

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸 的测定 离子色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of glyphosate,
glufosinate and aminomethylphosphonic acid
—Ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	1
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	4
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	6
11 准确度	7
12 质量保证和质量控制	8
13 废物处置	9
14 注意事项	9
附 录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限	9
附 录 B（资料性附录）质谱参考条件	10
附 录 C（资料性附录）方法的准确度	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的离子色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B、附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、海南省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、河南省生态环境监测中心、广西壮族自治区海洋环境监测中心站、安徽省合肥生态环境监测中心、四川省绵阳生态环境监测中心站、四川省广元生态环境监测中心站。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的测定

离子色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的标准品具有一定的毒性，试剂配制和样品前处理时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的离子色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的测定。

当进样量为 100 μl 时，草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.09 $\mu\text{g/L}$ 和 0.09 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 、0.36 $\mu\text{g/L}$ 和 0.36 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

注 1：大量测试高盐水样，会影响色谱柱和质谱使用寿命，需谨慎使用本方法。

注 2：在满足测定需要的前提下可减少进样量。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

样品中的草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸经阴离子色谱柱交换分离，经抑制器后，由三重四极杆质谱检测，根据保留时间和特征离子丰度比定性，内标法定量。

注：本方法测定的是三种目标化合物对应膦酸和盐的总和，分别以草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸计。

4 干扰和消除

4.1 当样品中存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、减少进样量、稀释和用净化柱过滤等方式处理。

4.2 硫酸根浓度 $\leq 20 \text{ mg/L}$ 时，不影响三种目标化合物测定；浓度高于限值时，可用依次串联 Ba 型离子净化柱（6.8）和钠型离子净化柱（6.9）过滤处理。

4.3 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度 $\leq 50.0 \text{ mg/L}$ 时，不影响草甘膦的测定； Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度

≤1.0 mg/L 时，不影响三种目标化合物的测定。浓度高于限值时，可用 Na 型净化柱（6.9）过滤处理。

4.4 氯离子、硝酸根、磷酸根浓度≤50 mg/L 时，对三种目标化合物的测定不产生干扰。可将质谱的采集时间设置在目标化合物的保留时间范围。氯离子浓度高于限值时，可用 Ag/Na 型离子净化柱（6.10）过滤处理。

4.5 疏水性有机物含量较高时容易污染色谱柱，可用有机物净化柱（6.11）过滤处理。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为不含目标化合物，且电阻率≥18.2 MΩ·cm（25 °C）的去离子水。

5.1 磷酸（H₃PO₄）： $\rho=1.87\text{ g/ml}$, $w\in[85\%, 95\%]$ 。

5.2 氢氧化钠（NaOH）：颗粒状。

5.3 草甘膦（C₃H₈NO₅P）：纯度≥99%，4 °C 以下冷藏、密封、避光保存。

5.4 草铵膦（C₅H₁₅N₂O₄P）：纯度≥99%，4 °C 以下冷藏、密封、避光保存。

5.5 氨甲基膦酸（CH₆NO₃P）：纯度≥99%，4 °C 以下冷藏、密封、避光保存。

5.6 草甘膦-¹³C₂,¹⁵N（¹³C₂¹⁵NH₈O₅P₂）：纯度≥95%，4 °C 以下冷藏、密封、避光保存。

5.7 草铵膦-*d*₃ 盐酸盐（C₅H₁₀ClNO₄P-*d*₃）：纯度≥95%，4 °C 以下冷藏、密封、避光保存。

5.8 氨甲基膦酸-¹³C,¹⁵N（¹³CH₆¹⁵NO₃P）：纯度≥95%，4 °C 以下冷藏、密封、避光保存。

5.9 磷酸溶液。

移取 50 ml 磷酸（6.1），缓慢加入到 50 ml 水中。

5.10 氢氧化钠贮备液： $c(\text{NaOH})=19\text{ mol/L}$ 。

称取 100.0 g 氢氧化钠（5.2），加入到 100 ml 水中，搅拌至完全溶解，静置 24 h 后使用；于聚乙烯瓶中避光、密封可保存 90 d。亦可购买市售溶液，按照产品说明书保存。

5.11 草甘膦标准贮备液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P})=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 50 mg（精确至 0.1 mg）草甘膦（5.3），加少量水溶解后，转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容，转移至试剂瓶中，4 °C 以下冷藏、密封、避光可保存 90 d。亦可购买市售有证标准溶液，按照产品说明书保存。

5.12 草铵膦标准贮备液： $\rho(\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P})=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 50 mg（精确至 0.1 mg）草铵膦（5.4），加少量水溶解后，转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容，转移至试剂瓶中，4 °C 以下冷藏、密封、避光可保存 90 d。亦可购买市售有证标准溶液，按照产品说明书保存。

5.13 氨甲基膦酸标准贮备液： $\rho(\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P})=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 50 mg（精确至 0.1 mg）氨甲基膦酸（5.5），加少量水溶解，转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容后转移至试剂瓶中，4 °C 以下冷藏、密封、避光可保存 90 d。亦可购买市售有证标准溶液，按照产品说明书保存。

5.14 草甘膦内标贮备液： $\rho(\text{草甘膦-}^{13}\text{C}_2,^{15}\text{N})=100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取适量草甘膦- $^{13}\text{C}_2,^{15}\text{N}$ (5.6), 用水溶解, 4 °C 以下冷藏、密封、避光可保存 1 a。亦可购买市售标准溶液, 按照产品说明书保存。

5.15 草铵膦内标贮备液: $\rho(\text{草铵膦-}d_3) = 100 \mu\text{g/ml}$ 。

取适量草铵膦- d_3 盐酸盐 (5.7), 用水溶解, 4 °C 以下冷藏、密封、避光可保存 1 a。亦可购买市售标准溶液, 按照产品说明书保存。

5.16 氨甲基膦酸内标贮备液: $\rho(\text{氨甲基膦酸-}^{13}\text{C},^{15}\text{N}) = 100 \mu\text{g/ml}$ 。

取适量氨甲基膦酸- $^{13}\text{C},^{15}\text{N}$ (5.8), 用水溶解, 4 °C 以下冷藏、密封、避光可保存 1 a。亦可购买市售标准溶液, 按照产品说明书保存。

5.17 混合标准贮备液。

准确移取 2.50 ml 草甘膦标准贮备液 (5.11)、2.50 ml 草铵膦标准贮备液 (5.12) 和 2.50 ml 氨甲基膦酸标准贮备液 (5.13) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀, 其中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸浓度均为 $25.0 \mu\text{g/ml}$, 转移至试剂瓶, 4 °C 以下冷藏、密封、避光可保存 90 d。

5.18 混合标准使用液。

准确移取 1.00 ml 混合标准贮备液 (5.17) 于 100 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀, 其中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸浓度均为 $250 \mu\text{g/L}$, 转移至试剂瓶, 4 °C 以下冷藏、密封、避光可保存 10 d。

5.19 混合内标使用液。

准确移取 0.10 ml 草甘膦内标贮备液 (5.14)、0.10 ml 草铵膦内标贮备液 (5.15) 和 0.10 ml 氨甲基膦酸内标贮备液 (5.16) 于 100 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀, 其中草甘膦- $^{13}\text{C}_2,^{15}\text{N}$ 、草铵膦- d_3 和氨甲基膦酸- $^{13}\text{C},^{15}\text{N}$ 浓度均为 $100 \mu\text{g/L}$, 4 °C 以下冷藏、密封、避光可保存 10 d。

5.20 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 100 \text{ mmol/L}$ 。

移取 5.2 ml 氢氧化钠贮备液 (5.10) 于 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀后立即转移至淋洗液瓶。

注: 可加氮气 (5.21) 保护。

5.21 氮气: 纯度 $\geq 99.9\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶: $\geq 100 \text{ ml}$ 塑料瓶或棕色玻璃瓶。

6.2 离子色谱-三重四极杆质谱仪: 离子色谱需配抑制器、二元及以上梯度泵或淋洗液在线发生装置。三重四极杆质谱仪需配电喷雾离子化源 (ESI) 及进样阀。

注: 也可用离子色谱仪和三重四极杆质谱串联后使用。

6.3 阴离子分离柱: 内径 2 mm, 长度 250 mm, 填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯, 季铵官能团, 适用于氢氧根淋洗液, 配相应阴离子保护柱, 或其他等效阴离子色谱柱。

6.4 电子天平: 可精确称量至 0.1 mg。

6.5 针式微孔滤膜过滤器: 孔径 $0.22 \mu\text{m}$, 聚醚砜材质。

6.6 微量注射器: 50 μl 、200 μl 、1 ml。

- 6.7 Ba 型离子净化柱：规格 1 g 或 2.5 g，使用前按照说明书要求活化。
- 6.8 Na 型离子净化柱：规格 1 g 或 2.5 g，使用前按照说明书要求活化。
- 6.9 Ag/Na 型离子净化柱：规格 2.5 g，使用前按照说明书要求活化。
- 6.10 有机物净化柱：C₁₈或同类净化柱，规格 1 g，使用前按照说明书要求活化。
- 6.11 容量瓶：≥10 ml，棕色或可避光使用的容量瓶。
- 6.12 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

用采样瓶（6.1）按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品，至少采集 100 ml。若水样为中性或弱碱性（pH≈7~10），在 4℃以下密封、避光冷藏，可保存 3 d。若 pH 不在该范围或不能及时分析，用磷酸溶液（5.9）或氢氧化钠溶液（5.10）调节样品 pH≈10，4℃以下密封、避光冷藏，可保存 7 d。

7.2 试样的制备

样品经针式微孔滤膜过滤器（6.6）过滤，弃去初滤液 5 ml，收集滤液。准确移取 1.0 ml 滤液于进样瓶中，加入 10.0 μl 混合内标使用液（5.19），混匀待测。

注：试样制备前宜初判试样中常见阴离子浓度，若超出干扰和消除（4）的相关限值，应按要求进行处理。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（8.2）相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 离子色谱参考条件

阴离子分离柱（7.4）；进样体积：≤100 μl；流速：0.35 ml/min；柱温：35℃；流动相 A：实验用水，流动相 B：氢氧化钠溶液（6.20），梯度淋洗程序见表 1。

表 1 梯度淋洗条件

时间（min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）	氢氧根淋洗液浓度（mmol/L）
0.0	88	12	12
3.0	88	12	12
20.0	55	45	45
20.1	88	12	12

24.0	88	12	12
------	----	----	----

8.1.2 质谱参考条件

电离方式：电喷雾离子源（ESI），负离子扫描模式。

监测方式：多反应监测（MRM）或选择反应监测（SRM）。

其余条件参见附录B。

8.1.3 质谱仪的调谐

按照仪器说明书调谐仪器并确认仪器性能，仪器性能正常后测定样品。

8.2 校准

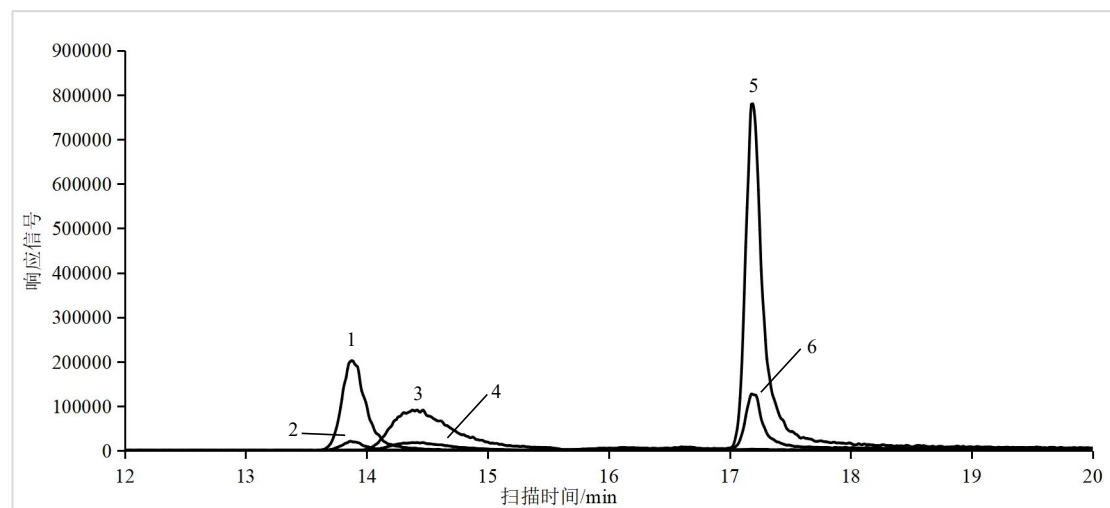
8.2.1 标准曲线的建立

用微量注射器（6.6）分别准确移取适量混合标准使用液（5.18）于一组容量瓶（6.11）中，用水定容至标线，混匀，配制成三种目标化合物浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列（此为参考浓度）。准确移取 1.0 ml 标准系列溶液于进样瓶中，加入 10 μl 混合内标使用液（5.19），混匀待测。

按照仪器参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次测定。以各目标化合物标准系列的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，以其对应的响应值与内标物的响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

8.2.2 标准样品的总离子色谱图

在本标准推荐的仪器参考条件下，3 种目标化合物及其内标的总离子色谱图见图 1，其中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸浓度均为 5.00 $\mu\text{g/L}$ ，对应内标草甘膦- $^{13}\text{C}_2,^{15}\text{N}$ 、草铵膦- d_3 和氨甲基膦酸- $^{13}\text{C},^{15}\text{N}$ 浓度均为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 。



1——草铵膦；2——草铵膦- d_3 （内标）；3——氨甲基膦酸；4——氨甲基膦酸- $^{13}\text{C},^{15}\text{N}$ （内标）；5——草甘膦；6——草甘膦- $^{13}\text{C}_2,^{15}\text{N}$ （内标）。

图 1 3 种目标化合物及其内标的总离子色谱图

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的条件和步骤测定试样（7.2）。如果测定结果高于标准曲线最高点浓度，可将试样用水稀释后重新测定，记录稀释倍数 D 。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的条件和步骤测定空白试样（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

选择1个母离子和2个子离子对目标化合物进行监测。以保留时间和定性离子/定量离子的相对丰度比定性。试样中目标化合物保留时间与标准溶液中目标化合物保留时间的相对偏差应在 $\pm 2.5\%$ 之内；对样品中定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} ）进行比较，所得偏差在表 2规定的最大允许偏差范围内，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

K_{sam} 和 K_{std} 分别按照公式（1）和公式（2）计算。

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： K_{sam} ——样品中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中目标化合物定性离子的峰面积（或峰高）；

A_1 ——样品中目标化合物定量离子的峰面积（或峰高）。

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准溶液中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2}$ ——标准溶液中目标化合物定性离子的峰面积（或峰高）；

$A_{\text{std}1}$ ——标准溶液中目标化合物定量离子的峰面积（或峰高）。

表 2 相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std} (%)	K_{sam} 相对于 K_{std} 的最大允许偏差 (%)
$K_{\text{std}} > 50$	± 20
$20 < K_{\text{std}} \leq 50$	± 25
$10 < K_{\text{std}} \leq 20$	± 30
$K_{\text{std}} \leq 10$	± 50

9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度按照公式（3）计算：

$$\rho_i = \rho_1 \times D \quad (3)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——样品的稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数点位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室对草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸浓度均分别为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、9.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液重复测定 6 次：草甘膦实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~5.0%、1.3%~5.1%、0.7%~8.3%，实验室间相对标准偏差分别为 4.0%、3.6%、3.8%，重复性限分别为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、1.1 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 、0.31 $\mu\text{g/L}$ 、1.2 $\mu\text{g/L}$ ；草铵膦实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~7.3%、0.9%~5.1%、1.4%~7.5%，实验室间相对标准偏差分别为 4.3%、2.5%、3.7%，重复性限分别为 0.06 $\mu\text{g/L}$ 、0.17 $\mu\text{g/L}$ 、1.1 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.07 $\mu\text{g/L}$ 、0.45 $\mu\text{g/L}$ 、1.4 $\mu\text{g/L}$ ；氨甲基膦酸实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~11%、3.3%~6.5%、2.3%~5.5%，实验室间相对标准偏差分别为 6.0%、4.3%、3.7%，重复性限分别为 0.09 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$ 、0.98 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.12 $\mu\text{g/L}$ 、0.54 $\mu\text{g/L}$ 、1.4 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸加标浓度均分别为 0.04 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 的地表水样品重复测定 6 次：实验室内相对偏差分别为 4.3%~16%、3.2%~19%、3.7%~9.8%，实验室间相对标准偏差分别为 10%、10%、6.7%；重复性限分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.06 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸加标浓度均分别为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 的地下水样品重复测定 6 次：实验室内相对偏差分别为 2.1%~10%、0.8%~3.6%、1.3%~20%，实验室间相对标准偏差分别为 5.4%、2.3%、12%；重复性限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.61 $\mu\text{g/L}$ 、0.04 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、1.9 $\mu\text{g/L}$ 、0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸加标浓度均分别为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水样品重复测定 6 次：实验室内相对偏差分别为 3.9%~7.2%、2.9%~12%、5.0%~21%，实验室间相对标准偏差为 5.0%、7.2%、11%；重复性限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.04 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.06 $\mu\text{g/L}$ 、0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸加标浓度均分别为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水样品重复测定 6 次：实验室内相对偏差分别为 2.3%~13%、1.0%~

4.0%、1.9%~24%，实验室间相对标准偏差为 7.0%、2.7%、12%；重复性限分别为 0.02 µg/L、0.76 µg/L、0.04 µg/L；再现性限分别为 0.06 µg/L、1.7 µg/L、0.04 µg/L。

方法精密度测试结果参见附录 C 中表 C.1 和表 C.2。

10.2 正确度

6 家实验室对草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸浓度均分别为 0.50 µg/L、2.00 µg/L、9.00 µg/L 的标准溶液重复测定 6 次：草甘膦相对误差分别为-10%~2.0%、-9.5%~2.5%、-4.7%~4.1%，相对误差最终值分别为：-3.9%±7.4%、-2.3%±8.0%、-0.6%±5.4%；草铵膦相对误差分别为-6.0%~0%、-5.5%~15%、0.2%~9.2%，相对误差最终值分别为：-2.9%±4.0%、3.6%±14%、3.6%±6.4%；氨甲基膦酸相对误差分别为-18%~0%、-15%~9.0%、-3.7%~6.8%，相对误差最终值分别为-6.3%±11%、-0.3%±16%、-2.3%±7.8%。

6 家实验室对草甘膦加标浓度分别为 0.04 µg/L、0.10 µg/L、0.10 µg/L 和 0.10 µg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水进行 6 次重复测定，加标回收率均值分别为 103%、91.8%、95.9%、96.9%；加标回收率最终值为 103%±22%、91.8%±17%、95.9%±27%、96.9%±34%。

6 家实验室对草铵膦加标浓度分别为 0.10 µg/L、5.00 µg/L、0.10 µg/L 和 5.00 µg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水进行 6 次重复测定，加标回收率均值分别为 97.4%、107%、99.8%、103%；加标回收率最终值为 97.4%±24%、107%±26%、99.8%±35%、103%±23%。

6 家实验室对氨甲基膦酸加标浓度分别为 0.20 µg/L、0.10 µg/L、0.10 µg/L 和 0.10 µg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水进行 6 次重复测定，加标回收率均值分别为 96.0%、98.6%、101%、104%；加标回收率最终值为 96.0%±28%、98.6%±25%、101%±20%、104%±15%。

方法正确度测试结果参见附录 C 中表 C.3 和表 C.4。

11 质量保证和质量控制

11.1 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个实验室空白。实验室空白中目标化合物测定结果应低于方法检出限。

11.2 采用至少 6 个浓度（含零浓度点）建立标准曲线，相关系数应≥0.995。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应测定 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应在±20%以内，否则，应重新建立标准曲线。

11.3 内标回收率应在 30%~150%之间，否则，应按干扰和消除（4）要求进行处理。

11.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应在±35%以内。

11.5 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个基体加标样品或有证标准样品。其中，基体加标样品回收率应控制在 70%~130%之间，有证标准样品测定值应在其给出的不确定范围内。

附 录 A
(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

当进样量为 100 μl , 3 种目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	目标化合物	目标化合物 CAS No.	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	内标化合物	内标化合物 CAS No.
1	草甘膦	1071-83-6	0.02	0.08	草甘膦- $^{13}\text{C}_2, ^{15}\text{N}$	1185107-63-4
2	草铵膦	77182-82-2	0.09	0.36	草铵膦- d_3	1323254-05-2
3	氨甲基膦酸	1066-51-9	0.09	0.36	氨甲基膦酸- $^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}$	2727464-25-5

附 录 B
(资料性附录)
质谱参考条件

B.1 质谱参考条件 I

质谱参考条件 I 如下：

- a) 喷雾电压：-4500 V；
- b) 离子源温度：550 °C；
- c) 气帘气压力：241.33 kPa (35 psi)；
- d) 雾化气压力：413.71 kPa (60 psi)；
- e) 加热辅助气压力：379.23 kPa (55 psi)；
- f) 目标化合物的多反应监测 (MRM) 条件见表 B.1；
- g) 进样阀切换时间 12 min 和 19 min。

表B.1 目标化合物和对应内标的多反应监测条件

序号	目标化合物	定性离子对 (<i>m/z</i>)	定量离子对 (<i>m/z</i>)	去簇电压 (V)	碰撞能量 (V)	定量内标
1	草甘膦	167.9/123.8	167.9/63.1	-48	-17/-32	草甘膦- ¹³ C ₂ , ¹⁵ N
2	草甘膦- ¹³ C ₂ , ¹⁵ N	171.0/63.0	171.0/126.0	-50	-32/-17	/
3	草铵膦	179.9/136	179.9/63.0	-57	-24/-49	草铵膦- <i>d</i> ₃
4	草铵膦- <i>d</i> ₃	183.0/122.2	183.0/97.9	-53	-23/-23	/
5	氨甲基膦酸	109.9/78.9	109.9/63.0	-56	-36/-25	氨甲基膦酸- ¹³ C, ¹⁵ N
6	氨甲基膦酸- ¹³ C, ¹⁵ N	112.1/80.9	112.1/63.1	-57	-19/-25	/

B.2 质谱参考条件 II

质谱参考条件 II 如下：

- a) 喷雾电压：3000 V；
- b) 离子传输管温度：300 °C；
- c) 喷雾器温度：400 °C；
- d) 鞘气流速：15 L/min；
- e) 辅助气流速：10 L/min；
- f) 吹扫气流速：1 L/min；
- g) 目标化合物的选择反应监测 (SRM) 条件见表 B.2。
- h) 进样阀切换时间 12 min 和 19 min。

表B.2 目标化合物和对应内标的选择反应监测条件

序号	目标化合物	定性离子对 (<i>m/z</i>)	定量离子对 (<i>m/z</i>)	透镜电压 (V)	碰撞能量 (V)	定量内标
1	草甘膦	167.9/123.9	167.9/149.9	40	12/10	草甘膦- ¹³ C ₂ , ¹⁵ N

序号	目标化合物	定性离子对 (<i>m/z</i>)	定量离子对 (<i>m/z</i>)	透镜电压 (V)	碰撞能量 (V)	定量内标
2	草甘膦- ¹³ C ₂ , ¹⁵ N	170.9/153.0		42	10	/
3	草铵膦	179.9/136.0	179.9/94.9	50	16/17	草铵膦- <i>d</i> ₃
4	草铵膦- <i>d</i> ₃	183/98		45	18	/
5	氨甲基膦酸	109.9 /62.9	109.9/78.9	46	20/28	氨甲基膦酸- ¹³ C, ¹⁵ N
6	氨甲基膦酸- ¹³ C, ¹⁵ N	112.0/63.0		47	20	/

附 录 C
(资料性附录)
方法的准确度

6家实验室测定的精密度和正确度数据汇总见表 C.1、C.2、C.3 和 C.4。

表 C.1 方法的精密度 (标准溶液)

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	草甘膦	0.50	0.48	1.6~5.0	4.0	0.05	0.08
		2.00	1.96	1.3~5.1	3.6	0.20	0.31
		9.00	9.05	0.7~8.3	3.8	1.1	1.2
2	草铵膦	0.50	0.49	1.7~7.3	4.3	0.06	0.07
		2.00	2.07	0.9~5.1	2.5	0.17	0.45
		9.00	9.33	1.4~7.5	3.7	1.1	1.4
3	氨甲基 膦酸	0.50	0.45	1.4~11	6.0	0.09	0.12
		2.00	2.00	3.3~6.5	4.3	0.25	0.54
		9.00	9.21	2.3~5.5	3.7	0.98	1.4

表 C.2 方法的精密度（实际样品加标）

序号	目标化合物	样品类型	本底浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	测定值 (μg/L)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
1	草甘膦	地表水	ND~0.03	0.04	0.04	4.3~16	10	0.02	0.03
		地下水	ND	0.10	0.09	2.1~10	5.4	0.01	0.02
		生活污水	ND	0.10	0.10	3.9~7.2	5.0	0.01	0.05
		工业废水	ND	0.10	0.10	2.3~13	7.0	0.02	0.06
2	草铵膦	地表水	ND	0.10	0.10	3.2~19	10	0.10	0.10
		地下水	2.98~4.39	5.00	5.34	0.8~3.6	2.3	0.61	1.9
		生活污水	ND	0.10	0.10	2.9~12	7.2	0.02	0.06
		工业废水	2.98~4.95	5.00	5.16	1.0~4.0	2.7	0.76	1.7
3	氨甲基膦酸	地表水	ND~0.14	0.20	0.19	3.7~9.8	6.7	0.06	0.10
		地下水	ND	0.10	0.10	1.3~20	12	0.04	0.05
		生活污水	ND	0.10	0.10	5.0~21	11	0.04	0.04
		工业废水	ND	0.10	0.11	1.9~24	12	0.04	0.04
注 1：“ND”代表样品中目标化合物测定值低于方法检出限。									
注 2：地下水在草铵膦生产企业采集，生活污水为污水处理厂出水，工业废水为草铵膦生产企业车间排水。									

表 C.3 方法的正确度（标准溶液）

序号	目标化合物	加标浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	相对误差（%）	相对误差最终值（%）
1	草甘膦	0.50	-10~2.0	-3.9 $\pm$ 7.4
		2.00	-9.5~2.5	-2.3 $\pm$ 8.0
		9.00	-4.7~4.1	-0.6 $\pm$ 5.4
2	草铵膦	0.50	-6.0~0	-2.9 $\pm$ 4.0
		2.00	-5.5~15	3.6 $\pm$ 14
		9.00	0.2~9.2	3.6 $\pm$ 6.4
3	氨甲基膦酸	0.50	-18~0	-6.3 $\pm$ 11
		2.00	-15~9.0	-0.3 $\pm$ 16
		9.00	-3.7~6.8	-2.3 $\pm$ 7.8

表 C.4 方法的正确度（实际样品加标）

序号	目标化合物	样品类型	本底浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	草甘膦	地表水	ND $\sim$ 0.03	0.04	89.2 $\sim$ 118	103 $\pm$ 22
		地下水	ND	0.10	76.5 $\sim$ 100	91.8 $\pm$ 17
		生活污水	ND	0.10	77.7 $\sim$ 118	95.9 $\pm$ 27
		工业废水	ND	0.10	71.8 $\sim$ 116	96.9 $\pm$ 34
2	草铵膦	地表水	ND	0.10	88.2 $\sim$ 109	97.4 $\pm$ 24
		地下水	2.98 $\sim$ 4.39	5.00	90.6 $\sim$ 128	107 $\pm$ 26
		生活污水	ND	0.10	80.5 $\sim$ 125	99.8 $\pm$ 35
		工业废水	2.98 $\sim$ 4.95	5.00	88.2 $\sim$ 120	103 $\pm$ 23
3	氨甲基膦酸	地表水	ND $\sim$ 0.14	0.20	84.7 $\sim$ 116	96.0 $\pm$ 28
		地下水	ND	0.10	82.2 $\sim$ 115	98.6 $\pm$ 25
		生活污水	ND	0.10	83.8 $\sim$ 110	101 $\pm$ 20
		工业废水	ND	0.10	96.3 $\sim$ 117	104 $\pm$ 15
注 1：“ND”代表样品中目标化合物测定值低于方法检出限。 注 2：地下水在草铵膦生产企业采集，生活污水为污水处理厂出水，工业废水为草铵膦生产企业车间排水。						