

# SN

## 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4671—2016

### 进出口棉花中草甘膦及其代谢物 残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

Determination of glyphosate and its metabolite residue  
in cotton for import and export—  
Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

2016-12-12 发布

2017-07-01 实施



中华人民共和国  
国家质量监督检验检疫总局 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局检验检疫技术中心、中华人民共和国浙江出入境检验检疫局丝类检测中心。

本标准主要起草人：黄超群、谢文、陆勋元、董锁拽、吴娟、童贇恺、谢韵第、何建敏。

# 进出口棉花中草甘膦及其代谢物 残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

## 1 范围

本标准规定了进出口棉花中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸农药残留量的液相色谱-质谱/质谱仪方法。

本标准适用于棉花中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸的测定和确证。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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

## 3 原理

试样经水振荡提取,与茚甲氧羰酰氯(FMOC-Cl)衍生反应后,液相色谱-质谱/质谱法测定,内标法定量。

## 4 试剂和材料

除特殊注明外,所用试剂均为色谱纯,所用水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 甲醇。
- 4.2 丙酮。
- 4.3 乙酸铵。
- 4.4 硼酸钠:分析纯。
- 4.5 茚甲氧羰酰氯(FMOC-Cl):纯度不低于 97.0%,低于 5 °C 保存。
- 4.6 乙酸铵溶液:5 mmol/L,称取 0.39 g 乙酸铵(4.3),用水溶解并定容至 1 000 mL。
- 4.7 硼酸盐缓冲溶液:5%,称取 5 g 硼酸钠(4.4),用水溶解并定容至 100 mL。
- 4.8 FMOC-Cl 丙酮溶液:20 g/L,称取 0.2 g FMOC-Cl(4.5),用丙酮溶解并定容至 10 mL。
- 4.9 标准物质:草甘膦,CAS 号 1071-83-6,纯度不低于 98%;氨甲基膦酸,CAS 号 1066-51-9,纯度不低于 98%;草甘膦-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>N,100 μg/mL;氨甲基膦酸-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>N,100 μg/mL。
- 4.10 标准储备液:分别准确称取适量的草甘膦和氨甲基膦酸标准物质(精确至 0.1 mg),用水溶解并定容,配制成浓度为 100 μg/mL 的标准储备液,4 °C 保存。
- 4.11 草甘膦和氨甲基膦酸标准中间液:准确移取适量草甘膦和氨甲基膦酸标准储备液(4.10),用水稀释并定容,配制成浓度为 1.0 μg/mL 的混合标准中间液 I,4 °C 保存;
- 4.12 内标中间液:准确移取适量草甘膦-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>N 和氨甲基膦酸-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>N 标准物质(4.9),用水稀释并定容,配制成浓度为 1.0 μg/mL 的混合标准中间液 II。
- 4.13 标准工作液:根据需要,移取一定混合标准中间液 I 和 II,用水配制成浓度分别为 0.5 μg/L、

1.0  $\mu\text{g/L}$ 、2.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$  和 10  $\mu\text{g/L}$  的标准工作液。其中内标草甘膦- $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$  和氨甲基膦酸- $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$  的浓度为 0.005  $\mu\text{g/mL}$ 。

4.14 微孔滤膜:0.22  $\mu\text{m}$ ,水相。

## 5 仪器和设备

5.1 液相色谱-质谱/质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

5.2 分析天平:感量分别为 0.1 mg 和 0.01 g。

5.3 振荡器:频率 250 r/min。

5.4 移液器:容量为 20  $\mu\text{L}$ ~200  $\mu\text{L}$  和 100  $\mu\text{L}$ ~1 000  $\mu\text{L}$ 。

## 6 试样制备与保存

取 10 g 以上有代表性的试样,剪碎至 2 mm $\times$ 2 mm 以下,混匀。

在制样的操作过程中,应防止样品污染或发生残留物含量的变化。

## 7 分析步骤

### 7.1 样品前处理

准确称取 0.5 g 试样(精确至 0.01 g),置入 50 mL 塑料离心管中,准确加入 125  $\mu\text{L}$  1.0  $\mu\text{g/mL}$  同位素内标工作液(4.12)和 25 mL 水,振摇 30 min 后,过滤。取 1.0 mL 滤液,加入 100  $\mu\text{L}$  硼酸盐缓冲溶液(4.7)和 50  $\mu\text{L}$  FMOC-Cl 丙酮溶液(4.8)进行衍生化反应,常温放置过夜。将反应后溶液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜,供液相色谱-质谱/质谱仪测定。

### 7.2 标准工作液衍生化

准确移取 1.0 mL 标准工作液,加入 100  $\mu\text{L}$  硼酸盐缓冲溶液(4.7)和 50  $\mu\text{L}$  FMOC-Cl 丙酮溶液(4.8)进行衍生化反应,常温放置过夜。将反应后溶液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜,供液相色谱-质谱/质谱仪测定。

### 7.3 仪器条件

#### 7.3.1 液相色谱条件

a) 色谱柱: $\text{C}_{18}$ ,100 mm $\times$ 2.1 mm(内径),3.5  $\mu\text{m}$ ,或相当者;

b) 流动相:甲醇-5 mM 乙酸铵溶液,梯度洗脱程序见表 1;

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	5 mmol/L 乙酸铵溶液/%	甲醇/%
0.0	80	20
4.0	80	20
10.0	40	60
14.0	40	60
15.0	80	20
18.0	80	20

- c) 流速:0.25 mL/min;  
d) 进样量:10  $\mu$ L;

### 7.3.2 质谱条件

- a) 离子源:电喷雾离子源;  
b) 扫描方式:负离子扫描;  
c) 检测方式:多反应监测;  
d) 鞘气、辅助气均为高纯氮气,碰撞气为高纯氩气;使用前应调节各气体压力,以使质谱灵敏度达到检测要求;  
e) 电喷雾电压、碰撞能量等参数应优化至最优灵敏度,相关参数及监测离子对信息参见附录 A。

### 7.4 定量测定

按 7.3 仪器条件测定标准工作溶液和样液,以色谱峰面积内标曲线法计算样液中的草甘膦和氨基磷酸的含量。如果样液中草甘膦和氨基磷酸的含量超出标准曲线范围,应用水稀释后再进行衍生测定。在上述条件下,草甘膦及其内标草甘膦- $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$  的参考保留时间约为 9.8 min,氨基磷酸及其内标氨基磷酸- $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$  的参考保留时间约为 12.7 min。标准溶液多反应监测色谱图参见附录 B 中图 B.1。

### 7.5 定性测定

按照上述仪器条件测定样液和标准工作溶液,如果样液与标准工作液中待测物质色谱峰相对保留时间偏差在  $\pm 2.5\%$  范围内;定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度一致,相对丰度允许误差不超过表 2 规定的范围,则可判断样品中存在相应的被测物。

表 2 相对离子丰度最大容许误差

相对离子丰度(基峰) %	50~100	20~50	10~20	<10
最大容许误差 %	$\pm 20$	$\pm 25$	$\pm 30$	$\pm 50$

### 7.6 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

## 8 结果计算和表示

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中草甘膦(或氨基磷酸)的残留量:

$$X_i = \frac{c_i \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X_i$ ——试样中草甘膦(或氨基磷酸)的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$c_i$ ——从标准曲线上得到的待测物质的溶液浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

$V$ ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

$m$  ——最终样液所代表的试样质量,单位为克(g);  
计算结果应扣除空白值。  
计算结果保留至小数点后三位。

## 9 测定低限和回收率

### 9.1 测定低限

本方法对于棉花中草甘膦及其代谢物氨甲基磷酸的测定低限均为 0.05 mg/kg。

### 9.2 回收率

本方法添加水平及回收率数据参见附录 C 中表 C.1。



附 录 A  
(资料性附录)  
仪器参数与监测离子对信息<sup>1)</sup>

仪器参数与监测离子对信息:

- a) 电喷雾电压:3 000 V;
- b) 离子源温度:300 ℃;
- c) 鞘气压力:50 Arb;
- d) 辅助气压力:20 Arb;
- e) 毛细管温度:300 ℃;
- f) 碰撞气压力:1.5 mTorr;
- g) 监测离子对信息、碰撞能量等参数见表 A.1。

表 A.1 草甘膦、氨甲基膦酸及其内标物的监测离子对和碰撞能量

化合物	监测离子对 <i>m/z</i>	碰撞能量 V
草甘膦	390.0/168.0 *	10
	390.0/150.0	25
草甘膦- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>15</sup> N	393.0/171.0	15
氨甲基膦酸	332.0/136.0 *	15
	332.0/110.0	10
氨甲基膦酸- <sup>13</sup> C <sup>15</sup> N	333.0/111.2	13
注:带*为定量离子。		

1) 非商业性声明:附录 A 所列参考质谱条件是在 TSQ Quantum ULTRA AM 液质联用仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

附录 B  
(资料性附录)

标准溶液多反应监测(MRM)色谱图

标准溶液的多反应监测(MRM)色谱图见图 B.1。

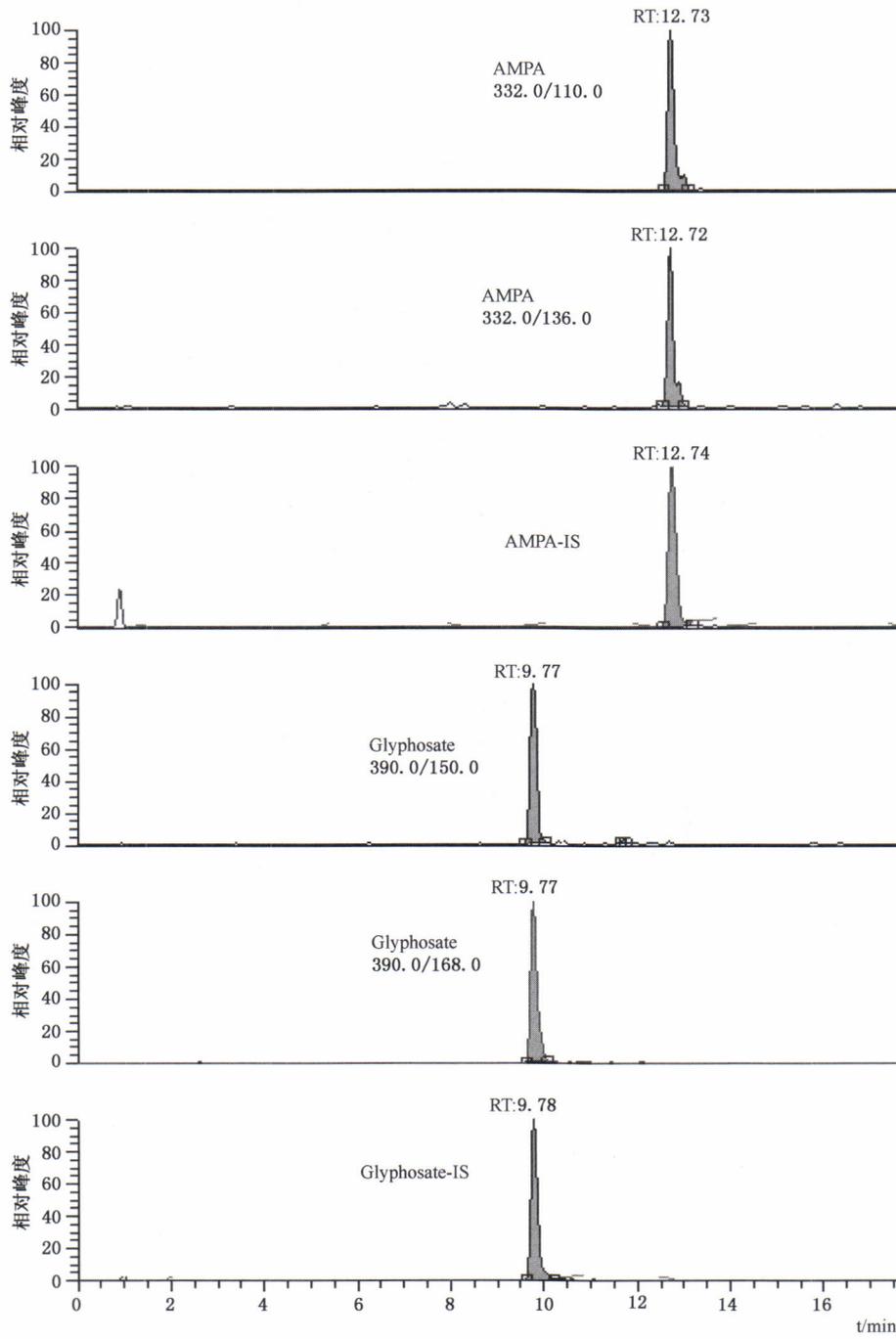


图 B.1 标准溶液的多反应监测(MRM)色谱图 (1.0 ng/mL)

附录 C  
(资料性附录)  
回收率试验数据

回收率试验数据见表 C.1。

表 C.1 回收率试验数据( $n=6$ )

添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	
	草甘膦	氨基甲酸
0.05	75.2~88.4	68.8~88.2
0.10	82.1~90.2	78.4~91.0
0.20	87.9~96.4	86.6~94.0

中华人民共和国出入境检验检疫  
行 业 标 准  
进出口棉花中草甘膦及其代谢物  
残留量的测定  
液相色谱-质谱/质谱法  
SN/T 4671—2016

\*

中国标准出版社出版  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)  
总编室:(010)68533533

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字  
2017年12月第一版 2017年12月第一次印刷  
印数 1—500

\*

书号: 155066·2-32465 定价 16.00 元



SN/T 4671—2016