

## 环境

UHPLC/SQ MS测定  
FMOC衍生后的  
草甘膦

草甘膦是被农业及城市园林绿化管理广泛使用的一种除草剂。有研究表明其具有扰乱内分泌的功能，因此美国环保署 (EPA) 要求饮用水及地表水进行草甘膦的测定。

我们提供了一种利用UHPLC/SQ MS分析草甘膦及其降解产物 (氨基甲基磷酸 (AMPA)) 的方法。使用9-芴甲氧羰基酰氯 (FMOC) 进行衍生，以提升在质谱中的响应灵敏度。图1 (见下一页) 是FMOC与草甘膦和AMPA反应式。柱后分流阀同时也可用来改变0-2min时的洗脱盐、过量衍生试剂及其副产物 (11-13min) 的流动方向，使其流进废液管，以维持LC/MS系统更加干净。

## 实验条件

目标化合物: 草甘膦 (N- (膦酰基甲基) 甘氨酸), AMPA (氨基甲基磷酸)。

## 样品制备

硼酸盐缓冲液 (5% 的硼酸溶液 50  $\mu$ L) 加入 100  $\mu$ L 的系列标准溶液中 (含有各种不同浓度的草甘膦, AMPA 和  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  草甘膦)。将衍生试剂 FMOC (50  $\mu$ L 含有 10mg/mL 芴甲氧羰基酰氯的乙腈溶液) 加入上述溶液中。

标准溶液在黑暗中反应过夜。第二天，加入磷酸 (2% 的溶液 500  $\mu$ L) 终止标准物质的反应。当加入酸时，过量的FMOC会发生沉淀，通过加入甲醇 (300  $\mu$ L) 会重新溶解进入溶液。最终每个分析标准溶液中含有草甘膦和AMPA的浓度分别为5ng/mL至500ng/mL，内标物质  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  草甘膦浓度为100ng/mL。

## 液相色谱条件

泵型号:	PerkinElmer® Flexar™ FX-15		
色谱柱:	Phenomenex®, Prodigy C18 (3.2 mm x 150 mm, 5 $\mu$ m)		
流动相:	A: 5mM 甲酸铵的水溶液 B: 乙腈		
流速:	0.4 mL/min		
进样体积:	4 $\mu$ L 局部注满的模式		
梯度:	时间 (min)	%A	%B
	2	80	20
	7	60	40
	1	10	90
	5	10	90

## 质谱条件

离子化模式: Ultraspray™ ESI负离子模式

每个分析物[M-H]<sup>-</sup>离子的监测分为两个不同的时期:

第一阶段: (0-8min) SIM扫描草甘膦的离子390.0和392.0及分别扫描<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, 驻留时间为200ms/个

第二阶段: (8-11.0min) SIM扫描AMPA离子332.0, 驻留时间为150ms/个

毛细管出口电压: -70V

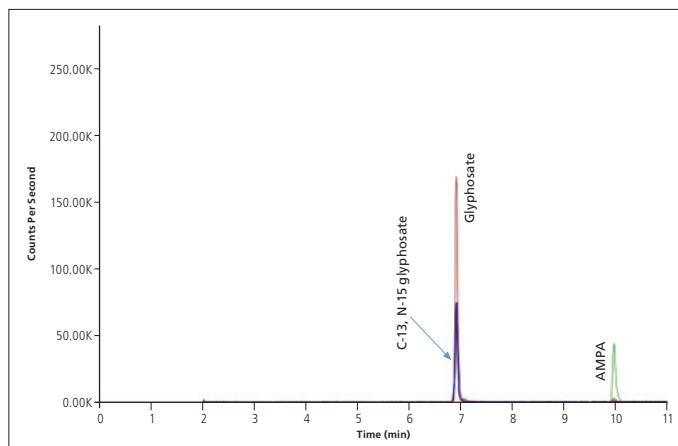


图2 UPHPLC/SQ MS 测定草甘膦 (红色), <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N草甘膦 (蓝色) 和AMPA (绿色) 的谱图

## 结果

UHPLC能够完全分离草甘膦及其降解产物、AMPM与FMOC的衍生产物 (图2)。以草甘膦与AMPM与内标物质的比工作曲线, 在5-500ng/mL浓度范围内, 线性关系良好 (两者均为 $r^2=0.998$ ), 分别见图3和图4所示。利用UHPLC与Flexar SQ 300MS联用, 我们很容易测定浓度为5ppb草甘膦及AMPM。

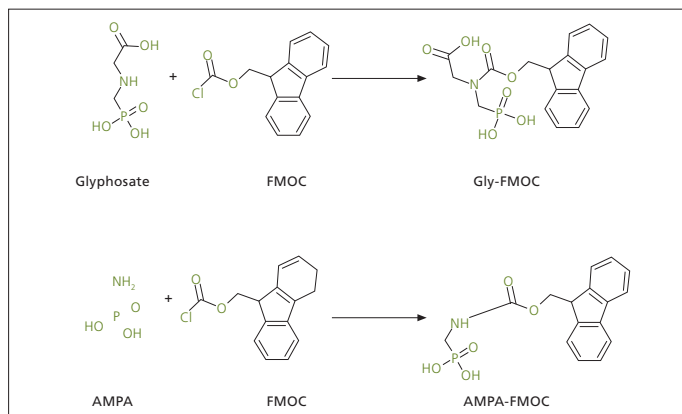


图1 草甘膦、AMPM与FMOC发生的衍生反应

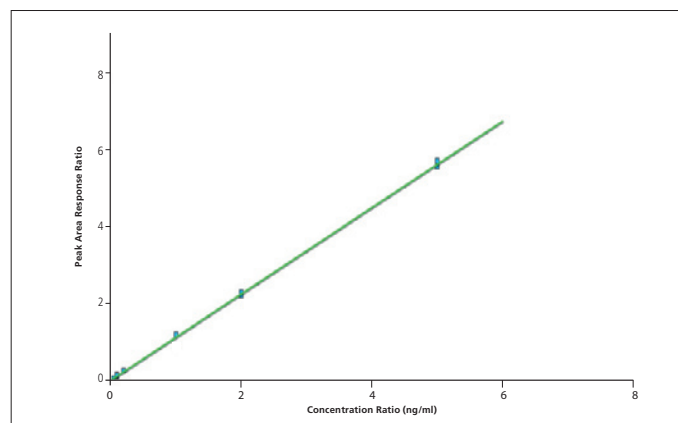


图3 草甘膦的校准曲线 (5-500ng/mL, n=3), 以草甘膦与内标<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N草甘膦的比作图 ( $r^2=0.998$ )

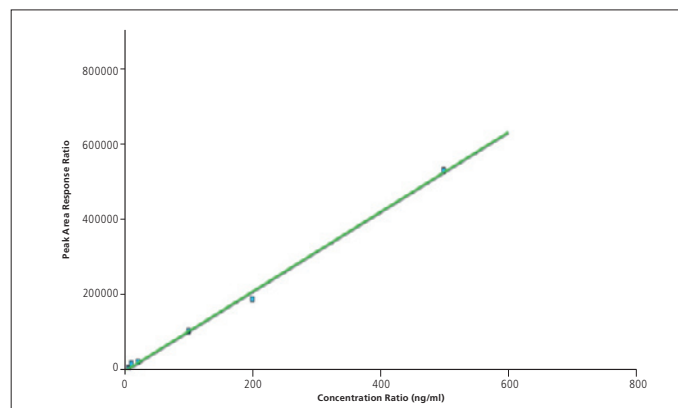


图4 AMPA的校准曲线 (5-500ng/mL, n=3,  $r^2=0.998$ ), 以AMPA与内标<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N草甘膦的比作图

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器 (上海) 有限公司

地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号

邮编: 201203

电话: 021-60645888

传真: 021-60645999

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2013, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。