

ICS 13.060.01

CCS B 17

T/CAGDRS

# 团 体 标 准

T/CAGDRS XX—2024

## 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

Determination of four pesticides including glyphosate and their  
metabolites residues in water Liquid chromatography - mass  
spectrometry method

征求意见稿

2024-XX-XX 发布

2024-XX-XX 实施



中国农业绿色发展研究会 发布



# 目 次

前 言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 原理 .....	1
4 术语和定义 .....	1
5 试剂和材料 .....	1
6 仪器 .....	2
7 试样的制备 .....	2
8 分析步骤 .....	2
9 结果计算 .....	4
10 精密度 .....	5
11 其他 .....	5
附 录 A （资料性） 草甘膦、草铵膦及其代谢物中英文名称、分子式、CAS 号和方法定量限 .	6
附 录 B （资料性） 草甘膦、草铵膦及其代谢物的保留时间和离子对质谱参数.....	7
附 录 C （资料性） 草甘膦、草铵膦及其代谢物多反应监测（MRM）质量色谱图.....	8
附 录 D （资料性） 精密度的表示和计算.....	9
参考文献 .....	10

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—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》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部环境保护科研监测所提出并组织实施。

本文件由中国农业绿色发展研究会归口。

本文件起草单位：农业农村部环境保护科研监测所。

本文件主要起草人：耿岳、刘潇威、贺泽英、王璐、徐亚平。

# 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

## 1 范围

本文件确立了水中草甘膦、草铵膦及其代谢物（见附录A）残留量的液相色谱-质谱联用测定方法。本文件适用于水中草甘膦、草铵膦及其代谢物残留量的测定。

注：在不引起混淆的情况下，本文件中的“标准化文件”简称为“文件”。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

NY/T 396 农用水源环境质量监测技术规范

NY/T 1667.6—2008 农药登记管理术语 第6部分：农药残留

## 3 原理

样品经直接进样后，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。

## 4 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 4.1

**农药残留 pesticide residue**

由于农药的使用而残存于生物体、食品、农副产品、饲料和环境中的农药母体及其具有毒理学意义的代谢物、转化产物、反应物和杂质的总称。

[来源：NY/T 1667.6—2008，2.1]

## 5 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯的试剂，水为GB/T 6682规定的一级水。

### 5.1 试剂

5.1.1 碳酸氢铵 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , CAS 号: 1066-33-7)。

5.1.2 氨水 ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , CAS 号: 1336-21-6)。

## 5.2 溶液配制

5.2.1 氨水溶液 (0.05%)：吸取 0.5 mL 氨水，用水定容至 1 000 mL，混匀。

5.2.2 碳酸氢铵-氨水溶液 (200 mmol/L)：称取 15.81 g 碳酸氢铵，用氨水溶液 (5.2.1) 定容至 1 000 mL，混匀。

## 5.3 标准品

4 种农药及其代谢物标准品，见附录 A，纯度 $\geq 95\%$ 。

## 5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备溶液 (1 000 mg/L)：准确称取约 10 mg (精确至 0.1 mg) 各农药标准品，在容量瓶 (5.5.1) 中用水定容至 10 mL，混匀，避光-18 °C 及以下条件保存于储液瓶 (5.5.2)，有效期 1 年。

5.4.2 混合标准中间溶液 (50 mg/L)：吸取 500  $\mu\text{L}$  的农药标准储备溶液 (5.4.1) 于容量瓶 (5.5.1) 中，用水定容至 10 mL，混匀，避光-18 °C 及以下条件保存于储液瓶 (5.5.2)，有效期 6 个月。

5.4.3 混合标准工作溶液 (5 mg/L)：吸取 1 mL 的混合标准中间溶液 (5.4.2) 于容量瓶 (5.5.1) 中，用水定容至 10 mL，混匀，避光-18 °C 及以下条件保存于储液瓶 (5.5.2)，有效期 1 个月。

## 5.5 溶液配制

5.5.1 容量瓶：10 mL，聚乙烯或聚丙烯材质。

5.5.2 储液瓶：聚乙烯或聚丙烯材质。

5.5.3 微孔滤膜 (水相)：0.22  $\mu\text{m}$ ，或相当者。

5.5.4 进样瓶：聚乙烯或聚丙烯材质。

## 6 仪器

6.1 液相色谱-三重四极杆质谱联用仪：配有电喷雾离子源 (ESI)。

6.2 分析天平：感量 0.1 mg 和 0.01 g。

## 7 试样的制备

### 7.1 试样制备

按照 NY/T 396、HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集和制备。

### 7.2 试样贮存

试样于  $5\pm 3$  °C 条件下冷藏。

## 8 分析步骤

## 8.1 试样前处理

水样经微孔滤膜（5.5.3）过滤后，置于样品瓶（5.5.4）中，待测。

## 8.2 测定

### 8.2.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱：季铵化聚乙烯醇阴离子分析柱，150 mm×4.0 mm（内径），5 μm（粒径），或相当者；
- b) 流动相：A 相为水，B 相为碳酸氢铵-氨水溶液（5.2.2）。流动相梯度条件见表 1；
- c) 流速：0.6 mL/min；
- d) 柱温：40 °C；
- e) 进样量：50 μL。

表1 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

### 8.2.2 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 个离子对。所有需要检测的离子按照出峰顺序，分时段分别检测。每种农药的保留时间和离子对质谱参数，参见附录 B。

### 8.2.3 标准工作曲线

精确吸取一定量的混合标准工作溶液（5.4.3），用水稀释成质量浓度为0.0001 mg/L、0.0002 mg/L、0.0005 mg/L、0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L和0.2 mg/L的标准工作溶液，根据仪器性能和检测需要选择不少于5个浓度点，供液相色谱-质谱联用仪测定。以农药定量离子的质量色谱图峰面积为纵坐标，相对应的标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制标准工作曲线。

### 8.2.4 定性及定量

#### 8.2.4.1 保留时间

被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较，相对误差应在 $\pm 2.5\%$ 之内。

#### 8.2.4.2 离子丰度比

在相同实验条件下进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致，并且目标化合物选择的子离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的离子丰度比与质量浓度相当的标准溶液相比，其允许偏差不超过表2规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表2 定性时离子丰度比的最大允许偏差

离子丰度比，%	>50	20~50	10~20	$\leq 10$
允许相对偏差，%	$\pm 20$	$\pm 25$	$\pm 30$	$\pm 50$

本方法的标准物质LC-MS/MS多反应监测质量色谱图参见附录C。

#### 8.2.4.3 定量

外标法定量。

### 8.3 试样溶液的测定

将标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱-质谱联用仪中，保留时间和离子丰度比定性，测得定量用子离子的质量色谱图峰面积，待测样液中农药的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内，超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

#### 8.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

#### 8.5 空白试验

除不加试样外，采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

## 9 结果计算

试样中各农药残留量以质量分数 $\omega$ 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按公式（1）或公式（2）计算。

$$\omega = \frac{\rho_1 \times A}{A_s} \dots \dots \dots (1)$$

$$\omega = \rho_2 \dots \dots \dots (2)$$

式中：

$\omega$  —— 试样中被测物残留量的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_1$  —— 标准工作溶液中被测物的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_2$  —— 从标准工作曲线中得到的试样溶液中被测物的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$A$  —— 试样溶液中被测物的质量色谱图峰面积；

$A_s$  —— 标准工作溶液中被测物的质量色谱图峰面积。



计算结果保留2位有效数字，含量超1 mg/L时保留3位有效数字。

#### 10 精密度

在重复性条件下，获得的2次独立测试结果的绝对差值不得超过重复性限（ $r$ ），参见附录D。

在再现性条件下，获得的2次独立测试结果的绝对差值不得超过再现性限（ $R$ ），参见附录D。

#### 11 其他

本文件方法对各种化合物的定量限为0.0001 mg/L（见附录A）。

## 附录 A

(资料性)

## 草甘膦、草铵膦及其代谢物中英文名称、分子式、CAS 号和方法定量限

草甘膦、草铵膦及其代谢物的中英文名称、分子式、CAS 号和方法定量限，见表 A.1。

表 A.1 草甘膦、草铵膦及其代谢物中英文名称、分子式、CAS 号和方法定量限

序号	农药中文名	农药英文名	分子式	CAS 号	方法定量限, mg/L
1	草甘膦	glyphosate	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> P	1071-83-6	0.0001
2	氨甲基膦酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	CH <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> P	1066-51-9	0.0001
3	N-乙酰氨基甲基膦酸	N-acetyl aminomethyl phosphonic acid (N-acetyl AMPA)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> P	57637-97-5	0.0001
4	N-乙酰基草甘膦	N-acetyl glyphosate	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>6</sub> P	129660-96-4	0.0001
5	N-甲基草甘膦	N-methyl glyphosate	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> P	24569-83-3	0.0001
6	草铵膦	glufosinate-ammonium	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	77182-82-2	0.0001
7	3-（甲基膦基）丙酸	3-methyl phosphinopropionic acid (MPPA)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> P	15090-23-0	0.0001
8	N-乙酰基草铵膦	N-acetyl glufosinate	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> P	73634-73-8	0.0001

## 附录 B

(资料性)

## 草甘膦、草铵膦及其代谢物的保留时间和离子对质谱参数

草甘膦、草铵膦及其代谢物的保留时间和离子对质谱参数，见表 B.1。

表 B.1 草甘膦、草铵膦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 <i>m/z</i>	碰撞能 eV	离子对 II <i>m/z</i>	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 phosphinopropionic 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

附录 C  
(资料性)

草甘膦、草铵膦及其代谢物多反应监测 (MRM) 质量色谱图

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), 见图 C.1。

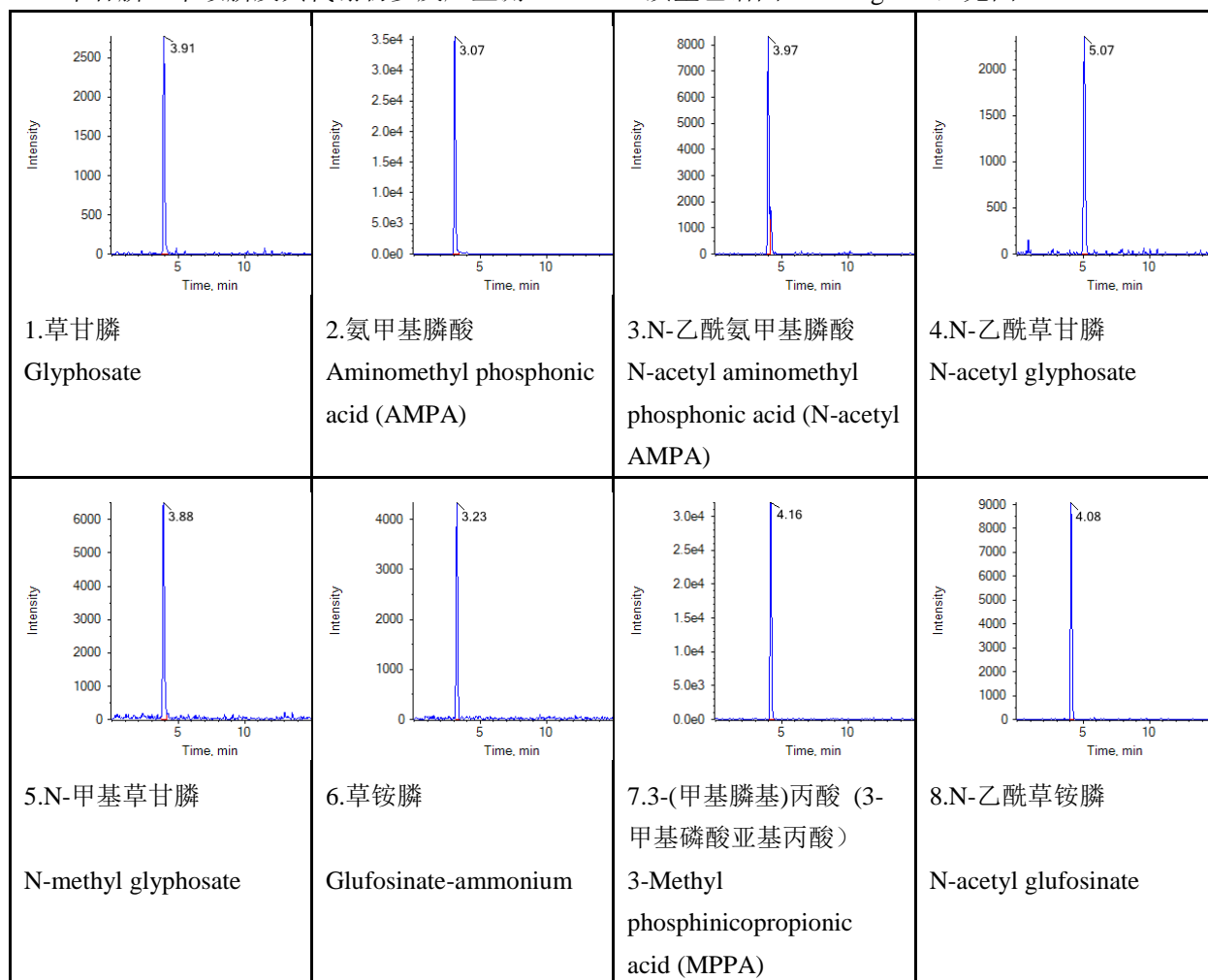


图 C.1 草甘膦、草铵膦及其代谢物多反应监测 (MRM) 质量色谱图 (0.1 mg/L)

附 录 D  
(资料性)  
精密度的表示和计算

重复性限 (r) 要求见表 D.1, 再现性限 (R) 要求见表 D.2。

表 D.1 重复性限 (r)

序号	中文名称	英文名称	重复性限 (r)			
			0.0001 mg/L	0.0005 mg/L	0.005 mg/L	0.05 mg/L
1	草甘膦	glyphosate	0.0000379	0.000152	0.00133	0.00646
2	氨基磷酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	0.0000376	0.000240	0.00118	0.00608
3	N-乙酰氨基磷酸	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-(甲基磷基)丙酸	3-methyl phosphinicpropionic 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 D.2 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	氨基磷酸	aminomethyl phosphonic acid (AMPA)	0.0000499	0.000232	0.00181	0.00674
3	N-乙酰氨基磷酸	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-(甲基磷基)丙酸	3-methyl phosphinicpropionic 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

### 参 考 文 献

- [1] GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
  - [2] HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范
  - [3] HJ/T 164 地下水环境监测技术规范
  - [4] NY/T 396 农用水源环境质量监测技术规范
  - [5] NY/T 1667.6—2008 农药登记管理术语 第 6 部分：农药残留
-