

中国农业绿色发展研究会团体标准
编制说明

《水中草甘膦、草铵膦及其代谢物残留量
的测定 液相色谱-质谱联用法》

（征求意见稿）

《水中草甘膦、草铵膦及其代谢物残留量的测定 液
相色谱-质谱联用法》编制组

二〇二四年九月

目 录

一、团体标准制修订背景、目的和意义	1
二、工作简况	4
三、标准编制原则和依据	5
四、标准主要条文或技术内容及其确定依据	5
五、主要试验、验证及试行结果	8
六、采用国际标准的程度及水平说明	37
七、与现行法律法规、强制性标准和其他有关标准的关系	37
八、重大分歧或重难点的处理经过和依据	37
九、贯彻该标准的要求、措施建议及预期效果	37
十、其他应说明的事项	38

《水中草甘膦、草铵膦及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》

一、团体标准制修订背景、目的和意义

草甘膦是全球用量最高的除草剂品种，同时也是我国使用最多的除草剂。在 1974-2014 年间，全球草甘膦有效成分用量总和已达 86 亿千克，并且自 1996 年抗草甘膦转基因作物问世以来，草甘膦的用量在全球增加了 10 倍，在 2014 年单年用量已达 8.26 亿千克（图 1）。草甘膦是非选择性内吸性除草剂，通过抑制芳香酸生物合成酶 5-烯醇丙酮基莽草酸-3-磷酸酯酶（EPSPS）而发挥作用，可以阻止杂草蛋白质生物合成所必需的芳香氨基酸合成，广泛用于控制玉米、水稻、小麦和果园等多种作物的农田杂草，在我国现有草甘膦的登记用量可达 2.7 千克有效成分/公顷，具有用药范围广且施药量高的特点。受未来免耕种植的扩大、农业转基因作物的推广以及百草枯等高毒性除草剂的禁用等多重因素的影响，草甘膦的使用量将继续增加。

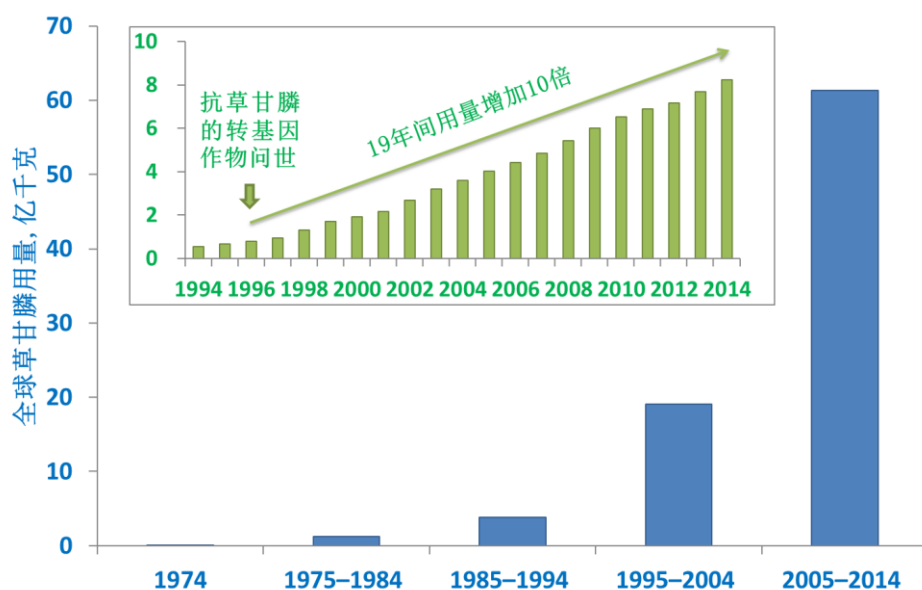


图 1 全球草甘膦用量持续增加

草铵膦是广谱触杀型除草剂，可用于果园、葡萄园、非耕地、马铃薯田等防治一年生和多年生双子叶杂草。目前登记的国家有中国、美国、日本等多个国家。近年来，草铵膦在我国的市场增长较快。抗草铵膦转基因作物的发展促进了草铵膦的市场发展，使之成为销售额上亿美元的除草剂品种。

上述化合物由于其强极性的特征，在施药后容易进入到产地周边地下水和地表水，造成生态环境风险。尽管草甘膦被认为是一种强吸附化学品，但它可能通过土壤剖面中的大孔隙淋滤。在我国、欧洲、北美和南美洲等国家和地区的地下水样本中检测到草甘膦及其毒性相关代谢物氨甲基膦酸（AMPA），地下水中草甘膦的最大浓度范围为 0.025 至 24 $\mu\text{g/L}$ ，AMPA 为 0.65 至 19 $\mu\text{g/L}$ 。此外，草甘膦和 AMPA 更有可能通过农田径流和侵蚀进入地表水体，而喷雾飘移是其进入地表水的另一条途径。在阿根廷地表水中草甘膦和 AMPA 的浓度具有时空异质性。此外，根据全球动态模拟结果，在亚洲径流负荷较高的地表水中发现了草甘膦和 AMPA 的污染热点，并且在年淋滤率较高的东亚地区可能发生地下水潜在污染。欧洲、北美和南美洲的研究报告了地表水中草甘膦和 AMPA 的存在情况，地表水中草甘膦的最大含量范围为 1.8 至 427 $\mu\text{g/L}$ ，AMPA 为 1.4 至 397 $\mu\text{g/L}$ 。此外，在意大利东北部的地表水中检测到了草铵膦。几项研究表明农田周边地表水和地下水中可能存在草甘膦、AMPA 和草铵膦的潜在暴露。另有研究表明这三种化学品对哺乳动物和水生生物的毒性作用很强，草甘膦和草铵膦与哺乳动物的发育效应有关，而 AMPA 具有遗传毒性。在较低的环境暴露浓度下，草甘膦会损害鱼类精子的活力，影响浮游植物群落，刺激有害藻类的生长，并损害蝌蚪的活动性。AMPA 对斑马

鱼幼虫的致死性和遗传毒性作用与其母体一样有毒。此外，AMPA 导致斑马鱼胚胎的免疫毒性和畸形。此外，草甘膦可通过水生植物在 0.1 至 1.7 $\mu\text{g/L}$ 草甘膦污染的地表水中进行生物积累。

在我国，农产品产地环境健康问题得到全社会的广泛关注，而其中水中农药残留则是焦点问题。农药残留不仅直接威胁产地环境健康，造成农业生态安全隐患，同时也对农业生产和农用水源环境造成重大损失。

我国政府对水中农药残留安全格外重视，先后颁布了《水污染防治行动计划》、《地下水管理条例》。截至目前，我国通过一系列措施管控水中草甘膦等除草剂残留，以保护农用水水源环境质量。《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中规定了草甘膦在 I 类至 V 类地下水中含量为 ≤ 0.1 至 $> 1400 \mu\text{g/L}$ ，《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 中草甘膦的限量为 $700 \mu\text{g/L}$ ，这是我国水体中草甘膦农药残留监管的重要依据。

然而由于草甘膦及其代谢物 N-乙酰草甘膦、N-甲基草甘膦、氨甲基磷酸、N-乙酰氨甲基磷酸、草铵膦及其代谢物 MPPA、N-乙酰草铵膦等农药及代谢物具有强极性，监管中面临缺少合适的分析方法的问题。现行标准仅有水中草甘膦的衍生化分析方法，氨甲基磷酸和草铵膦并无水中检测方法。而且仅有的水中草甘膦检测方法标准《水质草甘膦的测定 高效液相色谱法》(HJ 1071-2019)，使用 9-苄基甲基氯甲酸酯将目标物衍生化后经液相色谱-荧光检测器检测，方法复杂且耗时费力，且其定量限为 0.008 mg/L ，无法满足《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)的限量检测要求。

因此，亟需建立一种非衍生化的水中草甘膦及其代谢物 N-乙酰

草甘膦、N-甲基草甘膦、氨甲基磷酸、N-乙酰氨基磷酸、草铵膦及其代谢物 MPPA、N-乙酰草铵膦等农药残留检测方法标准，提高水中上述农药残留检测效率，服务于产地环境地下水和地表水中上述农药监管。

二、工作简况

1. 任务来源

任务来源为农业农村部环境保护科研监测所统筹任务项目《基于色谱和色谱串联质谱的农药多残留检测技术研究》和中国农业绿色发展研究会团体标准《水中草甘膦、草铵膦及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》的工作安排。

2. 主要工作过程

申请团队已组织了标准起草小组，专门组织技术人员成立研究工作组，通过各种途径查阅收集了相关的技术资料，开展研究的进度安排如下。

2024 年 1 月：完成实验所需材料的收集工作；

2024 年 2-3 月：完成仪器条件的优化；

2024 年 4-6 日：完成添加回收工作；

2024 年 7-8 月：完成实验室间验证工作；

2024 年 9 月：形成征求意见稿；

3. 主要起草人及其分工

主要起草单位为农业农村部环境保护科研监测所。标准制定过程主要由农业农村部环境保护科研监测所的人员参与资料收集、文本完成、市场调研、实验室比对、数据处理等工作（表 1）。

表 1 主要起草人员信息及任务分工

姓名	职称	专业特长及分工
耿岳	副研究员	农药残留分析方法建立、标准制定、项目负责人
刘潇威	研究员	农药残留分析方法指导
贺泽英	研究员	标准编制指导
王璐	高级工程师	农药残留分析方法添加回收
徐亚平	正高级农艺师	农药残留分析方法验证

三、标准编制原则和依据

1. 编制原则

标准编制原则遵循以提高方法的选择性、定量限、准确度和分析效率为总原则，反映科学技术的先进成果和先进经验。

2. 编制依据

2.1 本标准依据 GB/T1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T20001.4-2015《标准编写规则第 4 部分：试验方法标准》、GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范食品理化检测》和《农药残留检测方法国家标准编制指南》（农业部公告 2386 号）的要求和规定起草制定。

四、标准主要条文或技术内容及其确定依据

本方法水样经直接进样后，用液相色谱-质谱联用仪分离检测。根

据保留时间定性，外标法定量。采用的仪器条件如下。

1) 液相色谱参考条件

a) 色谱柱: 填料为季铵化聚乙烯醇的阴离子分析柱, 150 mm×4.0 mm (内径), 5 μm (粒径), 或相当者;

b) 流动相: A 相为水, B 相为 200 mmol/L 碳酸氢铵 - 0.05% 氨水水溶液。流动相梯度条件见表 2;

c) 流速: 0.6 mL/min;

d) 柱温: 40 °C;

e) 进样量: 50 μL。

表 2 流动相及其梯度条件 (V_A+V_B)

时间 min	V_A	V_B
0	90	10
0.5	90	10
1	60	40
4	20	80
5	17.5	82.5
6	5	95
12	5	95
12.1	90	10
15	90	10

2) 质谱参考条件

a) 离子源类型: 电喷雾离子源;

b) 扫描方式: 负离子扫描;

c) 电喷雾电压: -4000 V;

d) 多反应监测: 每种农药分别选择至少 2 个子离子。所有需要检测的子离子按照出峰顺序, 分时段分别检测。每种农药的保留时间和离子对质谱参数, 参见表 3。

表 3 农药及其代谢物的保留时间和离子对质谱参数

序号	农药中文名	农药英文名	保留时间 min	离子对 I m/z	碰撞能 eV	离子对 II m/z	碰撞能 eV
1	草甘膦	glyphosate	3.91	168/63	-29	168/79	-60
2	氨甲基膦酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	3.07	110/79	-34	110/63	-26
3	N-乙酰氨基甲基膦酸	N-acetyl aminomethyl phosphonic acid (N-acetyl AMPA)	3.97	152/63	-38	152/110	-20
4	N-乙酰基草甘膦	N-acetyl glyphosate	5.07	210/63	-39	210/150	-19
5	N-甲基草甘膦	N-methyl glyphosate	3.88	182/79	-40	182/63	-83
6	草铵膦	glufosinate-ammonium	3.23	180/63	-62	180/85	-27
7	3-(甲基膦基)丙酸	3-methyl phosphinicopropionic acid (MPPA)	4.16	151/63	-50	151/133	-19
8	N-乙酰基草铵膦	N-acetyl glufosinate	4.08	222/63	-70	222/136	-27

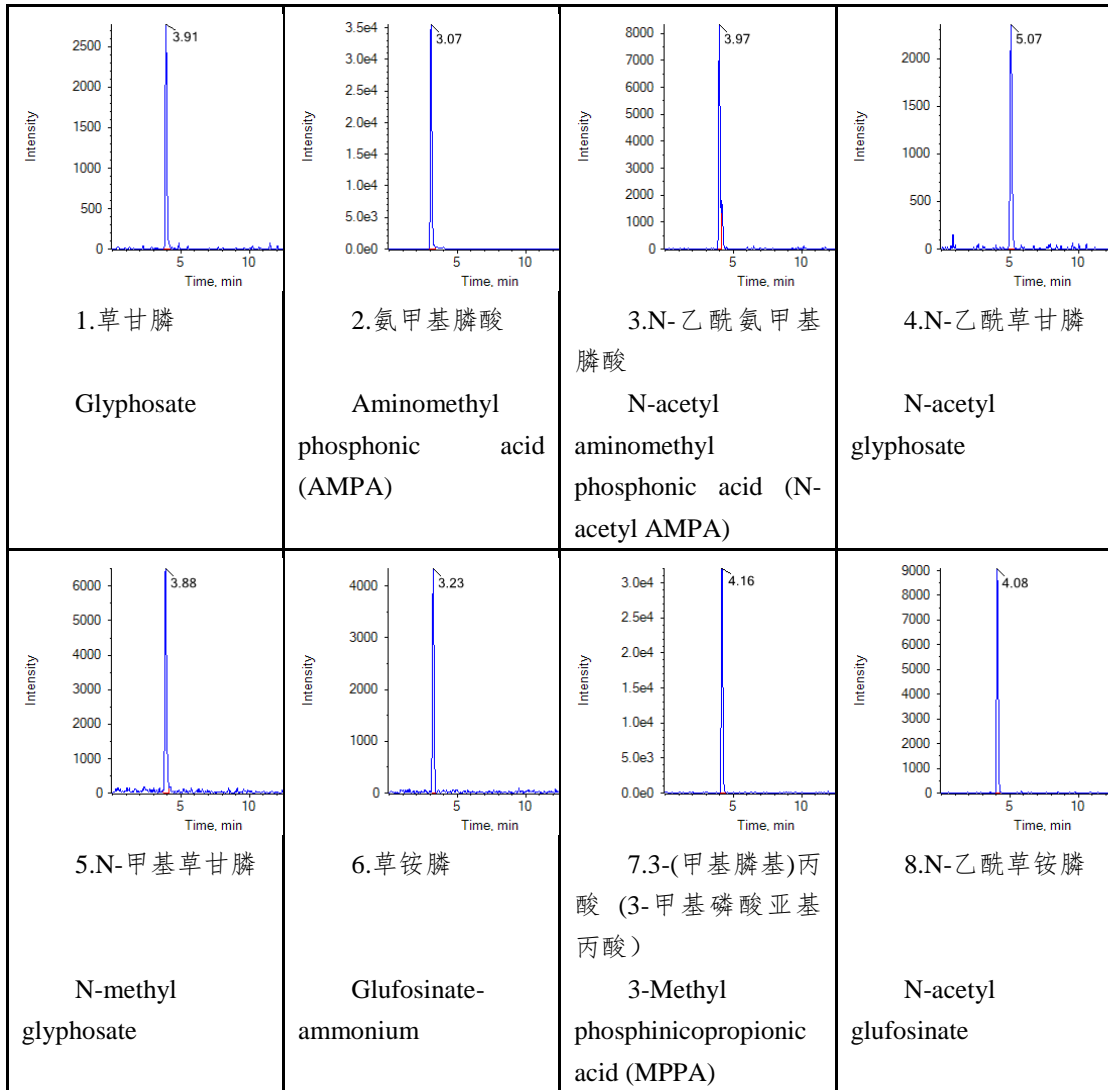


图 2 草甘膦、草铵膦及其代谢物多反应监测 (MRM) 质量色谱图 (0.1 mg/L)

五、主要试验、验证及试行结果

考察了水中草甘膦、草铵膦及其代谢物不同浓度梯度（0.0001、0.0002、0.0005、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 mg/L）线性结果。目前线性范围（0.0001~0.2 mg/L）和相关系数（表 4）均满足要求。

表 4 水中草甘膦、草铵膦及其代谢物的校准曲线

化合物	校准曲线方程
AMPA	$y = 9376.51435 x + -291.89064$ ($r = 0.99936, r^2 = 0.99873$)
glufosinate-ammonium	$y = 18096.40410 x + 1164.89857$ ($r = 0.99949, r^2 = 0.99898$)
glyphosate	$y = 10285.68616 x + -96.40110$ ($r = 0.99809, r^2 = 0.99619$)
MPPA	$y = 1.62452e5 x + 10216.62375$ ($r = 0.99964, r^2 = 0.99929$)
N-Acetyl AMPA	$y = 5.15864e4 x + 1590.01984$ ($r = 0.99942, r^2 = 0.99884$)
N-acetyl glyphosate	$y = 3.49710e4 x + -636.80441$ ($r = 0.99926, r^2 = 0.99852$)
NAG	$y = 7.65942e4 x + 2623.59581$ ($r = 0.99941, r^2 = 0.99883$)
N-methyl glyphosate	$y = 17973.42112 x + 3306.23829$ ($r = 0.99919, r^2 = 0.99837$)

开展了水中草甘膦、草铵膦及其代谢物残留量的正确度和精密度考察，分别设置了 0.1、0.5、5 和 50 $\mu\text{g/L}$ 四个添加水平。在实验室内开展了连续 3 天的添加回收试验。每个水平 5 个平行，每个平行对应一个基质标，保证获得每个农药在不同浓度梯度的回收率结果（表 5-表 11）。在天津大学地球系统科学学院、天津市农业科学院农产品质量安全与营养研究所、北京市农产品质量安全中心、天津市和平区疾病预防控制中心等 4 家验证单位开展了 0.1、0.5、5 和 50 $\mu\text{g/L}$ 四个添加回收试验，每个水平 5 个平行。结果见表 12-表 23。重复性限和再现性限见表 24 和表 25。

表 5 实验室内 4 个浓度水平 (Day1) 的添加回收率 (n=5) 和相对标准偏差 (RSD)

化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)		添加水平 2 (0.0005 mg/L)		添加水平 3 (0.005 mg/L)		添加水平 4 (0.05 mg/L)	
	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%
氨甲基膦酸	74.2	13.3	86.5	7.9	110.4	6.5	93.2	4.6
草铵膦	88.8	16.9	100.6	8.3	105.3	2.2	93.4	4.9
草甘膦	96.1	24.6	90	5.2	102.6	4.6	91.1	4.6
3-(甲基膦基)丙酸	94.1	10.7	97.7	6.4	101.8	2.3	97.1	4.8
N-乙酰氨基甲基膦酸	96	16.5	98	7.1	100.1	1.7	89.2	3.8
N-乙酰草甘膦	71.5	6.6	98.3	10.9	101.6	2	95.3	4
N-乙酰草铵膦	78.9	8.6	89.7	4.3	101.5	3	91.3	4.8
N-甲基草甘膦	81.7	14.8	107.4	13.6	104.4	3.7	93.9	4

表 6 实验室内 4 个浓度水平 (Day1) 的原始数据

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
1	氨甲基膦酸	0.000073	0.00038	0.0056	0.0498
2	氨甲基膦酸	0.000089	0.00042	0.0059	0.0443
3	氨甲基膦酸	0.000079	0.00045	0.0055	0.0451
4	氨甲基膦酸	0.000067	0.00047	0.0049	0.0469
5	氨甲基膦酸	0.000064	0.00045	0.0058	0.0468
1	草铵膦	0.000079	0.00046	0.0053	0.0504
2	草铵膦	0.000074	0.00051	0.0054	0.0440
3	草铵膦	0.000081	0.00048	0.0052	0.0462
4	草铵膦	0.000106	0.00057	0.0051	0.0460
5	草铵膦	0.000104	0.00049	0.0053	0.0469
1	草甘膦	0.000120	0.00042	0.0048	0.0486
2	草甘膦	0.000097	0.00047	0.0051	0.0436
3	草甘膦	0.000083	0.00044	0.0051	0.0441
4	草甘膦	0.000064	0.00044	0.0053	0.0468
5	草甘膦	0.000117	0.00048	0.0053	0.0446
1	3-(甲基膦基)丙酸	0.000100	0.00045	0.0053	0.0518
2	3-(甲基膦基)丙酸	0.000101	0.00047	0.0051	0.0456
3	3-(甲基膦基)丙酸	0.000102	0.00053	0.0051	0.0478
4	3-(甲基膦基)丙酸	0.000078	0.00051	0.0050	0.0476
5	3-(甲基膦基)丙酸	0.000090	0.00049	0.0050	0.0499
1	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.000087	0.00050	0.0050	0.0469
2	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.000080	0.00054	0.0052	0.0440

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
3	N-乙酰氨基苯胺	0.000121	0.00044	0.0050	0.0423
4	N-乙酰氨基苯胺	0.000092	0.00049	0.0050	0.0445
5	N-乙酰氨基苯胺	0.000100	0.00048	0.0050	0.0453
1	N-乙酰草甘膦	0.000071	0.00044	0.0050	0.0499
2	N-乙酰草甘膦	0.000067	0.00052	0.0051	0.0454
3	N-乙酰草甘膦	0.000079	0.00048	0.0050	0.0460
4	N-乙酰草甘膦	0.000069	0.00057	0.0052	0.0482
5	N-乙酰草甘膦	0.000071	0.00045	0.0050	0.0487
1	N-乙酰草铵膦	0.000085	0.00046	0.0050	0.0490
2	N-乙酰草铵膦	0.000072	0.00045	0.0053	0.0442
3	N-乙酰草铵膦	0.000082	0.00041	0.0051	0.0432
4	N-乙酰草铵膦	0.000085	0.00046	0.0049	0.0456
5	N-乙酰草铵膦	0.000071	0.00045	0.0051	0.0461
1	N-甲基草甘膦	0.000083	0.00044	0.0052	0.0483
2	N-甲基草甘膦	0.000101	0.00058	0.0050	0.0445
3	N-甲基草甘膦	0.000070	0.00059	0.0053	0.0453
4	N-甲基草甘膦	0.000077	0.00060	0.0051	0.0481
5	N-甲基草甘膦	0.000078	0.00047	0.0055	0.0484

表 7 实验室内 4 个浓度水平 (Day2) 的添加回收率 (n=5) 和相对标准偏差 (RSD)

化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)		添加水平 2 (0.0005 mg/L)		添加水平 3 (0.005 mg/L)		添加水平 4 (0.05 mg/L)	
	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%
氨甲基膦酸	88.8	14.8	96.4	10	102.2	4.2	94.1	4.7
草铵膦	80.8	14	105.2	7.4	97.5	3.6	91.3	4.5
草甘膦	110.5	8.3	88.7	13	107.2	4.3	90.9	7.4
3-(甲基膦基)丙酸	93.4	8.8	103.8	4.4	99.6	2.5	91	6.5
N-乙酰氨基甲基膦酸	107.8	8.6	98.7	2.3	100.8	3.8	90.4	5.8
N-乙酰草甘膦	103.6	14.1	122.1	2.8	106	4.6	95.2	5.3
N-乙酰草铵膦	97.4	11.3	104.3	5.7	102.3	2.3	93.1	6.9
N-甲基草甘膦	89.6	8	117.7	2.7	104.5	4.3	93	7.7

表 8 实验室内 4 个浓度水平 (Day2) 的原始数据

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
1	氨基磷酸	0.000105	0.00041	0.0050	0.0481
2	氨基磷酸	0.000082	0.00053	0.0051	0.0449
3	氨基磷酸	0.000098	0.00049	0.0050	0.0445
4	氨基磷酸	0.000087	0.00047	0.0049	0.0493
5	氨基磷酸	0.000071	0.00051	0.0055	0.0485
1	草铵膦	0.000072	0.00052	0.0049	0.0476
2	草铵膦	0.000094	0.00047	0.0052	0.0435
3	草铵膦	0.000092	0.00052	0.0047	0.0434
4	草铵膦	0.000072	0.00056	0.0048	0.0462
5	草铵膦	0.000073	0.00056	0.0048	0.0474
1	草甘膦	0.000119	0.00052	0.0056	0.0481
2	草甘膦	0.000098	0.00045	0.0052	0.0422
3	草甘膦	0.000106	0.00040	0.0054	0.0413
4	草甘膦	0.000109	0.00048	0.0051	0.0474
5	草甘膦	0.000120	0.00038	0.0056	0.0482
1	3-(甲基膦基)丙酸	0.000097	0.00056	0.0050	0.0480
2	3-(甲基膦基)丙酸	0.000079	0.00052	0.0051	0.0416
3	3-(甲基膦基)丙酸	0.000096	0.00051	0.0050	0.0432
4	3-(甲基膦基)丙酸	0.000099	0.00050	0.0048	0.0470
5	3-(甲基膦基)丙酸	0.000096	0.00050	0.0051	0.0478
1	N-乙酰氨基磷酸	0.000103	0.00050	0.0051	0.0483
2	N-乙酰氨基磷酸	0.000094	0.00050	0.0051	0.0427

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
3	N-乙酰氨基苯胺	0.000110	0.00050	0.0048	0.0424
4	N-乙酰氨基苯胺	0.000116	0.00050	0.0049	0.0455
5	N-乙酰氨基苯胺	0.000115	0.00047	0.0053	0.0470
1	N-乙酰草甘膦	0.000089	0.00061	0.0056	0.0495
2	N-乙酰草甘膦	0.000093	0.00062	0.0054	0.0454
3	N-乙酰草甘膦	0.000119	0.00062	0.0052	0.0447
4	N-乙酰草甘膦	0.000097	0.00062	0.0049	0.0480
5	N-乙酰草甘膦	0.000119	0.00058	0.0054	0.0504
1	N-乙酰草铵膦	0.000088	0.00049	0.0052	0.0480
2	N-乙酰草铵膦	0.000084	0.00055	0.0052	0.0433
3	N-乙酰草铵膦	0.000109	0.00053	0.0051	0.0428
4	N-乙酰草铵膦	0.000105	0.00055	0.0049	0.0492
5	N-乙酰草铵膦	0.000100	0.00049	0.0051	0.0493
1	N-甲基草甘膦	0.000101	0.00060	0.0054	0.0491
2	N-甲基草甘膦	0.000086	0.00057	0.0054	0.0427
3	N-甲基草甘膦	0.000092	0.00058	0.0051	0.0426
4	N-甲基草甘膦	0.000086	0.00059	0.0049	0.0480
5	N-甲基草甘膦	0.000083	0.00061	0.0054	0.0501

表 9 实验室内 4 个浓度水平 (Day3) 的添加回收率 (n=5) 和相对标准偏差 (RSD)

化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)		添加水平 2 (0.0005 mg/L)		添加水平 3 (0.005 mg/L)		添加水平 4 (0.05 mg/L)	
	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%
氨甲基膦酸	96.8	20.8	97.5	4.4	107.9	4.9	93	4.2
草铵膦	94.6	13.5	87.5	13.6	106.8	3.7	91.9	3.9
草甘膦	81.4	8.8	109	10.4	106.3	7.1	89.6	5
3-(甲基膦基)丙酸	102.3	11.8	101	5.3	105.7	2	92.6	5.1
N-乙酰氨基甲基膦酸	87.6	17.1	99.7	6.6	101.8	2.6	92.9	3.3
N-乙酰草甘膦	110.1	6.7	117.6	4.8	100.1	3.6	93.2	4
N-乙酰草铵膦	97.3	17.6	112.5	7.3	104.7	3.6	92.3	5.4
N-甲基草甘膦	100.6	9	100.5	10.2	103.7	6.6	92.1	4.2

表 10 实验室内 4 个浓度水平 (Day3) 的原始数据

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
1	氨甲基膦酸	0.000119	0.00049	0.0056	0.0487
2	氨甲基膦酸	0.000097	0.00051	0.0054	0.0467
3	氨甲基膦酸	0.000080	0.00046	0.0050	0.0433
4	氨甲基膦酸	0.000073	0.00051	0.0053	0.0473
5	氨甲基膦酸	0.000115	0.00047	0.0057	0.0466
1	草铵膦	0.000099	0.00051	0.0053	0.0486
2	草铵膦	0.000097	0.00038	0.0053	0.0460
3	草铵膦	0.000107	0.00039	0.0054	0.0435
4	草铵膦	0.000097	0.00049	0.0056	0.0458
5	草铵膦	0.000073	0.00042	0.0051	0.0459
1	草甘膦	0.000075	0.00048	0.0057	0.0472
2	草甘膦	0.000079	0.00060	0.0053	0.0440
3	草甘膦	0.000088	0.00048	0.0050	0.0413
4	草甘膦	0.000090	0.00058	0.0049	0.0454
5	草甘膦	0.000075	0.00058	0.0057	0.0460
1	3-(甲基膦基)丙酸	0.000096	0.00055	0.0053	0.0486
2	3-(甲基膦基)丙酸	0.000085	0.00050	0.0054	0.0477
3	3-(甲基膦基)丙酸	0.000111	0.00051	0.0053	0.0425
4	3-(甲基膦基)丙酸	0.000115	0.00048	0.0052	0.0460
5	3-(甲基膦基)丙酸	0.000104	0.00049	0.0052	0.0468
1	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.000097	0.00051	0.0052	0.0477
2	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.000068	0.00053	0.0052	0.0468

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
3	N-乙酰氨基苯胺	0.000076	0.00052	0.0051	0.0438
4	N-乙酰氨基苯胺	0.000093	0.00049	0.0049	0.0467
5	N-乙酰氨基苯胺	0.000104	0.00045	0.0051	0.0474
1	N-乙酰草甘膦	0.000120	0.00060	0.0052	0.0490
2	N-乙酰草甘膦	0.000103	0.00060	0.0048	0.0461
3	N-乙酰草甘膦	0.000116	0.00055	0.0048	0.0440
4	N-乙酰草甘膦	0.000105	0.00062	0.0050	0.0475
5	N-乙酰草甘膦	0.000107	0.00057	0.0051	0.0463
1	N-乙酰草铵膦	0.000101	0.00056	0.0054	0.0491
2	N-乙酰草铵膦	0.000073	0.00058	0.0054	0.0471
3	N-乙酰草铵膦	0.000110	0.00060	0.0052	0.0425
4	N-乙酰草铵膦	0.000087	0.00058	0.0049	0.0450
5	N-乙酰草铵膦	0.000115	0.00049	0.0053	0.0471
1	N-甲基草甘膦	0.000105	0.00051	0.0057	0.0483
2	N-甲基草甘膦	0.000103	0.00050	0.0053	0.0457
3	N-甲基草甘膦	0.000085	0.00043	0.0051	0.0431
4	N-甲基草甘膦	0.000101	0.00057	0.0047	0.0459
5	N-甲基草甘膦	0.000109	0.00049	0.0051	0.0473

表 11 实验室内 4 个浓度水平 (Days 1-3) 的添加回收率 (n=15) 和相对标准偏差 (RSD)

化合物	浓度 1 (0.1 µg/L)		浓度 2 (0.5 µg/L)		浓度 3 (5 µg/L)		浓度 4 (50 µg/L)	
	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%
氨甲基膦酸	86.600	19.5	93.500	9	106.800	6	93.400	4.2
草铵膦	88.100	15.3	97.800	12	103.200	5	92.200	4.2
草甘膦	96.000	19.5	95.900	13.7	105.400	5.4	90.500	5.4
3-(甲基膦基)丙酸	96.600	10.8	100.800	5.7	102.400	3.3	93.600	5.8
N-乙酰氨基甲基膦酸	97.100	15.8	98.800	5.4	100.900	2.7	90.800	4.5
N-乙酰草甘膦	95.100	20.7	112.700	11.2	102.600	4.2	94.500	4.2
N-乙酰草铵膦	91.200	16	102.200	11.1	102.900	3.1	92.200	5.4
N-甲基草甘膦	90.700	13.2	108.500	11.2	104.200	4.7	93.000	5.3

表 12 验证单位 1——草甘膦、草铵膦及其代谢物校准曲线方程及相关系数（线性范围 0.0001 至 0.2 mg/L）

化合物	校准曲线方程
氨基膦酸	$y = 9305.37723 x + 181.17110$ ($r = 0.99763, r^2 = 0.99527$)
草铵膦	$y = 18291.44362 x + -557.79423$ ($r = 0.99944, r^2 = 0.99887$)
草甘膦	$y = 12983.56199 x + -384.06529$ ($r = 0.99819, r^2 = 0.99639$)
N-乙酰草甘膦	$y = 11876.80968 x + -678.62849$ ($r = 0.99885, r^2 = 0.99771$)
N-乙酰氨基膦酸	$y = 5.22538e4 x + 2253.45658$ ($r = 0.99885, r^2 = 0.99771$)
N-甲基草甘膦	$y = 18521.36813 x + 7879.92165$ ($r = 0.99894, r^2 = 0.99787$)
N-乙酰草铵膦	$y = 5.40209e4 x + 4129.55048$ ($r = 0.99861, r^2 = 0.99723$)
3-(甲基膦基)丙酸	$y = 1.48060e5 x + 14731.52876$ ($r = 0.99887, r^2 = 0.99774$)

表 13 验证单位 1——水中添加实验结果

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
1	氨甲基膦酸	0.000104	0.00044	0.0050	0.0461
2	氨甲基膦酸	0.000094	0.00043	0.0048	0.0492
3	氨甲基膦酸	0.000083	0.00051	0.0042	0.0463
4	氨甲基膦酸	0.000105	0.00044	0.0041	0.0499
5	氨甲基膦酸	0.000124	0.00048	0.0046	0.0484
1	草铵膦	0.000091	0.00051	0.0052	0.0461
2	草铵膦	0.000109	0.00045	0.0044	0.0519
3	草铵膦	0.000071	0.00049	0.0047	0.0500
4	草铵膦	0.000083	0.00044	0.0049	0.0485
5	草铵膦	0.000097	0.00056	0.0043	0.0478
1	草甘膦	0.000082	0.00048	0.0047	0.0508
2	草甘膦	0.000102	0.00041	0.0046	0.0507
3	草甘膦	0.000100	0.00043	0.0047	0.0497
4	草甘膦	0.000083	0.00036	0.0044	0.0499
5	草甘膦	0.000092	0.00045	0.0049	0.0471
1	3-(甲基膦基)丙酸	0.000082	0.00054	0.0052	0.0475
2	3-(甲基膦基)丙酸	0.000087	0.00051	0.0050	0.0493
3	3-(甲基膦基)丙酸	0.000094	0.00052	0.0047	0.0462
4	3-(甲基膦基)丙酸	0.000090	0.00048	0.0046	0.0518
5	3-(甲基膦基)丙酸	0.000089	0.00052	0.0043	0.0567
1	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.000089	0.00053	0.0047	0.0477
2	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.000093	0.00044	0.0052	0.0461

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
3	N-乙酰氨基苯胺	0.000084	0.00051	0.0049	0.0434
4	N-乙酰氨基苯胺	0.000100	0.00047	0.0052	0.0505
5	N-乙酰氨基苯胺	0.000107	0.00042	0.0049	0.0540
1	N-乙酰草甘膦	0.000076	0.00050	0.0048	0.0456
2	N-乙酰草甘膦	0.000066	0.00052	0.0050	0.0465
3	N-乙酰草甘膦	0.000062	0.00053	0.0049	0.0423
4	N-乙酰草甘膦	0.000065	0.00051	0.0047	0.0489
5	N-乙酰草甘膦	0.000075	0.00055	0.0042	0.0455
1	N-乙酰草铵膦	0.000102	0.00060	0.0051	0.0505
2	N-乙酰草铵膦	0.000106	0.00057	0.0051	0.0503
3	N-乙酰草铵膦	0.000092	0.00049	0.0053	0.0471
4	N-乙酰草铵膦	0.000101	0.00048	0.0050	0.0493
5	N-乙酰草铵膦	0.000099	0.00051	0.0049	0.0463
1	N-甲基草甘膦	0.000101	0.00050	0.0050	0.0502
2	N-甲基草甘膦	0.000097	0.00049	0.0050	0.0563
3	N-甲基草甘膦	0.000100	0.00053	0.0051	0.0511
4	N-甲基草甘膦	0.000104	0.00056	0.0044	0.0469
5	N-甲基草甘膦	0.000089	0.00048	0.0044	0.0438

表 14 验证单位 1——在 4 个浓度水平的添加回收率和相对标准偏差

化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)		添加水平 2 (0.0005 mg/L)		添加水平 3 (0.005 mg/L)		添加水平 4 (0.05 mg/L)	
	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%
氨甲基膦酸	102	15.2	91.7	7.4	90.4	8.5	95.9	3.5
草铵膦	90.4	16	97.8	9.9	94.2	7.1	97.8	4.5
草甘膦	91.9	10.2	85.2	10.3	93.5	4.4	99.3	3
3-(甲基膦基)丙酸	88.5	5	102.8	4	95.2	7.7	100.6	8.3
N-乙酰氨基甲基膦酸	94.5	9.7	95	9.9	99.9	4.3	96.7	8.5
N-乙酰草甘膦	69	8.8	103.9	3.7	94.2	6.4	91.5	5.2
N-乙酰草铵膦	99.8	5.2	106	9.6	101.6	3	97.4	3.9
N-甲基草甘膦	98.1	5.6	102.7	6.6	95.9	7.5	99.3	9.5

表 15 验证单位 2——草甘膦、草铵膦及其代谢物校准曲线方程及相关系数（线性范围 0.0001 至 0.2 mg/L）

化合物	校准曲线方程
氨基膦酸	$y = 1142.74907 x + -12.81350 (r = 0.99734)$
草铵膦	$y = 3187.17331 x (r = 0.99866)$
草甘膦	$y = 1757.17570 x + -1.56002 (r = 0.99732)$
N-乙酰草甘膦	$y = 1607.40826 x + -68.51537 (r = 0.99865)$
N-乙酰氨基膦酸	$y = 4252.75139 x + 8.46126 (r = 0.99814)$
N-甲基草甘膦	$y = 3712.92125 x + 100.43332 (r = 0.99875)$
N-乙酰草铵膦	$y = 4748.06835 x + 69.72905 (r = 0.99933)$
3-(甲基膦基)丙酸	$y = 19940.79546 x + -439.31194 (r = 0.99770)$

表 16 验证单位 2——水中添加实验结果

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
1	氨甲基膦酸	0.000068	0.00033	0.0043	0.0472
2	氨甲基膦酸	0.000079	0.00069	0.0038	0.0475
3	氨甲基膦酸	0.000115	0.00039	0.0038	0.0437
4	氨甲基膦酸	0.000097	0.0005	0.0052	0.0499
5	氨甲基膦酸	0.0001	0.00063	0.0039	0.0499
1	草铵膦	0.000123	0.00048	0.0055	0.0503
2	草铵膦	0.000081	0.00052	0.0057	0.0556
3	草铵膦	0.000085	0.00056	0.0056	0.0563
4	草铵膦	0.000113	0.00059	0.0047	0.0532
5	草铵膦	0.000121	0.00055	0.0056	0.0522
1	草甘膦	0.000079	0.00062	0.0046	0.0585
2	草甘膦	0.00007	0.00049	0.0044	0.0562
3	草甘膦	0.000077	0.00042	0.0039	0.0577
4	草甘膦	0.000081	0.00055	0.0038	0.0575
5	草甘膦	0.000089	0.00062	0.0043	0.0601
1	3-(甲基膦基)丙酸	0.000099	0.00046	0.0052	0.0519
2	3-(甲基膦基)丙酸	0.000105	0.00038	0.005	0.0487
3	3-(甲基膦基)丙酸	0.000093	0.00058	0.0051	0.047
4	3-(甲基膦基)丙酸	0.000118	0.00039	0.005	0.046
5	3-(甲基膦基)丙酸	0.000099	0.00054	0.0053	0.0499
1	N-乙酰氨甲基膦酸	0.000074	0.00065	0.005	0.0478
2	N-乙酰氨甲基膦酸	0.000082	0.00036	0.0055	0.0515

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
3	N-乙酰氨基苯膦酸	0.000072	0.00045	0.0046	0.0467
4	N-乙酰氨基苯膦酸	0.000123	0.00041	0.0057	0.0508
5	N-乙酰氨基苯膦酸	0.000106	0.00035	0.0057	0.0488
1	N-乙酰草甘膦	0.000082	0.0005	0.0057	0.0502
2	N-乙酰草甘膦	0.000072	0.00045	0.005	0.0495
3	N-乙酰草甘膦	0.000129	0.00042	0.0053	0.045
4	N-乙酰草甘膦	0.000119	0.00043	0.0052	0.047
5	N-乙酰草甘膦	0.000111	0.00034	0.0044	0.0486
1	N-乙酰草铵膦	0.000097	0.00043	0.0045	0.0479
2	N-乙酰草铵膦	0.00007	0.00059	0.0048	0.0438
3	N-乙酰草铵膦	0.000069	0.00042	0.0054	0.0493
4	N-乙酰草铵膦	0.000116	0.00043	0.0047	0.0542
5	N-乙酰草铵膦	0.000093	0.0006	0.005	0.0461
1	N-甲基草甘膦	0.000086	0.00052	0.0044	0.0576
2	N-甲基草甘膦	0.000114	0.00063	0.0044	0.056
3	N-甲基草甘膦	0.000083	0.00063	0.0043	0.0539
4	N-甲基草甘膦	0.000113	0.00059	0.0054	0.0545
5	N-甲基草甘膦	0.000074	0.00048	0.0044	0.0544

表 17 验证单位 2——在 4 个浓度水平的添加回收率和相对标准偏差

化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)		添加水平 2 (0.0005 mg/L)		添加水平 3 (0.005 mg/L)		添加水平 4 (0.05 mg/L)	
	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%
氨甲基膦酸	91.8	19.8	101.3	29.7	84	14	95.3	5.4
草铵膦	104.7	19.4	108	8.1	108.7	7.4	107	4.6
草甘膦	79.1	8.8	107.9	15.6	83.5	8.1	116	2.4
3-(甲基膦基)丙酸	102.8	9	94.1	19.2	102.8	2.3	97.4	4.8
N-乙酰氨基甲基膦酸	91.2	24.1	88.5	27.2	106.3	9	98.3	4.2
N-乙酰草甘膦	102.7	23.9	85.3	13.7	102.6	9	96.1	4.4
N-乙酰草铵膦	88.9	22.4	98.3	18.6	97.4	7	96.5	8.1
N-甲基草甘膦	94.2	19.6	113.9	11.9	91.6	10	110.6	2.7

表 18 验证单位 3——草甘膦、草铵膦及其代谢物校准曲线方程及相关系数（线性范围 0.0001 至 0.1 mg/L）

化合物	校准曲线方程
氨甲基膦酸	$y = 12760.23351 x + -596.76096$ ($r = 0.99942, r^2 = 0.99884$)
草铵膦	$y = 14671.95574 x + -1223.28631$ ($r = 0.99837, r^2 = 0.99674$)
草甘膦	$y = 9939.42835 x + -817.92847$ ($r = 0.99880, r^2 = 0.99760$)
3-(甲基膦基)丙酸	$y = 7.30298e4 x + -2680.08943$ ($r = 0.99452, r^2 = 0.98907$)
N-乙酰氨甲基膦酸	$y = 18063.52483 x + -1305.87777$ ($r = 0.99549, r^2 = 0.99099$)
N-乙酰草甘膦	$y = 8696.81131 x + -730.46744$ ($r = 0.99758, r^2 = 0.99516$)
N-乙酰草铵膦	$y = 21626.07309 x + -1756.16466$ ($r = 0.99347, r^2 = 0.98699$)
N-甲基草甘膦	$y = 16440.20694 x + 3283.92404$ ($r = 0.99740, r^2 = 0.99482$)

表 19 验证单位 3——水中添加实验结果

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
1	氨甲基膦酸	0.000077	0.00051	0.005	0.0512
2	氨甲基膦酸	0.00008	0.00063	0.0041	0.0505
3	氨甲基膦酸	0.000085	0.0005	0.0045	0.0512
4	氨甲基膦酸	0.000063	0.00036	0.0045	0.0503
5	氨甲基膦酸	0.000063	0.00052	0.0042	0.0482
1	草铵膦	0.000082	0.00059	0.005	0.0438
2	草铵膦	0.000108	0.0006	0.0053	0.0471
3	草铵膦	0.000114	0.00056	0.0059	0.0462
4	草铵膦	0.000108	0.00039	0.0055	0.047
5	草铵膦	0.000119	0.00062	0.0054	0.0422
1	草甘膦	0.000093	0.00042	0.0068	0.0382
2	草甘膦	0.000082	0.00051	0.0045	0.0425
3	草甘膦	0.000076	0.00049	0.0045	0.0452
4	草甘膦	0.00008	0.00044	0.0049	0.0432
5	草甘膦	0.000078	0.00052	0.0052	0.0456
1	3-(甲基膦基)丙酸	0.000067	0.00047	0.0058	0.0465
2	3-(甲基膦基)丙酸	0.0001	0.00059	0.0071	0.0406
3	3-(甲基膦基)丙酸	0.000084	0.00044	0.0051	0.0421
4	3-(甲基膦基)丙酸	0.000084	0.00035	0.0055	0.0408
5	3-(甲基膦基)丙酸	0.000083	0.00052	0.0057	0.0418
1	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.000078	0.00053	0.004	0.0508
2	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.000116	0.00066	0.0052	0.0514

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
3	N-乙酰氨基苯胺	0.000089	0.00055	0.004	0.0452
4	N-乙酰氨基苯胺	0.000115	0.00036	0.0049	0.0519
5	N-乙酰氨基苯胺	0.000089	0.00057	0.0041	0.0511
1	N-乙酰草甘膦	0.000084	0.00048	0.0034	0.0496
2	N-乙酰草甘膦	0.000109	0.00046	0.0035	0.0497
3	N-乙酰草甘膦	0.000104	0.00037	0.0047	0.0634
4	N-乙酰草甘膦	0.000072	0.00036	0.0038	0.0512
5	N-乙酰草甘膦	0.000082	0.00061	0.005	0.0434
1	N-乙酰草铵膦	0.000079	0.00039	0.0047	0.0606
2	N-乙酰草铵膦	0.000074	0.00058	0.0055	0.0476
3	N-乙酰草铵膦	0.000114	0.00043	0.0049	0.0475
4	N-乙酰草铵膦	0.000081	0.00035	0.0058	0.0526
5	N-乙酰草铵膦	0.000084	0.00052	0.0054	0.0442
1	N-甲基草甘膦	0.000076	0.00045	0.0079	0.0378
2	N-甲基草甘膦	0.00008	0.0005	0.0046	0.0428
3	N-甲基草甘膦	0.000083	0.0007	0.0045	0.0419
4	N-甲基草甘膦	0.000077	0.00039	0.0051	0.0426
5	N-甲基草甘膦	0.000104	0.00049	0.0055	0.0485

表 20 验证单位 3——在 4 个浓度水平的添加回收率和相对标准偏差

化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)		添加水平 2 (0.0005 mg/L)		添加水平 3 (0.005 mg/L)		添加水平 4 (0.05 mg/L)	
	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%
氨甲基膦酸	73.8	13.4	101.1	19.3	89.3	8.2	100.5	2.5
草铵膦	106.4	13.8	111	16.7	108.3	6	90.5	4.8
草甘膦	81.9	8.2	95.7	8.9	103.9	18.5	85.9	6.9
3-(甲基膦基)丙酸	83.7	14	95.2	18.4	116.4	13	84.7	5.7
N-乙酰氨基甲基膦酸	97.3	17.8	106.7	20	88.6	13	100.2	5.5
N-乙酰草甘膦	90.1	17.5	91.1	22.1	81.4	17.9	102.9	14.2
N-乙酰草铵膦	86.3	18.1	90.8	20.7	105.3	8.3	101	12.7
N-甲基草甘膦	83.9	14.1	101.2	23	110	25.1	85.5	9

表 21 验证单位 4——草甘膦、草铵膦及其代谢物校准曲线方程及相关系数（N-乙酰草甘膦的线性范围 0.0001 至 0.1 mg/L，其他化合物为 0.0001 至 0.2 mg/L）

化合物	校准曲线方程
氨基甲酸	$y = 688.26596 x + -55.65568$ ($r = 0.99966, r^2 = 0.99932$)
草铵膦	$y = 1054.76192 x + -52.54247$ ($r = 0.99967, r^2 = 0.99934$)
草甘膦	$y = 670.85040 x + -45.71057$ ($r = 0.99935, r^2 = 0.99870$)
3-(甲基膦基)丙酸	$y = 11120.12508 x + 104.48548$ ($r = 0.99849, r^2 = 0.99699$)
N-乙酰氨基甲酸	$y = 1763.19877 x + -18.35940$ ($r = 0.99661, r^2 = 0.99324$)
N-乙酰草甘膦	$y = 2093.88654 x + -164.70717$ ($r = 0.99813, r^2 = 0.99627$)
N-乙酰草铵膦	$y = 3721.60915 x + -12.04300$ ($r = 0.99749, r^2 = 0.99500$)
N-甲基草甘膦	$y = 1113.60653 x + 407.69459$ ($r = 0.99901, r^2 = 0.99803$)

表 22 验证单位 4——水中添加实验结果

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
1	氨甲基膦酸	0.000099	0.00042	0.0048	0.0433
2	氨甲基膦酸	0.000086	0.00044	0.0049	0.0479
3	氨甲基膦酸	0.000112	0.00042	0.0052	0.0453
4	氨甲基膦酸	0.000086	0.00059	0.0054	0.0485
5	氨甲基膦酸	0.000104	0.0005	0.0046	0.0506
1	草铵膦	0.000083	0.00041	0.0053	0.0485
2	草铵膦	0.000076	0.00047	0.0051	0.0504
3	草铵膦	0.000091	0.00054	0.0053	0.0523
4	草铵膦	0.000102	0.00053	0.0054	0.0504
5	草铵膦	0.000088	0.0005	0.0058	0.0492
1	草甘膦	0.000105	0.00045	0.0053	0.053
2	草甘膦	0.000118	0.00045	0.0055	0.0577
3	草甘膦	0.000085	0.0005	0.0051	0.0573
4	草甘膦	0.00011	0.00057	0.0055	0.0541
5	草甘膦	0.000091	0.00052	0.0055	0.0505
1	3-(甲基膦基)丙酸	0.000078	0.00045	0.0052	0.0474
2	3-(甲基膦基)丙酸	0.00012	0.00041	0.0057	0.053
3	3-(甲基膦基)丙酸	0.000076	0.00051	0.0058	0.0515
4	3-(甲基膦基)丙酸	0.000115	0.0005	0.0053	0.0506
5	3-(甲基膦基)丙酸	0.000115	0.00059	0.0053	0.0489
1	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.00007	0.00051	0.0055	0.0512
2	N-乙酰氨基甲基膦酸	0.000089	0.00046	0.0062	0.0548

序号	化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)	添加水平 2 (0.0005 mg/L)	添加水平 3 (0.005 mg/L)	添加水平 4 (0.05 mg/L)
3	N-乙酰氨基苯膦酸	0.000092	0.00053	0.0057	0.0535
4	N-乙酰氨基苯膦酸	0.000097	0.00051	0.0052	0.0544
5	N-乙酰氨基苯膦酸	0.000081	0.0005	0.006	0.0521
1	N-乙酰草甘膦	0.000099	0.00045	0.0054	0.0528
2	N-乙酰草甘膦	0.000094	0.00048	0.0055	0.052
3	N-乙酰草甘膦	0.000098	0.0006	0.0053	0.0427
4	N-乙酰草甘膦	0.000101	0.00048	0.0058	0.0508
5	N-乙酰草甘膦	0.000099	0.0004	0.005	0.0502
1	N-乙酰草铵膦	0.00011	0.00058	0.0046	0.0494
2	N-乙酰草铵膦	0.000083	0.00051	0.0053	0.0536
3	N-乙酰草铵膦	0.000081	0.00053	0.0054	0.0526
4	N-乙酰草铵膦	0.000093	0.00058	0.0053	0.0514
5	N-乙酰草铵膦	0.000111	0.00052	0.0053	0.0486
1	N-甲基草甘膦	0.000086	0.00055	0.0047	0.0512
2	N-甲基草甘膦	0.000079	0.00055	0.0055	0.0549
3	N-甲基草甘膦	0.000097	0.00049	0.0057	0.0499
4	N-甲基草甘膦	0.000085	0.00058	0.0055	0.0506
5	N-甲基草甘膦	0.000084	0.00057	0.0053	0.0511

表 23 验证单位 4——在 4 个浓度水平的添加回收率和相对标准偏差

化合物	添加水平 1 (0.0001 mg/L)		添加水平 2 (0.0005 mg/L)		添加水平 3 (0.005 mg/L)		添加水平 4 (0.05 mg/L)	
	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%	回收率,%	RSD,%
氨甲基膦酸	97.4	11.7	94.8	15	99.3	6.1	94.2	6.1
草铵膦	88	11	98	10.4	107.7	4.3	100.4	2.9
草甘膦	101.8	13.4	99.3	10.1	107.2	3.6	109	5.5
3-(甲基膦基)丙酸	100.8	21.6	98.7	13.5	109.1	4.9	100.6	4.4
N-乙酰氨基甲基膦酸	85.8	12.4	100.6	5.1	114.5	7	106.4	2.8
N-乙酰草甘膦	98.2	2.6	96	15.4	108.4	5	99.5	8.1
N-乙酰草铵膦	95.6	15	108.6	6.3	103.4	6.1	102.2	4.1
N-甲基草甘膦	86.2	7.7	109.3	5.9	106.7	7.1	103	3.8

表 24 重复性限 (*r*)

序号	中文名称	英文名称	重复性限 (<i>r</i>)			
			0.0001 mg/L	0.0005 mg/L	0.005 mg/L	0.05 mg/L
1	草甘膦	glyphosate	0.0000379	0.000152	0.00133	0.00646
2	氨基膦酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	0.0000376	0.000240	0.00118	0.00608
3	N-乙酰氨基膦酸	N-acetyl aminomethyl phosphonic acid (N-acetyl AMPA)	0.0000439	0.000211	0.00110	0.00724
4	N-乙酰基草甘膦	N-acetyl glyphosate	0.0000378	0.000201	0.00122	0.0114
5	N-甲基草甘膦	N-methyl glyphosate	0.0000327	0.000219	0.00196	0.00852
6	草铵膦	glufosinate-ammonium	0.0000422	0.000174	0.000876	0.00603
7	3-(甲基膦基)丙酸	3-methyl phosphinopropionic acid (MPPA)	0.0000360	0.000173	0.00112	0.00781
8	N-乙酰基草铵膦	N-acetyl glufosinate	0.0000381	0.000169	0.000859	0.0104

表 25 再现性限 (R)

序号	中文名称	英文名称	再现性限 (R)			
			0.0001 mg/L	0.0005 mg/L	0.005 mg/L	0.05 mg/L
1	草甘膦	glyphosate	0.0000432	0.000183	0.00179	0.0183
2	氨基膦酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	0.0000499	0.000232	0.00181	0.00674
3	N-乙酰氨基膦酸	N-acetyl aminomethyl phosphonic acid (N-acetyl AMPA)	0.0000414	0.000210	0.00164	0.0108
4	N-乙酰基草甘膦	N-acetyl glyphosate	0.0000548	0.000205	0.00179	0.0119
5	N-甲基草甘膦	N-methyl glyphosate	0.0000352	0.000209	0.00207	0.0153
6	草铵膦	glufosinate-ammonium	0.0000454	0.000175	0.00116	0.0105
7	3-(甲基膦基)丙酸	3-methyl phosphinicopropionic acid (MPPA)	0.0000394	0.000162	0.00152	0.0115
8	N-乙酰基草铵膦	N-acetyl glufosinate	0.000041	0.000195	0.000866	0.0111

六、采用国际标准的程度及水平说明

未采用国际标准。

七、与现行法律法规、强制性标准和其他有关标准的关系

已登录全国农业食品标准公共服务平台调研。目前现行标准为《水质 草甘膦的测定 高效液相色谱法》(HJ 1071-2019)使用 9-苄基甲基氯甲酸酯将目标物衍生化后经液相色谱-荧光检测器检测,方法复杂且耗时费力。且水中草甘膦的代谢物 N-乙酰草甘膦、N-甲基草甘膦、氨甲基磷酸、N-乙酰氨甲基磷酸和草铵膦及其代谢物 MPPA、N-乙酰草铵膦等尚无检测方法。因此,目前尚无水中草甘膦及其代谢物 N-乙酰草甘膦、N-甲基草甘膦、氨甲基磷酸、N-乙酰氨甲基磷酸、草铵膦及其代谢物 MPPA、N-乙酰草铵膦等农药残留测定的液相色谱-质谱联用法立项或颁布。本方法同国际方法比较,方法灵敏度和稳定性均较好。本标准满足我国《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中对目标化合物限量的检测要求。

八、重大分歧或重难点的处理经过和依据

无。

九、贯彻该标准的要求、措施建议及预期效果

本标准建立一种非衍生化的水中草甘膦及其代谢物 N-乙酰草甘膦、N-甲基草甘膦、氨甲基磷酸、N-乙酰氨甲基磷酸、草铵膦及其代谢物 MPPA、N-乙酰草铵膦等农药残留检测方法标准,将提高水中上述农药残留检测效率,服务于产地环境地下水和地表水中上述农药监

管。特别是在转基因作物推广的形势下，亟需建立水环境中草甘膦、草铵膦等强极性灭生性除草剂及其代谢物的残留检测方法，以应对监测要求，为我国农业绿色、高质量、可持续发展提供必要的检测方法技术支撑。

十、其他应说明的事项

无。