合物本身为强极性离子化合物，且易溶于水，几乎不溶于有机溶剂，气相色谱必须进行衍生化降低极性后才能测定，常规反相液相色谱分析同样几乎无保留，要么使用柱前衍生法降低极性提高保留同时增加发色团，操作繁琐，衍生时间较长，要么使用亲水型保留色谱柱 (HILIC) 解决保留问题，但同样因无发色团在液相方法中无法检测，在液相色谱质谱法中又需要考虑因高缓冲盐水相的使用，质谱对其的耐受，分离保留效果往往较差。而离子色谱法可直接进样分离而被广泛使用。然而在面对更低检出的

要求时，电导和安培检测灵敏度不足，需要考虑进样前大体积水样富集，此后在检测时还要考虑富集浓缩过程中一同富集的常规阴离子干扰，因此传统方法的实用性受到限制。质谱作为专属性最强、灵敏度最高的检测器与离子色谱联用可以很好的解决这一难题。

### 样品前处理

样品采集和保存按照中国国家标准GB5750.2-2006进行，加入抗坏血酸保存。进样前过0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜，待测，如果样品中的过渡金属含量较高 (废水排污)，则建议使用Na填料前处理小柱过滤后进样测试。

### 测试条件

仪器: Metrohm IC 940 离子色谱, API 3200 三重四极杆质谱

分析柱: 大容量阴离子交换柱, (250  $\times$  4 mm)

流动相组成: NaOH 20-40 mM, 梯度洗脱

流速: 1.0 mL/min

柱温: 30  $^{\circ}\text{C}$

进样量: 20  $\mu\text{L}$

### 质谱条件:

喷雾电压: -4500 V      离子源温度: 550  $^{\circ}\text{C}$

GS1: 55 psi

GS2: 50 psi

Cur: 27 psi

表1. 三种有机磷化合物质谱参数。

	Q1	Q3	DP	EP	CE	CEP	CXP
安果磷	151.8	108.9*	-35	-5	-15	-10	0
	151.8	62.9	-35	-6	-30	-10	0
草铵膦	179.8	62.9*	-45	-7	-50	-12	-4
	179.8	136.0	-45	-7	-24	-12	0
氨甲基膦酸	109.9	78.9*	-50	-11	-32	-12	-2
	109.9	62.9	-50	-11	-28	-12	0
草甘膦	167.2	62.9*	-40	-7	-33	-18	-3
	167.2	78.9	-40	-7	-18	-49	-3

### 典型色谱图与线性

分别精确称取 10 mg (0.01) 标准品粉末, 溶解于 20 mL 去离子水中配制成 500 mg/mL 的标准储备液, 放置于 4°C 冰箱待用。以去离子水作为溶剂, 采用重量稀释法, 将 3 种有机磷化合物配制成混合系列标准溶液, 考察线性关系。见表 2 线性相关系数  $r$  均大于 0.995, 线性关系良好。采用上述仪器分析方法, 对 3 种有机磷化合物进行精密度考察 ( $S2, n=9$ ), 实验结果证明 3 种有机磷化合物的相对标准偏差 RSD% 均小于 10%, 检出限以  $S/N > 3$  计算。见表 3。典型色谱图和标准曲线见图 1。

表2. 系列标准曲线 (ng/mL)。

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
安果磷	0.025	0.05	0.1	0.25	0.5	2.5
草铵膦	0.5	1	2	5	10	50
氨甲基膦酸	0.5	1	2	5	10	50
草甘膦	0.05	0.1	0.2	0.5	1	5

表3. 线性方程、精密度和检出限。

化合物	线性方程	相关系数 (r)	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD% (n=9)
安果磷	$Y=30200x-273$	0.9998	0.0079	3.8
草铵膦	$Y=5010x-521$	0.9999	0.15	6.8
氨甲基膦酸	$Y=2300x-76.6$	0.9998	0.23	8.8
草甘膦	$Y=6450x-248$	0.9996	0.027	9.7

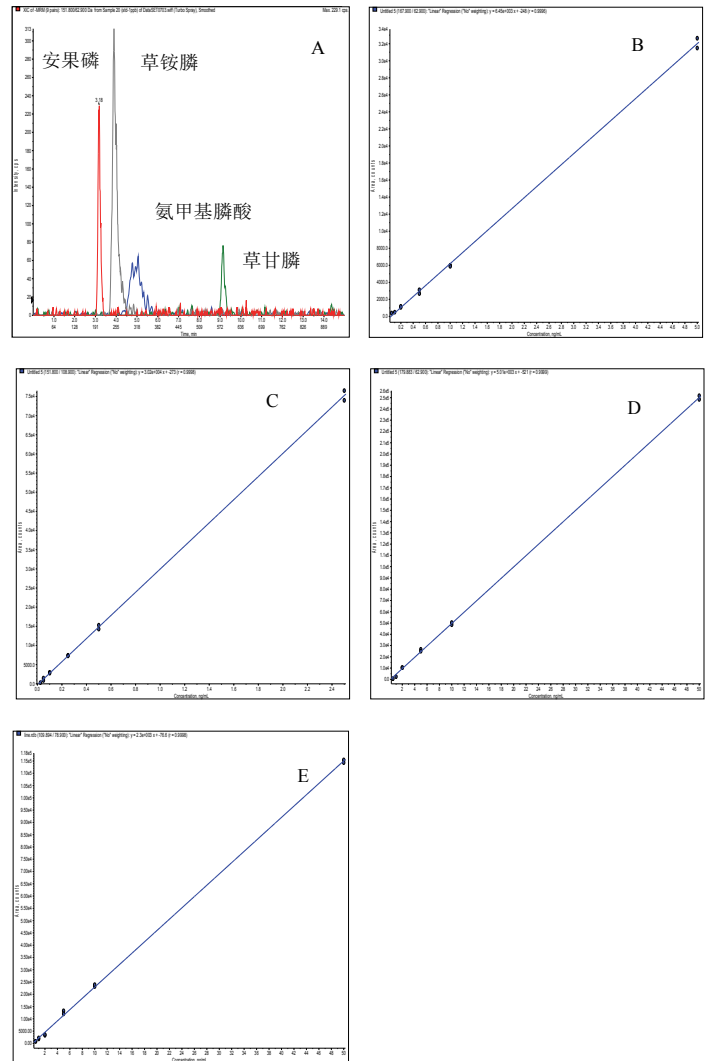


图1. A 3种有机磷农药色谱图 (S2); B 草甘膦标准曲线; C 安果磷标准曲线; D 草铵膦标准曲线; E 氨甲基膦酸标准曲线。

### 样品测试和加标回收率

按照上述方法对两个地区的市政自来水和某地地下水进行测试, 均未检出有机磷农药。分别按照标准曲线 S2 和 S4 点浓度, 使用市政自来水各浓度配制样品 6 份, 进行加标回收率测试, 安果磷、草铵膦、氨甲基膦酸和草甘膦回收率分别大于 96%, 97%, 93% 和 97%。

## 结论

本文建立了一种离子色谱串联质谱联用方法用于检测饮用水中草甘膦等有机磷农药，本方法无需萃取、衍生化等前处理操作，过滤后可直接进样检测，样品分析时间为12分钟，方法简便、快速，灵敏度高。适用于地下水和饮用水中草甘膦等有机磷农药的检测，满足GBT 14848-2017《地下水标准》中对I类地下水的检测要求。

## 参考文献:

- [1] GB/T 5749-2006《生活饮用水卫生标准》[S]. 中华人民共和国卫生部  
GB/T 5749-2006 Standard for drinking water quality[S] Ministry of Public Health, PRC
- [2] GB/T 14848-2017《地下水环境质量标准》[S]. 全国国土资源标准化技术委员会  
GB/T 14848-2017 Standard for groundwater quality[S] National technical committee for standardization of land and resources
- [3] 王敏, 李广益, 高慧, 等. 高效液相色谱-柱后衍生法测定水中草甘膦[J]. 食品科技, 2017, 42(02):295-297.  
WANG M, LI GY, GAO H, et al. Determination of glyphosate in water by high performance liquid chromatography with post column derivatization[J]. Food Science and Technology, 2017, 42(02):295-297 (in Chinese).
- [4] IOS 21458, 2008. Water quality-Determination of glyphosate and AMPA-Method using high performance liquid chromatography (HPLC) and fluorometric detection[s].
- [5] 王天玉, 武秀停, 赵静, 等. 固相萃取-气相色谱法测定薏苡仁、白茯苓和山药中的草甘膦残留[J]. 分析科学学报, 2014, 30(01):63-66.  
WANG TY, WU XT, ZHAO J, et al. Determination of Glyphosate Residue in Semen Coicis, Poria Cocos and Rhizoma Dioscoreae by Solid Phase Extraction-Gas Chromatography[J]. Journal of Analytical Science, 2014, 30(01):63-66 (in Chinese).
- [6] Xie Peijin, Li Gang, Yang Hongda, et al. Identification of Glyphosate Herbicide with Ion Chromatographic Column Switching Method[J]. Plant Diseases and Pests, 2017, 8(06):41-44.
- [7] 韩宛汝. 离子色谱法测定水中草甘膦[J]. 供水技术, 2018, 12(01): 56-58.  
HAN WR. Determination of glyphosate in water by ion chromatography[J]. Water Technology, 2018, 12(01):56-58 (in Chinese).
- [8] Santilio Angela, Pompili Chiara, Giambenedetti Arianna, et al. Determination of glyphosate residue in maize and rice using a fast and easy method involving liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS). Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2019, 54 (3), 205-210.
- [9] Luisina Delma Demonte, Nicolás Michlig, Monica Gaggiotti, et al. Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method. Science of the Total Environment, 2018, 645, 34-43.

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。

获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅 <https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。

本文提及的商标和/或注册商标的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在和美国/或某些其他国家地区的各权利所有人。AB SCIEX™ 商标经许可使用。

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-10719-ZH-A



### SCIEX中国公司

北京分公司  
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话：010-5808 1388  
传真：010-5808 1390

上海公司及中国区应用支持中心  
地址：上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话：021-2419 7200  
传真：021-2419 7333

广州分公司  
地址：广州市天河区珠江江西路15号  
珠江城1907室  
电话：020-8510 0200  
传真：020-3876 0835

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897 网址：sciex.com.cn 官方微信：ABSciex-China