《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（征求意见稿）》

编制说明

《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》

标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：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

项目统一编号：2020-L-57

项目承担单位：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

编制组主要成员：朱红霞、张鸣珊、赵云芝、张慧兰、吴晓凤、曹阳、何书海、张霖琳、覃晓媚、杨小红

南京环境科学研究所技术管理负责人：宋宁慧

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、董骞、余若祯

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目　　录

1 项目背景 1
1.1 任务来源 1
1.2 工作过程 1
2 标准制订的必要性分析 3
2.1　草甘膦等极性有机磷的环境危害 3
2.2　相关有机磷的生产和使用状况 10
2.3　相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 12
3 国内外相关分析方法研究 13
3.1　主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 13
3.2　国内相关标准分析方法比较 14
3.3　国内外相关分析方法的研究进展 16
3.4　国内外相关标准分析方法与本标准关系 18
4 标准制订的基本原则和技术路线 18
4.1　标准制订的基本原则 18
4.2　标准制订的适用范围 18
4.3　标准制订的技术路线 19
5 方法研究报告 19
5.1　方法研究的目标 19
5.2　方法原理 24
5.3　试剂和材料 24
5.4　仪器和设备 28
5.5　色谱、质谱条件的选择及标准曲线的绘制 29
5.6　干扰和消除 32
5.7　样品 41
5.8　结果计算 50
5.9　结果表示 54
5.10 方法性能指标 54
5.11 质量控制和质量保证 59
6 与现有方法的比对 62
7 方法验证 64
7.1　方法验证方案 64
7.2　方法验证过程 66
7.3　方法验证结论 66
8 与开题报告的差异说明 68
9 标准实施建议 68

10 参考文献 68
附件：方法验证报告 72

《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（征求意见稿）》编制说明

1　项目背景

1.1　任务来源

2020 年 10 月生态环境部生态环境监测司下达了《关于开展＜海洋微塑料监测技术规范＞等 35 项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕73 号），同年 11 月生态环境监测司向中国环境监测总站、四川省生态环境监测总站和海南省生态环境监测中心下达了编制《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》的绿色通道标准项目任务书，项目统一编号为 2020-L-57。

1.2　工作过程

1.2.1　成立标准编制组

2020 年 10 月任务下达后，中国环境监测总站、海南省生态环境监测中心和四川省生态环境监测总站立即成立由三家单位 10 名技术人员组成的标准编制组，专门承担此项标准的研究制定工作。

1.2.2　查询国内外相关标准和文献资料

2020 年 10 月～2020 年 11 月，编制组根据《关于发布＜国家环境保护标准制修订工作管理办法＞的公告》（国环规科技〔2017〕1 号）的相关规定，查询和搜集国内外相关标准和文献资料，对现有的关于草甘膦等极性有机磷化合物的控制标准、分析方法、研究进展以及存在问题进行调研，并在文献资料调研的基础上确定目标化合物，以及本标准制订拟采用的原则、方法和技术路线，确定了本标准制订目标，即满足我国 I 类地下水质量标准中对草甘膦浓度监测与控制要求，适用于我国大部分环境监测实验室和相关实验室的仪器设备、技术能力的要求。

1.2.3　开展实验研究，编制方法验证方案

2020 年 11 月～2021 年 5 月，标准编制组按照任务书要求，结合立项审查会上专家的意见（补充除草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸外其他极性有机磷化合物，补充除地下水外的其他水质类型），参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168－2020），建立本标准的实验方案，按方案开展实验研究工作，最初确定的目标化合物为草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸、杀木膦和乙烯利共 5 种极性有机磷，适用的水质类型包括地表水、地下水、生活污水和工业废水。研究确定最佳实验条件后，形成了方法验证方案。

1.2.4　方法验证

2021 年 5 月～2021 年 10 月，按照 HJ 168－2020 的相关规定，标准编制组组织 6 家实验室进行实验室间的方法验证，2021 年 10～2021 年 11 月汇总各实验室的数据进行统计分

析工作，完成《方法验证报告》。

1.2.5 第一次专家研讨会

2021 年 11 月，根据实验研究结果及方法验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，编写完成征求意见稿及编制说明。

2021 年 11 月 25 日，标准编制单位组织召开了专家研讨会，与会专家经质询、讨论，形成的审议意见为：1）补充确定目标化合物的依据；2）补充草甘膦等与金属离子的络合情况、盐度对测定结果的影响；3）补充废水的来源及主要污染物浓度情况；4）进一步确定乙烯利中间液的保存时间，进一步说明方法的基体效应，补充碳酸根体系的测定情况。

会后，编制组根据专家意见补充了 5 种目标化合物的确定依据，补充了草甘膦等在钙镁离子存在时的干扰情况，补充了不同浓度氯化钠存在时对目标化合物的干扰情况，补充了废水来源和相关目标化合物的浓度，讨论了乙烯利中间液的保存时间，对各常规阴离子引起的基质效应进行了进一步讨论，在 5.5.2 中补充了未选择碳酸盐体系的理由。向标准所提交征求意见稿和编制说明，申请召开征求意见稿技术审查会。

1.2.6 征求意见稿技术审查会

2022 年 10 月 25 日，生态环境监测司以视频会议形式组织召开本标准征求意见稿的技术审查会，审查委员会经质询、讨论，认为标准编制单位提供的材料齐全、内容较为完整，对国内外方法标准及文献调研充分，且标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。建议按照如下意见修改完善后，再次提请征求意见技术审查：1）补充完善目标化合物的筛选依据；2）进一步完善阴、阳离子干扰试验内容及前处理步骤，增加干扰离子与目标化合物的色谱图；3）按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168－2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565－2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，编制组根据专家意见对文本和编制说明进行了修改完善：1）进一步补充完善了目标化合物的筛选依据，包括在表 1 中列出现有相关标准中提到的 17 种水溶性极性有机磷，根据理化性质初步筛选出可用离子色谱分离的 7 种有机磷，在 5.1.2 中结合实验数据结论进一步筛选确定目标化合物为草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸 3 种有机磷，同时删除了编制说明和文本中原杀木膦和乙烯利的相关内容；2）在 5.6 部分完善了常见阴离子（Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}）和常见阳离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}）对 3 种有机磷的干扰实验，并补充了相应的色谱图；3）按照相关要求对文本和编制说明进行了编辑性修改。

1.2.7 第二次专家研讨会

2023 年 12 月 27 日，标准编制组以视频会议形式组织召开本标准征求意见稿专家研讨会，专家组听取了编制组对标准修改完善情况的汇报，经充分讨论，认为编制单位提供的标准文本格式规范、内容翔实、可操作性强，编制说明要素齐全，验证实验数据完整。建议：1）细化阴离子净化柱对常规离子的去除效率、明确滤膜材质、补充仪器参考条件的确定依据、细化定性分析中保留时间的要求、针对方法的特点补充完善注意事项；2）根据专家意见修改完善后可以提请上会。

会后，编制组根据专家意见对文本和编制说明进行了修改完善：1）在 5.7.3 中补充了不同离子净化柱对常见阴、阳离子的净化效率，包括 Ag 型、Ba 型和 Na 型离子净化柱对不同浓度 Cl^-、SO_4^{2-}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}的净化效率；2）根据 5.7.2“滤膜的影响”实验结果，在标准文本中明确了滤膜的材质和孔径；3）在 5.5.3 中补充了离子色谱进样体积的确定依据；4）在 5.9.1 中统计了 6 家验证单位测定 3 种有机磷的标准溶液和 4 类实际样品的保留时间，细化了定性分析中保留时间的要求；5）根据干扰和消除的实验数据，补充完善了标准文本的注意事项。

1.2.8 第二次征求意见稿技术审查会

2025 年 1 月 13 日，环境标准研究所将第二次征求意见稿技术审查会会前专家的函审意见返回编制组，编制组根据相关意见建议对标准文本和编制说明进行了补充完善。具体包括在编制说明中补充了方法适用水质中常见阴阳离子的浓度，将文本中的注意事项内容调整到适用范围和试样制备部分，按照标准验证的数据调整了标准曲线的浓度范围等。

2025 年 4 月 11 日，生态环境监测司以视频会议形式组织召开标准征求意见稿的技术审查会，审查委员会经质询、讨论，认为标准编制单位提供的材料齐全、内容完整，对国内外方法标准及文献调研充分，且标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：1）在文本中补充内标的质控要求、高盐废水的注意事项，完善定性分析方法，进一步明确标准物质的称量、标准溶液和样品的保存时间、采样量等内容；2）在编制说明中补充完善近年来离子色谱-三重四极杆质谱相关技术资料、标准曲线制作等相关内容，在实验室内和 6 家实验室间方法验证结论中进一步明确方法的适用性，调整和完善方法性能和仪器条件的顺序；3）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，编制组根据专家意见对文本和编制说明进行了修改完善：1）在文本质量保证和质量控制部分补充了内标回收率的控制范围 30%～150%，在适用范围中增加了高盐水测试的注意事项，在定性分析部分补充了试样和标准溶液保留时间的相对偏差要求，修改了标准物质的称重、标准溶液和样品保存时间及采样量的表述；2）在编制说明 3.3.6 中补充了离子色谱三重四级杆质谱法测定目标化合物的仪器和方法资料，以及补充了标准曲线的绘制章节和验证数据的结论，调整了方法性能和仪器条件的顺序；3）按要求对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制订的必要性分析

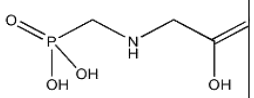
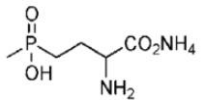
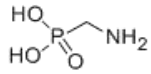
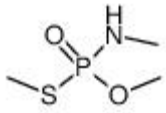
2.1 草甘膦等极性有机磷的环境危害

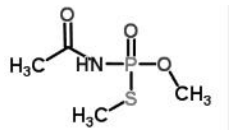
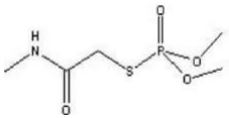
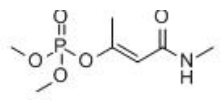
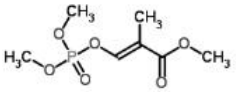
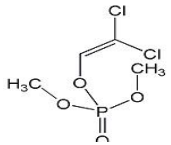
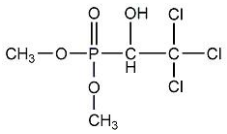
2.1.1 理化性质

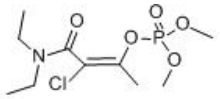
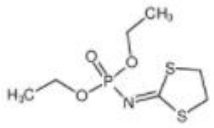
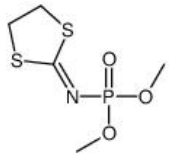
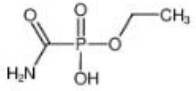
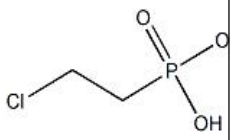
有机磷一般具有结构$O=P(OR)_3$，相关农药种类繁多，是农业领域应用最广泛的杀虫剂、除草剂或植物生长调节剂之一，在所有生产和商业使用的农药中约有40%属于这一类别。大部分有机磷在有机溶剂中的溶解度高于在水中的溶解度，也有以草甘膦为代表的极性较强的有机磷，其在水中的溶解度较高，不易富集，检测难度较大。

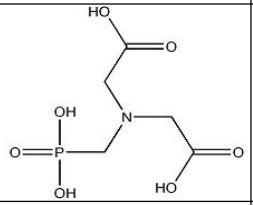
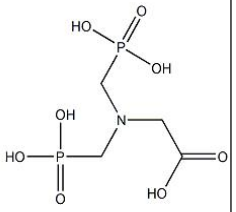
在立项审查会时，专家建议补充除草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸外其他极性有机磷化合物，故标准编制初期结合现行相关的质量标准、排放标准、方法标准以及相关资料，将常见且溶于水的极性有机磷进行充分调研，相关理化性质列于表1。从表1可以看出，我国现行相关的质量标准、排放标准、方法标准以及相关资料中对应的17种水溶性较强的极性有机磷主要有膦酸类和膦酸酯类。其中草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸、杀木膦、乙烯利、双甘膦和增甘磷属于膦酸类，在水溶液中可以离子化，可用离子色谱柱进行分离；其余甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、久效膦、速灭磷、敌敌畏、敌百虫、磷胺、硫环磷和甲基硫环磷虽然水溶性较强，但很难离子化，不能用离子色谱柱分离，故本标准最初只选择在水中可以离子化的草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸、杀木膦、乙烯利、双甘膦和增甘磷共7种极性有机磷作为研究对象。

表1 常见极性有机磷基本信息一览表

名称	别称或化学名称	结构式	CAS No.	水溶性	有机溶剂溶解性	来源	其他
草甘膦 (Glyphosate，GYP)	*N*-（膦羧甲基）甘氨酸		1071-83-6	25 ℃ 15.7 g/L	难溶于无水乙醇、乙醚、苯等有机溶剂	生活饮用水卫生标准（GB 5749－2022）；地下水质量标准（GB/T 14848－2017）；食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）；水质　草甘膦的测定　高效液相色谱法（HJ 1071－2019）；土壤和沉积物　草甘膦的测定　高效液相色谱法（HJ 1055－2019）；中华人民共和国进出口农药管理名录（2022 年）…	化学式$C_3H_8NO_5P$，分子量169.1，密度1.74 g/ml。纯品为白色无味固体，难挥发，强极性。其异丙铵盐在水中的溶解度为900 g/L（pH=7), 市售草甘膦农药主要为草甘膦铵盐或草甘膦异丙铵盐水剂，在水中电离后得到具有除草活性的有效成分草甘膦。
草铵膦 (Glufosinate ammonium，GLUF)	草丁膦；（RS）-2-氨基-4-[羟基(甲基)氧膦基]丁酸胺		77182-82-2	22 ℃ 1370 g/L	常见有机溶剂中溶解度较低	食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）； 中华人民共和国进出口农药管理名录（2022 年）	化学式$C_5H_{15}N_2O_4P$，分子量198.16。纯品为白色结晶，有轻微气味，熔点210 ℃，沸点519.1 ℃，对光稳定。草铵膦是L-和D-对映异构体的外消旋体，其中L-对映异构体是主要的杀草活性成分，而D-对映异构体则无杀草活性。市售草铵膦农药主要为草铵膦水剂，在水中电离后得到具有除草活性的有效成分草铵膦酸。
氨甲基膦酸 (Aminomethyl phosphonic acid，AMPA)	(氨基甲基)膦酸		1066-51-9	50 g/L	难溶于有机溶剂	草甘膦的主要降解产物	化学式CH_6NO_3P，分子量111.04。纯品为白色晶体或粉末，熔点300 ℃，沸点为358 ℃，蒸气压4.29×10^{-6} mmHg（25 ℃）。水解半衰期为76～240 天，宜于0 ℃～6 ℃下保存。
甲胺磷 N-methyl-methamidophos	多灭磷；多灭灵；O,S-二甲基硫代磷酸酰胺		28167-49-9	易溶于水	易溶于醇，较易溶于氯仿、苯、醚	渔业水质标准（GB 11607－89）； 食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）	化学式$C_3H_{10}NO_2PS$，分子量155.16，熔点45 ℃，密度1.35 g/ml。在弱酸与弱碱介质中较为稳定，在强碱性条件下易水解。在100 ℃以上，随温度升高而加快分解，150 ℃以上完全分解。甲胺磷是一种高毒有机磷杀虫剂，我国已禁止使用。

乙酰甲胺磷 Acephate	高灭磷；O,S-二甲基乙酰基硫代磷酰胺酯		30560-19-1	易溶于水	易溶于甲醇、乙醇、丙酮、二氯乙烷、二氯甲烷，稍溶于苯、甲苯、二甲苯	食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）；水质　氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺　磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法（HJ 1183－2021）	化学式$C_4H_{10}NO_3PS$，分子量183.17，熔点147 ℃，沸点135 ℃，密度1.35 g/ml。是一种抗胆碱酯酶杀虫剂，具有抑制胆碱酯酶活性的作用。
氧化乐果 Omethoate	O,O-二甲基-S-(N-甲基氨基甲酰甲基)硫代磷酸酯		1113-02-6	易溶于水	易溶于乙醇、丙酮和烃类，微溶于乙醚，不溶于石油醚	食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）；中华人民共和国进出口农药管理名录（2022 年）	化学式$C_5H_{12}NO_4PS$，分子量213.19，熔点-28 ℃，沸点135 ℃，密度1.32 g/ml。
久效膦 Monocrotophos	O,O-二甲基-2-甲基氨基甲酰基-1-甲基乙烯基磷酸酯		6923-22-4	溶于水	溶于乙醇丙酮，稍溶于二甲苯和煤油	食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）	化学式$C_7H_{14}NO_5P$，分子量223.16，熔点55 ℃，沸点125 ℃，密度1.22 g/ml。是高毒、广谱、速效水溶性有机磷杀虫剂，具有内吸和触杀作用，残效期较长。我国已禁止使用。
速灭磷 Mevinphos	2-甲氧羧基-1-甲基-乙烯基二甲基磷酸酯		26718-65-0	易溶于水	能与醇、酮等多种有机溶剂混溶，微溶于脂肪烃	水、土中有机磷农药测定的气相色谱法（GB/T 14552－2003）；食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）	化学式$C_7H_{13}O_6P$，分子量224.15，熔点14 ℃，沸点117 ℃，密度1.25 g/ml，常温下贮存稳定。
敌敌畏 Dichlorvos	二甲基二氯乙烯基磷酸酯		62-73-7	6 g/L～10 g/L	可溶于苯、二甲苯等大多数有机剂，不溶于石油醚、煤油	地表水质量标准（GB 3838－2002）； 地下水质量标准（GB/T 14848－2017）；水质　有机磷农药的测定　气相色谱法（GB/T 13192－1991）	化学式$C_4H_7Cl_2O_4P$，分子量220.98，熔点-60 ℃，沸点140 ℃，密度1.415 g/ml。对热稳定，但能水解，饱和水溶液在室温24 h分解3%，在碱性溶液或沸水中1 h可完全水解。
敌百虫 Dipterex	O,O-二甲基-(2,2,2-三氯-1-羟基乙基)磷酸酯		52-68-6	25 ℃ 154 g/L	可溶于苯、乙醇、氯仿、四氯化碳、甲醇等多种有机溶剂，不溶于石油醚	地表水质量标准（GB 3838－2002）； 水质　有机磷农药的测定　气相色谱法（GB/T 13192－1991）；中华人民共和国进出口农药管理名录（2022 年）	化学式$C_4H_8Cl_3O_4P$，分子量257.44，熔点77 ℃，沸点100 ℃，密度1.344 g/ml。常温下稳定，其水溶液长期放置，酸性条件下水解脱去甲基生成无毒的去甲基敌百虫；碱性条件下水解脱去氯化氢分子，生成毒性更大的敌敌畏。

磷胺 Phosphoric acid	O,O-二甲基-O-[2-氯-2-(二乙基氨基甲酰)-1-甲基]乙烯基磷酸酯		13171-21-6	易溶于水	易溶于醇、丙酮、乙醚、二氯甲烷，微溶于芳香烃，不溶于石油醚及脂肪烃	水质　28种有机磷农药的测定　气相色谱-质谱法（HJ 1189－2021）； 食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）	分子式$C_{10}H_{19}ClNO_5P$，分子量299.69，无色油状液体。熔点-45 ℃～-48 ℃，沸点162 ℃（0.2 kPa），密度1.21 g/cm^3，折光率1.4718（25 ℃）。20 ℃时挥发度为0.41 mg/m^3，30 ℃为1.33 mg/m^3。在中性及酸性条件缓慢水解，在高温、碱性下迅速水解。为高毒、广谱性有机磷杀虫剂，我国已禁用。
硫环磷 Phosfolan	乙基硫环磷；　保安磷；2-[(二乙氧基磷酰基)亚氨基]-1,3-二硫戊环		947-02-4	溶于水	溶于丙酮、苯、乙醇、环己烷、甲苯，微溶于乙醚，难溶于已烷	食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）	化学式$C_7H_{14}NO_3PS_2$，分子量255.015，熔点36.5 ℃，沸点338.8℃，密度1.42 g/ml。内吸性杀虫性，用于防治刺吸式口器害虫、螨和鳞翅目幼虫。
甲基硫环磷 Posfolan-methyl	甲基棉安磷		5120-23-0	溶于水	易溶于丙酮、苯乙醇等有机溶剂	食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）	化学式$C_5H_{10}NO_3PS_2$，分子量227.24，熔点77 ℃，沸点309.5°C，密度1.54 g/ml。常温下贮存较稳定，遇碱易分解，光和热也能加速其分解。一种内吸性杀虫剂，具有高效、广谱、残效期长的特点。
杀木膦 Fosamine，FOMA	O-乙基氨基甲酰基膦酸		59682-52-9	25 ℃ 1790 mg/kg	甲醇15.8%，乙醇1.2%，二甲苯酰胺0.14%，苯0.04%	中华人民共和国进出口农药管理名录（2022年）	化学式 $C_3H_8NO_4P$，分子量 153.07，纯品为白色结晶固体，熔点 175 ℃，沸点 290.3 ℃。能被酸、强碱及钙、镁盐类分解，80 ℃以上分解并放出氨，土壤中半衰期约 7 d。市售标准品主要为杀木膦铵，即 O-乙基氨基甲酰基膦酸铵（CAS No. 25954-13-6）。
乙烯利 Ethephon，ETH	2-氯乙基膦酸		16672-87-0	23 ℃ 1 kg/L	溶于乙醇、甲醇、异丙醇、丙酮、乙酸乙酯和其他极性有机溶剂，微溶于非极性有机溶剂如苯、	食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量（GB 2763－2021）；水果蔬菜中乙烯利残留量的测定气相色谱法（GB 23200.16－2016）；肉及肉制品中乙烯利残留量的检测方法（GB 23200.82－2016）；出口番茄制品中乙烯利残留量的测定　液相色谱－质谱/质谱法（SN/T　4522－2016）；中华人民共	化学式$C_2H_6ClO_3P$，分子量144.49。纯品为白色针状结晶，工业品为淡棕色液体，熔点70 ℃～72 ℃，沸点约333.4 ℃（分解），密度1.568 g/cm^3。pH＜3.5 时水溶液中稳定，随pH值升高水解释放出乙烯。市售乙烯利农药为乙烯利水剂。

					甲苯，不溶于煤油、柴油	和国进出口农药管理名录（2022 年）	
双甘膦*N*-Phosphonomethylaminodiacetic acid，PMIDA	*N*-（膦酰基甲基）亚氨基二乙酸		5994-61-6	溶于水	不溶于乙醇、丙酮、乙醚、苯等有机溶剂	生产草甘膦的中间体	分子式 $C_5H_{10}NO_7P$，分子量 227.11。纯品为白色疏松粉末。熔点 215 ℃，沸点 585.9 ℃ ± 60.0 ℃，密度 1.792 g/cm^3 ± 0.06 g/cm^3。是生产广谱灭生性芽后除草剂的主要原料。
增甘膦 Glyphosine，GLYP	*N*,*N*-双（膦酸基甲基）甘氨酸		2439-99-8	20 ℃ 248 g/L	/	中华人民共和国进出口农药管理名录（2022 年）	分子式$C_4H_{11}NO_8P_2$，分子量263.08。纯品为白色结晶，熔点263 ℃，沸点668.4 ℃ ± 65.0 ℃，密度 1.952 g/cm^3 ± 0.06 g/cm^3。常用作金属缓蚀剂，能与水或溶液中的Ca^{2+}、Fe^{2+}等发生化学反应，形成一层难溶的沉淀物或络合物，并在金属表面不断沉积形成一层致密的保护膜，降低金属腐蚀速率。也是一种植物生长调节剂，催熟增糖效果显著、毒性低、残留低。

2.1.2 环境危害

生物体内的乙酰胆碱酯酶是诱导神经冲动的一种重要且关键的酶，而有机磷可抑制乙酰胆碱酯酶，乙酰胆碱酯酶的抑制会导致乙酰胆碱的增加，促使癫痫发作、呼吸停止并最终使暴露的生物体死亡。由于这些有机磷农药曾在或正在农业生产中广泛使用，它们通过地表径流流入河流，经淋溶作用渗入地下水，污染土壤和水源。动物和人体主要通过饮食、吸入和皮肤接触等途径暴露于有机磷，危害生物体与影响人体健康。

草甘膦是世界上使用量最大的除草剂，被列为欧洲人类生物监测的优先物质，使用草甘膦的农业行为会影响非目标生物和水体，从而改变淡水生态系统的结构和功能[2]。据报道，草甘膦对水生生物具有潜在的慢性毒性，在低暴露浓度下，可能损害鱼类精子的能动性，影响浮游植物群落，刺激有害藻类的生长，损害蝌蚪的能动性。世界卫生组织国际癌症研究机构（IARC）把草甘膦归类为 2A 类人体致癌物质，欧洲化学品管理局（ECHA）研究显示草甘膦会对眼睛造成严重损害，对水生生物产生毒性，影响持久。我国《食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量》（GB 2763－2021）规定草甘膦的每日允许摄入量（ADI 值，即人类终生每日摄入某物质，而不产生可检测到的健康危害的估计量，以人体每日每公斤体重的该物质摄入量表示）为 1 mg/kg bw，且不同食品的最大残留限量在 0.05 mg/kg～7 mg/kg 之间。

草铵膦同样作为最常用的有机磷类除草剂，在使用过程中的环境问题一直是研究热点之一。研究表明不同剂量的草铵膦对斑马鱼胚胎有显著致死作用和致畸作用，且随时间和浓度的增加，草铵膦对鱼体的毒性增大。草铵膦水溶性很强，很容易从土壤环境转移到水环境中，污染水体，威胁水生动植物安全。同时，草铵膦也可通过生物累积和食物链，威胁人类健康。我国《食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量》（GB 2763－2021）规定草铵膦的 ADI 值为 0.01 mg/kg bw，不同食品的最大残留限量在 0.05 mg/kg～5 mg/kg 之间。

氨甲基膦酸，又称氨基甲基膦酸，是世界范围内地表水和地下水中最常见的化合物，这可能和草甘膦的广泛使用有关，但其比草甘膦具有更大的环境持久性，在地下水样品中检出频率为 33%，地表水为 54%。已有研究证明氨甲基膦酸可以改变两栖动物的胚胎发育，低浓度可增加胚胎死亡率和改变孵化表型，且氨甲基膦酸存在基因毒性，可直接或间接杀伤细胞 DNA，对生物体造成不可逆伤害。

杀木膦是有机磷植物生长调节剂，可作用于植物分生组织，抑制细胞分裂与延长，抑制植物光合作用与蛋白质合成。乙烯利可用作植物生长调节剂，能在促进植物的根、荚、叶、茎、花和果实等组织中放出释放乙烯，以调节植物的代谢、生长和发育，具有促进果实成熟、调节性别转化等效应。我国《食品安全国家标准　食品中农药最大残留限量》（GB 2763－2021）规定乙烯利的 ADI 值为 0.05 mg/kg bw。双甘膦是生产广谱灭生性除草剂的主要原料，也是农药、医药、橡胶、电镀、染料行业中重要中间体，与它接触能引起皮肤和眼睛灼伤。增甘膦作为一种植物生长调节剂和金属缓蚀剂使用，但高浓度下可危害作物生长。增甘膦对人畜低毒，对眼睛有强烈刺激性，对皮肤有中等刺激性，在使用和贮存时应采取相应的防护措施。

2.2 生产和使用状况

2.2.1 草甘膦的生产使用现状

草甘膦是世界上广泛使用的一种具有内吸性的新型高效有机磷除草剂，原药为白色粉末状固体，其化学名称为 N-(磷酸甲基)甘氨酸。合成工艺主要包括甘氨酸法和 IDA（亚氨基二乙酸）法，各占全球产能的一半左右。目前草甘膦出口量位居我国农药出口总量之首，销往全球 130 多个国家，而全球只有美国孟山都公司和中国的公司生产草甘膦，二者几乎平分国际草甘膦原药市场。从全球氨基酸类除草剂市场规模来看，与 2000 年相比，2020 年的市场规模增加了 2.2 倍，销售额达到 67.15 亿美元。

我国原有草甘膦生产企业近 200 家，总产能超出 100 万吨/年。近年来，随着环境管理要求的提高，草甘膦产能有所缩减，无法达到环保标准的中小生产企业逐渐退出市场。近 6 年，我国草甘膦产能减少了 30 多万吨，生产企业已缩减至 12 家左右。2020 年，我国草甘膦 2 种工艺（甘氨酸为 47 万吨、IDA 法为 20 万吨）合计产能 67 万吨，总产量为 55.29 万吨。2021 年总产量逾 40 万吨/年，约占世界总产量的 50%。我国近些年草甘膦的产量和增速如图 1 所示。

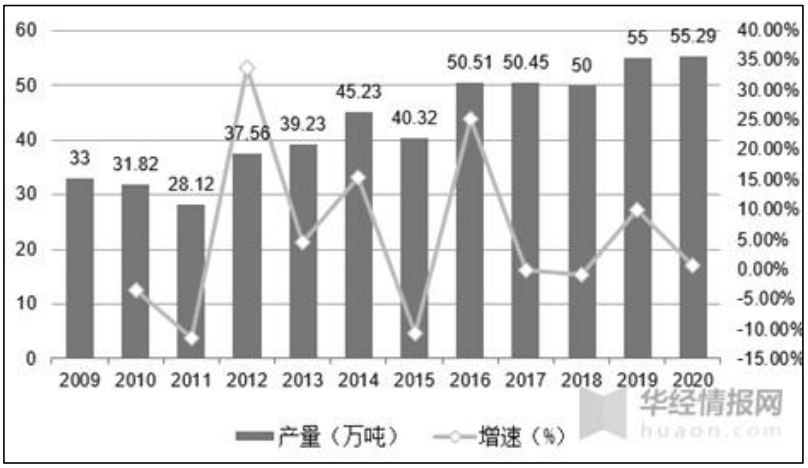


图 1 近些年我国草甘膦的产量和增速

2.2.2 草铵膦生产使用状况

最近除草剂市场结构不断变化，虽然草甘膦仍然占据着第一的位置，但草铵膦不断提升自身份额，已成为第二大除草剂。2011 年起，草铵膦全球销售额数据呈现加速上行趋势，于 2018 年达到了 9.16 亿美元。产能从 2011 年的 4800 吨增加至 2019 年的 43100 吨，产量从 3200 吨增加至 38500 吨（见图 2）。

全球草铵膦产能装置主要分布在德国、美国、中国和印度。草铵膦原药主流生产企业主要有 7 家，它们分别是德国的巴斯夫与我国的利尔化学、永农生物、山东亿盛、石家庄瑞凯化工、威远生化，以及印度的 UPL。2019 年全球草铵膦有效产能和产量见表 2。

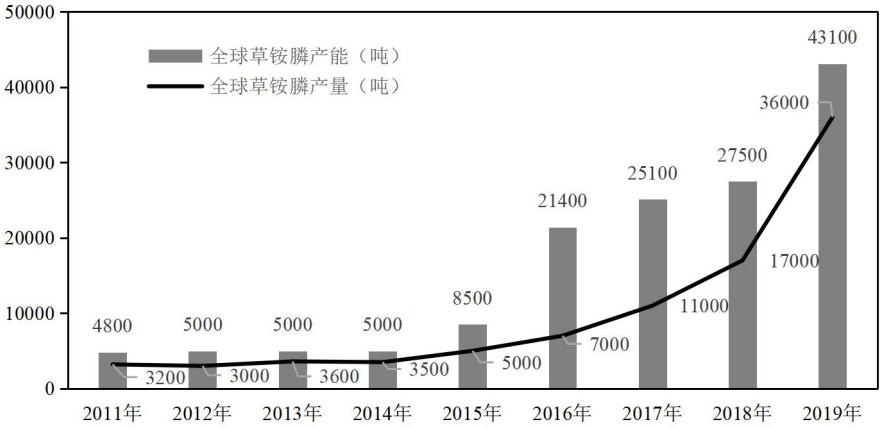


图 2　2011-2019 年全球草铵膦产能、产量变动情况

表 2　2019 年全球草铵膦有效产能和产量的情况

企业	产地	产能/吨	产量（预）/吨
巴斯夫	德国法兰克福、美国密歇根	12000	12000
利尔化学	四川绵阳、广安	12000	11500
UPL	印度	6000	5500
山东亿盛	山东济宁市	5000	5000
永农生物	浙江绍兴、宁夏	5000	2500
威远生化	河北石家庄	1600	1000
石家庄瑞凯化工	河北石家庄	1500	1000
合计		43100	38500

2.2.3 乙烯利生产使用状况

乙烯利是植物生长调节剂，具有植物激素增进乳液分泌，加速成熟、脱落、衰老以及促进开花的生理效应。在一定条件下，乙烯利不仅自身能释放出乙烯，而且还能诱导植株产生乙烯。乙烯利在 pH≤3 时稳定，pH 值为 3 时分解放出乙烯。

乙烯利制剂以 40%水剂、10%可溶粉剂为主，另外有乙烯利与丁酰肼、氯化胆碱、百草枯、芸苔素内酯、胺鲜酯、多效唑、烯效唑及咪鲜胺等的复配制剂。近年来，乙烯利原药实际总产量已突破 1 万吨/年；原药生产企业年出口量约在 7000 吨～8000 吨，出口量占年生产总量的 70%～80%，出口地区以欧美、东南亚诸国和澳大利亚为主。据统计，全国共有乙烯利制剂与复配制剂企业 50 余家，其中，江苏安邦建有 5000 吨/年制剂的国内生产装置，可生产 5%～9% 含量的乙烯利产品；江西农化有限公司建有 2000 吨/年的 40%水剂的生产线。

2.2.4 杀木磷生产使用状况

杀木膦又名调节膦，是 1971 年后由美国杜邦公司研发的有机磷植物生长调节剂/灌木防除剂和除草剂，1974 年杜邦公司以 Krenite 商品名正式投入生产。目前，杀木膦已在美国、日本、德国、澳大利亚和莫桑比克等多个国家获得登记。我国山东潍坊润丰化工股份有限公司登记的 54%母药（EX20220032）仅限出口到莫桑比克和美国。

杀木膦在我国于 70 年代末由原化学工业部沈阳化工研究院试制成功，并于 1979 年和 1980 年在原江苏省武进农药厂合成三批大样约 15 吨，供全国各地开展药效试验。但当时因合成原料来源困难，生产成本相对过高，并未实现工业化生产。直至 1999 年初，原沙隆达蕲春有限公司参考沈阳化工研究院 1981 年杀木膦小试研究报告，组织工程技术人员进行了杀木膦中间试验，中试规模为年产 150 吨 40％杀木膦水剂。1999 年 9 月该中试通过了原湖北省石化厅的成果鉴定，填补了国内空白。

2.2.5 双甘膦和增甘膦生产使用状况

鉴于草甘膦在我国的广泛生产和应用，作为生产草甘膦的中间体双甘膦同样产量不低，2022 年 5 月，宣布拟投资约 125 亿元建设 50 万吨/年双甘膦生产线，并于 2024 年 11 月和邦生物宣布拟发行可转债募资 46 亿元，用于其全资子公司广安必美达生物科技有限公司的年产 50 万吨双甘膦项目。2025 年 2 月 6 日，衢州市生态环境局关于拟对捷马化工股份有限公司年产 20,000 吨双甘膦项目环境影响报告书作出批准意见的公示在相关网站发布。我国双甘膦的生产厂家也有很多，相关网站列出来的企业就有 160 家。

增甘膦是美国 20 世纪 70 年代首先试制、推广使用的一种植物生长催熟剂，对甘蔗、甜菜等植物具有良好的催熟作用。我国也在同时期利用“敌稗”副产亚磷酸和三氯化磷法两种技术路线试制成功。增甘膦最佳用药时间是甘蔗收获前 9 周，用药量 24 g～45 g 有效成分/100 m^2，可使甘蔗提早成熟 15 d～40 d，增产蔗糖 1%左右；若用于甜菜，在收获前 30 d 施药，用药量 5.7 g/100 m^2，增糖 10 %；用于棉花脱叶，在吐絮期喷洒，用药 5.7 g/100 m^2，1 周内约 75%～99%棉叶落叶。目前，我国陕西、湖北、河南等地有多家企业生产增甘膦。

2.3 相关生态环境标准和生态环境管理需求分析

地表水和地下水中经常检测到低浓度的草甘膦及其主要代谢物氨甲基膦酸，由于其水溶性极强，在各环境介质中极易迁移。对于环境介质中草甘膦的管控，我国《地下水质量标准》（GB/T 14848－2017）规定I类水质草甘膦的浓度限值为 0.10 μg/L，主要出于对人体健康的考虑，因许多地区的公共饮用水源涉及地下水，具有受到该类易迁移农药污染的风险。世界上大多数国家/地区对地表水、地下水和饮用水中的农药残留都有严格规定，对于饮用水，欧盟理事会（EU）规定农药及任何相关代谢物总量的最大限值为 0.5 μg/L，每种农药和代谢物各自的最大限值为 0.1 μg/L，我国地下水质量标准 I 类水质草甘膦的浓度限制可能主要参考了欧盟的规定。

我国其他相关环境质量标准和排放标准也规定了草甘膦和草铵膦的限值要求，如表 3 所示，生活饮用水卫生标准对草甘膦有相应的限值要求，农药工业水污染物排放标准中有草甘膦和草铵膦的限值要求。另外，《地下水质量标准》（GB/T 14848－2017）中Ⅰ类水质的草甘膦浓度限值为 0.10 μg/L，远低于现行草甘膦标准分析方法《水质　草甘膦的测定　高效液相色谱法》（HJ 1071－2019）的检出限（2 μg/L）和测定下限（8 μg/L）。目前，现有方法标准无法满足地下水标准Ⅰ类水质限值的分析要求，故亟需制订特异性强、灵敏度高的监测方法标准，用于满足地下水样品中痕量有机磷的测定。

表3　我国涉及草甘膦、草铵膦的质量标准和排放标准

标准名称	介质	目标化合物	标准限值				
生活饮用水卫生标准（GB 5749－2022）	生活饮用水	草甘膦	0.70 mg/L				
地下水质量标准（GB/T 14848－2017）	地下水	草甘膦	I类	II类	III类	IV类	V类
			≤0.10 μg/L	≤140 μg/L	≤700 μg/L	≤1400 μg/L	＞1400 μg/L
农药工业水污染物排放标准（二次征求意见稿）	新建企业排水	草甘膦	单位产品基准排水量15 m^3/t ～50 m^3/t 原药				
		草铵膦	单位产品基准排水量30 m^3/t 原药				
有机磷农药工业水污染物排放标准（二次征求意见稿）	有机磷农药原药和中间体生产企业污水	草甘膦	现有和新建企业废水总排放口排放限值150 mg/L				

3　国内外相关分析方法研究

3.1　主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国际标准化组织（International Organization for Standardization，ISO）和美国国家环保局（U.S. Environmental Protection Agency，EPA）公布的标准中，测定相关目标化合物的方法具体如表 4 所示。

表4　国外关于草甘膦等有机磷的相关分析方法

来源	方法名称	使用仪器	适用范围	目标化合物	最低定量限
美国国家环保局（EPA）	ECM for Glufosinate & Degradates in Water (MRID 47542607，2000)	GC/FPD	水	草铵膦	0.05 μg/L
	ECM for Glyphosate in Water (MRID: 408816-01，1987)	HPLC/FLD	水	草甘膦	0.05 μg/L
	ECM for Glyphosate in Soil and Water (MRID: 443265-07，1994)	GC/FPD	土壤	草甘膦	50 μg/kg
			水	草甘膦	10 μg/L
	ECM for Glyphosate in Soil (MRID: 443265-06，1994)	GC/MS	土壤	草甘膦	50 μg/kg
	ECM for Glufosinate & Degradates in Soil (MRID 48799901，2012)	LC/MS/MS	土壤	草铵膦	10 μg/kg
			水	草铵膦	0.5 μg/L
	ECM for Glufosinate & Degradates in Soil/Water – (MRID：47542606，1998)	GC/FPD	土壤	草铵膦	10 μg/kg
			水	草铵膦	0.05 μg/L
	ECM for Fosamine in Soil (MRID 40955701，1988)	LC/MS	土壤	杀木膦	50 μg/kg
	ECM for Ethephon in Soil (MRID 49305602，2014)	LC/MS/MS	土壤	乙烯利	5.0 μg/kg
	ECM for Ethephon in Water(MRID 49305604，2014)	LC/MS/MS	水	乙烯利	0.5 μg/L
国际标准	Water quality — Determination of glyphosate and AMPA — Method using	HPLC	饮用水、地下水和	草甘膦氨甲基膦酸	0.05 μg/L

来源	方法名称	使用仪器	适用范围	目标化合物	最低定量限
化组织（ISO）	high performance liquid chromatography (HPLC) and fluorometric detection (21458：2008-12)		地表水		
	Water quality — Determination of glyphosate and AMPA - Method using high performance liquid chromatography (HPLC) with tandem mass spectrometric detection(16308：2014-09)	LC/MS/MS	饮用水、地下水、地表水	草甘膦 氨甲基膦酸	0.03 μg/L～1.5 μg/L

3.2 国内相关标准分析方法比较

现行的标准方法主要是服务于草甘膦浓度较高的水质、粮食、蔬菜，多采用气相色谱质谱联用法和高效液相色谱法，但草甘膦、草铵膦和乙烯利等有机磷的水溶性强，难以将其从水中提取出来，且提取过程也较为繁琐，通常需要衍生化处理，使用常规气相和液相色谱检测难度较大。2019 年公安部发布的《法庭科学　生物检材中草甘膦检验　离子色谱-质谱法（GA/T 1628－2019）》使用离子色谱-质谱的方法测定生物样本中的草甘膦，无需复杂前处理，用乙腈提取，由纯水稀释后可直接进样测定。

国内关于草甘膦、草铵膦和乙烯利的相关方法标准比较详见表 5，其中草甘膦、氨甲基磷酸、草铵膦和乙烯利有不同介质中的监测方法，无杀木膦、增甘膦和双甘膦对应的标准方法。

表5　国内关于草甘膦等有机磷的相关分析方法

方法名称	方法原理	适用范围	测定下限
水质　草甘膦的测定　高效液相色谱法（HJ 1071－2019）	样品在 pH 值为 4～9 的条件下加入二水合柠檬酸三钠，经过滤或固相萃取净化后与 9-芴甲基氯酸酯进行衍生化反应，荧光产物经二氯甲烷萃取净化后，用具有荧光检测器的高效液相色谱分离检测。	地表水、地下水、生活污水和工业废水	8 μg/L
生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标（GB/T 5750.9－2023） 21.1 高效液相色谱法	采用阴离子或阳离子交换色谱法分离草甘膦和氨甲基膦酸，经柱后衍生，用荧光检测器检测。柱后衍生反应为先用次氯酸盐溶液将草甘膦氧化成氨基乙酸；然后氨基乙酸与邻苯二醛（OPA）和 2-巯基乙醇（MERC）的混合液反应，形成一种强光的异吲哚产物。氨甲基膦酸可直接与 OPA/MERC 混合液反应，在次氯酸盐存在下，检测灵敏度会下降。	生活饮用水	25 μg/L
生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标（GB/T 5750.9－2023） 21.2 离子色谱法	水样中草甘膦和氨甲基膦酸以及其他阴离子随氢氧根体系（氢氧化钾或氢氧化钠）淋洗液进入离子交换系统（由保护柱和分离柱组成），根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离，已分离的草甘膦和氨甲基磷酸经抑制器系统转换成高电导率的离子型化合物，而淋洗液则转化成低电导率的水，由电导检测器测量分组分的电导率，以保留时间定性，以峰面积或峰高定量。	生活饮用水	草甘膦：0.15 mg/L；氨甲基膦酸：0.18 mg/L（进样量 100 μl）。
植物性产品中草甘膦残留量的测定 气相色谱-质谱法 （GB/T 23750－2009）	水提取后，经阳离子交换柱净化，用七氟-1-丁醇+三氟乙酸酐衍生化，GC/MS 检测。	植物性产品	0.05 mg/kg
进出口食品中草甘膦残留量的检测方法　液相色谱	用水提取，经阳离子交换柱净化，与 9-芴基甲基三氯甲烷衍生化反应后，用液相色谱－质谱	食品	茶叶：0.10 mg/kg

方法名称	方法原理	适用范围	测定下限
－质谱/质谱法（SN/T 1923－2007）	/质谱测定。		；其他：0.05 mg/kg。
食品中草甘膦残留量测定（NY/T 1096-2006）	水提取后离心取上清液，加二氯甲烷涡旋，取上清液，经CAX小柱净化后，用七氟-1-丁醇+三氟乙酸酐衍生化，GC/MS检测。	蔬菜、水果和粮食类	0.02 mg/kg
危险废物鉴别标准　毒性物质含量鉴别（GB 5085.6－2007）	水样过滤后，用阳离子交换柱进行HPLC等度分离。65 ℃下用次氯酸钙氧化，产物在38 ℃下与2-巯基乙醇的邻苯二甲醛反应，然后用荧光检测。	固体废物	试剂水：6 μg/L；地下水：8.99 μg/L；自来水：5.99 μg/L。
出口食品中草甘膦及其代谢物残留量的测定方法　液相色谱-质谱/质谱法（SN/T 4655－2016）	样品用水提取，经透析袋、RP柱及石墨化碳黑吸附剂净化，用LC/MS/MS检测。	食品	50 μg/kg
水质　草甘膦的测定　离子色谱法（DB37/T 4152－2020）	样品进入分离柱后，草甘膦与有离子交换功能基的平衡离子争夺色谱柱上离子交换位置，实现分离，经检测器得到其色谱峰。	生活饮用水及其水源水	0.19 mg/L
土壤和沉积物　草甘膦的测定　高效液相色谱法（HJ 1055－2019）	用磷酸钠和柠檬酸钠混合水溶液提取样品中的草甘膦，在弱碱性条件下经正己烷萃取净化，水相用9-芴甲基氯甲酸酯衍生化后，荧光检测器检测草甘膦的衍生物。	土壤和沉积物	0.08 mg/kg
法庭科学　生物检材中草甘膦检验　离子色谱-质谱法（GA/T 1628－2019）	将生物检材进行提取和净化，采用离子色谱-质谱法定性定量，以保留时间、质谱特征离子和相对丰度比作为定性判断依据，以峰面积为依据，采用外标法进行定量分析。	法庭科学生物检材（血、尿、肝、肾、胃及胃内容等）	0.5 μg/ml（μg/g）
食品安全国家标准水果蔬菜中乙烯利残留量的测定　气相色谱法（GB 23200.16－2016）	用甲醇提取样品中乙烯利，经重氮甲烷衍生成二甲基乙烯利后，用带火焰光度检测器（磷滤光片）的气相色谱仪测定。	水果和蔬菜	0.03 mg/kg
食品安全国家标准　肉及肉制品中乙烯利残留量的检测方法（GB 23200.82－2016）	用甲醇提取，再用乙醚提取并经重氮甲烷衍生化后，用配有氮磷检测器的气相色谱仪测定	肉及肉制品	0.01 mg/kg
出口番茄制品中乙烯利残留量的测定　液相色谱－质谱/质谱法（SN/T 4522－2016）	用丙酮+甲酸（体积比：10+90）提取，再用氨基固相萃取小柱净化，液相色谱-质谱/质谱测定。	番茄制品	0.20 mg/kg
食品安全国家标准植物源性食品中草铵膦残留量的测定　液相色谱-质谱联用法（GB 23200.108－2018）	用水和甲醇提取，再用固相材料分散净化处理，产物与氯甲酸-9-芴基甲酯反应，液相色谱-质谱测定。	植物源性食品	茶叶：0.1 mg/kg；其他：0.05 mg/kg。
出口食品中草铵膦及其代谢物残留量的测定　液相色谱－质谱/质谱法（SN/T 4850－2017）	经二氯甲烷和C18固相萃取小柱净化，用液相色谱-质谱法，电喷雾负离子模式电离。	食品	茶叶：0.1 mg/kg；其他：0.05 mg/kg。
茶鲜叶中草铵膦残留量的测定　液相色谱—三重四极杆质谱法（DB34/T 3301－2018）	水超声提取，基质分散固相萃取后，用9-芴基甲基氯甲酸酯进行衍生化反应，液相色谱-三重四极杆质谱测定。	茶鲜叶	0.04 mg/kg

3.3 国内外相关分析方法的研究进展

3.3.1 气相色谱法

草甘膦、氨甲基膦酸和草铵膦等极性有机磷具有分子质量小、极性大、不溶于有机溶剂、水溶性强等特征，限制了常规气相色谱法的应用。草甘膦通过衍生反应生成含有特征官能团的草甘膦衍生物后，才可采用气相色谱法测定。目前气相色谱法在草甘膦检测上应用较少，王天玉等用固相萃取-气相色谱法测定薏苡仁、白茯苓和山药中的草甘膦残留，样品用去离子水提取，C_{18}固相萃取柱净化，与三氟乙醇（TFE）和三氟乙酸酐（TFAA）在100 ℃条件下衍生化后，氮磷检测器（NPD）检测，方法的最低检测浓度为0.05 mg/kg。

3.3.2 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱联用法因毛细管柱的高分离能力和质谱的高灵敏度，分析该类有机磷具有一定优势，但同样需要衍生化处理。罗彤等用气相色谱-三重四极杆质谱测定茶叶中草甘膦和氨甲基膦酸，茶样经超纯水、二氯甲烷提取后，与三氟乙酸酐-七氟丁醇进行衍生反应，衍生后产物经乙二胺-*N*-丙基硅烷（PSA）、石墨化碳（GCB）、C_{18}混合净化剂净化，TG-1701MS（30 m×0.25 mm，0.25 μm）分离，气相色谱-三重四极杆质谱进行测定；定量限分别为0.03 mg/kg和0.015 mg/kg。田应涛等用气相色谱-质谱法测定水样中草甘膦和氨甲基膦酸的残留量，水样中草甘膦和氨甲基膦酸经三氯甲烷提取，三氟乙酸酐（TFAA）和七氟丁醇（HFB）衍生，气相色谱-质谱联用仪测定，检出限分别为0.6 μg/L和0.5 μg/L。

3.3.3 高效液相色谱法

高效液相色谱（HPLC）是分析检测草甘膦常用方法，但由于该类有机磷缺少发色团和荧光团，对其进行测定时需进行柱前衍生化或柱后衍生化，利用柱前衍生-HPLC测定时可使用紫外检测器或荧光检测器，利用柱后衍生-HPLC法测定时需使用荧光检测器。王敏等用高效液相色谱-柱后衍生法测定水中草甘膦，水样直接进样，经离子排斥色谱柱分离，草甘膦在柱后被衍生成强荧光物质，由荧光检测器进行检测，检出限为3.0 μg/L。杨华梅等用柱前衍生高效液相色谱法测定饮用水中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸，样品经衍生和固相萃取后，采用Waters Atlantis T3色谱柱分离，荧光检测器检测，方法的检出限分别为0.0021 mg/L、0.0025 mg/L和0.0032 mg/L。

3.3.4 高效液相色谱-质谱法

高效液相色谱-质谱法具有灵敏度高和反应迅速的优点，也是目前检测草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸比较常见的方法。张燕等用分散固相萃取/衍生化-高效液相色谱-三重四极杆质谱法同时测定水和食品中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸残留，样品经纯水涡旋超声提取，二氯甲烷去脂肪，C_{18}分散固相萃取净化，净化液在硼酸盐缓冲液中加入9-芴基甲基三氯甲烷/丙酮溶液进行衍生化2 h以上，经0.22 μm微孔滤膜过滤，C_{18}柱分离，用5 mmol/L乙酸铵溶液和乙腈为流动相梯度洗脱，采用电喷雾负离子多反应监测模式检测，方法定量限为0.5 μg/kg。文唤成等用超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定土壤中草甘膦的残留量，检出限为0.10 mg/kg。Thomas Poiger等用固相萃取/衍生化-高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定地表水中草甘膦和氨甲基膦酸，方法定量限0.005 μg/L。Santilio Angela等用液相色

谱-三重四极杆质谱法测定玉米和大米中草甘膦残留量，水稻的检出限为 0.002 mg/kg，玉米为 0.004 mg/kg。Luisina Delma Demonte 等用超高效液相色谱三重四极杆质谱法测定阿根廷奶牛场水中的草甘膦、氨基甲基膦酸和草铵膦，样品经酸化、中和、衍生化、净化等前处理后进行检测，草甘膦、氨甲基膦酸和草铵膦检出限分别为 0.6 μg/L、0.2 μg/L、0.1 μg/L。

3.3.5 离子色谱法

草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸等有机磷在水中可离子化，用离子色谱法测定无需衍生化，样品可直接溶解提取，操作简便，可避免液相色谱-质谱和气相色谱-质谱的衍生化等过程带来的干扰和不稳定性，大大缩短检测时间。

朱惠扬等用离子色谱法同时测定水源水和饮用水中草甘膦和氨甲基膦酸，水样用 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样，经 Ion Pac AS19 色谱柱（250 mm×2 mm）分离，用 KOH 淋洗液梯度淋洗，采用电导检测器检测，草甘膦和氨甲基膦酸检出限分别为 0.0044 mg/L、0.017 mg/L。Xie Peijin 等采用离子色谱柱切换法，分别通过 Thermo IonPac SCS1 阳离子交换柱和 Thermo IonPac AS14 阴离子交换柱测定草甘膦盐中的阳离子和草甘膦阴离子，并使用外标法进行定量，草甘膦检出限为 0.15 mg/L。方素珍等用离子色谱法测定饮用水中的草甘膦含量，水样直接用 0.45 μm 滤膜过滤后上机分析，经 AS18（250 mm×4 mm）阴离子分析柱、AG18（50 mm×4 mm）保护柱分离，柱温为 30 ℃，用 KOH 淋洗，检出限为 0.6 μg/L。林森煜等用离子色谱法测定食品中草铵膦、草甘膦和氨甲基膦酸的残留，样品用水提取后使用乙腈沉淀氨基酸和蛋白质，离心后取上清液依次过 RP 柱和 Ag/H 柱，滤液经 IonPac AS11-HC 离子色谱柱（含 AG11-HC 保护柱）分离，用 KOH 淋洗液梯度淋洗，采用电导检测器检测，方法检出限分为 0.047 mg/kg、0.033 mg/kg 和 0.520 mg/kg。陶雪梅等用柱后加碱高效阴离子交换色谱脉冲安培检测法测定农田土中草铵膦、氨甲基膦酸和草甘膦残留，样品用 2 mmol/L 氢氧化钠振荡提取，混匀后依次用 0.22 μm 滤膜、IC-C_{18} 和 IC-Na 柱处理，经 IonPac AS11-HC 离子色谱柱分离，柱后加碱-脉冲安培检测器检测，检出限分别为 0.08 mg/kg、0.02 mg/kg 和 0.04 mg/kg。

3.3.6 离子色谱质谱法

目前，国内外应用离子色谱-三重四极杆质谱进行微量及痕量极性化合物分析的案例较多，EPA Method 332.0 即应用离子色谱质谱法测定高氯酸这种极性化合物的典型案例，且离子色谱-三重四极杆质谱在美国、欧盟、瑞士、德国、比利时、荷兰、澳大利亚、韩国、印度、日本等国家应用较为普遍。目前该类设备中离子色谱和三重四级杆质谱同品牌的较少，多为不同品牌设备进行串联，如李海侠等应用 ICS-1500 型离子色谱仪（Thermo 公司）和 Triple Quad™4500 型三重四极杆质谱（AB SCIEX 公司）串联测定土壤中 5 种强极性农药残留，杨小红等应用 ICS-2000 型离子色谱（Thermo 公司）和 6470 三重四级杆质谱（安捷伦公司）串联同时测定了地下水、地表水、生活污水和工业废水等 4 类水质中的草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸、杀木膦、乙烯利、双甘膦和增甘膦，检出限 0.007 μg/L～0.40 μg/L。赵云芝等选用 ICS1100 离子色谱（Thermo 公司）和 API4000QTrap 三重四级杆质谱（AB SCIEX 公司）串联测定地下水中草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸、杀木磷、乙烯利，方法检出限 0.006 μg/L～0.1 μg/L 之间。

3.4 国内外相关标准分析方法与本标准的关系

目前国内外相关标准分析方法中仅液相色谱-质谱法测定草甘膦检出限较低，但样品须衍生化前处理，操作较繁琐；离子色谱法虽然不需要衍生化，但检出限较高，达不到《地下水质量标准》Ⅰ类水 0.10 μg/L 的限值要求。

本标准旨在建立一项满足我国水质中草甘膦等相关水溶性有机磷的浓度监测需求，适合我国大部分水环境监测实验室仪器设备和技术能力的方法。本标准拟采用离子色谱-三重四极杆质谱法测定水质中的草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸等极性有机磷，省去繁琐的衍生化前处理，简化操作，降低检出限，力求满足地下水标准Ⅰ类水质限值的监测要求。本方法通过优选色谱柱以及仪器条件，力求方法在稳定、可靠和实用的基础上，达到国际先进水平，以适应我国水质中相关水溶性有机磷的监测工作需要。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）、《标准编写规则　第 4 部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4－2001）、《标准化工作导则》（GB/T 1.1－2020）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168－2020）的要求，国内同行业已使用的较成熟的参考文献，制定符合我国现阶段分析能力的分析方法。标准制订的基本原则如下：

（1）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

选用标准溶液和实际加标样品，以至少 6 家实验室验证目标化合物在各类水质中的精密度和正确度，保证方法适用性。

（2）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本方法所需的离子色谱仪和三重四极杆质谱（液相色谱串联的质谱）在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等比较普及，使用触发线即可将两种仪器串联，且串联后测定草甘膦等极性有机磷的灵敏度高、检出限低。另为便于推广使用，方法研究和验证过程中选用不同厂家生产的仪器设备进行试验。

（3）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168－2020）要求进行方法检出限和测定范围的测定，以现有离子色谱法测定草甘膦等极性有机磷的文献方法为参考，通过验证实验室的测定结果确定本方法的检出限，确保本方法标准能满足国内环境管理要求。

4.2 标准制订的适用范围

本标准拟适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中草甘膦等极性有机磷的测定。现行相关环境质量和排放标准仅有对草甘膦的限值要求，《地下水质量标准（GB/T 14848－2017）对草甘膦的 I 类限值要求为 0.10 μg/L，《生活饮用水卫生标准》（GB 5749－2022）对草甘膦的限值要求为 0.7 mg/L。拟制定标准的技术性能指标应满足上述要求。

4.3 标准制订的技术路线

本标准的制定工作严格执行《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168－2020）要求，在查阅国内外文献资料的基础上，编制适用于测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中草甘膦等极性有机磷的离子色谱-三重四极杆质谱法。通过色谱质谱条件优化，相关干扰物质的研究，确定具体目标化合物后，讨论样品前处理条件，完成特性指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。具体技术路线见图 3。

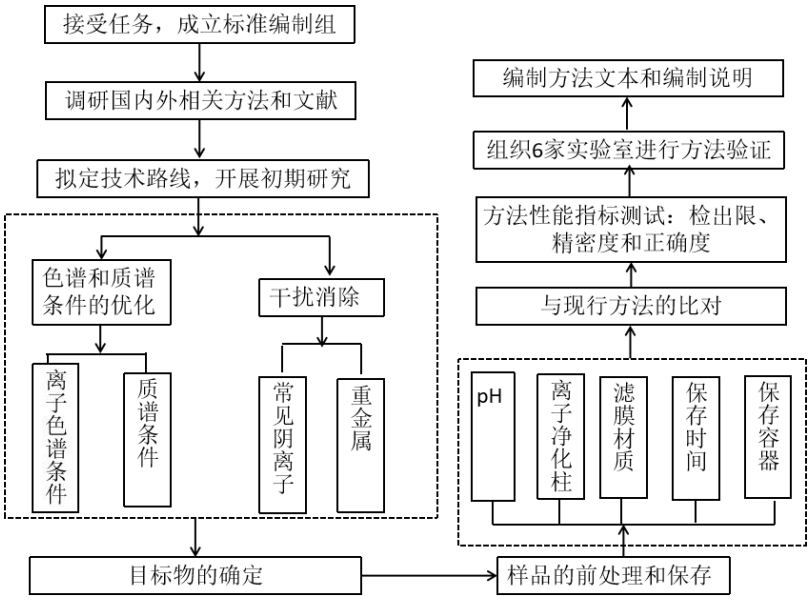


图 3　标准制订技术路线图

5　方法研究报告

5.1　方法研究的目标

5.1.1　研究目标

本标准适用于水中草甘膦等极性有机磷的测定。

本标准制订后拟达到的特性指标：方法检出限、精密度、正确度等指标应满足《地下水质量标准》（GB/T 14848－2017）等水质标准对草甘膦的测定要求。

5.1.2　目标化合物的确定

在立项审查会时，专家建议补充除草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸外其他极性有机磷化合物，故标准编制初期结合现行相关的质量标准、排放标准、方法标准以及相关资料，将常见且溶于水的极性有机磷进行充分调研，初步选择在水中可以离子化的草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸、杀木膦、乙烯利、双甘膦和增甘磷共7种极性有机磷作为研究对象。 但在实验研究过程中发现双甘膦、增甘膦、杀木膦和乙烯利不适用于本标准，原因如下：

（1）增甘膦和双甘膦在系统内残留严重，且与钙镁离子的络合效应无法规避

方法研究中发现增甘膦和双甘膦在离子色谱柱上保留最强，且在抑制器上易残留，连续进样会在样品间产生干扰。同时钙镁离子的干扰较大，向 0.1 μg/L 和 1.0 μg/L 两种浓度的双甘膦和增甘膦标准溶液中添加不同浓度的钙镁离子，虽然添加钙镁离子的同时会引入

相对应的常规阴离子，但增甘膦和双甘膦的保留时间与这些常规阴离子的保留时间相差较大，受常规阴离子质谱基质效应的影响不大，故可以判断在该实验条件下，增甘膦和双甘膦的浓度变化是由钙镁离子引起的。由于 Na 柱是去除重金属干扰的特效柱，故同时也对比了过 Na 柱前后的测试结果。具体如图 4～图 7 所示。

由图 4 可以看出，随镁离子浓度增加增甘膦回收率逐渐降低，过 Na 柱后低浓度增甘膦回收率降至 10%以下，高浓度增甘膦回收率略有降低，可见镁离子对增甘膦影响较大且 Na 柱也不能去除其干扰。由图 5 可以看出，镁离子浓度增加双甘膦浓度明显下降，过 Na 柱后虽然下降幅度减小，但镁离子 20 mg/L 时双甘膦测定回收率仍低于 60%，故镁离子对双甘膦的影响也不易克服。由图 6 可以看出，钙离子对增甘膦也有一定影响，过 Na 柱后增甘膦回收率增加不明显。由图 7 可以看出，钙离子浓度大于 5 mg/L，双甘膦回收率即直线下降，过 Na 柱可缓解钙离子对双甘膦的影响。

结合 2.1 中对这两种有机磷理化性质的调研进行原因分析，增甘磷和双甘膦均有两个酸根结构，更容易和钙镁形成稳定的络合物，该络合物在离子色谱柱上很难分离，且钙镁离子浓度越高，形成的络合物越稳定，故造成回收率随钙镁离子浓度增加而逐渐下降的趋势。之所以可以用作金属缓蚀剂，防止产生水垢，也正是由于双甘膦和增甘膦的这一特性。

各类水中钙镁离子浓度不一，但最为常见，而上述所见应用本方法测试，钙镁离子对双甘膦和增甘膦的影响不容忽视。因此，鉴于残留和络合的双重影响，确定本方法不适用于实际水样中增甘膦和双甘膦的测定。

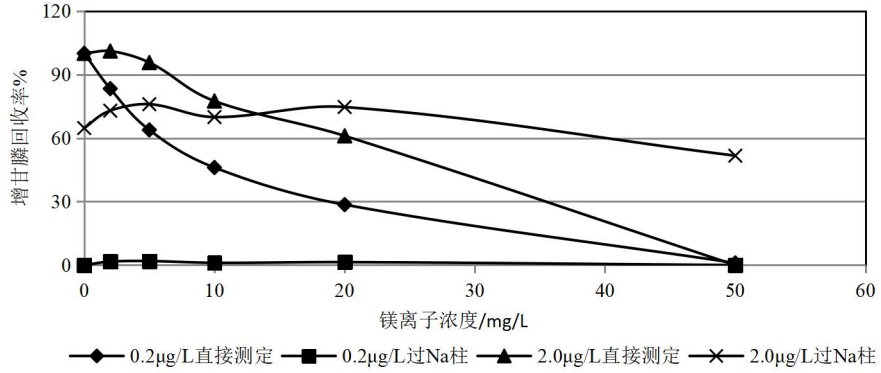


图 4　镁离子浓度对增甘膦测定的影响

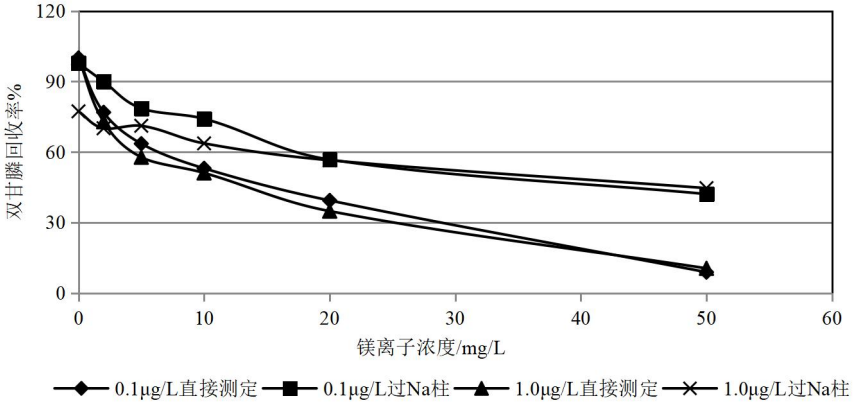


图5　镁离子浓度对双甘膦测定的影响

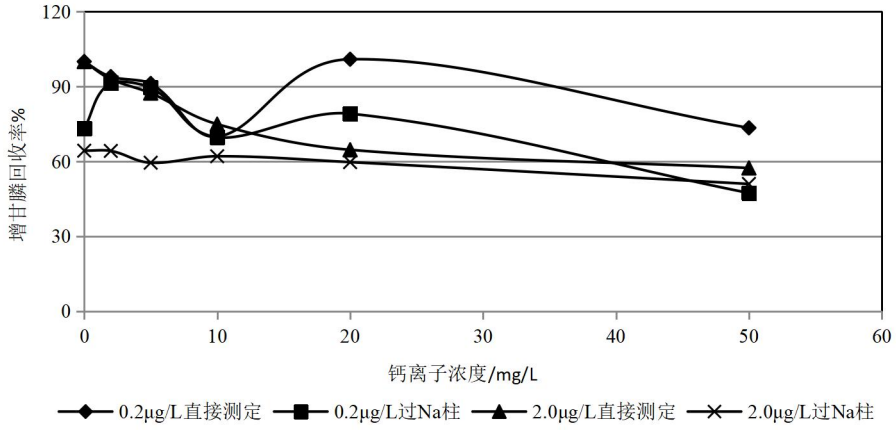


图6　钙离子浓度对增甘膦测定的影响

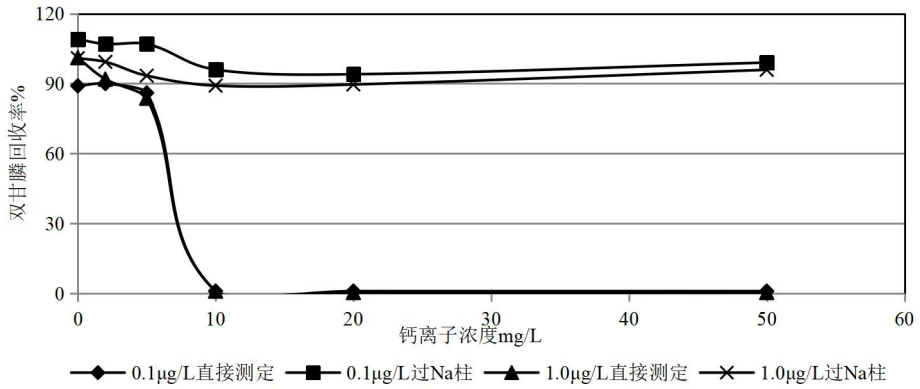
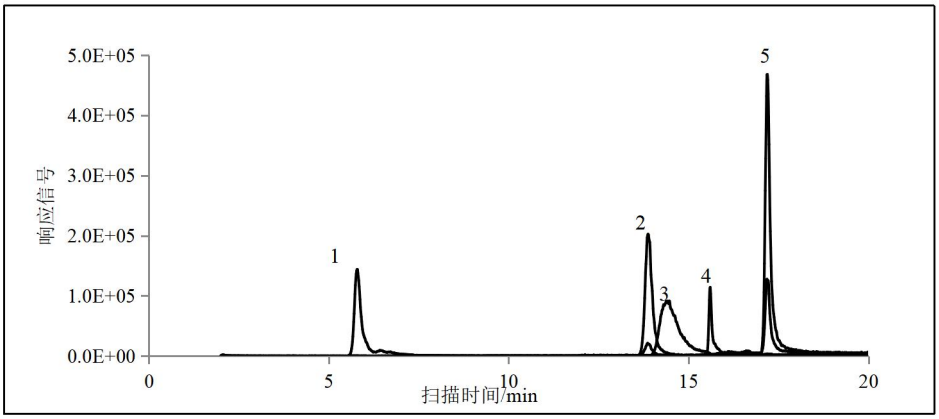


图7　钙离子浓度对双甘膦测定的影响

（2）杀木膦无合适的匹配内标，氯离子引起的基质干扰较大

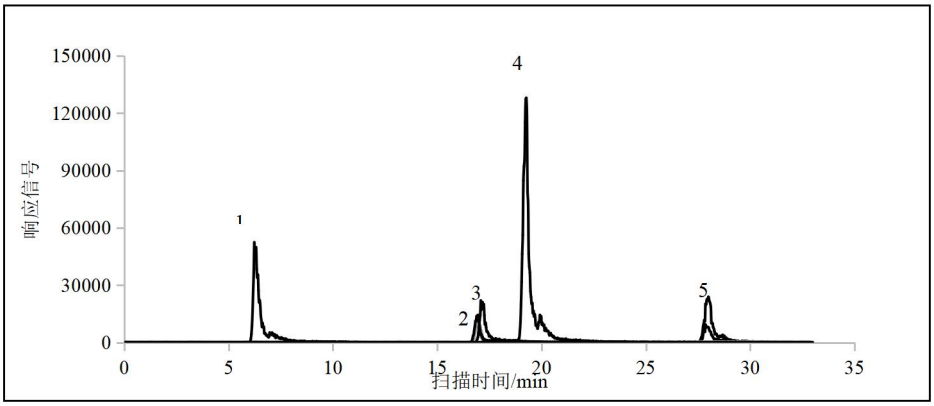
从前期调研结果可知，杀木膦是可抑制植物生长的调节剂，国内外没有相关的质量标准和排放标准，且国内外对应的方法标准也较少。

方法研究中发现，杀木膦的保留时间在其他4种有机磷之前，由于缺少市售的杀木膦同位素内标，定量分析时对应的内标为草铵膦同位素，如图8 ～图10 所示，其中色谱峰1 和2 分别对应的该目标化合物与草铵膦的保留时间相差5 min～10 min，另外氯离子保留时间与杀木膦保留时间接近，氯离子引起的基质效应也不容忽视。在地表水、地下水、生活污水和工业废水中添加一定量的杀木膦和草铵膦标准溶液，用内标法和外标法定量后计算回收率，结果如表6 所示。由表6 可以看出，草铵膦定量时有对应的内标校正，内标法定量时回收率良好；杀木膦在内标法校正时，回收率明显偏高，在135%～300%之间，而用辅助的外标法定量时回收率正常，说明草铵膦内标不适合杀木膦的定量，目前又没有其他合适的内标，故本方法无法同时实现杀木膦的准确定量分析。



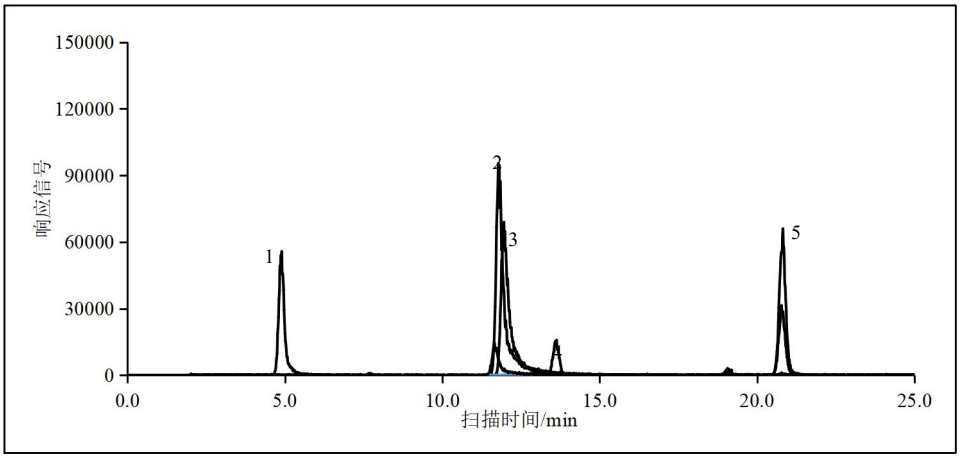
1——杀木膦（1.00 μg/L）；2——草铵膦（5.00 μg/L）及草铵膦内标；3——氨甲基膦酸（5.00 μg/L）；4——乙烯利（1.00 μg/L）；5——草甘膦（3.00 μg/L）及草甘膦内标。

图 8　5 种有机磷和 2 种内标物的总离子色谱图（总站）



1——杀木膦（10.0 μg/L）；2——草铵膦（10.0 μg/L）及草铵膦内标；3——氨甲基膦酸（10.0 μg/L）；4——乙烯利（10.0 μg/L）；5——草甘膦（10.0 μg/L）及草甘膦内标。

图 9　5 种有机磷和 2 种内标物的总离子色谱图（四川省站）



1——杀木膦（0.50 μg/L）；2——草铵膦（1.00 μg/L）及草铵膦内标；3——氨甲基膦酸（1.00 μg/L）；4——乙烯利（1.00 μg/L）；5——草甘膦（0.50 μg/L）及草甘膦内标。

图 10　5 种有机磷和 2 种内标物的总离子色谱图（海南省站）

表 6 杀木膦和草铵膦在不同水中内标法和外标法的回收率差异　　单位%

目标化合物	定量方法	地表水		地下水		生活污水		工业废水	
杀木膦	内标法	300	286	147	135	283	244	203	286
	外标法	120	108	121	107	101	86.2	101	86.0
草铵膦	内标法	103	102	101	98	97	89	75	79
	外标法	75.9	58.7	75.8	60.7	51.9	34.1	19.3	28.1

（3）乙烯利标准物质不稳定性

乙烯利是可促进植物生长的调节剂，国内外没有相关的质量标准和排放标准，只在《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》（GB 2763－2021）中有乙烯利残留量的规定，我国各类环境介质中也没有乙烯利的相关限值要求。

方法研究中发现，水中乙烯利浓度为0.02 μg/L和0.10 μg/L时，测定回收率随着时间的推移逐渐降低，第1 天乙烯利的回收率即降至70%以下，具体如图11所示。同时参与方法验证的实验室也发现乙烯利标准样品及加标实际样品均极不稳定，极易降解，为减少乙烯利在分析中的降解，所有样品需在0 ℃～4 ℃低温保存，分析前回温（25 ℃）后需在4 h内测定。

鉴于目前乙烯利的环境管理现状和极不稳定性，本标准未将乙烯利定为目标化合物。

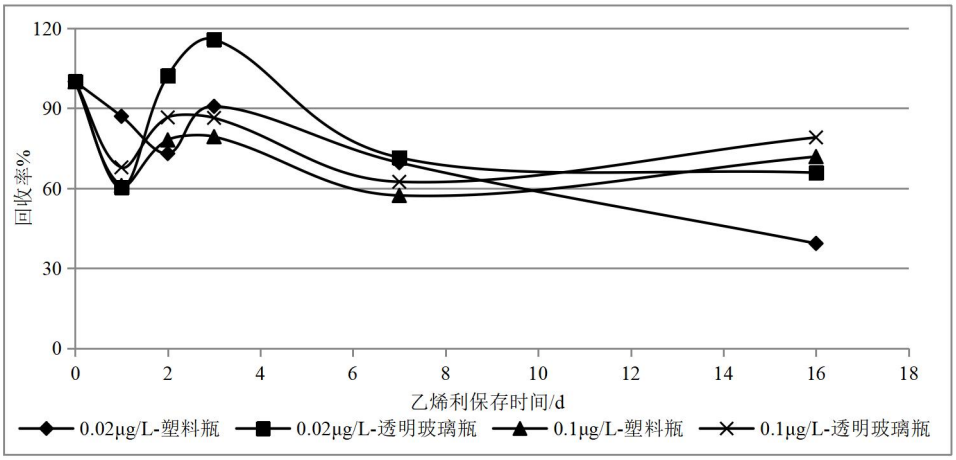


图 11　保存时间和容器材质对模拟水样中乙烯利测定的影响

综上所述，本标准确定目标化合物为草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸3种极性有机磷，其在国内外的相关质量标准、排放标准和方法标准中的关注度较高。这三种有机磷中草甘膦和草铵膦属于国内外广泛应用的除草剂，氨甲基膦酸则属于草甘膦的降解产物，对于草甘膦的示踪监测有一定的研究意义。本标准不仅可以满足《地下水质量标准》（GB/T 14848－2017）中I类地下水对草甘膦的限值要求，还可以弥补目前我国环境介质中草铵膦和氨甲基膦酸监测方法标准的缺失。

5.2 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、特征离子丰度比定性，内标法定量。由于阴离子色谱柱分离后测定的是3 种有机磷水解后对应的阴离子，故实际本方法测定的是3 种有机磷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。

5.3 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 ℃）的去离子水。

5.3.1 氢氧化钠（NaOH）：优级纯，颗粒状。用于淋洗液贮备液的配制，颗粒态的氢氧化钠比片状接触空气中二氧化碳的面积小，适用于配制高浓度贮备液。

5.3.2 草甘膦（$C_3H_8NO_5P$）：纯度≥99%，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存。CAS No. 1071-83-6，可直接购买相应标准品进行标准贮备液的配制。由于在阴离子色谱柱分离条件下，草甘膦酸以阴离子形态存在，故本方法测定的是草甘膦酸和草甘膦盐的总和，测定结果以草甘膦计。

5.3.3 草铵膦（$C_5H_{15}N_2O_4P$）：纯度≥99%，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存。CAS No.77182-82-2，用于标准贮备液配制。参照《GB/T 33808－2017 草铵膦原药》，草铵膦在水中以铵根和次膦酸根形式存在，可通过电离后的次膦酸根阴离子间接测定草铵膦。同时我国出入境检验检疫行业标准《出口食品中草铵膦及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》（SN/T 4850－2017）和国家标准《食品安全国家标准 植物源性食品中草铵膦残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》（GB 23200.108－2018）中草铵膦标准物质的CAS 号同样为 77182-82-2，且两标准中均用该标准物质（带铵根的草铵膦铵盐）溶于水后配制草铵膦的标准系列，其中 SN/T 4850－2017 中通过亲水性液相色谱柱（NH_2P-50 柱或相当者）分离，淋洗液为 pH＝11 的乙酸铵，分离后质谱检测的母离子质量数为 180，为草铵膦酸；GB 23200.108－2018 对草铵膦的测定是通过衍生化实现的，但通过质谱检测的母离子质量数（404），以及草铵膦和衍生剂氯甲酸-9-芴基甲酯的质量数（198 和 259）推断，是草铵膦酸和衍生剂发生反应。因此这两项现行标准分析方法都是通过次膦酸根阴离子间接测定的草铵膦。

5.3.4 氨甲基膦酸（CH_6NO_3P）：纯度≥99%，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存。CAS No. 1066-51-9，用于标准贮备液配制。由于在阴离子色谱柱分离条件下，氨甲基膦酸以阴离子形态存在，故本方法测定的是氨甲基膦酸和氨甲基膦酸盐的总和，测定结果以氨甲基膦酸计。

5.3.5 草甘膦内标：市售草甘膦同位素标记物主要为草甘膦-$^{13}C_2$,^{15}N（$C^{13}C_2{}^{15}NH_8O_5P$），CAS No. 1185107-63-4，纯度≥95%，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存。该内标市售品规格一般仅为 mg 级别，为固体粉末，不易准确称重定量，可以按照规格直接加水通过重量法配制高浓度贮备液。

5.3.6 草铵膦内标：市售草铵膦同位素标记物主要为草铵膦-d_3 盐酸盐（$C_5H_{10}d_3ClNO_4P$），CAS No. 1323254-05-2，纯度≥95%，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存。该内标市售品规格

一般仅为 mg 级别，为固体粉末，不易准确称重定量，可以按照规格直接加水通过重量法配制高浓度贮备液。

5.3.7　氨甲基膦酸内标：市售氨甲基膦酸同位素标记物主要为氨甲基膦酸-$^{13}C,^{15}N$（$^{13}CH_6{}^{15}NO_3P$），CAS No. 2727464-25-5，纯度≥95%，4 ℃以下冷藏、密封、避光保存。该内标市售品规格一般仅为 mg 级别，为固体粉末，不易准确称重定量，可以按照规格直接加水通过重量法配制高浓度贮备液。

5.3.8　氢氧化钠贮备液：ρ＝1.53 g/ml，c(NaOH)＝19 mol/L。

准确称取 100.0 g 氢氧化钠（5.3.1），加入 100 ml 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯瓶中静置 24 h 后使用，密封保存，3 个月内使用。亦可购买市售溶液。

该贮备液配制和保存条件参照《环境空气　颗粒物中水溶性阴离子（F^-、Cl^-、Br^-、NO_2^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}）的测定　离子色谱法》（HJ 799－2016）和《水质　氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定　离子色谱法》（HJ 1050－2019）的相关规定。

5.3.9　草甘膦标准贮备液：$\rho(C_3H_8NO_5P)$＝1000 μg/ml。

称取 50.7 mg 草甘膦（5.3.2），加少量水溶解，转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容后转移至塑料试剂瓶中，4 ℃以下冷藏避光保存。也可购买市售的草甘膦标准溶液。

5.3.10　草铵膦标准贮备液：$\rho(C_5H_{15}N_2O_4P)$＝1000 μg/ml。

称取 50.5 mg 草铵膦（5.3.3），加少量水溶解，转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容后转移至塑料试剂瓶中，4 ℃以下冷藏避光保存。也可购买市售的草甘膦标准溶液。

5.3.11　氨甲基膦酸标准贮备液：$\rho(CH_6NO_3P)$＝1000 μg/ml。

称取 54.9 mg 氨甲基膦酸（5.3.4），加少量水溶解，转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容后转移至塑料试剂瓶中，4 ℃以下冷藏避光保存。也可购买市售的草甘膦标准溶液。

标准贮备液的放置时间试验是用配好的贮备液在不同时间内稀释成混合标准使用液后测定，结果如图 12 所示，可见草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸标准贮备液在 3 个月内稳定，3 个月后浓度略有下降。故建议这 3 种有机磷的贮备液在 3 个月内使用。

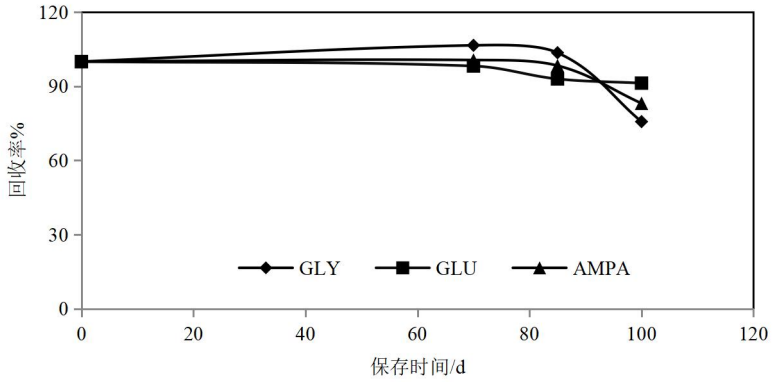


图 12　保存时间对 3 种有机磷标准贮备液稳定性的影响

（GLY 代表草甘膦，GLU 代表草铵膦、AMPA 代表氨甲基膦酸，后续图缩写相同）

5.3.12　草甘膦内标贮备液：$\rho(CH_8O_5P\text{-}^{13}C_2,^{15}N)$＝100 μg/ml。

推荐内标物为草甘膦-$^{13}C_2,^{15}N$，可直接购买市售标准溶液，参照产品说明书保存，一

般该浓度市售标准溶液可在 4 ℃以下冷藏、密封、避光保存 1 年。也可用草甘膦-$^{13}C_2$,^{15}N（5.3.5）标准物质配制，标准物质纯度大于 95%，用水溶解，保存时间和条件参照市售标准溶液。

5.3.13　草铵膦内标贮备液：$\rho(C_5H_9NO_4P\text{-}d_3)$＝100 μg/ml。

推荐内标物为草铵膦-d_3，可直接购买市售标准溶液，参照产品说明书保存，一般该浓度市售标准溶液可在 4 ℃以下冷藏、密封、避光保存 1 年。也可用草铵膦-d_3 盐酸盐（5.3.6）标准物质配制，标准物质纯度大于 95%，用水溶解，保存时间和条件参照市售标准溶液。

5.3.14　氨甲基膦酸内标贮备液：$\rho(^{13}CH_6{}^{15}NO_3P)$＝100 μg/ml。

推荐内标物为氨甲基膦酸-^{13}C,^{15}N，可直接购买市售标准溶液，参照产品说明书保存，一般该浓度市售标准溶液可在 4 ℃以下冷藏、密封、避光保存 1 年。也可用氨甲基膦酸-^{13}C,^{15}N（5.3.7）标准物质配制，标准物质纯度大于 95%，用水溶解，保存时间和条件参照市售标准溶液。

5.3.15　混合标准贮备液

准确量取 0.50 ml 草甘膦标准贮备液（5.3.9）、2.50 ml 草铵膦标准贮备液（5.3.10）、2.50 ml 氨甲基膦酸标准贮备液（5.3.11）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 25.0 μg/ml，转移至试剂瓶，4 ℃冷藏、密封、避光保存，3 个月内使用。

混合标准中间液的保存时间试验是使用同一时间配制的标准贮备液，按上述比例稀释成混合标准溶液，在不同时间内再稀释成混合标准使用液后上机测定，结果如图 13 所示。可见混合标准中间液在 3 个月内可以稳定保存。

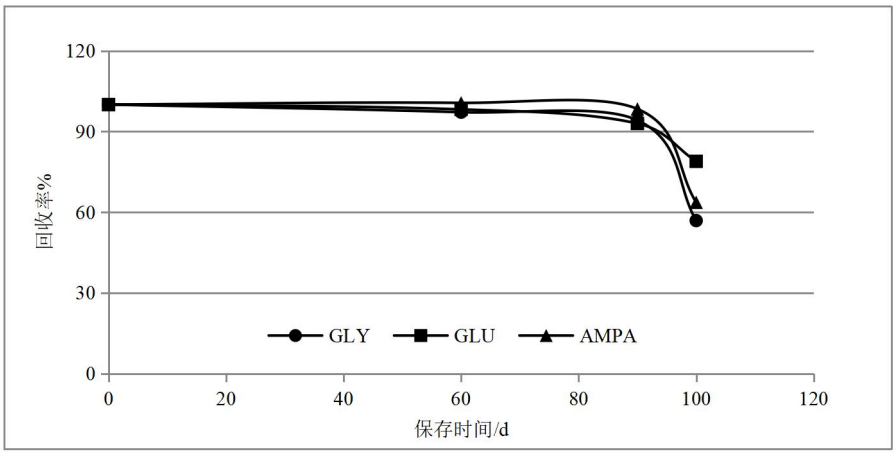


图13　保存时间对3 种有机磷标准中间液稳定性的影响

5.3.16　混合标准使用液

准确量取 1.00 ml 标准物质混合中间液（5.3.15）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 μg/L，转移至试剂瓶，为保证方法灵敏度，需 4 ℃冷藏、密封、避光保存，10 d 内使用。

混合标准使用液的保存试验是将当天配制好混合标准使用液在不同时间内测定，结果如图 14 所示，可见各目标化合物的在不同时间内稳定性差异较大，尤其草铵膦在第 13 天

测试时回收率上升至 135%，故建议混合标准使用液可保存 10 d。

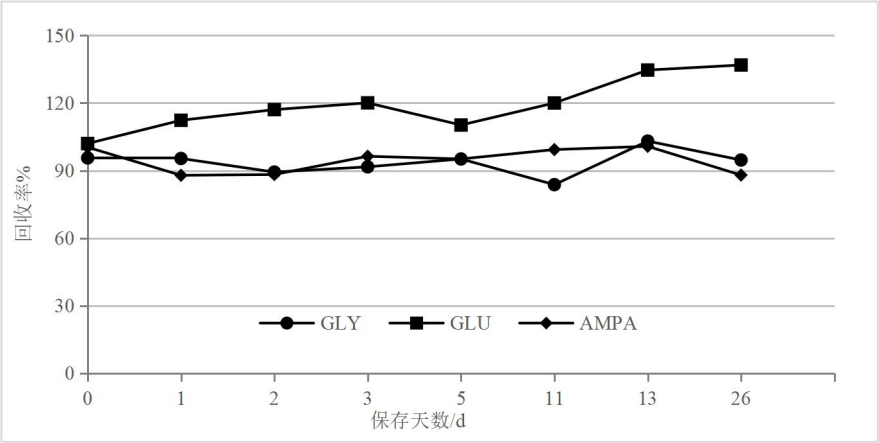


图14　保存时间对3 种有机磷标准使用液稳定性的影响

5.3.15　混合内标贮备液

准确量取 0.01 ml 草甘膦内标贮备液（5.3.12），0.01 ml 草铵膦内标贮备液（5.3.13），0.01 ml 氨甲基膦酸内标贮备液（5.3.14）于 10 ml 容量瓶，混匀，其中草甘膦-$^{13}C_2$,^{15}N、草铵膦-d_3 和氨甲基膦酸-^{13}C,^{15}N 浓度均为 100 μg/L，4 ℃冷藏、密封、避光保存。保存试验是应用该使用液，在不同时间内取 24 μl 于每天新配制的 1 ml 混合标准使用液中，由于不同时间内仪器状态也会略有差异，故仅选择在一个月内进行，试验结果具体如图 15 所示，可见其在 13 d 内可稳定保存，此时根据内标响应值计算使用液中三种有机磷的回收率在 80%～130%之间，为方便实验过程中试剂的配制更换，故建议该使用液的保存时间与混合标准使用液保持一致为 10 d。

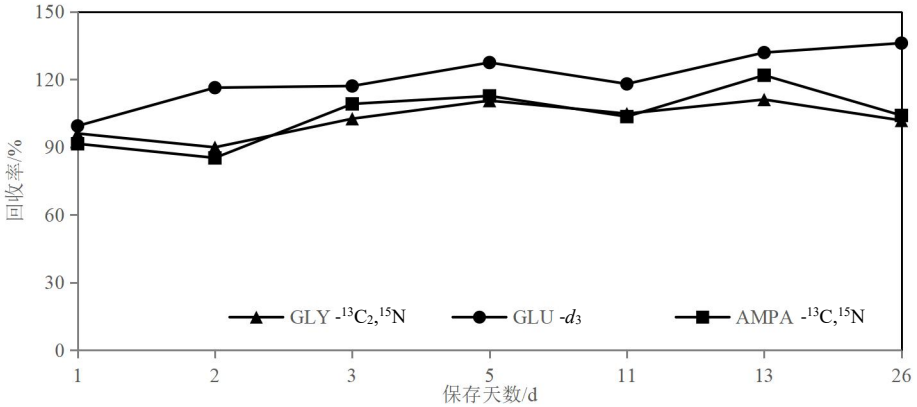


图15　保存时间对三种有机磷内标使用液稳定性的影响

5.3.18　氢氧化钠溶液：c(NaOH)＝100 mmol/L。

准确量取 5.20 ml 氢氧化钠贮备液（5.3.8）于 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀后立即转移至淋洗液瓶中，可加氮气（5.3.19）保护，以缓解碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。由梯度泵自动稀释至所需浓度。也可使用淋洗液在线发生装置自动生成所需浓度。

5.3.19　氮气：纯度≥99.9%。用于保护淋洗液，防止产生气泡和二氧化碳干扰。

5.3.20　磷酸（H_3PO_4）：ρ＝1.87 g/ml, w∈[85%, 95%]。用于配制 1+1 磷酸，实际样品若 pH>10，可用 1+1 磷酸调节。

5.4　仪器和设备

5.4.1　棕色采样瓶：塑料或玻璃材质，≥100 ml。对样品瓶材质的讨论见 5.7.4。

5.4.2　仪器的选择

对于草甘膦等水溶性、极性较强的有机磷，传统液相色谱检测方法需要经过繁琐的衍生过程。由于草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸在水中主要以离子形式存在，离子色谱在测定该类物质时具有明显优势，结合三重四极杆质谱更能实现在直接进样条件下达到更高的灵敏度。同时，若实验室没有集成的离子色谱-三重四极杆质谱仪器，也可以将离子色谱和液质用的质谱通过触发线连接，接好管路后应用各自软件控制即可实现。目标化合物随淋洗液进入色谱柱分离，通过抑制器后背景电导接近于 0，即进入质谱前淋洗液中的盐离子浓度已经由抑制器交换后大幅降低，进入质谱的淋洗液接近于纯水，不易堵塞质谱离子源。

为保证目标化合物和常规阴离子的有效分离，尽量降低基质效应影响，创建方法时，可用离子色谱预判试样中氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子和磷酸根离子的保留时间和浓度，也可同时接电导检测器后串联三重四极杆质谱进行预判和色谱条件优化。在质谱端需配备进样阀，可通过阀切换设置不同时间段的质谱采集条件，让未在目标化合物保留时间范围内的阴离子（如氟离子、氯离子和磷酸根离子）不进质谱，避免污染质谱。因此，本标准规定：离子色谱应配置电导检测器、抑制器，二元及以上梯度泵或淋洗液在线发生装置（用于梯度淋洗）；三重四极杆质谱仪应配有电喷雾离子化源（ESI）和进样阀。

5.4.3　阴离子分离柱的选择

市售离子色谱柱内径主要有两种，4 mm 和 2 mm，其中 4 mm 内径色谱柱的推荐最佳流速一般为 1 ml/min，2 mm 内径色谱柱的推荐最佳流速一般为 0.35 ml/min。而一般情况进质谱时流动相流速不高于 0.5 ml/min，故为保证色谱柱的最佳分离效果，与三重四极杆质谱串联时需选用 2 mm 的低流速色谱柱。

目标化合物未最终确定时，采用实验室常用型号色谱柱 AS20、AS23、AS19 和 AS11-HC 对草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的测定。草甘膦在 AS20 上不能出峰；AS23 为碳酸盐体系色谱柱，该色谱柱相对其他氢氧根体系色谱柱的背景电导较高，为避免盐在离子源富集，故未选择碳酸盐体系的色谱柱；AS19 和 AS11-HC 两种型号色谱柱在梯度淋洗条件下可以实现 3 种有机磷的完全分离。

因此，本方法对色谱柱的规定为：内径 2 mm，长度 250 mm，填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯，具有季铵官能团，配相应阴离子保护柱，适用于氢氧根淋洗液，或其他等效色谱柱。

5.4.4　电子天平：可精确称量至 0.1 mg。市售标准品质量规格较小，应用百万分之一天平配制贮备液，以保证浓度数据稳定。

5.4.5　针式微孔滤膜过滤器：孔径 0.22 μm，聚醚砜材质，对目标化合物不产生干扰，具体见 5.7.2。

5.4.6　微量注射器：50 μl、200 μl、1 ml。配制标准溶液和内标溶液时使用。

5.4.7　离子净化柱：Na 型和 Ba 型，规格 1 g，用前按照说明书要求进行活化。Na 柱用于降低重金属干扰，Ba 柱用于降低硫酸根干扰。

5.4.8 有机物净化柱：C_{18} 或同类净化柱，规格 1 g，用前按照说明书要求进行活化。为延长色谱柱使用寿命，应用该类前处理柱去除疏水性有机物。

5.4.9　容量瓶：鉴于标准物质需避光保存，故建议配制标准溶液时使用棕色或可避光使用的容量瓶。标准系列配制体积可满足进样需求即可，建议≥10 ml。

5.4.10　一般实验室常用仪器和设备。如烧杯、常规注射器等。

5.5　色谱、质谱条件的选择及标准曲线的绘制

5.5.1　离子色谱条件的优化

（1）淋洗液条件的优化

草甘膦在色谱柱的保留较强，草铵膦和氨甲基膦酸在色谱柱的保留相对较弱，需采用梯度淋洗实现 3 种有机磷的有效分离。由于检测器为三重四极杆质谱，对目标化合物的测定特异性较强，故在优化淋洗液浓度条件时无需保证各目标化合物完全分离，为避免基质效应，可适当调整淋洗液浓度尽量使目标化合物与常规阴离子分开。

经优化，AS19 色谱柱分离草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的梯度分离，且保留时间可控制在 30 min 以内。梯度条件为 0 min～3 min，12 mmol/L；3 min～20 min，12 mmol/L～45 mmol/L；20.1 min～24 min，12 mmol/L。该梯度条件下，3 种有机磷的保留时间在 12 min～19 min，故建议可将质谱进样阀的切换时间设置在 12 min 和 19 min，可避免氯离子和磷酸根等常规阴离子进入质谱检测器，降低基质效应。

（2）进样体积的优化

进样体积对目标化合物的检出限影响较大，由于离子色谱上配有抑制器，可通过离子交换去除溶液中的成盐离子，避免污染质谱，故进样量相比液相色谱质谱法可适当提高，但一般仪器厂家要求不超过 100 μl。因本方法主要为满足 I 类地下水中草甘膦的测定要求，故测定下限需低于 0.10 μg/L，标准编制单位根据 4 种型号质谱仪的灵敏度条件选用 50 μl、100 μl 定量环，按照 HJ 168－2020 要求测定草甘膦检出限，结果如表 7 所示。可见定量环体积同为 100 μl 时，不同质谱仪测定草甘膦的检出限为 0.01 μg/L 或 0.02 μg/L，测定下限均低于 0.1 μg/L。型号较新、灵敏度较高的质谱仪，定量环为 50 μl 时即可满足要求。因此目标化合物测定的检出限与质谱仪的型号和灵敏度有一定关系，故参考条件选用三种型号质谱仪均可满足检出限要求的 100 μl，实际工作中进样量可根据质谱检测灵敏度进行调整。

表7　4 种型号质谱仪2 种定量环条件下草甘膦检出限的测定结果

质谱型号		AB4000QTRAP	AB SCIEX Triple Quad 6500+	Thermo Fisher TSQ Altis/Quantis	Agilent G6460
定量环体积 μl		100	50	100	100
测定次数（mg/L）	1	0.112	0.0087	0.0299	0.047
	2	0.115	0.0089	0.0287	0.040
	3	0.111	0.0081	0.0317	0.051
	4	0.107	0.0097	0.0368	0.044
	5	0.103	0.0085	0.0288	0.048
	6	0.116	0.0081	0.0279	0.045
	7	0.104	0.0088	0.0300	0.046
平均值 $\overline{x_1}$（μg/L）		0.110	0.0087	0.0305	0.046
标准偏差 S_1（μg/L）		0.0052	0.0005	0.00302	0.0031
加标浓度（μg/L）		0.100	0.008	0.05	0.05
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（μg/L）		0.016	0.002	0.0095	0.0097
方法检出限（μg/L）		0.02	0.002	0.01	0.01
测定下限（μg/L）		0.08	0.008	0.04	0.04

5.5.2　质谱条件的优化

选用质谱仪的自动优化参数功能对质谱条件进行优化，不同厂家和型号三重四极杆质谱对于目标化合物的测试参数有所差异，编制组选用了三家 4 种型号的三重四极杆质谱对 3 种有机磷和对应内标进行条件优化，各仪器的相关参数有一定差异，具体如下：

（1）厂家 1-型号 I

电喷雾离子源（ESI），4 min～18.2 min负离子模式扫描（Delta EMV 550），18.2 min～30 min 正离子模式扫描（Delta EMV 400）；质谱扫描方式：多反应监测（MRM）；离子源温度：350 ℃；干燥气温度：350 ℃；干燥气流速：12 L/min；雾化器压力：40 psi；毛细管电压：正离子和负离子模式均为4000 V。7种有机磷对应的定性离子对、定量离子对、破碎电压、碰撞能量以及正负离子扫描模式见表8。

表8　厂家1 型号I对3 种有机磷与对应内标的多反应监测条件

质谱参数 / 目标化合物	定性离子对（*m/z*）	定量离子对（*m/z*）	破碎电压（V）	碰撞能量（V）	正负离子扫描模式
草甘膦	170/60	170/88	70	17/4	Positive（+）
草铵膦	180/63	180/136	100	39/15	Negtive（–）
氨甲基磷酸	110 /80	110/63	110	20/20	Negtive（–）
草甘膦-$^{13}C_2$,^{15}N	173/91	/	70	8	Positive（+）
草铵膦-d_3	185/56	/	100	31	Positive（+）
氨甲基膦酸-^{13}C,^{15}N	114/32	/	110	11	Positive（+）

（2）厂家 2-型号 II

电喷雾离子源（ESI），负离子模式扫描，质谱扫描方式：选择反应监测（SRM）；离子传输管温度：300 ℃，喷雾器温度：400 ℃，鞘气（Sheath Gas）：15 L/min，辅助气（Aux Gas）：10 L/min，吹扫气（Sweep Gas）：1 L/min，负离子模式电压为3000 V。7种有机磷对应的定性离子对、定量离子对、透镜电压、碰撞能量等参数见表9。

表9　厂家2 型号II对3 种有机磷与对应内标的选择反应监测条件

质谱参数 / 目标化合物	定性离子对（*m/z*）	定量离子对（*m/z*）	透镜电压（V）	碰撞能量（V）
草甘膦	167.862/123.946	167.862/149.946	40	12.01/10.23
草甘膦-$^{13}C_2$,^{15}N	170.9/153	/	42	10
草铵膦	179.912/136	179.912/94.929	50	16.37/17.01
草铵膦-d_3	183/98	/	45	18
氨甲基膦酸	109.862 /62.875	109.862/78.875	46	20.2/28.42
氨甲基膦酸-^{13}C,^{15}N	112/62.9	/	45	20

（3）厂家 3-型号 III

电喷雾离子源（ESI），负离子模式扫描，质谱扫描方式：多反应监测（MRM）；喷雾电压：4500 V；离子源温度：550 ℃；气帘气压力：35 psi；雾化气压力：60 psi；辅助气压力：55 psi。7 种有机磷对应的定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞室入口电压、碰撞室出口电压及碰撞能量等参数见表 10。

表10　厂家3 型号III对3 种有机磷与对应内标的多反应监测条件

质谱参数 / 目标化合物	定性离子对（*m/z*）	定量离子对（*m/z*）	去簇电压（V）	碰撞能量（V）	碰撞室入口电压（V）	碰撞室出口电压（V）
草甘膦	167.9/123.8	167.9/63.1	–48	–17/–32	–10	–5/–2
草甘膦-$^{13}C_2$,^{15}N	171.0/63.0	171.0/126.0	–50	–32/–17	–10	–2/–4
草铵膦	179.9/136	179.9/63.0	–57	–24/–49	–10	–12/–9
草铵膦-d_3	183.0/122.2	183.0/97.9	–53	–23/–23	–10	–3/–8
氨甲基膦酸	109.9/78.9	109.9 /63.0	–56	–36/–25	–10	–1/–2
氨甲基膦酸-^{13}C,^{15}N	112.1/80.9	112.1/63.1	–57	–19/–25	–10	–1/–7

（4）厂家 3-型号 IV

电喷雾离子源（ESI），负离子模式扫描，质谱扫描方式：多反应监测（MRM）；离子源温度：550 ℃，负离子模式电压为-4500 V，气帘气（Curtain Gas）：35 psi，碰撞气（Collision Gas）：9 psi；喷雾气（Ion Source Gas 1）：55 psi；辅助加热气（Ion Source Gas 2）：55 psi，驻留时间（dwell time）：50 ms。

3种有机磷对应的定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞能量见表11。

表11　厂家3 型号IV对3 种有机磷及其对应内标的多反应监测条件

质谱参数 / 目标化合物	定性离子对（*m/z*）	定量离子对（*m/z*）	去簇电压（V）	碰撞能量（V）
草甘膦	168.0/124.1	168.0/63.1	–20	−16/−28
草甘膦-$^{13}C_2$,^{15}N	171.0/125.9	171.0/63.0	–30	−18/−30
草铵膦	180.0/136.1	180.0/63.1	–30	−25/−60
草铵膦-d_3	183.0/98.1	183.0/138.9	–20	–22/–22
氨甲基膦酸	110.0/63.0	110.0/79.0	–30	−36/−36
氨甲基膦酸-^{13}C,^{15}N	111.9/79.8	111.9/62.9	–20	–20/–40

5.5.3　标准曲线的绘制

用微量注射器分别准确移取 0.00 μl、10.0 μl、50.0 μl、100 μl、200 μl、500 μl、1.00 ml 混合标准使用液（5.3.16）于一组 25 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，配制成标准系列。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（5.3.17），混匀待测。按照上述仪器参考条件，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（μg/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。

可根据被测样品中目标化合物的浓度水平调整标准系列和内标浓度范围，另外由于离子色谱不同规格进样器的差异，也可以按比例调整内标使用液的加入量。结合标准编制单位和方法验证单位测定下限的数据结果（曲线最低浓度点需高于最终的方法测定下限浓度），最终在标准文本中推荐的标准系列和内标参考浓度如表 12 所示。

表 12　标准系列参考质量浓度　　单位：μg/L

化合物		标准系列						
		1	2	3	4	5	6	7
目标化合物	草甘膦	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
	草铵膦	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
	氨甲基膦酸	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
内标	草甘膦-$^{13}C_2$,^{15}N	1.00						
	草铵膦-d_3	1.00						
	氨甲基膦酸-^{13}C,^{15}N	1.00						

5.6　干扰和消除

5.6.1　常见阴离子的干扰

经条件优化，3 种有机磷和常规阴离子的保留时间顺序从小到大依次为氯离子、硝酸根、草铵膦、氨甲基膦酸、硫酸根、草甘膦、磷酸根。色谱图如图 16 所示，其中草铵膦为 0.5 μg/L，草甘膦和氨甲基膦酸为 5 μg/L，Cl^-和 NO_3^-为 1 mg/L、SO_4^{2-}和 PO_4^{3-}为 0.5 mg/L。

可见硝酸根离子保留时间与草铵膦接近，浓度偏高时会影响草铵膦及其内标的准确定量；硫酸根对保留时间居中的氨甲基膦酸可能存在一定影响，若浓度偏高则会导致基质效应明显，使目标化合物浓度降低。查阅 HJ 84-2016 的编制说明，六家验证单位所使用的地表水中氯离子、硝酸根、磷酸根和硫酸根浓度分别为 25 mg/L、5 mg/L、0 mg/L 和 55 mg/L，地下水中氯离子、硝酸根、磷酸根和硫酸根浓度分别为 20 mg/L、5 mg/L、0 mg/L 和 17 mg/L；编制单位测定的工业废水中氯离子、硝酸根、磷酸根和硫酸根浓度分别为 30 mg/L、7 mg/L、3 mg/L 和 16 mg/L，生活污水中氯离子、硝酸根、磷酸根和硫酸根浓度分别为 18 mg/L、0.3 mg/L、2.9 mg/L 和 25 mg/L。

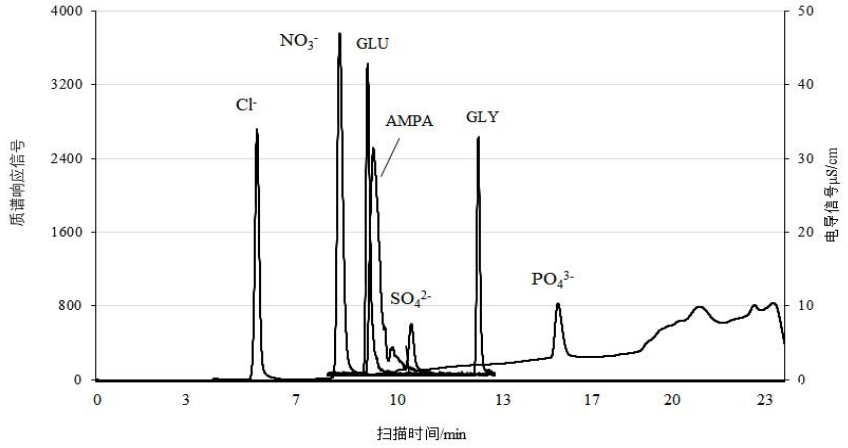


图16　3 种有机磷和4 种常规阴离子的色谱图

（1）氯离子的影响

由图 16 可见，氯离子的保留时间在 3 种有机磷的保留时间之前，保留时间相差近 5 min，将质谱的阀切换时间设在 8 min，可规避氯离子基质效应的影响。但编制组仍然补充了相关的实验数据，在浓度分别为 0.5 μg/L 和 5 μg/L 的混合标准溶液中加入 50 mg/L 的氯离子，在该色谱和质谱条件下测定目标化合物的回收率。由图 17 可知，0.5 μg/L 和 5 μg/L 的混合标准溶液中 3 种有机磷的回收率均在 90%～120%之间，图 21～图 23 显示添加 50 mg/L 的氯离子后，对 3 种目标化合物的峰型影响也不大，故在该方法条件下，氯离子并不影响 3 种有机磷的测定。但所用色谱柱为 2 mm 低流速色谱柱，高浓度氯离子在色谱柱上容易残留且较难淋洗，故本方法不建议将适用范围扩展至海水。

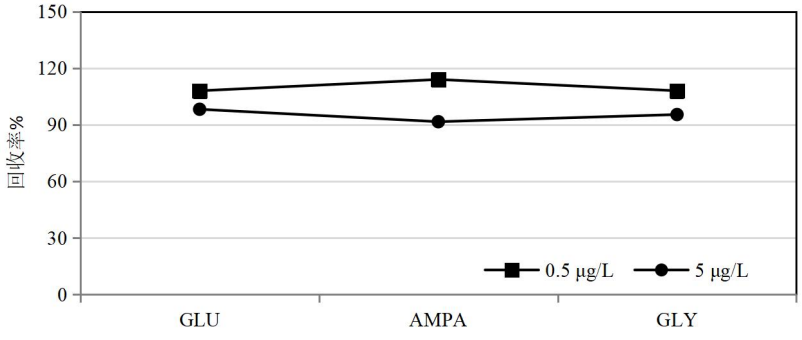


图 17 氯离子对 3 种有机磷测定的影响

（2）硝酸根的影响

分别配制不同浓度的硝酸根与 0.5 μg/L 和 5 μg/L 的有机磷混标，测定不同浓度硝酸根离子对有机磷回收率的影响，结果如图 18 所示。对于高浓度有机磷溶液，加入不同浓度的硝酸根后，回收率均在 80%～100%范围内；对于低浓度有机磷溶液，回收率均在 100%～120%范围内；图 21～图 23 显示添加 50 mg/L 的硝酸根后，对 3 种目标化合物的峰型影响也不大，故当硝酸根浓度不高于 50 mg/L 时不影响 3 种有机磷的测定。

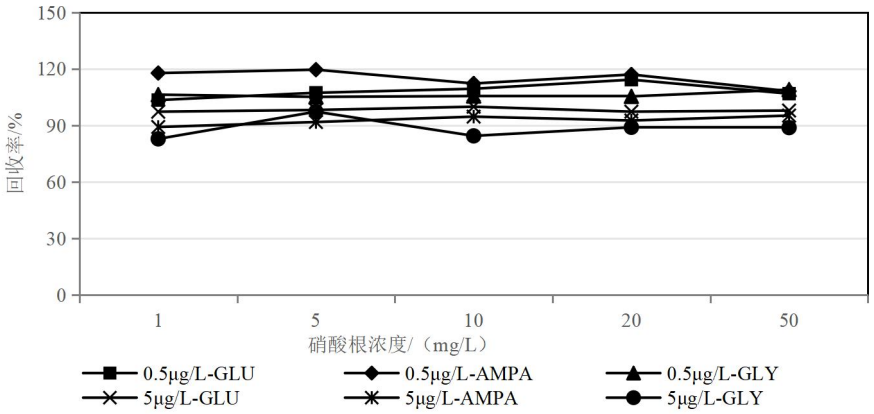


图18　硝酸根对3种 有机磷测定的影响

（3）硫酸根的影响

分别配制不同浓度的硫酸根与 0.5 μg/L 和 5 μg/L 的有机磷混标，测定不同浓度硫酸根影响下有机磷的回收率，结果如图 19 所示。0.5 μg/L 的 3 种有机磷的回收率保持在 95%～115%范围内，说明硫酸根对低浓度有机磷的测定不产生影响；而当硫酸根浓度增加到 50 mg/L 时，5 μg/L 的 3 种有机磷的回收率均大于 150%；图 21～图 23 显示当 50 mg/L 的硫酸根存在时，3 种目标化合物的峰高明显增加，说明硫酸根浓度≥20 mg/L 时，会对高浓度有机磷的测定产生影响。硫酸根可以通过 Ba 柱去除，Ba 柱对目标化合物的测定不产生影响（见 5.7.3 部分）。

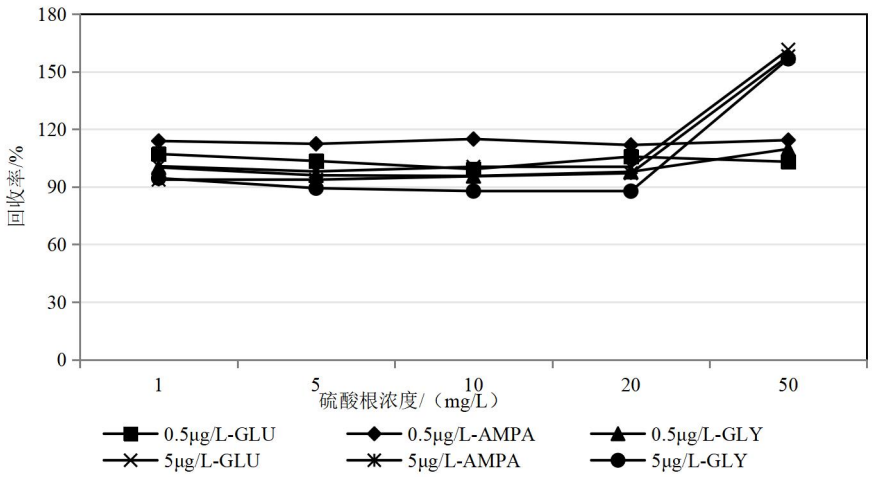


图19　硫酸根对3 种有机磷测定的影响

（4）磷酸根的影响

分别配制不同浓度的磷酸根与 0.5 μg/L 和 5 μg/L 的有机磷混标溶液，测定不同浓度磷酸根影响下有机磷的回收率，结果如图 21 所示。由图 21 可知，当磷酸根离子浓度≤50 mg/L 时，三种有机磷不论低浓度还是高浓度回收率均在 80%～122%范围内；图 21～23 显示添加 50 mg/L 的磷酸根后，对 3 种目标化合物的峰型影响也不大，磷酸根低于 50 mg/L 时，不影响 3 种目标化合物的测定。

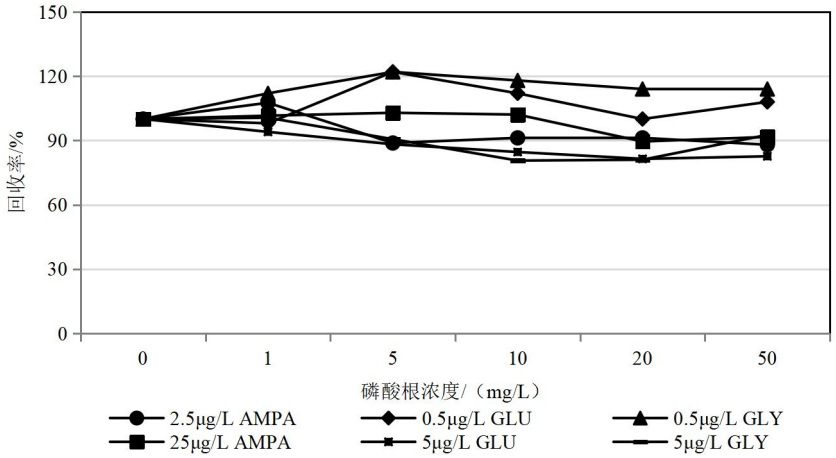


图20　磷酸根对3 种有机磷测定的影响

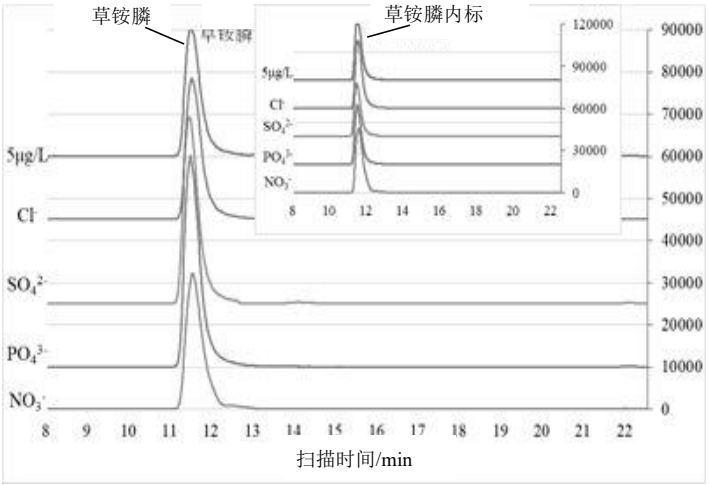


图21　常见阴离子对草铵膦测定总离子色谱图的影响

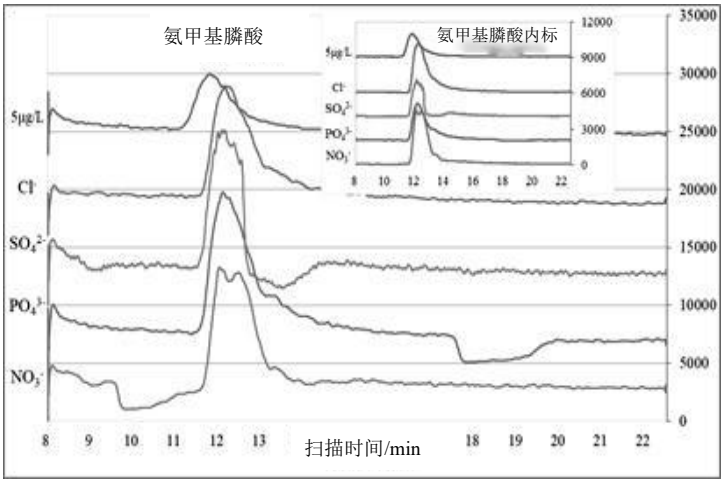


图22　常见阴离子对氨甲基膦酸影响的总离子色谱图

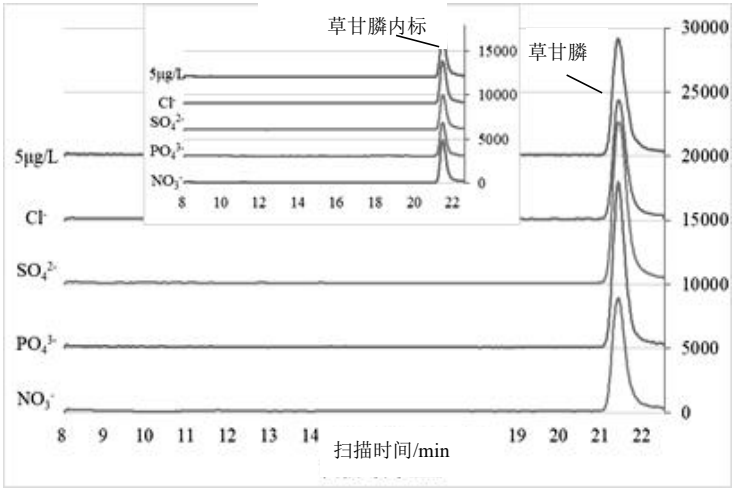


图 23 常见阴离子对草甘膦影响的总离子色谱图

5.6.2　重金属的影响

在确定目标化合物时发现钙镁离子对增甘膦和双甘膦的影响不容忽视，由于目标化合物均有膦酸根结构，对于重金属有不同程度的络合能力，故进一步细化研究了钙离子、镁离子、铜离子、锌离子、铅离子、三价铁离子对 3 种目标化合物的影响。查阅《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（HJ 776-2015）的编制说明，所用地表水中可溶性钙、镁、铜、锌、铅、铁离子浓度分别为 39 mg/L、0.04 mg/L、0.007 mg/L、0.03 mg/L、0.009 mg/L、0.02 mg/L，废水中可溶性钙、镁、铜、锌、铅、铁离子浓度分别为 39 mg/L、8.7 mg/L、0.01 mg/L、0.06 mg/L、0.01 mg/L、0.9 mg/L。

（1）钙镁离子的影响

向 0.3 μg/L 和 3.0 μg/L 两种浓度的草甘膦标准溶液、0.5 μg/L 和 5.0 μg/L 两种浓度的草铵膦标准溶液、以及 0.5 μg/L 和 5.0 μg/L 两种浓度的氨甲基膦酸标准溶液中添加不同浓度的钙镁离子（其对应的阴离子为硝酸根），结果如表 13 和表 14 所示。

结果表明：添加钙镁离子的浓度到 50 mg/L 时均不影响草甘膦的测定，回收率在 82.2%～

105%之间；钙镁离子浓度不高于 5 mg/L 时不影响草铵膦和氨甲基膦酸的测定，回收率在70%～118%之间。随钙镁离子浓度增加，对应的阴离子浓度也增加，对低浓度草铵膦和氨甲基膦酸的影响明显。由 5.6.1 的讨论可知，硝酸根浓度仅在低于 50 mg/L 时对测定不产生干扰，但添加钙离子到 20 mg/L 时对应硝酸根的浓度已达到 62 mg/L，镁离子浓度为 10 mg/L 时对应硝酸根的浓度达到 51.7 mg/L，说明该干扰影响是钙镁离子和硝酸根共同作用的结果。故后续讨论其他金属离子干扰时只研究了低浓度重金属的影响。

表13　添加不同浓度钙离子后3种有机磷回收率的变化　　单位：%

钙离子浓度（mg/L） /对应硝酸根浓度（mg/L）		0 /0	2 /6.2	5 /15.5	10 /31	20 /62	50 /155
草甘膦	0.3 μg/L	100	104	89.6	92.6	96.3	98.0
	3.0 μg/L	100	91.9	93.0	95.5	94.0	88.8
草铵膦	0.5 μg/L	100	83.6	75.3	66.6	53.8	30.8
	5.0 μg/L	100	89.7	77.7	72.9	44.1	51.1
氨甲基膦酸	0.5 μg/L	100	104	78.6	69.4	59.6	71.4
	5.0 μg/L	100	99.2	74.7	66.3	42.5	45.7

表14　添加不同浓度镁离子后3种有机磷回收率的变化　　单位：%

镁离子浓度 mg/L /对应硝酸根浓度 mg/L	0 /0	2 /10.3	5 /25.8	10 /51.7	20 /103.3	50 /258.3
0.3 μg/L 草甘膦	100	97.0	96.0	100	97.0	82.6
3.0 μg/L 草甘膦	100	96.4	91.2	94.7	94.7	92.9
0.5 μg/L 草铵膦	100	94.4	70.1	39.3	38.5	53.0
5.0 μg/L 草铵膦	100	108	118	114	67.5	54.6
0.5 μg/L 氨甲基膦酸	100	71.5	70.0	45.7	32.4	45.7
5.0 μg/L 氨甲基膦酸	100	73.6	91.6	76.5	48.3	35.1

（2）铜、三价铁、锌和铅离子的影响

有研究报道应用衍生化的方法测定水中草甘膦时，若水中铜离子含量较高会影响目标化合物的测定，故参考相关文献资料，应用衍生化的液相色谱质谱法和本方法同时测定含有不同浓度铜离子和不同浓度的草甘膦，结果如表 15 所示。结果表明，应用本方法草甘膦的加标回收率在 85.8%～118%之间；而液相色谱质谱法的测定结果显示，铜离子浓度越高回收率越低。由此可见，低于 1 mg/L 铜离子对衍生化测定草甘膦的方法影响较大，而对本方法的影响不大。该结果也说明金属离子与草甘膦的络合作用在衍生化的条件下对测试影响较大，在 IC-MS 直接测定条件下影响不大，这可能是在碱性淋洗液条件下，金属离子与有机磷的络合作用不强。同时，由于电化学抑制器内部配有阳离子交换膜，样品中的阳离子也会通过阳离子交换膜后被直接排入废液，不会进入到质谱干扰测定。

表 15 两种测定方法条件下不同铜离子浓度对草甘膦测定回收率的影响　单位：%

草甘膦浓度（μg/L） 铜离子浓度(μg/L)	0.50 μg/L		5.00 μg/L		100 μg/L		500 μg/L	
	IC-MS	HPLC-MS	IC-MS	HPLC-MS	IC-MS	HPLC-MS	IC-MS	HPLC-MS
10	118	62.2	94.6	89.8	116	85.1	103	109
50	111	29.8	90.4	25.6	108	63.2	104	73.0
100	108	20.8	93.6	10.6	110	31.7	104	53.6
500	106	0	85.8	2.8	103	4.2	108	7.7
1000	107	0	97.4	0	104	2.2	104	1.5

向 0.5 μg/L 和 5 μg/L 两种浓度的有机磷混标溶液中分别添加不同浓度的 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}和 Pb^{2+}，测定不同浓度离子影响下有机磷的回收率，结果如图 23～图 26 所示，对应总离子色谱图见图 27～图 29，回收率的数据结果见表 16，可见在铜、三价铁、锌和铅离子浓度≤1 mg/L 时，0.5 μg/L 和 5 μg/L 的 3 种有机磷的回收率保持在 80%～120%范围内，说明该浓度下的金属离子对 3 种有机磷的测定不产生影响，总离子色谱图 27～图 29 显示尽管目标化合物在不同离子影响下的峰面积有差异，但使用内标法定量并不影响 3 种有机磷的测定结果。

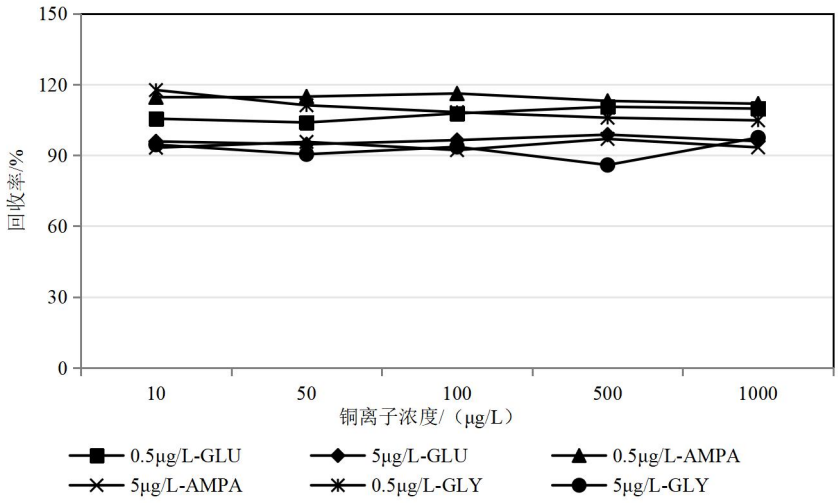


图 23 铜离子对 3 种有机磷测定的影响

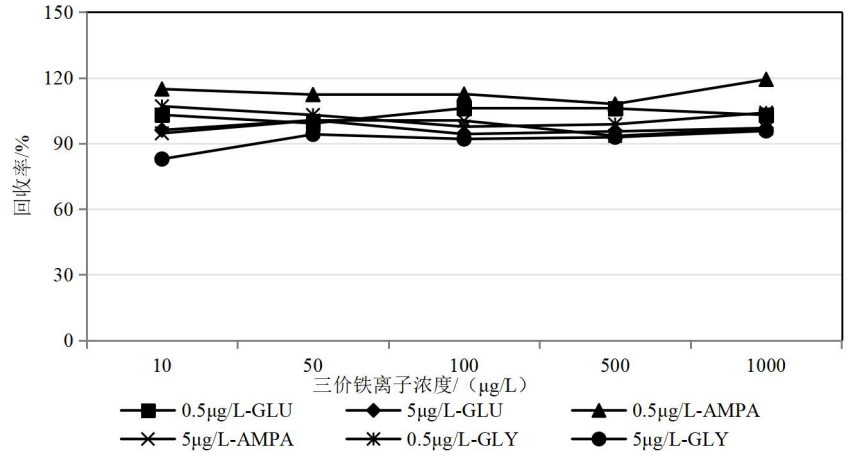


图 24 三价铁离子对 3 种有机磷测定的影响

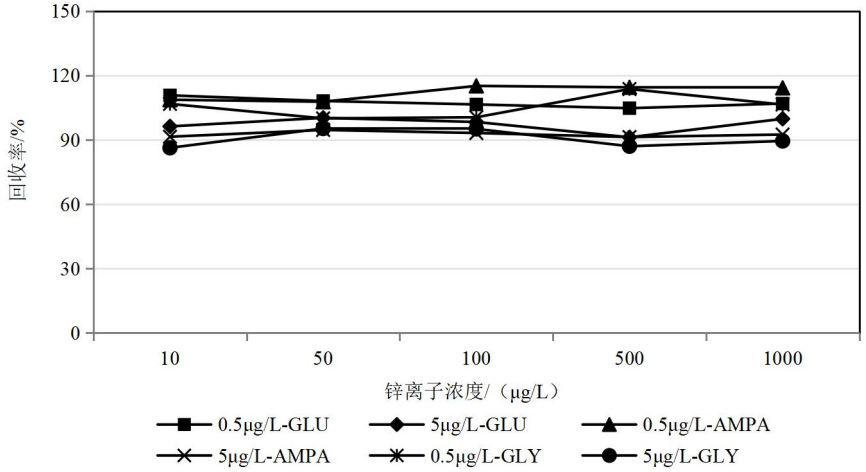


图 25　锌离子对 3 种有机磷测定的影响

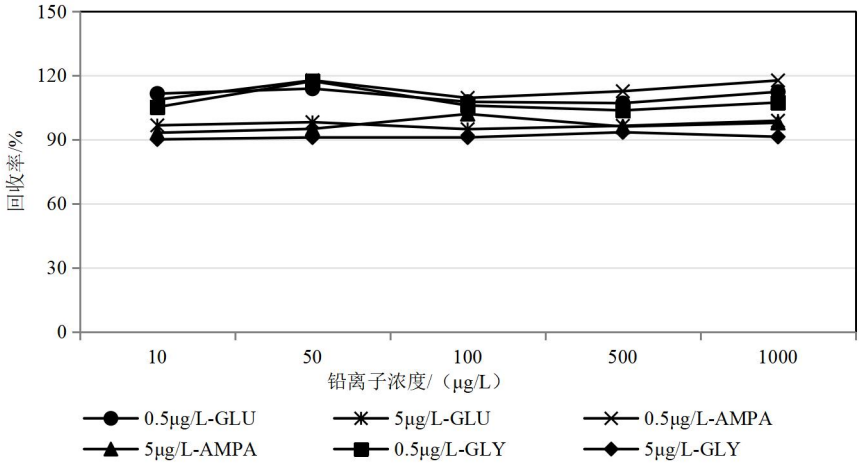


图 26　铅离子对 3 种有机磷测定的影响

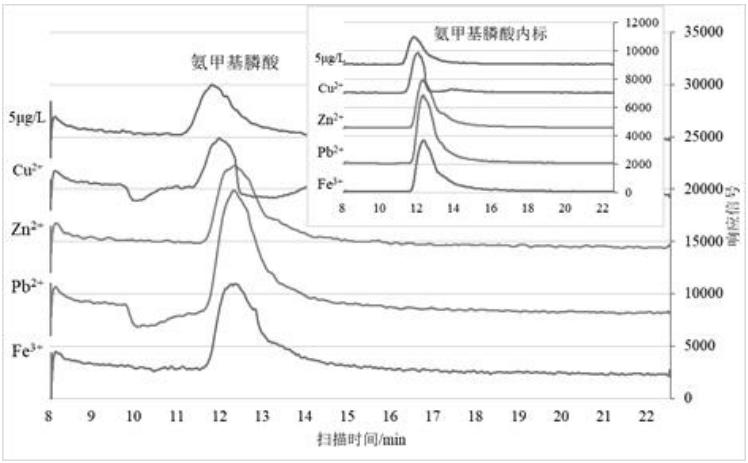


图 27　铜、三价铁、锌和铅离子对氨甲基膦酸影响的总离子色谱图

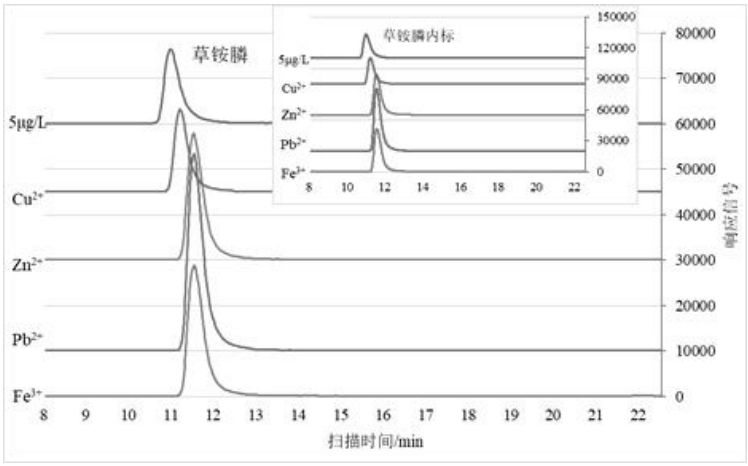


图 28　铜、三价铁、锌和铅离子对草铵膦影响的总离子色谱图

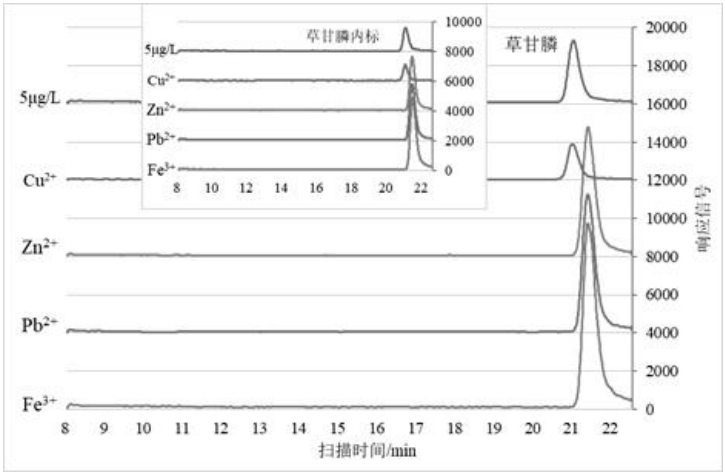


图 29　铜、三价铁、锌和铅离子对草甘膦影响的总离子色谱图

表 16　不同重金属离子浓度条件下 3 种有机磷测定的回收率　　单位%

目标化合物 / 重金属（μg/L）		GLU		AMPA		GLY	
		0.5 μg/L	5.0 μg/L	0.5 μg/L	5.0 μg/L	0.5 μg/L	5.0 μg/L
Cu^{2+}	10	105	95.9	115	93.2	118	94.5
	50	104	94.6	115	95.7	111	90.4
	100	108	96.4	116	92.2	108	93.6
	500	111	98.7	113	96.9	106	85.9
	1000	110	96.0	112	93.3	107	97.5
Pb^{2+}	10	111	96.6	109	93.2	105	90.1
	50	114	98.1	118	95.0	117	91.0
	100	108	94.8	109	102	106	91.0
	500	107	96.4	113	96.1	104	93.4
	1000	112	98.8	118	97.8	107	91.3
Fe^{3+}	10	103	96.1	115	94.6	107	82.8
	50	99.1	101	112	100	103	94.1
	100	106	94.3	113	100	98	92.0
	500	106	95.5	108	93.4	99	92.8
	1000	103	97.0	119	96.8	104	95.7
Zn^{2+}	10	111	96.3	109	91.4	107	86.3
	50	108	100	108	94.6	100	95.3
	100	106	98.3	115	93.2	101	95.1
	500	102	91.2	114	91.3	114	87.0
	1000	107	99.8	114	92.5	106	89.5

5.6.3 无机阴离子对目标化合物保留时间的影响

采用阴离子色谱柱分离有机磷化合物，水中的无机阴离子如 F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}也会同时在阴离子色谱柱上分离，尽量使目标化合物与无机阴离子有效分离来降低干扰。在分析实际样品时发现，当无机阴离子含量较高时，可导致 GLU、AMPA 和 GLY 的保留时间偏离，如表 29 所示，影响基于保留时间的定性结果，可能是由于高含量的无机阴离子在色谱柱上的保留过多占用了色谱柱的交换容量。因此若无机阴离子浓度超出 5.6.1 的限值，可用 Ba 型、Ag 型和 Na 型离子净化柱处理。

5.7　样品

5.7.1 样品采集

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品，为保证样品的代表性，满足常规阴离子浓度预判、实验室平行样和加标样的测定用量，同时考虑干扰和消除时各类净化柱对样品的损耗，参考近三年发布的水质离子色谱的相关标准 HJ 1288-2023（采样量不少于 40 ml），建议本方法的采样量适量增加至不少于 100 ml。

5.7.2 样品的保存

5.7.2.1 pH 的影响

（1）酸种类的影响

选用 3 种有机磷的低浓度和高浓度的标准混合溶液，低浓度 GLY 0.5 μg/L、GLU 0.5 μg/L、AMPA 0.5 μg/L，高浓度 GLY 5 μg/L、GLU 25 μg/L、AMPA 5 μg/L，用盐酸、磷酸、甲酸溶液调节 pH≈4，用优化好的仪器条件进行测定，计算每种有机磷的回收率，结果如表 17 所示。由表 17 可以看出，用盐酸调 pH≈4 时，草铵膦的回收率 72%，草甘膦和氨甲基膦酸的回收率为 89.7%和 89.1%；用甲酸调 pH≈4 时，高浓度草甘膦和氨甲基膦酸回收率超 115%；用磷酸调 pH≈4 时，回收率在 96%~115%之间。鉴于本结果采用的是标准溶液测试得出的，对于 pH≈4 的实际样品，则无法判断是哪种酸引起的 pH 变化。故不建议将样品在酸性条件下保存，且若水样 pH 为强碱性，建议使用磷酸调 pH 后保存。

表17 酸种类对3种有机磷标准溶液测定结果的影响

	草甘膦		草铵膦		氨甲基膦酸	
	0.5 μg/L	5μg/L	0.5 μg/L	25μg/L	0.5 μg/L	5 μg/L
盐酸	89.7%	/	72.5%	/	89.1%	/
磷酸	100%	98.7%	101%	115%	113%	96.0%
甲酸	104%	107%	105%	116%	119%	105%

（2）中性及碱性条件的影响

同样选用上述 3 种有机磷的低浓度和高浓度的标准混合溶液，低浓度 GLY 0.5 μg/L、GLU 0.5 μg/L、AMPA 0.5 μg/L，高浓度 GLY 5 μg/L、GLU 25 μg/L、AMPA 5 μg/L，用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 10 和 12，比较 pH≈4、7 或 10 时（pH≈7 为不调 pH 的水溶液）3 种有机磷的回收率，结果如表 18 所示。由表 18 可以看出，pH≈12 时，0.5 μg/L 草铵膦回收率降至 58.5%；pH≈7、10 时，低浓度和高浓度混合标准溶液中 3 种有机磷的加标回收率范围是 94.2%～115%，因此可判断 3 种有机磷需在中性和弱碱性条件下保存。建议采样时用 pH 试纸粗测水样 pH 值，若不在中性或弱碱性范围内，则需用磷酸或氢氧化钠调 pH 约为 7～10，后续按照保存时间确定样品保存的 pH 值。

表18 中性及碱性条件对3种有机磷标准溶液测试结果的影响

	草甘膦		草铵膦		氨甲基膦酸	
	0.5 μg/L	5 μg/L	0.5 μg/L	25 μg/L	0.5 μg/L	5 μg/L
pH≈7	108	103	106	115	113	95.8
pH≈10	104	94.2	105	115	113	102
pH≈12	107	/	58.5	/	98.4	/

5.7.2.2 保存容器和保存时间

GB 11893 对水中总磷采样时提到“总磷含量较低时要避免使用塑料采样瓶，避免吸附”，HJ 1071 中提到“要使用玻璃瓶进行草甘膦样品采集”。考虑到本方法所使用的离子色谱从进样瓶到管线均为 peek 塑料材质，实际样品在进样过程中不可避免要接触塑料材质，故对实际样品的保存容器进行了重新研究。将含有 3 种低浓度有机磷（具体浓度见图例）的混合标准溶液分别放在塑料瓶和玻璃瓶中进行保存，在不同时间内进行测定，结果如图 30～图 32 所示。可见玻璃和塑料材质对 3 种有机磷的测定影响不大，但对于保存时间，在 4 ℃以下密封避光冷藏条件下，草甘膦和草铵膦 7 d 内完成测定，氨甲基膦酸 3 d 内完成测定。

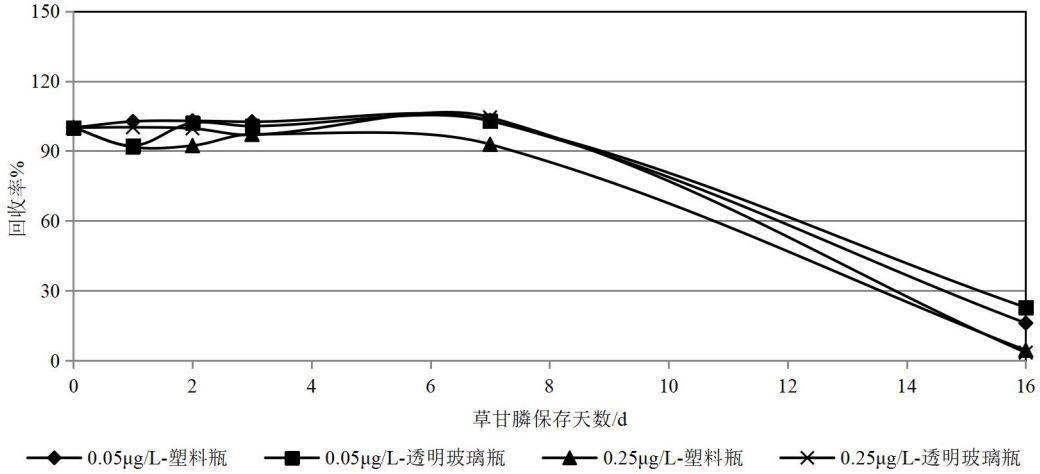


图30 保存时间和容器材质对模拟水样中草甘膦测定的影响

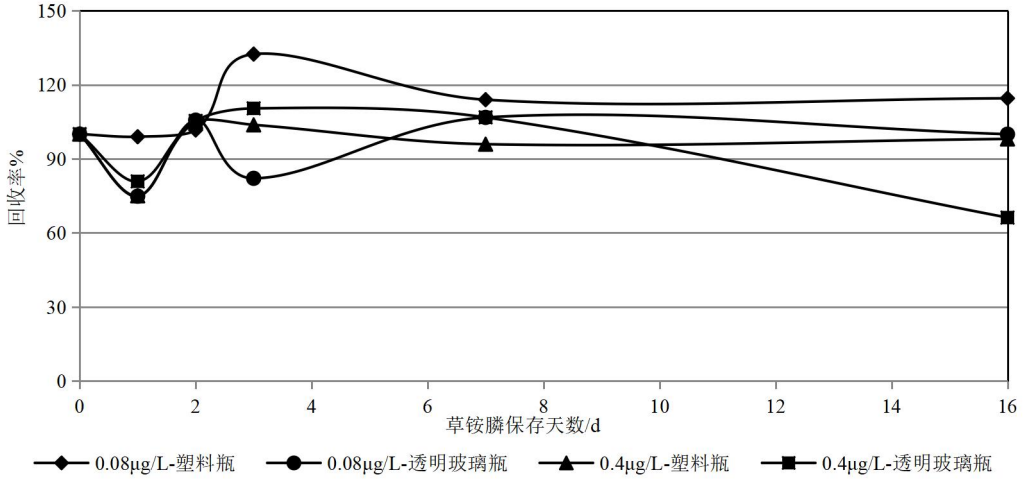


图 31 保存时间和容器材质对模拟水样中草铵膦测定的影响

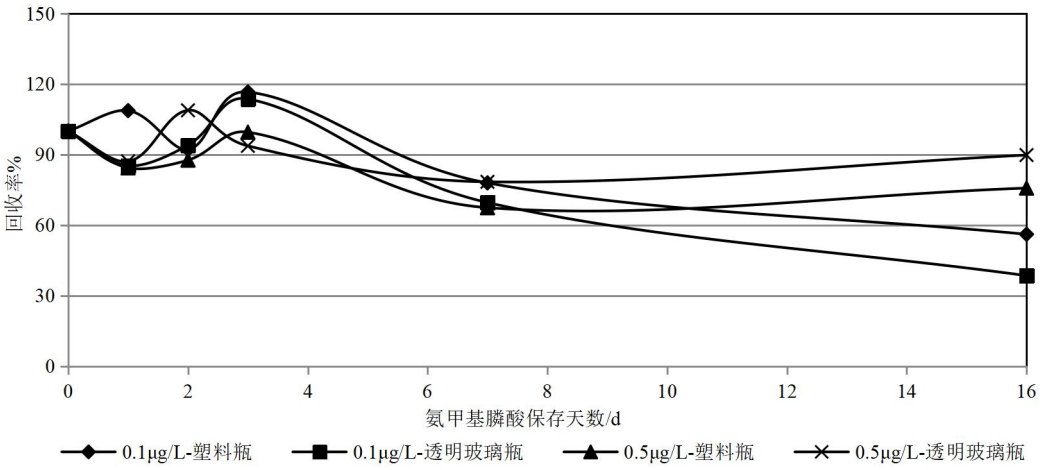


图32　保存时间和容器材质对模拟水样中氨甲基膦酸测定的影响

为保证实验数据的准确性，在模拟水样测定结果的基础上，选用 4 种适用类型的实际水样进行样品保存时间的进一步确认，分别在地表水、地下水、生活污水和工业废水等实际水样中加入 0.5 μg/L 和 5 μg/L 两种浓度的有机磷混标，采用塑料瓶于 4 ℃冷藏避光保存，测定保存不同天数时目标化合物的加标回收率，结果见图 33～图 40。由图 33 和图 34 可知，地表水中低浓度目标化合物保存 7 d 的回收率范围为 91.2%～119%，高浓度目标化合物的回收率范围为 71.4%～111%；由图 35 和图 36 可知，地下水中低浓度目标化合物保存 7 d 的回收率范围为 90.9%～122%，高浓度目标化合物的回收率范围为 82.8%～114%；由图 37 和图 38 可知，生活污水中低浓度目标化合物保存 7 d 时的回收率范围为 76.2%～128%，高浓度目标化合物的回收率范围为 78.0%～115%；由图 39 和图 40 可知，工业废水中低浓度目标化合物保存至第 5 d 时，pH≈7 的 3 种有机磷的回收率均小于 50%，pH≈10 的 3 种有机磷的回收率范围为 90.1%～119%，高浓度目标化合物保存 7 d 时，除第 7 d 的 pH≈7 的草铵膦回收率下降至 64.3%，其他 2 种有机磷回收率范围为 81.3%～123%，pH≈10 的 3 种有机磷的回收率范围为 74.3%～123%，这可能由于工业废水中基质复杂，对低浓度目标化合物影响较为明显。

综上述，4 种水样中的 3 种有机磷仅在 pH≈10 时均可稳定保存 7 d，在 pH≈7 时可稳定保存 3 d，故建议采样时用 pH 试纸粗测水样 pH 值，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，可用磷酸或氢氧化钠溶液调节样品 pH≈10，4 ℃以下密封、避光冷藏，可保存 7 d。

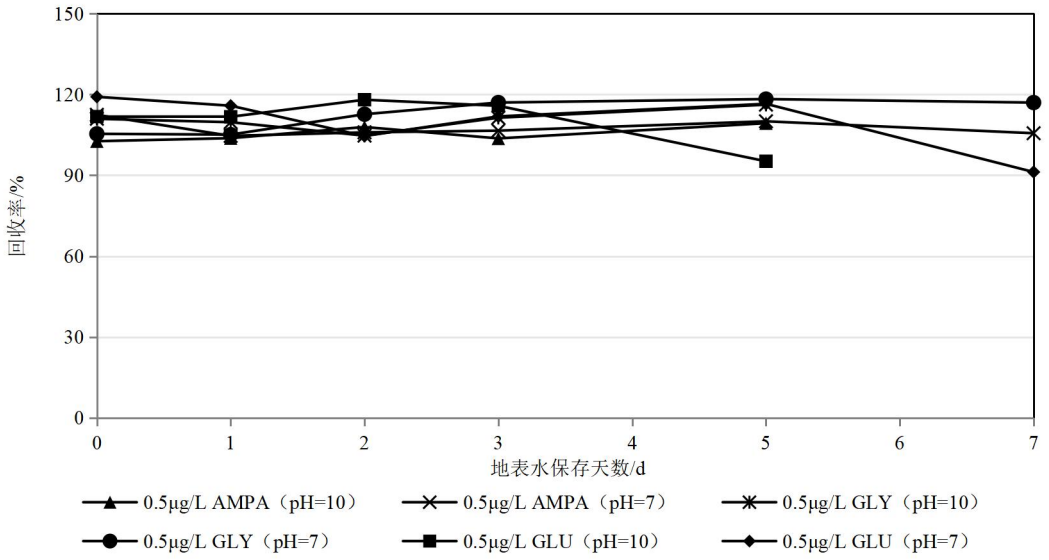


图 33　保存时间对地表水中 3 种低浓度有机磷测定的影响

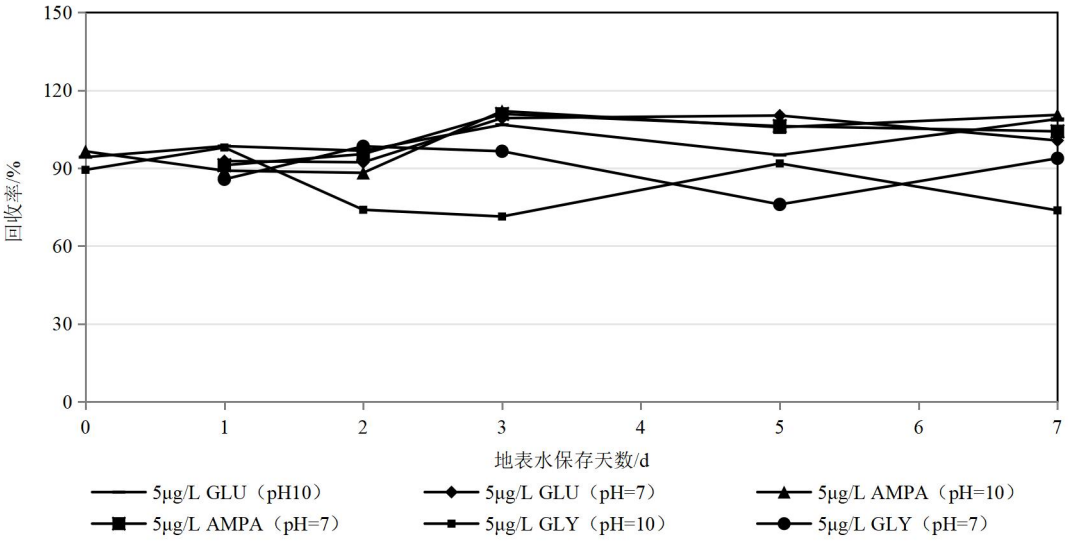


图 34　保存时间对地表水中 3 种高浓度有机磷测定的影响

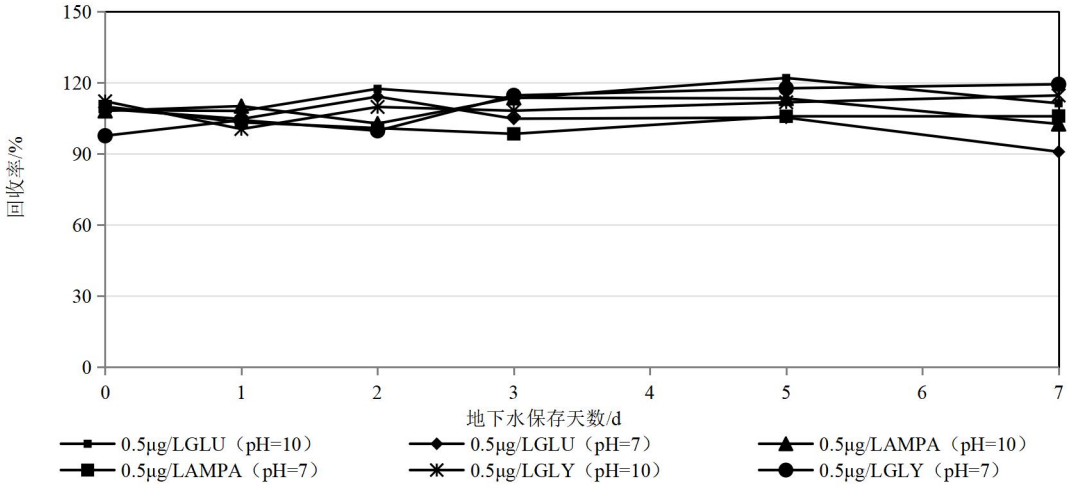


图 35　保存时间对地下水中 3 种低浓度有机磷测定的影响

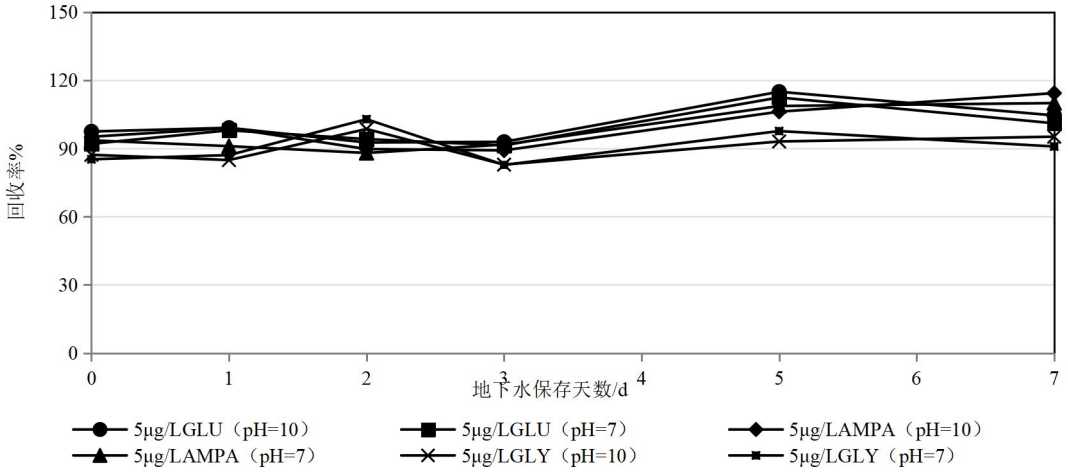


图 36　保存时间对地下水中 3 种高浓度有机磷测定的影响

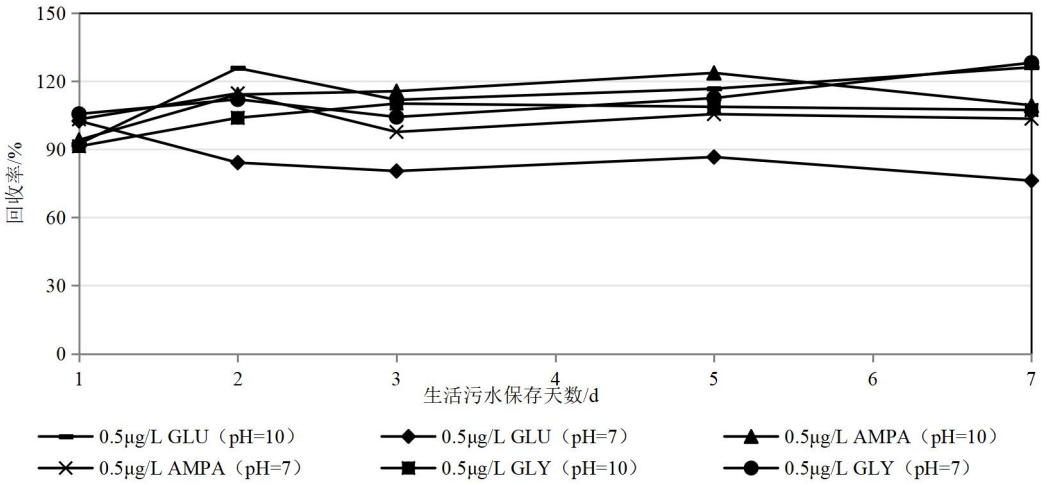


图 37　保存时间对生活污水中 3 种低浓度有机磷测定的影响

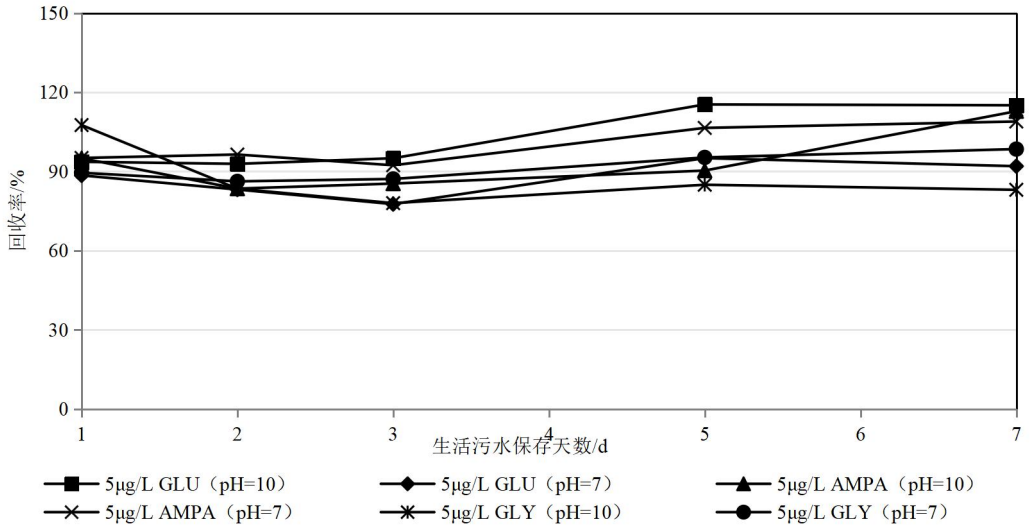


图 38 保存时间对生活污水中 3 种高浓度有机磷测定的影响

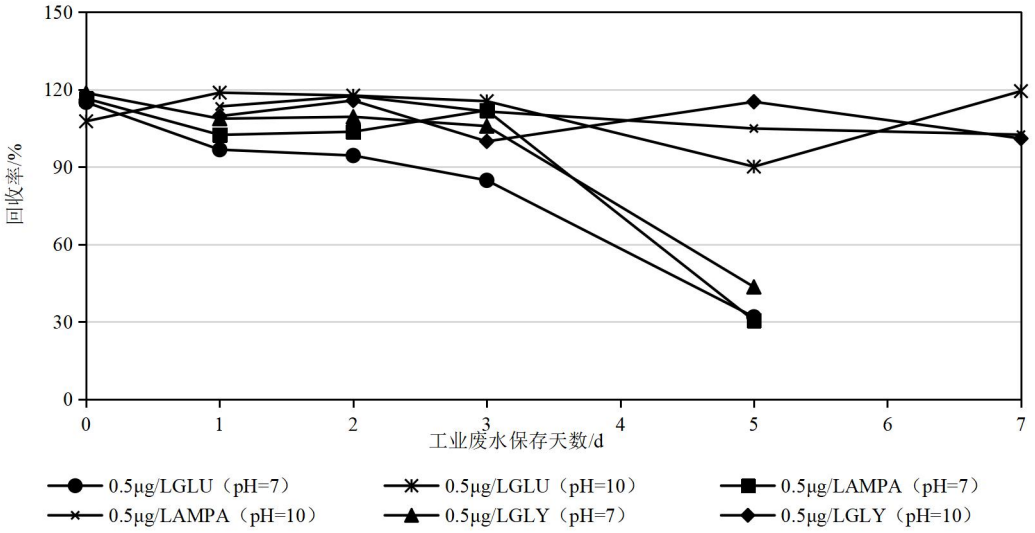


图 39　保存时间对工业废水中 3 种低浓度有机磷测定的影响

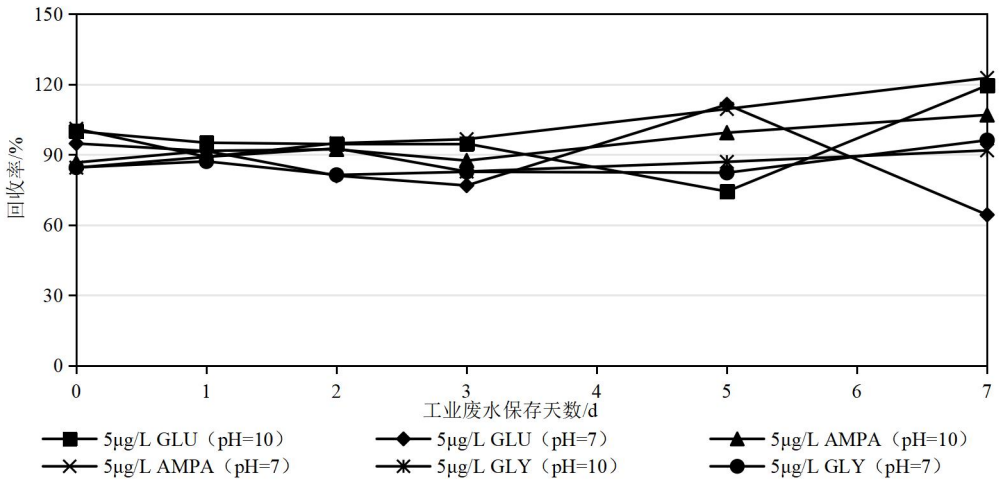


图 40　保存时间对工业废水中 3 种高浓度有机磷测定的影响

5.7.3 样品的制备

5.7.3.1 滤膜的影响

选用与上述相同的混合标准溶液进行滤膜影响的试验，选用不同品牌、不同材质和不同孔径的微孔滤膜，对过膜后与过膜前的浓度进行对比，计算回收率，结果如表19所示。可见使用尼龙材质的滤膜时三种目标化合物回收率偏低，氨甲基膦酸过亲水PTFE滤膜时回收率低至62.6%，只有聚醚砜（PES）材质的0.22 μm和0.45 μm两种尺寸的滤膜测定3 种目标化合物的回收率在100%左右，故建议使用PES材质的滤膜。滤膜孔径参照液相色谱-三重四极杆质谱的方法标准（HJ 1242－2022、HJ 1049－2019），选择0.22 μm。

表19 滤膜对3种有机磷回收率的影响 **单位：%**

目标化合物 / 滤膜品牌材质和孔径	GLY	GLUF	AMPA
JL-PES-0.45μm（聚醚砜）	96.0	94.4	85.5
ANP-亲水 PTFE-0.45 μm（聚四氟乙烯）	100	91.1	62.6
ANP-PES-0.45 μm（聚醚砜）	93.4	98.0	93.0
ANP-NL-0.22 μm（尼龙）	92.7	83.2	83.8
JL-NL-0.22 μm（尼龙）	84.2	70.3	75.2
ANP-亲水 PES-0.22 μm（聚醚砜）	92.8	95.8	90.5
ANP-亲水 PTFE-0.22 μm（聚四氟乙烯）	96.5	92.5	81.9

5.7.3.2 离子净化柱的影响

（1）离子净化柱对三种有机磷回收率的影响

由 5.6.1 常见阴离子的干扰试验可知，样品中常见浓度较高的硫酸根离子可能会因为与目标化合物不能完全分离，在质谱上产生基质效应，游离重金属和非极性有机物在离子色谱柱上的累积会影响离子色谱柱寿命，这类干扰可通过离子净化柱对样品进行前处理去除，为避免离子净化柱对 3 种有机磷测定的影响，需要先通过纯水加标实验进行验证。选用 5 种离子净化柱进行试验，其中 Na 柱用于去除重金属、Ba 柱用于去除硫酸根、C_{18} 柱用于去除疏水性有机物、Ag/Na 柱是去除氯离子和重金属的混合柱、RP 柱用于去除疏水性化合物尤其是不饱和化合物和芳香化合物。

配制 5 μg/L 的有机磷混合标准溶液，用市售不同净化作用的离子净化柱处理，比较过柱后与过柱前目标化合物的回收率差异，具体如表 20 所示。由表 20 可知，5 种离子净化柱对 3 种有机磷测定的回收率范围为 80.7%～99.0%。因此，可以选用离子净化柱进行预处理。

表20 离子净化柱对3种有机磷回收率的影响 **单位：%**

目标化合物 / 离子净化柱	GLY	GLUF	AMPA
Na柱	95.1	98.4	99.0
Ba柱	93.9	99.0	96.0
C_{18}柱	89.1	98.0	97.3

AgNa柱	91.4	95.3	80.7
RP柱	97.5	97.5	92.5

（2）离子净化柱的离子净化效率

结合2023 年12 月27 日专家研讨会意见，对Na柱用于去除重金属、Ba柱用于去除硫酸根、Ag/Na柱是去除氯离子的效率进行实验研究。配制不同浓度的氯离子水溶液、不同浓度的硫酸根水溶液，以5 ml和10 ml两种体积经两厂家的Ag柱、Ba柱过滤，用离子色谱测定过柱前后氯离子和硫酸根离子的浓度，计算离子的净化效率，结果表21和22所示。可见串联的1 g Ag/Na柱和2.5g的Ag/Na柱对氯离子的净化效率均在85%以上，500 mg/L和1000 mg/L的氯离子过柱后浓度降低95%以上；1 g Ba柱对低浓度的硫酸根离子的净化效率不佳，两体积两型号的去除效率为17.4%和38.9%，硫酸根浓度≤200 mg/L时，过1 g Ba柱浓度可降至20 mg/L以下；若硫酸根浓度超过200 mg/L，可串联多根Ba柱将硫酸根浓度降至不产生干扰的20 mg/L以下。

表21 Ag型离子净化柱对氯离子的净化效率

Ag柱种类 \ Cl^-浓度（mg/L）		50	100	200	500	1000
1 g Ag和1 g Na柱串联（厂家一）10 ml过柱体积	过柱前Cl^-浓度（mg/L）	50.0	98.3	201	499	/
	过柱后Cl^-浓度（mg/L）	0.038	0.046	0.044	0.022	/
	净化效率（%）	99.9	100	100	100	/
2.5 g Ag/Na柱（厂家二）5 ml过柱体积	过柱前Cl^-浓度（mg/L）	20.5	49.3	100	510	1008
	过柱后Cl^-浓度（mg/L）	2.62	2.61	2.58	25.4	25.5
	净化效率（%）	87.2	94.7	97.4	95.0	97.5
注：离子浓度根据一般实际样品中共存离子浓度设置。						

表22 Ba型离子净化柱对硫酸根离子的净化效率

Ba柱种类 \ SO_4^{2-}浓度（mg/L）		20	50	100	200	500	1000
1 g Ba柱（厂家一）10 ml过柱体积	过柱前SO_4^{2-}浓度（mg/L）	20.1	48.0	101	204	/	/
	过柱后SO_4^{2-}浓度（mg/L）	16.6	16.6	16.3	16.6	/	/
	净化效率（%）	17.4	65.4	83.9	91.9	/	/
1 g Ba柱（厂家二）5 ml过柱体积	过柱前SO_4^{2-}浓度（mg/L）	20.2	49.7	100	/	494	1004
	过柱后SO_4^{2-}浓度（mg/L）	12.3	12.4	14.0	/	32.0	522
	净化效率（%）	38.9	75.1	86.0	/	93.5	48.0
注：离子浓度根据一般实际样品中共存离子浓度设置。							

配制不同浓度的钙、镁、铜、铁、锌、铅离子水溶液，取10 ml经1 g Na柱过滤，用电

感耦合等离子体发射光谱（ICP）测定过柱前后金属离子的浓度，计算金属离子的净化效率，结果如表23所示。可见1 g Na柱对重金属的净化效率均为100%，对10 ml浓度≤500 mg/L的钙镁、浓度≤10 mg/L的铜铁锌铅离子均可实现完全净化。结合5.6.2的结论，即重金属对本方法并非主要的影响因素，且测试条件下对三种有机磷无络合作用的影响。但由于重金属对阴离子色谱柱的寿命有一定影响，故实际工作中为保护色谱柱可以用Na柱过滤后测定。

表23 Na型离子净化柱对重金属离子的净化效率

重金属类别 \ 金属离子浓度（mg/L）		0.5	1	5	10	20	50	100	200	500
钙 Ca^{2+}	过柱前浓度（mg/L）	5.16	10.3	21.4	53.0	106	204	508	5.16	10.3
	过柱后浓度（mg/L）	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	净化效率（%）	100	100	100	100	100	100	100	100	100
镁 Mg^{2+}	过柱前浓度（mg/L）	4.60	8.75	16.4	44.8	89.5	181	451	4.60	8.75
	过柱后浓度（mg/L）	0	0	0	0	0	0	0.016	0	0
	净化效率（%）	100	100	100	100	100	100	100	100	100
铜 Cu^{2+}	过柱前浓度（mg/L）	0.51	1.10	5.11	10.7	/	/	/	/	/
	过柱后浓度（mg/L）	0.0014	0.0013	0.0015	0.0020	/	/	/	/	/
	净化效率（%）	99.7	99.9	100	100	/	/	/	/	/
铁 Fe^{3+}	过柱前浓度（mg/L）	0.47	1.04	5.22	10.5	/	/	/	/	/
	过柱后浓度（mg/L）	0.0001	0	0.0006	0.0013	/	/	/	/	/
	净化效率（%）	100	100	100	100	/	/	/	/	/
锌 Zn^{2+}	过柱前浓度（mg/L）	0.55	1.13	5.60	11.0	/	/	/	/	/
	过柱后浓度（mg/L）	0	0	0.0022	0.0065	/	/	/	/	/
	净化效率（%）	100	100	100	99.9	/	/	/	/	/
铅 Pb^{2+}	过柱前浓度（mg/L）	0.55	1.09	5.57	11.0	/	/	/	/	/
	过柱后浓度（mg/L）	0	0	0	0	/	/	/	/	/
	净化效率（%）	100	100	100	100	/	/	/	/	/

注：离子浓度根据一般实际样品中共存离子浓度设置。

5.8 结果计算

5.8.1 定性分析

（1）离子丰度的要求

将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 24 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。

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

式中：K_{sam}——样品中某组分定性离子的相对丰度，%；

A_2——样品中某组分定性离子的峰面积（或峰高）；

A_1——样品中某组分定量离子的峰面积（或峰高）。

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std2}}}{A_{\text{std1}}} \times 100\% \quad （2）$$

式中：K_{std}——标准溶液中某组分定性离子的相对丰度，%；

A_{std2}——标准溶液中某组分定性离子的峰面积（或峰高）；

A_{std1}——标准溶液中某组分定量离子的峰面积（或峰高）。

表24 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_{std}＞50	±20
20＜K_{std}≤50	±25
10＜K_{std}≤20	±30
K_{std}≤10	±50

（2）保留时间的要求

统计 6 家验证单位测定 3 种有机磷的标准溶液和 4 类实际样品保留时间的相对偏差，如表 25 所示，将各验证单位实际样品的保留时间与标准溶液的保留时间进行对比，通过差除以和计算相对偏差。由表 25 可以看出，应用本方法在实际样品中测定目标化合物的保留时间与标准溶液中目标化合物的保留时间存在一定差异，相对偏差范围在-1.4%～2.4%。鉴于本方法的 3 个目标化合物都有相应的同位素内标，且同位素内标与目标化合物在同一位置出锋，参考已发布相关离子色谱/质谱和液相色谱/质谱标准（GA/T 1628－2019、HJ 1242－2022 和 HJ 1048－2019）对保留时间定性的要求，即：试样中 3 种有机磷保留时间与标准溶液中 3 种有机磷保留时间的相对偏差应在±2.5%之内。

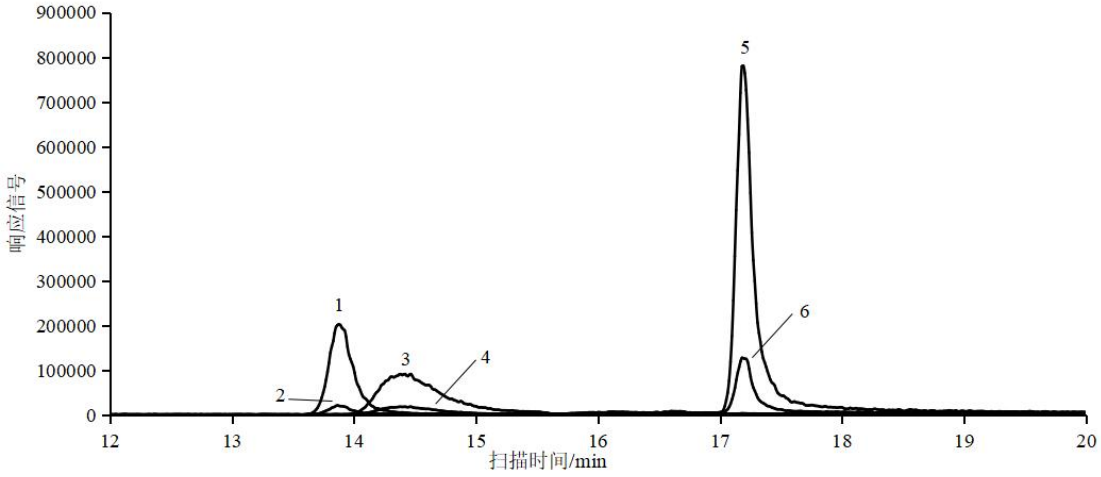
表25　各验证单位实际样品和标准溶液保留时间相对偏差结果

实验室号	平行测定次数		草铵膦保留时间相对偏差/%				氨甲基膦酸保留时间相对偏差/%				草甘膦保留时间相对偏差/%			
			地表水	地下水	生活污水	工业废水	地表水	地下水	生活污水	工业废水	地表水	地下水	生活污水	工业废水
1 浙江	实际样品	1	0.0	-1.3	0.1	0.1	0.0	-1.3	0.4	-0.3	0.1	0.4	0.1	0.1
		2	0.1	-1.2	0.1	0.1	-0.3	-1.4	-0.3	-0.2	0.1	-0.5	0.2	0.2
		3	0.1	-1.2	0.1	0.1	-0.1	-1.3	-0.1	-0.3	0.1	-0.6	0.2	0.1
		4	0.0	-1.2	0.0	0.1	-0.2	-1.3	0.0	-0.4	0.2	0.0	0.1	0.1
		5	0.1	-1.2	0.1	0.1	-0.3	-1.3	0.2	-0.3	0.2	-0.2	0.1	0.1
		6	0.1	-1.2	0.0	0.1	-0.3	-1.3	-0.3	-0.3	0.2	-0.3	0.2	0.1
2 河南	实际样品	1	-0.2	-0.8	-0.5	-0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.0	0.0	-0.1	-0.1
		2	-0.8	-0.7	-0.3	-0.7	0.1	0.3	0.4	-0.3	0.0	-0.1	-0.1	-0.2
		3	-0.6	-0.8	-0.2	-0.7	0.0	0.8	0.2	0.8	0.1	-0.1	0.0	-0.1
		4	0.0	-0.9	0.0	-0.7	0.3	0.9	0.1	-0.2	0.0	-0.1	-0.1	-0.2
		5	-0.4	-0.8	0.2	-0.7	-0.1	0.7	0.4	0.1	0.0	-0.2	-0.1	-0.1
		6	0.2	-0.8	-0.4	-0.7	0.0	0.8	0.2	0.2	0.0	-0.2	-0.1	-0.2
3 广西	实际样品	1	0.1	0.2	0.2	1.1	0.1	1.1	1.1	2.4	-0.1	0.5	0.1	2.0
		2	0.1	0.2	0.1	1.1	0.5	1.3	1.9	1.5	0.0	0.3	0.2	2.0
		3	0.1	0.2	0.2	1.1	0.8	0.9	0.8	1.8	-0.1	0.4	0.1	2.1
		4	0.1	0.2	0.2	1.1	0.5	0.8	1.6	1.8	0.0	0.4	0.1	1.9
		5	0.1	0.2	0.1	0.9	0.5	1.1	0.9	1.1	-0.1	0.4	0.2	1.3
		6	0.1	0.4	0.1	0.6	0.5	2.4	0.5	0.8	-0.1	0.5	0.2	0.9
4 合肥	实际样品	1	0.5	0.0	-0.5	0.0	-0.8	-0.4	0.0	0.0	-0.2	-0.5	-0.5	-0.7
		2	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	-0.4	-0.4	0.0	-0.5	-0.5	-0.5	-0.7
		3	0.0	0.0	0.0	0.5	-0.4	-0.4	0.4	-0.4	-0.5	-0.5	-0.5	-0.7
		4	-0.5	0.0	0.0	0.5	-0.4	-0.4	-0.4	-0.8	-0.2	-0.5	-0.5	-0.7

		5	0.0	0.0	0.0	0.5	-0.4	-0.6	0.8	0.4	-0.5	-0.2	-0.5	-0.5
		6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.4	0.0	0.0	-0.7	-0.7	-0.7	-0.5
5 绵阳	实际样品	1	-0.6	-0.6	-1.3	-0.3	-0.6	-0.6	-1.1	-0.5	-0.3	-0.5	-0.5	-0.4
		2	-0.6	-0.6	-1.3	-0.3	-0.5	-0.6	-1.1	-0.5	-0.4	-0.5	-0.5	-0.4
		3	-0.6	-0.6	-1.3	-0.3	-0.5	-0.6	-1.2	-0.5	-0.4	-0.5	-0.5	-0.4
		4	-0.5	-0.6	-1.3	-0.3	-0.5	-0.6	-1.2	-0.5	-0.3	-0.5	-0.5	-0.4
		5	-0.5	-0.6	-1.3	-0.3	-0.5	-0.6	-1.2	-0.5	-0.3	-0.5	-0.5	-0.5
		6	-0.5	-0.6	-1.3	-0.3	-0.5	-0.6	-1.2	-0.4	-0.3	-0.5	-0.5	-0.4
6 广元	实际样品	1	-0.6	-0.1	1.1	0.6	-0.7	-0.4	-0.6	-0.7	-0.8	-1.1	-0.7	-0.8
		2	-0.7	0.1	1.1	1.1	-0.6	-0.8	-0.5	-0.6	-0.7	-0.9	-0.7	-0.8
		3	-0.9	0.1	1.1	0.4	-0.6	-0.7	-0.4	-0.8	-0.6	-0.8	-0.9	-0.7
		4	-0.7	0.1	1.1	0.9	-0.7	-0.6	-0.6	-0.8	-0.6	-0.8	-0.8	-0.7
		5	-0.7	0.1	-0.3	0.6	-0.3	-0.5	-0.6	-0.6	-0.8	-0.8	-1.0	-0.8
		6	-0.8	0.1	1.1	0.8	-0.5	-0.6	-0.2	-1.1	-0.7	-0.8	-1.0	-0.7

5.8.2 定量分析

根据定量离子的峰面积（或峰高），内标法定量。编制组测定的3种有机磷及其内标对应的总离子色谱图如图41所示。



1——草铵膦；2——草铵膦-d_3（内标）；3——氨甲基膦酸；4——氨甲基膦酸-$^{13}C,^{15}N$（内标）；5——草甘膦；6——草甘膦-$^{13}C_2,^{15}N$（内标）。

图 41 3 种有机磷和 3 种内标物的总离子色谱图

5.8.3 结果计算

3种有机磷的质量浓度按下式计算：

$$\rho_i = \rho_1 \times D$$

式中：ρ_i——水样中3种有机磷的质量浓度，μg/L；

ρ_1——由标准曲线得到的试样中3种有机磷的质量浓度，μg/L；

D——水样的稀释倍数。

5.9 结果表示

测定结果小数点位数与检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

5.10 方法性能指标

应用上述优化的色谱和质谱条件，以及样品的前处理和保存条件，对标准溶液和实际水样进行检出限、精密度和正确度的测试。其中标准主编单位和协作单位的方法检出限指标见表 26，方法精密度指标见表 27，方法正确度指标见表 28～表 32。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168－2020）中附录A1.1所示方法确定草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸测定的检出限。即对浓度为预计方法检出限3～5 倍的样品进行重复7 次平行测定，计算7 次平行测定的标准偏差，按下式计算检出限。以4 倍检出限作为方法测定下限，结果见表26。

$$\mathrm{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

其中：MDL——方法检出限；

$t_{(n-1,0.99)}$——为置信度为99%、自由度为$n-1$时的t值；

n——为样品的平行测定次数；

S——n次平行测定的标准偏差。

由表 24～表 30可以看出，方法主编单位和两家协作单位测定的草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸的方法检出限、方法精密度和正确等数据均符合HJ 168－2020的相关要求；且草甘膦的检出限范围0.002 μg/L～0.02 μg/L，可满足现阶段地下水质量标准中I类水质对草甘膦的测定要求。

表26　方法检出限和测定下限数据

实验室		总站			海南省站			四川省站		
有机磷		草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸	草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸	草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
测定次数（μg/L）	1	0.0299	0.1001	0.1019	0.0087	0.0168	0.0132	0.112	0.507	0.481
	2	0.0287	0.1021	0.1014	0.0089	0.0147	0.0154	0.115	0.532	0.534
	3	0.0317	0.0989	0.1042	0.0081	0.0153	0.0161	0.111	0.467	0.522
	4	0.0368	0.0959	0.1033	0.0097	0.0165	0.0151	0.107	0.459	0.472
	5	0.0288	0.1028	0.1017	0.0085	0.0140	0.0162	0.103	0.498	0.519
	6	0.0279	0.1105	0.0952	0.0081	0.0168	0.0147	0.116	0.482	0.517
	7	0.0300	0.1001	0.0882	0.0088	0.0156	0.0158	0.104	0.512	0.552
平均值 $\overline{x}_1$（μg/L）		0.0305	0.1015	0.0994	0.0087	0.0157	0.0151	0.110	0.494	0.514
标准偏差 S_1（μg/L）		0.0030	0.0046	0.0057	0.0005	0.0010	0.0010	0.0052	0.026	0.028
加标浓度（μg/L）		0.05	0.10	0.10	0.008	0.016	0.016	0.100	0.500	0.500
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（μg/L）		0.0095	0.014	0.018	0.0017	0.0034	0.0033	0.016	0.082	0.088
方法检出限（μg/L）		0.01	0.02	0.02	0.002	0.004	0.004	0.02	0.09	0.09
测定下限（μg/L）		0.04	0.08	0.08	0.008	0.016	0.016	0.08	0.36	0.36

表27　标准溶液精密度和正确度测试结果

有机磷	加标量（μg/L）	平行测定结果（μg/L）						平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
		1	2	3	4	5	6				
草甘膦	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.004	8.0	100
	0.25	0.29	0.28	0.25	0.26	0.24	0.26	0.26	0.016	6.1	104
	0.50	0.59	0.60	0.55	0.52	0.51	0.50	0.55	0.041	7.4	110
草铵膦	0.02	0.021	0.022	0.024	0.022	0.021	0.022	0.022	0.001	4.5	110
	0.50	0.65	0.60	0.61	0.62	0.60	0.56	0.61	0.029	4.8	122
	2.50	2.51	2.75	2.69	2.40	2.71	2.66	2.62	0.135	5.2	105
	5.00	5.28	5.12	4.66	5.01	4.78	5.13	5.00	0.234	4.7	100

有机磷	加标量（μg/L）	平行测定结果（μg/L）						平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
		1	2	3	4	5	6				
氨甲基膦酸	0.02	0.020	0.024	0.023	0.022	0.019	0.020	0.021	0.002	9.5	105
	1.00	1.30	1.02	0.92	0.87	1.13	1.13	1.06	0.157	15	106
	5.00	5.22	4.89	4.79	5.15	4.92	5.60	5.10	0.294	5.8	102
	10.0	10.8	11.8	10.2	10.7	10.7	10.8	10.8	0.541	5.0	108
	0.50	0.42	0.41	0.45	0.50	0.53	0.52	0.47	0.052	11	94.0
	1.00	1.15	1.10	1.12	1.11	1.13	1.12	1.12	0.016	1.4	112
	2.50	2.68	2.99	3.08	2.65	2.49	2.87	2.80	0.224	8.0	112

表28 实际样品加标测试结果（总站）

样品类型	3 种有机磷	本底浓度（μg/L）	加标量（μg/L）	平行测定结果（μg/L）						平均值（μg/L）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
				1	2	3	4	5	6			
地下水	GLY	未检出	0.50	0.40	0.39	0.40	0.46	0.49	0.47	0.43	9.9	86.9
	GLUF	未检出	5.00	3.08	3.12	3.71	3.9	3.98	3.41	3.54	11.2	70.8
	AMPA	未检出	10.0	9.68	8.28	9.51	9.47	10.6	9.68	9.53	7.3	95.3
地表水	GLY	未检出	0.10	0.11	0.13	0.10	0.10	0.11	0.12	0.11	9.8	113
	GLUF	未检出	1.00	0.92	0.93	0.92	0.97	0.94	1.04	0.96	4.8	95.5
	AMPA	未检出	5.00	5.37	4.86	4.63	4.67	4.52	4.80	4.81	6.2	96.2
生活污水	GLY	未检出	0.50	0.43	0.43	0.48	0.47	0.50	0.46	0.46	6.2	92.4
	GLUF	未检出	2.50	2.50	2.61	2.89	2.72	2.72	2.73	2.64	5.0	106
	AMPA	未检出	10.0	7.39	8.15	8.76	7.00	10.5	10.0	8.80	13.9	88.0
工业废水	GLY	未检出	0.50	0.53	0.52	0.52	0.55	0.54	0.53	0.53	1.9	107
	GLUF	未检出	5.00	4.06	3.07	3.04	3.49	2.82	2.80	3.21	16.5	64.2
	AMPA	未检出	10.0	10.5	9.30	7.12	6.96	6.86	8.26	8.17	18.3	81.7
注： 工业废水为排洪沟废水。												

表29 地表水样品加标测试数据（海南省站）

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值（μg/L）	加标量(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0.013	0.015	0.012	0.014	0.014	0.016	0.014	0.020	0.0013	9.3	103
	加标样品	0.035	0.037	0.035	0.034	0.034	0.034	0.035		0.0011	3.1	
草铵膦	样品	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.020	0.0	0.0	100
	加标样品	0.019	0.021	0.021	0.020	0.018	0.019	0.020		0.0011	5.5	

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值（μg/L）	加标量(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
		1	2	3	4	5	6					
氨甲基膦酸	样品	0.107	0.109	0.117	0.111	0.113	0.115	0.112	0.120	0.0034	3.0	96.6
	加标样品	0.212	0.214	0.231	0.233	0.231	0.223	0.224		0.0084	3.8	
	加标样品	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.010	0.008		0.0008	10.0	

表 30 地下水样品加标测试数据（四川省站）

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值（μg/L）	加标量（μg/L）	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	10.0	0.30	2.9	102
	加标样品	9.78	10.1	10.4	9.82	10.4	10.4	10.2				
草铵膦	样品	83.8	89.2	86.1	79.9	94	90	87.2	100	8.48	4.8	90.8
	加标样品	187	168	185	177	185	169	178				
氨甲基膦酸	样品	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	10.0	0.48	5.9	80.7
	加标样品	7.51	7.66	8.41	7.84	8.25	8.74	8.07				
	加标样品	9.15	9.43	9.61	10	9.36	9.39	9.49				

表 31 生活污水样品加标测试数据（海南省站）

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值（μg/L）	加标量（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006	0.006	0.010	0.0005	8.3	87.5
	加标样品	0.013	0.015	0.014	0.016	0.014	0.014	0.014		0.0009	6.4	
草铵膦	样品	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	0.040	0.0	0.0	92.5
	加标样品	0.037	0.034	0.040	0.039	0.036	0.035	0.037		0.0021	5.7	
氨甲基膦酸	样品	0.007	0.008	0.007	0.006	0.007	0.006	0.007	0.020	0.0007	10.0	90.0
	加标样品	0.024	0.025	0.024	0.027	0.026	0.026	0.025		0.0011	4.4	
	加标样品	0.040	0.038	0.036	0.034	0.036	0.035	0.036		0.0020	5.6	

表 32　工业废水样品加标测试数据（四川省站）

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值（μg/L）	加标量（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	40.0	2.12	5.2	102
	加标样品	42.7	37.2	39	41.4	42.3	41.3	40.6				
草铵膦（稀释1000倍）	样品	3.52×10^3	3.73×10^3	3.80×10^3	4.26×10^3	3.80×10^3	3.80×10^3	3.82×10^3	4.00×10^3	361	4.7	95.2
	加标样品	7.49×10^3	7.83×10^3	7.19×10^3	7.43×10^3	8.23×10^3	7.63×10^3	7.63×10^3				
氨甲基膦酸	样品	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	40.0	1.80	4.5	99.8
	加标样品	38.8	39.5	40	43.2	39.8	37.9	39.9				
	加标样品	34.4	36.1	30.4	34.1	33.7	31.1	33.3				
注：工业废水类型为草铵膦生产企业车间排水。												

5.11 质量控制和质量保证

5.11.1 空白试验

6 家验证单位应用各自实验用水进行了空白试验，对于 3 种有机磷的测定结果均为未检出，质谱上没有目标化合物的响应信号。故针对空白试验的要求如下：

分析样品前应先进行空白试验。空白试样中的 3 种有机磷含量应低于相应的方法检出限，否则应查明原因，重新分析直至满足要求后再测定样品。

每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应至少做 1 个空白试样分析。

5.11.2 校准

采用不少于 5 个浓度系列（不含空白浓度点）绘制校准曲线，相关系数应≥0.995。

根据验证结果，6 家验证单位针对草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸的测定所得校准曲线的相关系数见表 33，可见 3 种目标化合物的线性相关系数在 0.9988～0.9999 之间，故确定线性相关系数≥0.995。

表33 线性相关系数汇总表

3 种有机磷 实验室编号	草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
1 浙江	0.9994	0.9969	0.9991
2 河南	0.9998	0.9999	0.9994
3 广西	0.9991	0.9999	0.9988
4 合肥	0.9997	0.9997	0.9999
5 绵阳	0.9997	0.9993	0.9990
6 广元	0.9998	0.9992	0.9991

根据验证报告中“表 1-6 标准溶液的精密度测试数据”计算 6 家验证单位标准溶液测试的回收率，如表 34 所示，可见 6 家验证单位对 3 种有机磷回收率的范围是 82.0%～115%，因此规定分析标准曲线中间点浓度的标准溶液时，测定结果与表中曲线该点浓度之间的相对误差应在±20%之内。

表34 标准溶液的回收率数据汇总 **单位：%**

实验室编号 3 种有机磷（μg/L）		1浙江	2河南	3广西	4合肥	5绵阳	6广元
草甘膦	0.5	94.0	102	90.0	96.0	96.8	98.0
	2.0	96.5	103	90.5	99.0	96.5	102
	9.0	95.3	101	102	101	100	104
草铵膦	0.5	98.0	96.0	94.0	96.0	98.4	100
	2.0	115	110	94.5	98.0	103	102
	9.0	106	109	101	100	104	102

3 种有机磷（μg/L） \ 实验室编号		1浙江	2河南	3广西	4合肥	5绵阳	6广元
氨甲基膦酸	0.5	92.0	82.0	86.0	92.0	92.2	100
	2.0	94.5	109	85.5	101	107	103
	9.0	99.2	107	96.3	104	107	101
	0.4	100	115	87.5	93.3	108	104
	1.8	98.9	104	89.4	88.9	102	105

5.11.3 内标

统计六家验证单位测定的四类实际水样中草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸内标的回收率范围在 39.3%～132.7%，同时结合 HJ 1333-2023 和 HJ 1334-2023 对提取内标回收率的要求，建议将本标准内标的回收率要求设定为 30%~150%之间。

5.11.4 精密度

每 20 个或每批次（≤20 个/批）样品应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应在±35%以内。选取 6 家验证实验室地表水、地下水、生活污水和工业废水 6 次平行测定结果中的最大值和最小值，计算两者的相对偏差（两数之差除以两数之和后乘以 100%），具体见表 35，3 种有机磷的相对偏差范围为 0.0%～33%，据此规定平行样分析时 3 种有机磷的相对偏差应在±35%以内。

表35 平行样中3 种有机磷相对偏差数据汇总表

实验室编号		相对偏差（%）			
		地表水	地下水	生活污水	工业废水
1 浙江	草甘膦	33	/	/	/
		20	5.3	8.3	10
	草铵膦	/	14	/	32
		24	4.3	17	6.0
	氨甲基膦酸	4.3	/	/	/
		10	29	27	24
2 河南	草甘膦	0	/	/	/
		11	13	11	6.7
	草铵膦	/	0	/	12
		13	4.8	11	4.5
	氨甲基膦酸	/	/	/	/
		5.3	4.3	4.3	4.3
3 广西	草甘膦	0	/	/	/
		0	5.3	5.9	16
	草铵膦	/	2.3	/	5.1
		11	1.3	5.9	4.7
	氨甲基膦酸	11	/	/	/
		9.8	16	5.9	22
4 合肥	草甘膦	0	/	/	/
		20	0	4.8	4.3
	草铵膦	/	3.3	/	3.2
		14	3.5	4.3	1.6

	氨甲基膦酸	10	/	/	/
		12	26	13	30
5 绵阳	草甘膦	22	/	/	/
		8.3	2.6	5.2	5.1
	草铵膦	/	1.7	/	1.5
		4.1	0.96	4.3	1.4
	氨甲基膦酸	5.8	/	/	/
		7.4	10	17	6.6
6 广元	草甘膦	/	/	/	/
		14	5.9	5.3	0
	草铵膦	/	1.8	/	4.1
		11	2.7	13	2.4
	氨甲基膦酸	/	/	/	/
		8.6	5.3	14	14

5.11.5 正确度

每批次样品（≤20 个/批）应至少做 1 个加标回收测定。其中加标回收率在 70%～130%之间，标准样品测定值应在有效范围内。

由表 36 可知，6 家验证实验室地表水、地下水、生活污水或工业废水样品中草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸加标回收率范围为 71.8%～128%，据此规定：基体加标回收率应在 70%～130%之间。

表36 加标回收率数据汇总表

实验室编号		加标回收率（%）			
		地表水	地下水	生活污水	工业废水
1 浙江	草甘膦	118	94.2	118	100
	草铵膦	109	128	125	111
	氨甲基膦酸	116	82.2	103	101
2 河南	草甘膦	89.2	76.5	77.7	71.8
	草铵膦	81.0	110	89.2	88.2
	氨甲基膦酸	94.5	115	110	117
3 广西	草甘膦	106	94.5	86.5	102
	草铵膦	92.3	90.6	85.0	94.0
	氨甲基膦酸	80.3	91.5	83.8	107
4 合肥	草甘膦	113	100	99.5	116
	草铵膦	107	102	114	120
	氨甲基膦酸	91.3	92.7	110	96.7
5 绵阳	草甘膦	99.9	96.2	97.2	110
	草铵膦	107	110	105	105
	氨甲基膦酸	109	110	96.7	98.3
6 广元	草甘膦	94.3	89.2	96.3	81.4

实验室编号		加标回收率（%）			
		地表水	地下水	生活污水	工业废水
	草铵膦	88.2	98.9	80.5	101
	氨甲基膦酸	84.7	100	102	102

6 与现有方法的比对

根据 HJ 168－2020 的要求，需要进行与现行方法的比对，参照其中附录 B 中的相关要求，对地表水、地下水、生活污水和工业废水共 4 种水样进行本方法与已发布方法标准的比对。现行水质方法标准中只有液相色谱测定草甘膦的方法标准 HJ 1071－2019，该标准对水中草甘膦的检出限为 2.0 μg/L，测定下限为 8.0 μg/L，低于该浓度则不能进行准确定量。故选择两种方法对草甘膦均可检出的样品进行比对，浓度范围为 7 μg/L～55 μg/L。结果如表 37～40 所示。经计算 *t* 值分别为 0.581、2.183、1.820、0.588，均低于 *t* 表中的数据 2.447，说明本方法测定各类水质中的草甘膦与现行标准方法的测定结果无显著性差异。故本方法是对现行草甘膦标准方法的补充和扩展，测试目标化合物增加且灵敏度提高。

表37 本方法与HJ 1071－2019测定地表水中草甘膦的比对测试结果 单位：μg/L

样本编号	离子色谱三重四极杆质谱法		液相色谱法		配对差值
	平行双样测定值	均值	平行双样测定值	均值	
1	7.98	8.22	7.5	7.5	0.72
	8.45		7.5		
2	8.56	8.66	8.5	8.7	-0.04
	8.75		8.9		
3	9.80	9.68	9.0	8.8	0.88
	9.57		8.7		
4	10.7	10.8	9.9	10.4	0.4
	10.8		10.8		
5	10.7	10.8	10.7	10.6	0.2
	10.8		10.5		
6	13.9	13.8	13.3	13.4	0.4
	13.8		13.6		
7	14.1	14.2	15.9	15.6	-1.4
	14.2		15.2		

表38 本方法与HJ 1071－2019测定地下水中草甘膦的比对测试结果　　单位：μg/L

样本编号	离子色谱三重四极杆质谱法		液相色谱法		配对差值
	平行双样测定值	均值	平行双样测定值	均值	
1	7.24	7.56	7.67	7.72	-0.16
	7.87		7.77		
2	8.51	8.56	8.36	8.57	-0.01
	8.62		8.78		
3	10.8	10.3	9.92	9.75	0.55
	9.87		9.58		
4	13.2	12.5	11.8	11.6	0.9
	11.8		11.5		
5	14.3	14.6	14.1	13.8	0.8
	15.0		13.6		
6	15.3	15.3	15.1	15.2	0.1
	15.3		15.4		
7	16.4	16.4	16.4	16.2	0.2
	16.3		16.0		

表39 本方法与HJ 1071-2019测定生活污水中草甘膦的比对测试结果　　单位：μg/L

样本编号	离子色谱三重四极杆质谱法		液相色谱法		配对差值
	平行双样测定值	均值	平行双样测定值	均值	
1	8.46	8.54	7.1	7.0	1.54
	8.62		7.0		
2	9.49	9.42	8.9	8.8	0.62
	9.35		8.8		
3	10.3	10.2	8.4	8.5	1.7
	10.1		8.6		
4	11.7	11.6	10.0	10.1	1.5
	11.4		10.2		
5	13.3	13.2	10.7	10.2	3.0
	13.2		9.8		
6	13.1	13.2	13.5	13.7	−0.5
	13.2		13.9		
7	14.5	14.4	15.2	15.5	−1.1
	14.3		15.8		

表40　本方法与HJ 1071－2019测定工业废水中草甘膦的比对测试结果　　单位：μg/L

样本编号	离子色谱三重四极杆质谱法		液相色谱法		配对差值
	平行双样测定值	均值	平行双样测定值	均值	
1	39.3	38.8	39.6	39.7	-0.9
	38.4		39.8		
2	41.4	41.8	41.9	42.0	-0.2
	42.2		42.1		
3	44.0	44.4	43.7	43.6	0.8
	44.9		43.5		
4	46.6	46.2	45.1	45.4	0.8
	45.7		45.7		
5	47.5	47.6	47.3	47.4	0.2
	47.8		47.5		
6	50.0	50.3	49.6	49.7	0.6
	50.6		49.8		
7	51.6	51.5	51.6	51.8	-0.3
	51.4		52.0		

7　方法验证

7.1　方法验证方案

7.1.1　参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本标准按照 HJ 168－2020 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。本方法验证选择了国内 6 家实验室，分别是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。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 41。

表41　参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
刘铮铮	女	39	高级工程师	化学	14	浙江省生态环境监测中心
陆佳锋	男	35	工程师	应用化学	11	浙江省生态环境监测中心
赵新娜	女	39	工程师	分析化学	10	河南省生态环境监测中心
吴立业	男	35	工程师	分析化学	8	河南省生态环境监测中心
刘洋	女	34	工程师	环境科学	9	河南省生态环境监测中心

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
陈进营	男	35	工程师	高分子材料与工程	8	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
宋宝	男	25	助理工程师	应用化学	2	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
梁凤	女	28	硕士初期未认定职称	分析化学	1	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
姜传军	男	31	助理工程师	生物科学	6	安徽省合肥生态环境监测中心
程燕	女	41	工程师	农药学	17	安徽省合肥生态环境监测中心
宋望	男	36	工程师	应用化学	12	四川省绵阳生态环境监测中心站
贺颖	女	34	工程师	环境工程	10	四川省绵阳生态环境监测中心站
刘希伟	男	35	工程师	分析化学	5	四川省绵阳生态环境监测中心站
高鑫	男	29	工程师	环境工程	6	四川省绵阳生态环境监测中心站
赵洪兵	男	39	高级工程师	环境科学	12	四川省广元生态环境监测中心站
白灵	女	33	助理工程师	无机化学	4	四川省广元生态环境监测中心站
赵妮娜	女	34	工程师	环境工程	11	四川省广元生态环境监测中心站

7.1.2 方法验证方案

验证内容主要包括方法检出限、测定下限、精密度和正确度等。验证单位参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168－2020）中的相关规定，完成方法验证报告。

（1）方法检出限和测定下限验证

以空白水为基体，加入目标离子标准溶液，加标浓度控制在估计方法检出限的 3～5 倍。按照样品分析的全步骤，重复测定 7 次，计算方法检出限和测定下限。

（2）精密度验证

采用空白样品加标和实际样品加标测定两种方式进行方法精密度的验证。

空白样品加标：按照表 42 加标浓度配制标准溶液，平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

表 42 标准样品精密度测试浓度 **单位：μg/L**

	氨甲基膦酸	草铵膦	草甘膦
低浓度	0.5	0.5	0.5
中浓度	2.0	2.0	2.0
高浓度	9.0	9.0	9.0

（3）正确度的测定

选取不同水质类型的实际水样进行加标回收实验（样品由标准编制单位统一采集并寄送，寄送同时告知加标浓度），样品本底和加标浓度见表 43，其中地表水为北京某地河水，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。地表水、地下水、生活污水和工业废水经滤膜、Na 柱、C_{18} 柱、Ba 柱过滤后直接进样。每个浓度重复全过程测定 6 次，将所得数据填入《方法验证报告》中，并按规定公式计算平均值、相对误差、加标回收率、标准偏差和相对标准偏差。

表 43　实际样品精密度验证的加标浓度　　**单位：μg/L**

3 种有机磷		草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
地表水	样品	ND～0.03	ND	ND～0.14
	加标浓度	0.04	0.10	0.20
地下水	样品	ND	2.98～4.39	ND
	加标浓度	0.10	5.00	0.10
生活污水	样品	ND～0.01	ND	ND
	加标浓度	0.10	0.10	0.10
工业废水	样品	ND	2.98～4.95	ND
	加标浓度	0.10	5.00	0.10

7.2　方法验证过程

7.2.1　主要工作过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

7.2.2　方法验证数据的取舍

（1）检出限：取 6 家实验室测定结果的最大值，确定为本方法的检出限。

（2）标准编制组在进行数据统计时未发现异常值。

（3）方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7.3　方法验证结论

7.3.1　检出限及测定下限

汇总 6 家验证实验室以及 3 家方法编制单位对 3 种有机磷检出限数据，草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的方法检出限分别为 0.002 μg/L～0.02 μg/L、0.004 μg/L～0.09 μg/L 和 0.003 μg/L～0.09 μg/L。

方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限。即当进样

量为 100 μl 时，草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的方法检出限分别为 0.02 μg/L、0.09 μg/L、0.09 μg/L，测定下限分别为 0.08 μg/L、0.36 μg/L、0.36 μg/L。

可见，草甘膦的检出限可满足现阶段 I 类地下水质量标准和生活饮用水卫生标准对草甘膦的测定要求。

7.3.2 精密度

（1）标准溶液精密度测试结果

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 μg/L、0.20 μg/L、1.1 μg/L，再现性限分别为 0.08 μg/L、0.31 μg/L、1.2 μg/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 μg/L、0.17 μg/L、1.1 μg/L，再现性限分别为 0.07 μg/L、0.45 μg/L、1.4 μg/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 μg/L、0.25 μg/L、0.98 μg/L，再现性限分别为 0.12 μg/L、0.54 μg/L、1.4 μg/L。

（2）实际样品精密度测试结果

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 μg/L、0.10 μg/L、0.20 μg/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 μg/L、0.10 μg/L、0.06 μg/L；再现性限分别为 0.03 μg/L、0.10 μg/L、0.10 μg/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 μg/L、5.00 μg/L、0.10 μg/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%、0.79%～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 μg/L、0.61 μg/L、0.04 μg/L；再现性限分别为 0.02 μg/L、1.9 μg/L、0.05 μg/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 μg/L、0.10 μg/L、0.10 μg/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 μg/L、0.02 μg/L、0.04 μg/L；再现性限分别为 0.05 μg/L、0.06 μg/L、0.04 μg/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 μg/L、5.00 μg/L、0.10 μg/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。

7.3.3 正确度

（1）标准溶液正确度测试结果

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%。

（2）实际样品正确度测试结果

6 家实验室对 3 种有机磷的四类加标样品重复测定 6 次，加标浓度与精密度的测试数据相同，其中草甘膦在地表水、地下水、生活污水和工业废水中的加标回收率均值分别为 103%、91.8%、95.9%、96.9%，加标回收率标准偏差为 11%、8.3%、14%、17%，加标回收率最终值为 103%±22%、91.8%±17%、95.9%±27%、96.9%±34%。

草铵膦在地表水、地下水、生活污水和工业废水中的加标回收率均值分别为 97.4%、107%、99.8%、103%，加标回收率标准偏差为 12%、13%、18%、11%，加标回收率最终值为 97.4%±24%、107%±26%、99.8%±35%、103%±23%。

氨甲基膦酸在地表水、地下水、生活污水、工业废水中的加标回收率均值分别为 96.0%、98.6%、101%、104%，加标回收率标准偏差为 14%、12%、9.8%、7.5%，加标回收率最终值为 96.0%±28%、98.6%±25%、101%±20%、104%±15%。

本标准制订的具体方法验证报告见附件一。

8 与开题报告的差异说明

本标准为绿色通道项目无开题论证环节。

9 标准实施建议

本标准规定的离子色谱法适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸的分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，满足我国相关质量标准对草甘膦的限值要求。但对于高盐水样，若需大量样品测试，会影响色谱柱和质谱使用寿命，需谨慎使用本方法。

10 参考文献

[1] Kaushal, J., Khatri, M., ara, S.K. A treatise on Organophosphate pesticide pollution: Current strategies and advancements in their environmental degradation and elimination[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021,207: 111483.

[2] 农业农村部，中华人民共和国农业农村部 中华人民共和国海关总署公告第 416 号，2022-03-02，http://www.moa.gov.cn/nybgb/2022/202201/202203/t20220302_6390351.htm

[3] 崔青苗. 草铵膦在环境中的研究进展[J]. 轻工科技, 2018,34(9):30-32.

[4] Torretta, V., Katsoyiannis, I.A., Viotti, P., et al. Critical review of the effects of glyphosate Exposureto the environment and humans through the food supply chain[J]. Sustainability, 2018, 10: 950.

[5] 上海摩库数据技术有限公司，摩贝百科[DB/OL].[2021-11-01]. https://baike.molbase.cn/cidian/1034076/

[6] Costa, L.G. Organophosphorus compounds at 80: some old and new issues[J]. Toxicol. Sci. 2018,162(1): 24–35.

[7] Bonansea, R., filippo, I., Wunderlin, D., et al. The fate of glyphosate and AMPA in a freshwater Endorheic Basin: an Ecotoxicological risk assessment[J]. Toxics, 2017, 6: 3.

[8] Péfez, D.J., Iturburu, F.G., Calderon, G., et al. Ecological risk assessment of current-use pesticides and biocides in soils, sediments and surface water of a mixed land-use basin of the pampas region, Argentina[J]. Chemosphere,2021, 263: 128061.

[9] Agostini, M.G., rossler, I., bonetti, C., roneo, A.E., Bilenca, D., 2020. Pesticides in the real world: the consequences of GMO-based intensive agriculture on native amphibians[J]. Biol. Conserv. 2020, 241: 108355.

[10] IARC, IARC Monographs Volume 112: evaluation of - MonographVolume112.pdf[M]. Lyon; France: International Agency for Research on Cancer, 2015.

[11] European Food Safety Authority (EFSA). Conclusion on the Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Glyphosate[J]. Efsa J, 2015,13(11): 4302.

[12] 王丰, 陈形, 杨达汉, 等. 草铵膦对斑马鱼胚胎及仔鱼的毒性研究[J]. 农药学学报, 2016, 18(3): 323-329.

[13] 肖龙, 高应美, 梁应鲜, 等. 除草剂敌草快和草铵膦对中华鳑鲏鱼的急性毒性效应[J]. 贵州师范学院学报, 2019, 35(12): 16-19.

[14] Medalie, L., Baker, N.T., Shoda, M.E., et al. Influence of land use and region on glyphosate and aminomethylphosphonic acid in streams in the USA[J]. Sci. Total Environ. 2020, 707: 136008.

[15] Okada, E., Allinson, M., Barral, M.P., et al. Glyphosate and aminomethyl phosphonic acid (AMPA) are commonly found in urban streams and wetlands of Melbourne, Australia[J]. Water Res. 2020,168: 115139.

[16] Woźniak, E., Reszka, E., Jabłońska, E., et al. The selected epigenetic effects of aminomethylphosphonic acid, a primary metabolite of glyphosate on human peripheral blood mononuclear cells (in vitro)[J]. Toxicology in Vitro, 2020,66: 104878.

[17] Cheron, M., Brischoux, F. Aminomethylphosphonic acid alters amphibian embryonic development at environmental concentrations[J]. Environ. Res. 2020,190: 109944.

[18] Mañas, F., Peralta, L., Raviolo, J., et al. Genotoxicity of AMPA, the environmental metabolite of glyphosate, assessed by the comet assay and cytogenetic tests[J]. Ecotoxicol. Environ. Saf. 2009,72: 834-837.

[19] DOMIR, S.C., WUERTZ, D.E. Growth retardation of woody species by three growth regulators[J]. Plant Growth Regulation, 1982,1: 93-105.

[20] 何书海, 曹小聪, 吴海军, 等. 直接进样超高效液相色谱－三重四极杆质谱法快速测定环境水样中草甘膦、氨甲基膦酸、草铵膦及乙烯利残留[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1179-

1184.
[21] 农药资讯网，氟吡草酮等 8 个新登记农药品种介绍，http://www.jsppa.com.cn/news/yanfa/9475.html
[22] 农药资讯网，斥资 125 亿元布局双甘膦生产线的战略考量，http://www.jsppa.com.cn/news/dongtai/6864.html.
[23] 农药资讯网，和邦生物拟发行可转债募资 46 亿元，用于年产 50 万吨双甘膦项目，http://www.jsppa.com.cn/news/dongtai/12909.html
[24] Chemica lBook，CAS 数据库列表--双甘膦，https://www.chemicalbook.com/ChemicalProduct Property_CN_CB7106000.htm.
[25] 王天玉, 武秀停, 赵静, 等. 固相萃取－气相色谱法测定薏苡仁、白茯苓和山药中的草甘膦残留[J]. 分析科学学报, 2014,30(1): 63-66.
[26] 罗彤,付文雯,郭卢云,等. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定茶叶中草甘膦和氨甲基膦酸残留[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(14): 153-158.
[27] 田应涛, 黎其万, 梅文泉, 等. 气相色谱-质谱法测定水样中草甘膦和氨甲基膦酸的残留量[J]. 云南农业科技, 2019 (1): 15-17.
[28] 王敏, 李广益, 高慧, 等. 高效液相色谱-柱后衍生法测定水中草甘膦[J]. 食品科技, 2017, 42(2): 295-297.
[29] 杨华梅, 杭莉. 柱前衍生高效液相色谱法测定饮用水中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸[J]. 卫生研究, 2015,44(4): 671-674.
[30] 张燕, 舒平, 陆敏, 等. 分散固相萃取/衍生化-高效液相色谱-串联质谱法同时测定水和食品中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017,8(4): 1422-1428.
[31] 文唤成, 孙学明, 武广元, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中草甘膦的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2017,53(4): 479-481.
[32] Thomas, P., Ignaz, J., Buerge, A.B., et al. Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017,24(2): 1588-1596.
[33] Angela, S., Chiara, P., Arianna, G., et al. Determination of glyphosate residue in maize and rice using a fast and easy method involving liquid chromatography–mass spectrometry (LC/MS/MS) [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2019,54(3): 205-210.
[34] Demonte, L.D., Michlig, N., Gaggiotti, M., et al. Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method[J]. Science of the Total Environment, 2018,645: 34-43.
[35] 朱惠扬, 李晓晶, 甘平胜, 等. 离子色谱法同时测定水源水和饮用水中草甘膦和氨甲基膦酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2016,26(10): 1396-1397.
[36] Xie, P.J., Li, G., Yang, H.D., et al. Identification of Glyphosate Herbicide with Ion Chromatographic Column Switching Method[J]. Plant Diseases and Pests, 2017,8(6):41-44.

[37] 方素珍, 谢维平. 离子色谱法测定饮用水中的草甘膦含量[J]. 海峡预防医学杂志, 2017, 23(6): 63-65.
[38] 林森煜, 黄嘉乐, 李秀英, 等. 离子色谱法测定食品中草铵膦、草甘膦和氨甲基膦酸的残留[J].食品安全质量检测学报, 2016, 7(5): 1887-1893.
[39] 陶雪梅, 朱红霞, 高立红, 等. 柱后加碱-高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测法测定农田土中草铵膦、氨甲基膦酸和草甘膦的残留[J].色谱, 2019, 37(10): 1004-1010.
[40] 李海侠，李丽萍，等.加速溶剂萃取-离子色谱-串联质谱法测定种植土壤中 5 种强极性农药的残留量,理化检验-化学分测，2024.60（8）：827-831.
[41] 杨小红,朱红霞,等. 离子色谱-串联质谱法测定 4 类水质中 7 种极性有机磷,中国环境监测 . 2022 ,38 (02):156-163.
[42] 赵云芝,王若男, 等. 离子色谱-串联质谱法测定水中有机磷化合物方法研究,四川环境 . 2022 ,41 (06):26-32.
[43] 赵春华，左于一菲，孙倩，高效液相色谱-串联质谱法监测茶叶中痕量草铵膦、草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸残留[J]. 化学分析计量，2018, 27(1): 96-101.
[44] GA/T 1628－2019 法庭科学　生物检材中草甘膦检验　离子色谱-质谱法
[45] HJ 1242－2022 水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法
[46] HJ 1048－2019 水质 17 种苯胺类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法
[47] HJ 1334-2023 土壤和沉积物　全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定　同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法
[48] HJ 1333-2023 水质　全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定　同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法

附件一

方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：　中国环境监测总站

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

项目负责人及职称：　朱红霞　　高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙　电话：010-84943187

报告编写人及职称：　张慧兰　　助理工程师

报告日期：　2021　年　11　月 20 日

1　原始测试数据

1.1　实验室基本情况

本标准按照HJ 168－2020的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的6家实验室分别为：1-浙江省生态环境监测中心、2-河南省生态环境监测中心、3-广西壮族自治区海洋环境监测中心站、4-安徽省合肥生态环境监测中心、5-四川省绵阳生态环境监测中心站、6-四川省广元生态环境监测中心站。

表 1-1　参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
刘铮铮	女	39	高级工程师	化学	14	浙江省生态环境监测中心
陆佳锋	男	35	工程师	应用化学	11	浙江省生态环境监测中心
赵新娜	女	39	工程师	分析化学	10	河南省生态环境监测中心
吴立业	男	35	工程师	分析化学	8	河南省生态环境监测中心
刘洋	女	34	工程师	环境科学	9	河南省生态环境监测中心
陈进营	男	35	工程师	高分子材料与工程	8	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
宋宝	男	25	助理工程师	应用化学	2	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
梁凤	女	28	硕士初期未认定职称	分析化学	1	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
姜传军	男	31	助理工程师	生物科学	6	安徽省合肥生态环境监测中心
程燕	女	41	工程师	农药学	17	安徽省合肥生态环境监测中心
宋望	男	36	工程师	应用化学	12	四川省绵阳生态环境监测中心站
贺颖	女	34	工程师	环境工程	10	四川省绵阳生态环境监测中心站
刘希伟	男	35	工程师	分析化学	5	四川省绵阳生态环境监测中心站
高鑫	男	29	工程师	环境工程	6	四川省绵阳生态环境监测中心站
赵洪兵	男	39	高级工程师	环境科学	12	四川省广元生态环境监测中心站
白灵	女	33	助理工程师	无机化学	4	四川省广元生态环境监测中心站
赵妮娜	女	34	工程师	环境工程	11	四川省广元生态环境监测中心站

表 1-2　参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
离子色谱仪	赛默飞 ICS-5000$^+$	15090235	良好	浙江省生态环境监测中心
质谱仪	爱博才斯 QTRAP 4500	EB252891905	良好	浙江省生态环境监测中心
离子色谱	ICS 2100	13116225	良好	河南省生态环境监测中心
质谱仪	Waters TSQ QUANTUM ACCESS	TQU02160	良好	河南省生态环境监测中心
离子色谱	盛翰 CIC-D120	D1221S126	良好	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
质谱仪	谱育 EXPEC 5210	251P2170022	良好	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
离子色谱	皖仪 IC6200	321052770210423 0001	良好	安徽省合肥生态环境监测中心
质谱仪	AB API4000	V210941206	良好	安徽省合肥生态环境监测中心
离子色谱	ICS1100	160210502	良好	四川省绵阳生态环境监测中心站
质谱仪	AB QTRAP4500	BI27551702	良好	四川省绵阳生态环境监测中心站
离子色谱仪	DIONEX ICS-1500	9030705	良好	四川省广元生态环境监测中心站
质谱仪	AB Sciex API 4000+	BH200871404	良好	四川省广元生态环境监测中心站

表 1-3　标准编制单位统一提供试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯度
草铵膦	LGC Labor GmbH、100 mg	99.04%
氨甲基膦酸	Dr. Ehrenstorfer GmbH、 0.1 g	91.1%
草甘膦	Dr. Ehrenstorfer GmbH、 0.25 g	98.6%
草铵膦-d_3 盐酸盐	Toronto Research Chemicals，1 mg	95%
草甘膦-$^{13}C_2$,^{15}N	ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc.、1 mL	100 μg/L in water
氨甲基膦酸-^{13}C,^{15}N	Toronto Research Chemicals，1 mg	95%

表 1-4　色谱条件及标准曲线情况登记表

实验室号	1	2	3	4	5	6
分离柱（型号，尺寸）	IonPac AS19 2×250 mm	Dionexionpac AS19 2×250 mm	Dionex IonPac AS19 Analytical 2×250 mm	Dionex IonPac AS11-HC 2×250 mm	Dionex IonPac AS19 2×250 mm	Dionex IonPac™ AS11-HC RFIC™ 2×250 mm
保护柱（型号，尺寸）	IonPac AS19 2×50 mm	Dionexionpac AG19 2×50mm	盛瀚 SH-G-1（阴） 50×4.6 mm	Dionex IonPac AG11-HC 2×50 mm	Dionex IonPac AG19 2×50 mm	Dionex IonPac™ AS11-HC 2×50 mm
淋洗液种类	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
进样量	100 μl	100 μl	100 μl	100 μl	100 μl	100 μl
淋洗液条件	0～2 min, 10 mmol/L；6 min, 50 mmol/L；6～15 min, 50mmol/L；15.1～20 min, 10 mmol/L	0～2 min，6 mmol/L；2～12 min　6～25 mmol/L；12～25 min 60 mmol/L；25～30 min，6 mmol/L	0～2.0 min，6 mmol/L；2.0～20.0 min，6～40 mmol/L；20.0～35.0 min，40 mmol/L；35.0～35.1 min，40～6 mmol/L；35.1～40.0 min，6 mmol/L	0～2 min,10 mmol/L;2～16 min,40 mmol/L;16～21 min,40 mmol/L;21～26 min, 10 mmol/L	0～2 min, 5 mmol/L；2～23 min, 5～40 mmol/L；30～35 min, 5 mmol/L	0～2 min, 10 mmol/L；2～20 min, 40 mmol/L；20～31min, 40 mmol/L；31.1～38 min, 10 mmol/L
柱温 ℃	30	30	30	35	32	30
柱流速 ml/min	0.30	0.35	0.35	0.25	0.35	0.25
草甘膦校准曲线相关系数	0.9994	0.9998	0.9991	0.9997	0.9997	0.9998
草铵膦校准曲线相关系数	0.9969	0.9999	0.9999	0.9997	0.9993	0.9992
氨甲基膦酸校准曲线相关系数	0.9991	0.9994	0.9988	0.9999	0.9990	0.9991
抑制器	ADRS600 2 mm	ADRS 600 2 mm	盛瀚 SHY-A-6 阴离子抑制器	WAS01	Dionex ADRS600 2 mm	ASRS™300 2 mm
定量方式（峰面积或峰高）	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积
质谱条件	电喷雾离子源(ESI)，质谱扫描方式：多反应监测(MRM)；离子源温度：600 ℃，负离子模式电压为-4500V，气帘气(Curtain Gas)：35 psi，碰撞气(Collision Gas):9 psi,喷雾气(Ion Source Gas 1):55 psi;辅助加热气(Ion Source Gas 2):60 psi,驻留时间(dwell time)：40 ms。	电喷雾电离(ESI)、选择反应监测(SRM)、离子传输管温度：350 ℃、离子传输管温度：350 ℃，喷雾器温度：500 ℃，鞘气(Sheath Gas)：45 arb，辅助气(Aux Gas)：15 arb，喷射电压为 3500 V	ESI 负离子，MRM 检测，离子源温度 500 ℃，雾化气 1.5 L/min、去溶剂气 1.5 L/min、反吹气 1.8 L/min、碰撞气 0.55 ml/min	电喷雾离子源(ESI)，负离子模式扫描，质谱扫描方式：多反应监测(MRM)：离子源温度 550 ℃，负离子模式电压为-4500 ℃，气帘气 35 psi，喷雾器 55 psi，辅助加热气 55 psi，驻留时间 40 ms	电离方式(ESI)、检测方式、离子源温度(500 ℃)、载气流速(喷雾器 50 psi)	负离子模式扫描，多反应监测(MRM),离子源温度：550 ℃
草甘膦定性和定量离子对、正或负离子扫描	167.9/62.9*; 167.9/78.9，负离子模式扫描	167.862/123.946;167.862/149.946*，负离子扫描	168.05/62.95*; 168.05/149.95，负离子扫描	167.8/123.8; 167.8/62.9* 负离子扫描	167.8/149.9*; 167.8/63.0，负离子扫描	167.9/123.8; 167.9/63.1* 负离子模式扫描
草铵膦定性和定量离子对、正或负离子扫描	179.9/85*;179.9/63，负离子模式扫描	179.912/63.000;179.912/136.000*，负离子扫描	179.9/63.0*;179.9/136.0，负离子扫描	180.0/135.8; 180.0/62.9* 负离子扫描	179.7/94.9*; 179.7/63.0 负离子扫描	179.9/136; 179.9/63.0* 负离子模式扫描

实验室号	1	2	3	4	5	6
氨甲基膦酸定性和定量离子对、正或负离子扫描	109.8/79*;109.8/63，负离子模式扫描	109.862/78.875;109.862/62.875*，负离子扫描	109.9/63.0*;109.9/78.9，负离子扫描	109.8/78.8;109.8/62.9*负离子扫描	109.7/62.9*;109.7/78.8负离子扫描	109.9/78.9;109.9 /63.0*负离子模式扫描
注：*定量离子						

1.2　3 种有机磷的检出限原始数据

将 6 家实验室对 3 种有机磷检出限数据进行汇总，其结果见表 1-5-1～表 1-5-6。由表此可以看出，六家方法验证单位测定的草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的方法检出限均符合 HJ 168－2020 在附录 A.1.1 中对目标化合物为多组分的分析方法检出限的测试要求，即有 50%的目标化合物样品浓度在 3～5 倍计算出的方法检出限范围内，且 100%的目标化合物样品浓度在 1～10 倍计算出的方法检出限范围内。

表 1-5-1　方法检出限、测定下限数据表

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 28 日—29 日

3 种有机磷		草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
测定次数（μg/L）	1	0.059	0.189	0.226
	2	0.052	0.220	0.206
	3	0.045	0.197	0.228
	4	0.053	0.174	0.192
	5	0.054	0.218	0.184
	6	0.059	0.197	0.216
	7	0.054	0.194	0.196
平均值$\bar{\chi}_1$（μg/L）		0.054	0.198	0.207
标准偏差 S_1（μg/L）		0.0048	0.016	0.017
加标浓度（μg/L）		0.05	0.20	0.20
t 值		3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（μg/L）		0.0149	0.0506	0.0538
方法检出限（μg/L）		0.02	0.06	0.06
测定下限（μg/L）		0.08	0.24	0.24

表 1-5-2　方法检出限、测定下限数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 12 日—5 月 13 日

3 种有机磷		草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
测定次数（μg/L）	1	0.044	0.078	0.072
	2	0.039	0.072	0.069
	3	0.04	0.077	0.068
	4	0.037	0.080	0.074
	5	0.045	0.089	0.067
	6	0.044	0.078	0.072
	7	0.038	0.082	0.068
平均值$\bar{\chi}_2$（μg/L）		0.041	0.079	0.070
标准偏差 S_2（μg/L）		0.0033	0.0052	0.0026
加标浓度（μg/L）		0.05	0.05	0.05
t 值		3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（μg/L）		0.0103	0.0164	0.00831
方法检出限（μg/L）		0.02	0.02	0.009
测定下限（μg/L）		0.08	0.08	0.036

表 1-5-3　方法检出限、测定下限数据表

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 2 日—10 月 7 日

3 种有机磷		草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
测定次数（μg/L）	1	0.074	0.097	0.347
	2	0.077	0.096	0.357
	3	0.079	0.102	0.397
	4	0.078	0.083	0.354
	5	0.079	0.086	0.355
	6	0.080	0.098	0.300
	7	0.071	0.091	0.349
平均值$\bar{\chi}_3$（μg/L）		0.077	0.094	0.351
标准偏差 S_3（μg/L）		0.0032	0.0071	0.028
加标浓度（μg/L）		0.08	0.10	0.30
t 值		3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（μg/L）		0.0101	0.0224	0.0892
方法检出限（μg/L）		0.02	0.03	0.09
测定下限（μg/L）		0.08	0.12	0.36

表 1-5-4　方法检出限、测定下限数据表

验证单位：安徽省合肥生态环境监测中心

测试日期：2021 年 7 月 2 日

3 种有机磷		草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
测定次数（μg/L）	1	0.114	0.348	0.403
	2	0.122	0.369	0.435
	3	0.106	0.344	0.461
	4	0.118	0.375	0.467
	5	0.120	0.398	0.399
	6	0.116	0.348	0.432
	7	0.111	0.348	0.432
平均值$\bar{\chi}_4$（μg/L）		0.115	0.361	0.433
标准偏差 S_4（μg/L）		0.0055	0.020	0.026
加标浓度（μg/L）		0.10	0.30	0.40
t 值		3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（μg/L）		0.0173	0.0632	0.0812
方法检出限（μg/L）		0.02	0.07	0.09
测定下限（μg/L）		0.08	0.28	0.36

表 1-5-5　方法检出限、测定下限数据表

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 7 月 14 日—15 日

3 种有机磷		草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
测定次数（μg/L）	1	0.0113	0.0173	0.0075
	2	0.0124	0.0176	0.0073
	3	0.0119	0.0173	0.0090
	4	0.0130	0.0168	0.0071
	5	0.0124	0.0168	0.0076
	6	0.0101	0.0206	0.0078
	7	0.0116	0.0149	0.0086
平均值$\bar{\chi}_5$（μg/L）		0.0118	0.0173	0.0078
标准偏差 S_5（μg/L）		0.00094	0.0017	0.00070
加标浓度（μg/L）		0.010	0.020	0.010
t 值		3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（μg/L）		0.00297	0.00533	0.00220
方法检出限（μg/L）		0.003	0.006	0.003
测定下限（μg/L）		0.012	0.024	0.012

表 1-5-6　方法检出限、测定下限数据表

验证单位：四川省广元生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 9 日—10 月 10 日

3 种有机磷		草甘膦	草铵膦	氨甲基膦酸
测定次数（μg/L）	1	0.118	0.305	0.262
	2	0.107	0.294	0.300
	3	0.107	0.278	0.311
	4	0.102	0.294	0.291
	5	0.100	0.290	0.298
	6	0.106	0.331	0.273
	7	0.113	0.254	0.304
平均值$\bar{\chi}_6$（μg/L）		0.108	0.292	0.291
标准偏差 S_6（μg/L）		0.0062	0.0236	0.0176
加标浓度（μg/L）		0.10	0.30	0.30
t 值		3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限（μg/L）		0.0194	0.0742	0.0554
方法检出限（μg/L）		0.02	0.08	0.06
测定下限（μg/L）		0.08	0.32	0.24

1.3　方法精密度测试原始数据

将 6 家实验室对标准溶液的精密度数据进行汇总，其结果见表 1-6-1～表 1-6-6。

表 1-6-1　标准溶液的精密度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 28 日—29 日

3 种有机磷（μg/L）		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{\chi}_1$（μg/L）	标准偏差 S_1（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	相对误差 RE_1（%）
		1	2	3	4	5	6				
草甘膦	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.0052	9.7	0
	0.5	0.47	0.44	0.46	0.49	0.49	0.47	0.47	0.021	4.4	-6.0
	2.0	2.02	1.93	2.00	1.93	1.88	1.83	1.93	0.073	3.8	-3.5
	9.0	8.81	8.70	8.87	9.02	7.14	8.95	8.58	0.71	8.3	-4.7
草铵膦	0.05	0.05	0.06	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05	0.0068	14	0
	0.5	0.49	0.47	0.49	0.53	0.48	0.49	0.49	0.021	4.2	-2.0
	2.0	2.30	2.34	2.34	2.18	2.33	2.31	2.30	0.061	2.7	15
	9.0	9.93	10.05	9.77	10.05	9.18	8.23	9.54	0.72	7.5	6.0
氨甲基膦酸	0.05	0.07	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.0076	14	20
	0.5	0.43	0.47	0.51	0.40	0.50	0.46	0.46	0.042	9.0	-8.0
	2.0	1.98	1.97	1.86	1.86	1.84	1.85	1.89	0.063	3.3	-5.5
	9.0	8.34	8.66	9.03	9.28	9.13	9.11	8.93	0.35	4.0	-0.8

表 1-6-2　精密度测试数据（标准溶液）

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 11 日—5 月 13 日

3 种有机磷（μg/L）		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{\chi}_2$（μg/L）	标准偏差 S_2（μg/L）	相对标准偏差 RSD_2（%）	相对误差 RE_2（%）
		1	2	3	4	5	6				
草甘膦	0.5	0.47	0.52	0.51	0.54	0.52	0.50	0.51	0.022	4.3	2.0

3 种有机磷（μg/L）		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{\chi}_2$（μg/L）	标准偏差 S_2（μg/L）	相对标准偏差 RSD_2（%）	相对误差 RE_2（%）
		1	2	3	4	5	6				
	2.0	2.11	2.11	2.11	1.96	1.92	2.10	2.05	0.088	4.3	2.5
	9.0	9.35	9.32	8.71	9.12	8.93	9.29	9.12	0.26	2.8	1.3
草铵膦	0.5	0.48	0.55	0.46	0.47	0.49	0.45	0.48	0.035	7.3	-4.0
	2.0	1.97	2.21	2.23	2.21	2.26	2.27	2.19	0.11	5.1	9.5
	9.0	10.8	9.89	9.91	9.56	9.33	9.47	9.83	0.53	5.4	9.2
氨甲基膦酸	0.5	0.47	0.39	0.38	0.47	0.40	0.37	0.41	0.047	11	-18
	2.0	2.01	2.26	2.25	2.18	2.30	2.06	2.18	0.12	5.4	9.0
	9.0	9.04	10.1	9.76	9.28	10.3	9.16	9.61	0.52	5.5	6.8

表 1-6-3　精密度测试数据（标准溶液）

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 2 日—10 月 7 日

3 种有机磷（μg/L）		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{\chi}_3$（μg/L）	标准偏差 S_3（μg/L）	相对标准偏差 RSD_3（%）	相对误差 RE_3（%）
		1	2	3	4	5	6				
草甘膦	0.5	0.41	0.47	0.44	0.44	0.44	0.47	0.45	0.022	5.0	-10
	2.0	1.94	1.74	1.90	1.77	1.74	1.74	1.81	0.092	5.1	-9.5
	9.0	9.56	9.27	8.95	8.95	9.57	8.72	9.17	0.35	3.9	1.9
草铵膦	0.5	0.47	0.51	0.46	0.46	0.47	0.46	0.47	0.019	4.0	-6.0
	2.0	1.91	1.99	1.87	1.88	1.80	1.86	1.89	0.062	3.3	-5.5
	9.0	8.83	8.70	9.01	9.16	9.62	9.17	9.08	0.32	3.5	0.9
氨甲基膦酸	0.5	0.36	0.43	0.45	0.45	0.40	0.48	0.43	0.042	9.9	-14
	2.0	1.66	1.73	1.77	1.77	1.69	1.63	1.71	0.058	3.4	-14

3 种有机磷（μg/L）		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{\chi}_3$（μg/L）	标准偏差 S_3（μg/L）	相对标准偏差 RSD_3（%）	相对误差 RE_3（%）
		1	2	3	4	5	6				
	9.0	8.48	8.51	8.28	8.79	9.21	8.75	8.67	0.32	3.7	-3.7

表 1-6-4　精密度测试数据（标准溶液）

验证单位：安徽省合肥生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 8 日—6 月 9 日

3 种有机磷（μg/L）		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{\chi}_4$（μg/L）	标准偏差 S_4（μg/L）	相对标准偏差 RSD_4（%）	相对误差 RE_4（%）
		1	2	3	4	5	6				
草甘膦	0.5	0.48	0.49	0.48	0.50	0.48	0.49	0.48	0.0076	1.6	-4.0
	2.0	2.05	2.09	1.98	1.95	1.84	1.97	1.98	0.087	4.4	-1.0
	9.0	9.39	8.69	8.77	8.89	9.11	9.65	9.08	0.38	4.1	0.9
草铵膦	0.5	0.44	0.52	0.47	0.51	0.45	0.49	0.48	0.031	6.5	-4.0
	2.0	1.99	1.94	1.98	1.93	1.97	1.96	1.96	0.023	1.2	-2.0
	9.0	9.14	9.26	8.79	9.11	8.74	9.08	9.02	0.21	2.3	0.2
氨甲基膦酸	0.5	0.48	0.46	0.46	0.45	0.45	0.47	0.46	0.012	2.5	-8.0
	2.0	1.97	2.08	2.08	2.03	1.78	2.16	2.02	0.13	6.5	1.0
	9.0	9.73	9.09	9.07	8.99	9.56	9.86	9.38	0.38	4.0	4.2

表 1-6-5　精密度测试数据（标准溶液）

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 7 月 16 日—17

3 种有机磷（μg/L）		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{\chi}_5$（μg/L）	标准偏差 S_5（μg/L）	相对标准偏差 RSD_5（%）	相对误差 RE_5（%）
		1	2	3	4	5	6				
草甘膦	0.05	0.046	0.047	0.045	0.047	0.052	0.048	0.048	0.0024	5.1	-4.0
	0.5	0.458	0.475	0.500	0.515	0.468	0.487	0.484	0.021	4.4	-3.2
	2.0	1.94	1.91	1.92	1.97	1.91	1.95	1.93	0.024	1.3	-3.5
	9.0	8.95	8.96	9.07	8.92	9.06	8.97	8.99	0.062	0.69	-0.1
草铵膦	0.05	0.047	0.049	0.049	0.046	0.046	0.047	0.047	0.0012	2.6	-6.0
	0.5	0.479	0.496	0.498	0.487	0.490	0.503	0.492	0.0086	1.7	-1.6
	2.0	2.06	2.05	2.12	2.04	2.02	2.04	2.06	0.035	1.7	3.0
	9.0	9.47	9.48	9.18	9.24	9.44	9.27	9.35	0.13	1.4	3.9
氨甲基膦酸	0.05	0.046	0.042	0.047	0.044	0.046	0.047	0.045	0.0019	4.3	-10
	0.5	0.454	0.472	0.458	0.464	0.458	0.458	0.461	0.0064	1.4	-7.8
	2.0	2.20	2.12	2.00	2.14	2.14	2.19	2.13	0.072	3.4	6.5
	9.0	9.62	9.91	9.68	9.29	9.75	9.43	9.61	0.22	2.3	6.8

表 1-6-6 精密度测试数据（标准溶液）

验证单位：四川省广元生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 9 日—10 月 10 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{\chi}_6$	标准偏差 S_6	相对标准偏差	相对误差 RE_6
（μg/L）		1	2	3	4	5	6	（μg/L）	（μg/L）	RSD_6（%）	（%）
草甘膦	0.5	0.50	0.49	0.50	0.51	0.45	0.49	0.49	0.020	4.0	-2.0
	2.0	2.08	2.02	2.10	1.98	1.99	2.01	2.03	0.049	2.4	1.5
	9.0	9.78	9.56	9.45	9.06	9.19	9.19	9.37	0.27	2.9	4.1
草铵膦	0.5	0.50	0.50	0.52	0.49	0.49	0.50	0.50	0.010	2.1	0.0
	2.0	2.04	2.02	2.04	2.04	2.05	2.00	2.03	0.018	0.90	1.5
	9.0	8.97	9.26	8.99	9.30	9.30	8.99	9.14	0.17	1.8	1.6
氨甲基膦酸	0.5	0.51	0.48	0.51	0.50	0.50	0.51	0.50	0.0097	1.9	0.0
	2.0	2.08	2.02	1.99	2.16	2.11	1.96	2.05	0.076	3.7	2.5
	9.0	9.26	9.26	9.20	8.89	8.88	8.79	9.05	0.22	2.4	0.6

1.4 方法正确度及实际样品测试原始数据

将 6 家实验室对《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》中地表水、地下水、生活污水和工业废水的加标样品进行正确度和回收率数据进行汇总，其结果见表 1-7-1～表 1-10-6。

表 1-7-1　地表水样品加标测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 6 日—6 月 7 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_1$、$\bar{y}_1$（μg/L）	加标量 μ（μg/L）	标准偏差 S_1（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_1（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.0068	25	118
	加标样品	0.06	0.06	0.07	0.09	0.09	0.08	0.07		0.011	14	
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.021	19	109
	加标样品	0.12	0.08	0.09	0.12	0.12	0.13	0.11				
氨甲基膦酸	样品	0.11	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.11	0.20	0.0032	2.8	116
	加标样品	0.38	0.37	0.35	0.31	0.31	0.35	0.35		0.029	8.3	
注：ND 表示未检出。												

表 1-7-2　地表水样品加标测试数据

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 7 月 9 日—7 月 15 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_2$、$\bar{y}_2$（μg/L）	加标量 μ（μg/L）	标准偏差 S_2（μg/L）	相对标准偏差 RSD_2（%）	加标回收率 P_2（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.0015	19	89.2
	加标样品	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04		0.0048	11	
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0056	6.9	81.0
	加标样品	0.07	0.09	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08				

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_2$、$\bar{y}_2$（μg/L）	加标量 μ（μg/L）	标准偏差 S_2（μg/L）	相对标准偏差 RSD_2（%）	加标回收率 P_2（%）
		1	2	3	4	5	6					
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.20	0.0071	3.7	94.5
	加标样品	0.19	0.19	0.20	0.18	0.19	0.18	0.19				
注：ND 表示未检出。												

表 1-7-3　地表水样品加标测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 2 日—10 月 7 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_3$、$\bar{y}_3$（μg/L）	加标量 μ（μg/L）	标准偏差 S_3（μg/L）	相对标准偏差 RSD_3（%）	加标回收率 P_3（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.0024	14	106
	加标样品	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06		0.0027	4.3	
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.086	9.3	92.3
	加标样品	0.08	0.09	0.10	0.08	0.10	0.10	0.09				
氨甲基膦酸	样品	0.08	0.10	0.09	0.10	0.08	0.10	0.09	0.20	0.0098	11	80.3
	加标样品	0.23	0.24	0.25	0.28	0.25	0.26	0.25		0.016	6.5	
注：ND 表示未检出。												

表 1-7-4　地表水样品加标测试数据

验证单位：安徽省合肥生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 16 日—6 月 18 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_4$、$\bar{y}_4$（μg/L）	加标量 μ（μg/L）	标准偏差 S_4（μg/L）	相对标准偏差 RSD_4（%）	加标回收率 P_4（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.0012	5.5	113
	加标样品	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.09	0.07		0.011	16	
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.013	12	107
	加标样品	0.11	0.09	0.12	0.11	0.10	0.12	0.11				
氨甲基膦酸	样品	0.09	0.10	0.11	0.10	0.10	0.11	0.10	0.20	0.007	6.7	91.3
	加标样品	0.27	0.25	0.32	0.30	0.30	0.26	0.28		0.028	9.8	
注：ND 表示未检出。												

表 1-7-5　地表水样品加标测试数据

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 7 月 18 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_5$、$\bar{y}_5$（μg/L）	加标量 μ（μg/L）	标准偏差 S_5（μg/L）	相对标准偏差 RSD_5（%）	加标回收率 P_5（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0.009	0.008	0.009	0.007	0.011	0.010	0.009	0.040	0.0014	16	99.9
	加标样品	0.052	0.052	0.044	0.048	0.051	0.046	0.049		0.0034	7.0	
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	0.0034	3.2	107
	加标样品	0.113	0.105	0.106	0.105	0.104	0.109	0.107				
氨甲基膦酸	样品	0.146	0.142	0.137	0.130	0.131	0.136	0.137	0.200	0.0062	4.5	109
	加标样品	0.317	0.351	0.350	0.368	0.362	0.368	0.353		0.019	5.4	
注：ND 表示未检出。												

表 1-7-6　地表水样品加标测试数据

验证单位：四川省广元生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 21 日—22 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_6$、$\bar{y}_6$（μg/L）	加标量 μ（μg/L）	标准偏差 S_6（μg/L）	相对标准偏差 RSD_6（%）	加标回收率 P_6（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	0.0034	8.9	94.3
	加标样品	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04				
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0083	9.4	88.2
	加标样品	0.08	0.08	0.10	0.09	0.08	0.10	0.09				
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.20	0.011	6.4	84.7
	加标样品	0.17	0.17	0.16	0.16	0.18	0.19	0.17				
注：ND 表示未检出。												

表 1-8-1　地下水样品加标测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 6 日—6 月 7 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_1$、$\bar{y}_1$（μg/L）	加标量 μ（μg/L）	标准偏差 S_1（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_1（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0040	4.3	94.2
	加标样品	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09				
草铵膦	样品	4.81	3.91	3.94	3.76	3.62	3.65	3.95	5.00	0.44	11	128

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_1$、$\bar{y}_1$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_1（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_1（%）
		1	2	3	4	5	6					
	加标样品	10.3	10.1	10.2	10.2	11.0	10.3	10.4		0.33	3.2	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.017	21	82.2
	加标样品	0.08	0.07	0.11	0.08	0.06	0.09	0.08				
注：ND 表示未检出。												

表 1-8-2　地下水样品加标测试数据

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 7 月 9 日—7 月 15 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_2$、$\bar{y}_2$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_2（μg/L）	相对标准偏差 RSD_2（%）	加标回收率 P_2（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0077	10	76.5
	加标样品	0.07	0.07	0.08	0.09	0.08	0.07	0.08				
草铵膦	样品	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	5.00	0	0	110
	加标样品	6.94	6.78	6.69	7.14	7.16	7.36	7.01		0.26	3.6	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0015	1.3	115
	加标样品	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12				
注：ND 表示未检出。												

表 1-8-3　地下水样品加标测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 2 日—10 月 7 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_3$、$\overline{y}_3$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_3（μg/L）	相对标准偏差 RSD_3（%）	加标回收率 P_3（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0044	4.6	94.5
	加标样品	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09				
草铵膦	样品	3.33	3.26	3.24	3.18	3.32	3.34	3.28	5.00	0.063	1.9	90.6
	加标样品	7.93	7.86	7.72	7.72	7.78	7.83	7.81		0.083	1.1	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.014	15	91.5
	加标样品	0.09	0.10	0.11	0.09	0.08	0.08	0.09				
注：ND 表示未检出。												

表 1-8-4　地下水样品加标测试数据

验证单位：安徽省合肥生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 16 日—6 月 18 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_4$、$\overline{y}_4$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_4（μg/L）	相对标准偏差 RSD_4（%）	加标回收率 P_4（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0064	6.4	100
	加标样品	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10				
草铵膦	样品	3.79	3.92	3.79	3.67	3.81	3.85	3.81	5.00	0.082	2.2	102

	加标样品	8.97	9.16	8.62	9.25	8.63	8.73	8.89		0.27	3.1	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.019	20	92.7
	加标样品	0.11	0.07	0.07	0.09	0.10	0.12	0.09				
注：ND 表示未检出。												

表 1-8-5　地下水样品加标测试数据

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 7 月 19 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_5$、$\overline{y}_5$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_5（μg/L）	相对标准偏差 RSD_5（%）	加标回收率 P_5（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	0.0021	2.1	96.2
	加标样品	0.098	0.098	0.093	0.097	0.094	0.097	0.096				
草铵膦	样品	4.39	4.40	4.39	4.46	4.37	4.31	4.39	5.00	0.048	1.1	110
	加标样品	9.97	10.0	9.84	9.87	9.81	9.96	9.91		0.078	0.79	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	0.0079	7.2	110
	加标样品	0.095	0.114	0.117	0.113	0.108	0.111	0.110				
注：ND 表示未检出。												

表 1-8-6　地下水样品加标测试数据

验证单位：四川省广元生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 21 日—22 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_6$、$\bar{y}_6$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_6（μg/L）	相对标准偏差 RSD_6（%）	加标回收率 P_6（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0046	5.2	89.2
	加标样品	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09				
草铵膦	样品	2.93	3.01	2.93	3.04	3.04	2.91	2.98	5.0	0.060	2.0	98.9
	加标样品	8.13	8.10	7.71	7.87	7.82	7.91	7.92		0.16	2.1	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0059	5.9	100
	加标样品	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10				
注：ND 表示未检出。												

表 1-9-1　生活污水样品加标测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 6 日—6 月 7 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\bar{x}_1$、$\bar{y}_1$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_1（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_1（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0060	5.1	118
	加标样品	0.11	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12				
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.015	12	125

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{x}_1$、$\bar{y}_1$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_1（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_1（%）
		1	2	3	4	5	6					
	加标样品	0.14	0.13	0.13	0.14	0.10	0.13	0.13				
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.022	21	103
	加标样品	0.11	0.10	0.09	0.08	0.11	0.14	0.10				
注：ND 表示未检出。												

表 1-9-2　生活污水样品加标测试数据

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 7 月 9 日—7 月 15 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{x}_2$、$\bar{y}_2$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_2（μg/L）	相对标准偏差 RSD_2（%）	加标回收率 P_2（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0.01	ND	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.0016	26	77.7
	加标样品	0.09	0.08	0.08	0.10	0.08	0.08	0.08		0.0061	7.2	
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0092	10	89.2
	加标样品	0.09	0.10	0.08	0.10	0.10	0.08	0.09				
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0055	5.0	110
	加标样品	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11				
注：ND 表示未检出。												

表 1-9-3　生活污水样品加标测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 2 日—10 月 7 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_3$、$\overline{y}_3$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_3（μg/L）	相对标准偏差 RSD_3（%）	加标回收率 P_3（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0035	4.1	86.5
	加标样品	0.08	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09				
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0041	4.8	85.0
	加标样品	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.09				
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0042	5.0	83.8
	加标样品	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08				
注：ND 表示未检出。												

表 1-9-4　生活污水样品加标测试数据

验证单位：安徽省合肥生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 16 日—6 月 18 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_4$、$\overline{y}_4$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_4（μg/L）	相对标准偏差 RSD_4（%）	加标回收率 P_4（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0058	5.8	99.5
	加标样品	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10				
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0061	5.4	114

	加标样品	0.11	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11				
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.011	9.7	110
	加标样品	0.11	0.10	0.12	0.13	0.10	0.11	0.11				
注：ND 表示未检出。												

表 1-9-5　生活污水样品加标测试数据

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 7 月 18 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_5$、$\overline{y}_5$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_5（μg/L）	相对标准偏差 RSD_5（%）	加标回收率 P_5（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	0.0038	3.9	97.2
	加标样品	0.098	0.102	0.092	0.101	0.096	0.095	0.097				
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	0.0031	2.9	105
	加标样品	0.106	0.107	0.108	0.106	0.106	0.099	0.105				
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	0.014	14	96.7
	加标样品	0.092	0.111	0.099	0.083	0.081	0.114	0.097				
注：ND 表示未检出。												

表 1-9-6　生活污水样品加标测试数据

验证单位：四川省广元生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 21 日—10 月 22 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_6$、$\overline{y}_6$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_6（μg/L）	相对标准偏差 RSD_6（%）	加标回收率 P_6（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0037	3.9	96.3
	加标样品	0.09	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.10				
草铵膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0063	7.8	80.5
	加标样品	0.08	0.09	0.08	0.07	0.09	0.08	0.08				
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0096	9.4	102
	加标样品	0.10	0.11	0.12	0.10	0.09	0.10	0.10				
注：ND 表示未检出。												

表 1-10-1　工业废水样品加标测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 6 日—6 月 7 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_1$、$\overline{y}_1$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_1（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_1（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.010	10	100
	加标样品	0.09	0.10	0.09	0.10	0.11	0.11	0.10				

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{x}_1$、$\bar{y}_1$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_1（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_1（%）
		1	2	3	4	5	6					
草铵膦	样品	3.06	4.56	5.26	5.94	5.93	4.95	4.95	5.0	1.1	22	111
	加标样品	10.6	11.0	10.3	9.76	10.6	10.7	10.5		0.42	4.0	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.019	19	101
	加标样品	0.11	0.09	0.13	0.08	0.12	0.09	0.10				
注：ND 表示未检出。												

表 1-10-2　工业废水样品加标测试数据

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 7 月 9 日—7 月 15 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值$\bar{x}_2$、$\bar{y}_2$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_2（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_2（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0052	7.3	71.8
	加标样品	0.08	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07				
草铵膦	样品	5.06	5.72	4.59	4.76	4.47	4.59	4.86	5.00	0.47	9.6	88.2
	加标样品	9.16	9.30	9.66	8.75	9.21	9.58	9.28		0.33	3.5	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0022	1.9	117
	加标样品	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12				
注：ND 表示未检出。												

表 1-10-3　工业废水样品加标测试数据

验证单位：广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 2 日—10 月 7 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_3$、$\overline{y}_3$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_3（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_3（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.013	13	102
	加标样品	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.08	0.10				
草铵膦	样品	3.71	3.56	3.35	3.36	3.52	3.60	3.52	5.00	0.14	4.0	94.0
	加标样品	7.97	8.17	8.29	8.00	8.11	8.76	8.21		0.29	3.5	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.016	15	107
	加标样品	0.11	0.11	0.14	0.09	0.10	0.09	0.11				
注：ND 表示未检出。												

表 1-10-4　工业废水样品加标测试数据

验证单位：安徽省合肥生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 16 日—6 月 18 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_4$、$\overline{y}_4$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_4（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_4（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0060	5.1	116
	加标样品	0.11	0.12	0.11	0.12	0.12	0.11	0.12				

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_4$、$\overline{y}_4$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_4（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_4（%）
		1	2	3	4	5	6					
草铵膦	样品	3.96	3.85	3.82	3.89	4.07	3.98	3.93	5.00	0.093	2.4	119
	加标样品	9.77	10.2	9.66	9.88	10.2	9.87	9.93		0.22	2.3	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.022	22	96.7
	加标样品	0.11	0.07	0.08	0.10	0.09	0.13	0.10				
注：ND 表示未检出。												

表 1-10-5　工业废水样品加标测试数据

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 7 月 19 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_5$、$\overline{y}_5$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_5（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_5（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	0.0045	4.1	110
	加标样品	0.113	0.109	0.108	0.110	0.102	0.115	0.110				
草铵膦	样品	4.13	4.19	4.25	4.19	4.15	4.26	4.19	5.00	0.052	1.2	105
	加标样品	9.52	9.47	9.26	9.43	9.47	9.37	9.42		0.093	1.0	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	0.0050	5.1	98.3
	加标样品	0.105	0.101	0.095	0.102	0.092	0.095	0.098				
注：ND 表示未检出。												

表 1-10-6　工业废水样品加标测试数据

验证单位：四川省广元生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 10 月 21 日—10 月 22 日

3 种有机磷		测定结果（μg/L）						平均值 $\overline{x}_6$、$\overline{y}_6$（μg/L）	加标量μ（μg/L）	标准偏差 S_6（μg/L）	相对标准偏差 RSD_1（%）	加标回收率 P_6（%）
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0019	2.3	81.4
	加标样品	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08				
草铵膦	样品	2.79	3.03	3.01	2.83	3.01	3.18	2.98	5.00	0.14	4.8	101
	加标样品	8.22	8.11	8.11	7.92	7.84	7.97	8.03		0.14	1.8	
氨甲基膦酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.0088	8.7	102
	加标样品	0.10	0.12	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10				
注：ND 表示未检出。												

2　方法验证数据汇总

2.1　方法检出限、测定下限数据汇总

统计 6 家验证实验室测定的方法检出限数据，其结果如下表 1-11：

表 1-11　方法检出限、测定下限汇总表

3 种有机磷	6 家验证实验室测定的方法检出限（μg/L）						编制组测定的方法检出限（μg/L）			方法检出限（μg/L）	测定下限（μg/L）
	1	2	3	4	5	6	总站	海南省站	四川省站		
草甘膦	0.02	0.02	0.02	0.02	0.003	0.02	0.01	0.002	0.02	0.02	0.08
草铵膦	0.06	0.02	0.03	0.07	0.006	0.08	0.02	0.004	0.09	0.09	0.36
氨甲基膦酸	0.06	0.009	0.09	0.09	0.003	0.06	0.02	0.004	0.09	0.09	0.36

结论：对 6 家实验室和编制组测定的 3 种有机磷检出限数据进行汇总，草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的方法检出限分别为 0.002 μg/L～0.02 μg/L、0.004 μg/L～0.09 μg/L 和 0.003 μg/L～0.09 μg/L。

方法检出限选用 6 家实验室和编制单位中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限，即当进样量为 100 μl 时，草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的方法检出限分别为 0.02 μg/L、0.09 μg/L、0.09 μg/L，测定下限分别为 0.08 μg/L、0.36 μg/L、0.36 μg/L。

可见，草甘膦的检出限可满足现阶段 I 类地下水质量标准和生活饮用水卫生标准对草甘膦的测定要求。

2.2　方法精密度数据汇总

统计 6 家验证实验室测定的方法精密度数据，标准溶液测定结果见表 2-1-1～表 2-1-6，实际样品结果见表 2-2～表 2-5。

表 2-1-1　实验室间方法精密度验证数据汇总表（草甘膦标准溶液）

实验室号	低浓度（0.50 μg/L）			中浓度（2.00 μg/L）			高浓度（9.00 μg/L）		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
1 浙江	0.47	0.021	4.4	1.93	0.073	3.8	8.58	0.71	8.3

实验室号	低浓度（0.50 μg/L）			中浓度（2.00 μg/L）			高浓度（9.00 μg/L）		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
2 河南	0.51	0.022	4.3	2.05	0.088	4.3	9.12	0.26	2.8
3 广西	0.45	0.022	5.0	1.81	0.092	5.1	9.17	0.35	3.9
4 合肥	0.48	0.0076	1.6	1.98	0.087	4.4	9.08	0.38	4.1
5 绵阳	0.48	0.021	4.4	1.93	0.024	1.3	8.99	0.062	0.69
6 广元	0.49	0.020	4.0	2.03	0.049	2.4	9.37	0.27	2.9
$\bar{\bar{x}}$（μg/L）	0.48			1.96			9.05		
S'（μg/L）	0.020			0.069			0.33		
RSD′（%）	4.0			3.6			3.8		
重复性限 r（μg/L）	0.05			0.20			1.1		
再现性限 R（μg/L）	0.08			0.31			1.2		

表 2-1-2　实验室间方法精密度验证数据汇总表（草铵膦标准溶液）

实验室号	低浓度（0.50 μg/L）			中浓度（2.00 μg/L）			高浓度（9.00 μg/L）		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
1 浙江	0.49	0.021	4.2	2.30	0.061	2.7	9.54	0.72	7.5
2 河南	0.48	0.035	7.3	2.19	0.11	5.1	9.83	0.53	5.4
3 广西	0.47	0.019	4.0	1.89	0.062	3.3	9.08	0.32	3.5
4 合肥	0.48	0.031	6.5	1.96	0.023	1.2	9.02	0.21	2.3

实验室号	低浓度（0.50 μg/L）			中浓度（2.00 μg/L）			高浓度（9.00 μg/L）		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
5 绵阳	0.49	0.0086	1.7	2.06	0.035	1.7	9.35	0.13	1.4
6 广元	0.50	0.010	2.1	2.03	0.018	0.90	9.14	0.17	1.8
$\bar{\bar{x}}$（μg/L）	0.49			2.07			9.33		
S'（μg/L）	0.020			0.052			0.35		
RSD′（%）	4.3			2.5			3.7		
重复性限 r（μg/L）	0.06			0.17			1.1		
再现性限 R（μg/L）	0.07			0.45			1.4		

表 2-1-3　实验室间方法精密度验证数据汇总表（氨甲基膦酸标准溶液）

实验室号	低浓度（0.50 μg/L）			中浓度（2.00 μg/L）			高浓度（9.00 μg/L）		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
1 浙江	0.46	0.042	9.0	1.89	0.063	3.3	8.93	0.35	4.0
2 河南	0.41	0.047	11	2.18	0.12	5.4	9.61	0.52	5.5
3 广西	0.43	0.042	9.9	1.71	0.058	3.4	8.67	0.32	3.7
4 合肥	0.46	0.012	2.5	2.02	0.13	6.5	9.38	0.38	4.0
5 绵阳	0.46	0.0064	1.4	2.13	0.072	3.4	9.61	0.22	2.3
6 广元	0.50	0.0097	1.9	2.05	0.076	3.7	9.05	0.22	2.4
$\bar{\bar{x}}$（μg/L）	0.45			2.00			9.21		

实验室号	低浓度（0.50 μg/L）			中浓度（2.00 μg/L）			高浓度（9.00 μg/L）		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
S'（μg/L）	0.027			0.087			0.34		
RSD′（%）	6.0			4.3			3.7		
重复性限 r（μg/L）	0.09			0.25			0.98		
再现性限 R（μg/L）	0.12			0.54			1.4		

结论：对 6 家实验室测定的标准溶液中 3 种有机磷的精密度数据进行汇总，0.50 μg/L、2.00 μg/L 和 9.00 μg/L 的草甘膦实验室内相对标准偏差分别为 1.6%～5.0%、1.3%～5.1%、0.69%～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 μg/L、0.20 μg/L、1.1 μg/L，再现性限分别为 0.08 μg/L、0.31 μg/L、1.2 μg/L。

0.50 μg/L、2.00 μg/L 和 9.00 μg/L 的草铵膦实验室内相对标准偏差分别为 1.7%～7.3%、0.90%～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 μg/L、0.17 μg/L、1.1 μg/L，再现性限分别为 0.07 μg/L、0.45 μg/L、1.4 μg/L。

0.50 μg/L、2.00 μg/L 和 9.00 μg/L 的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 μg/L、0.25 μg/L、0.98 μg/L，再现性限分别为 0.12 μg/L、0.54 μg/L、1.4 μg/L。

表 2-2　实验室间地表水样品精密度验证数据汇总表

实验室号	加标量为 0.04 μg/L 的草甘膦			加标量为 0.10 μg/L 的草铵膦			加标量为 0.20 μg/L 的氨甲基膦酸		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
1 浙江	0.04	0.011	14	0.11	0.021	19	0.24	0.029	8.3
2 河南	0.03	0.0048	11	0.08	0.0056	6.9	0.19	0.0071	3.7
3 广西	0.04	0.0027	4.3	0.09	0.086	9.3	0.16	0.016	6.5

实验室号	加标量为 0.04 μg/L 的草甘膦			加标量为 0.10 μg/L 的草铵膦			加标量为 0.20 μg/L 的氨甲基膦酸		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
4 合肥	0.05	0.011	16	0.11	0.013	12	0.18	0.028	9.8
5 绵阳	0.04	0.0034	7.0	0.11	0.0034	3.2	0.22	0.019	5.4
6 广元	0.04	0.0034	8.9	0.09	0.0083	9.4	0.17	0.011	6.4
$\bar{\bar{x}}$（μg/L）	0.04			0.10			0.19		
S'（μg/L）	0.0061			0.023			0.018		
RSD′（%）	10			10			6.7		
重复性限 r（μg/L）	0.02			0.10			0.06		
再现性限 R（μg/L）	0.03			0.10			0.10		

结论：对 6 家实验室测定的加标地表水样品中 3 种有机磷的精密度数据进行汇总，草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸加标浓度为 0.04 μg/L、0.10 μg/L 和 0.20 μg/L 的地表水样品，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为 10%、10%、6.7%；重复性限分别为 0.02 μg/L、0.10 μg/L、0.06 μg/L；再现性限为 0.03 μg/L、0.10 μg/L、0.10 μg/L。

表 2-3　实验室间地下水样品精密度验证数据汇总表

实验室号	加标量为 0.10 μg/L 的草甘膦			加标量为 5.00 μg/L 的草铵膦			加标量为 0.10 μg/L 的氨甲基膦酸		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
1 浙江	0.09	0.0040	4.3	6.45	0.33	3.2	0.08	0.017	21
2 河南	0.08	0.0077	10	5.52	0.26	3.6	0.12	0.0015	1.3

实验室号	加标量为 0.10 μg/L 的草甘膦			加标量为 5.00 μg/L 的草铵膦			加标量为 0.10 μg/L 的氨甲基膦酸		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
3 广西	0.09	0.0044	4.6	4.53	0.08	1.1	0.09	0.014	15
4 合肥	0.10	0.0064	6.4	5.08	0.27	3.1	0.09	0.019	20
5 绵阳	0.10	0.0021	2.1	5.52	0.08	0.79	0.11	0.0079	7.2
6 广元	0.09	0.0046	5.2	4.94	0.16	2.1	0.10	0.0059	5.9
$\bar{\bar{x}}$（μg/L）	0.09			5.34			0.10		
S'（μg/L）	0.0049			0.20			0.011		
RSD′（%）	5.4			2.3			12		
重复性限 r（μg/L）	0.01			0.61			0.04		
再现性限 R（μg/L）	0.02			1.9			0.05		

结论：对 6 家实验室测定的加标地下水样品中 3 种有机磷的精密度数据进行汇总，草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸加标浓度为 0.10 μg/L、5.00 μg/L 和 0.10 μg/L 的地下水样品，实验室内相对偏差分别为 2.1%～10%、0.79%～3.6%、1.3%～20%，实验室间相对标准偏差为 5.4%、2.3%、12%；重复性限分别为 0.01 μg/L、0.61 μg/L、0.04 μg/L；再现性限为 0.02 μg/L、1.9 μg/L、0.05 μg/L。

表 2-4　实验室间生活污水样品精密度验证数据汇总表

实验室号	加标量为 0.10 μg/L 的草甘膦			加标量为 0.10 μg/L 的草铵膦			加标量为 0.10 μg/L 的氨甲基膦酸		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
1 浙江	0.12	0.0060	5.1	0.13	0.015	12	0.10	0.022	21
2 河南	0.07	0.0061	7.2	0.09	0.0092	10	0.11	0.0055	5.0
3 广西	0.09	0.0035	4.1	0.09	0.0041	4.8	0.08	0.0042	5.0
4 合肥	0.10	0.0058	5.8	0.11	0.0061	5.4	0.11	0.011	9.7
5 绵阳	0.10	0.0038	3.9	0.11	0.0031	2.9	0.10	0.014	14
6 广元	0.10	0.0037	3.9	0.08	0.0063	7.8	0.10	0.0096	9.4
$\bar{\bar{x}}$（μg/L）	0.10			0.10			0.10		
S'（μg/L）	0.0048			0.0073			0.011		
RSD′（%）	5.0			7.2			11		
重复性限 r（μg/L）	0.01			0.02			0.04		
再现性限 R（μg/L）	0.05			0.06			0.04		

结论：对 6 家实验室测定的加标生活污水样品中 3 种有机磷的精密度数据进行汇总，草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸加标浓度均为 0.10 μg/L 的生活污水样品，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 μg/L、0.02 μg/L、0.04 μg/L；再现性限为 0.05 μg/L、0.06 μg/L、0.04 μg/L。

表 2-5　实验室间工业废水样品精密度验证数据汇总表

实验室号	加标量为 0.10 μg/L 的草甘膦			加标量为 5.00 μg/L 的草铵膦			加标量为 0.10 μg/L 的氨甲基膦酸		
	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（μg/L）	S_i（μg/L）	RSD_i（%）
1 浙江	0.10	0.010	10	5.55	0.42	4.0	0.10	0.019	19
2 河南	0.07	0.0052	7.3	4.42	0.33	3.5	0.12	0.0022	1.9
3 广西	0.10	0.013	13	4.69	0.29	3.5	0.11	0.016	15
4 合肥	0.12	0.0060	5.1	6.00	0.22	2.3	0.10	0.023	24
5 绵阳	0.11	0.0045	4.1	5.23	0.093	1.0	0.10	0.0050	5.1
6 广元	0.08	0.0019	2.3	5.05	0.14	1.8	0.10	0.0088	8.7
$\bar{\bar{x}}$（μg/L）	0.10			5.16			0.11		
S'（μg/L）	0.0068			0.25			0.012		
RSD′（%）	7.0			2.7			12		
重复性限 r（μg/L）	0.02			0.76			0.04		
再现性限 R（μg/L）	0.06			1.7			0.04		

结论：对 6 家实验室测定的加标工业废水样品中 3 种有机磷的精密度数据进行汇总，草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸加标浓度为 0.10 μg/L、5.00 μg/L 和 0.10 μg/L 的工业废水样品，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；再现性限为 0.06 μg/L、1.7 μg/L、0.04 μg/L。

2.3 方法正确度数据汇总

统计 6 家验证实验室测定的正确度数据，标准溶液结果见表 2-6，实际样品结果如下表 2-7。

表 2-6 实验室间标准溶液测定正确度验证数据汇总表

实验室号	草甘膦						草铵膦						氨甲基磷酸					
	0.5 μg/L		2.0 μg/L		9.0 μg/L		0.5 μg/L		2.0 μg/L		9.0 μg/L		0.5 μg/L		2.0 μg/L		9.0 μg/L	
	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE_i (%)	$\bar{x}_i$ (μg/L)	RE_i (%)
1 浙江	0.47	-6.0	1.93	-3.5	8.58	-4.7	0.49	-2.0	2.3	15	9.54	6.0	0.46	-8.0	1.89	-5.5	8.93	-0.8
2 河南	0.51	2.0	2.05	2.5	9.12	1.3	0.48	-4.0	2.19	9.5	9.83	9.2	0.41	-18	2.18	9.0	9.61	6.8
3 广西	0.45	-10	1.81	-9.5	9.17	1.9	0.47	-6.0	1.89	-5.5	9.08	0.9	0.43	-14	1.71	-15	8.67	-3.7
4 合肥	0.48	-4.0	1.98	-1.0	9.08	0.9	0.48	-4.0	1.96	-2.0	9.02	0.2	0.49	-8.0	2.02	1.0	9.38	4.2
5 绵阳	0.484	-3.2	1.93	-3.5	8.99	-0.1	0.492	-1.6	2.06	3.0	9.35	3.9	0.461	-7.8	2.13	6.5	9.61	6.8
6 广元	0.49	-2.0	2.03	1.5	9.37	4.1	0.50	0	2.03	1.5	9.14	1.6	0.50	0	2.05	2.5	9.05	0.6
$\bar{RE}$（%）	-3.9		-2.3		0.6		-2.9		3.6		3.6		-9.3		-0.3		2.3	
S_{RE}（%）	3.7		4.0		2.7		2.0		6.9		3.2		5.6		8.0		3.9	

结论：对 6 家实验室测定的标准溶液中 3 种有机磷的正确度数据进行汇总，0.50 μg/L、2.00 μg/L 和 9.00 μg/L 草甘膦的相对误差分别为−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%。

0.50 μg/L、2.00 μg/L 和 9.00 μg/L 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%。

0.50 μg/L、2.00 μg/L 和 9.00 μg/L 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%。

表 2-7-1　实验室间加标实际样品测定正确度验证数据汇总表（草甘膦）

实验室号	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	P_i（%）	P_i（%）	P_i（%）	P_i（%）
1 浙江	118	94.2	118	100
2 河南	89.2	76.5	77.7	71.8
3 广西	106	94.5	86.5	102
4 合肥	113	100	99.5	116
5 绵阳	99.9	96.2	97.2	110
6 广元	94.3	89.2	96.3	81.4
$\overline{P}$（%）	103	91.8	95.9	96.9
$S_{\overline{P}}$（%）	11	8.3	14	17
$\overline{P}\pm 2S_{\overline{P}}$（%）	103±22	91.8±17	95.9±27	96.9±34

表 2-7-2　实验室间加标实际样品测定正确度验证数据汇总表（草铵膦）

实验室号	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	P_i（%）	P_i（%）	P_i（%）	P_i（%）
1 浙江	109	128	125	111
2 河南	81.0	110	89.2	88.2
3 广西	92.3	90.6	85.0	94.0
4 合肥	107	102	114	120
5 绵阳	107	110	105	105
6 广元	88.2	98.9	80.5	101
$\overline{P}$（%）	97.4	107	99.8	103
$S_{\overline{P}}$（%）	12	13	18	11
$\overline{P}\pm 2S_{\overline{P}}$（%）	97.4±24	107±26	99.8±35	103±23

表 2-7-3　实验室间加标实际样品测定正确度验证数据汇总表（氨甲基膦酸）

实验室号	地表水	地下水	生活污水	工业废水
	P_i（%）	P_i（%）	P_i（%）	P_i（%）
1 浙江	116	82.2	103	101
2 河南	94.5	115	110	117
3 广西	80.3	91.5	83.8	107
4 合肥	91.3	92.7	110	96.3
5 绵阳	109	110	96.7	98.3
6 广元	84.7	100	102	102
$\overline{P}$（%）	96.0	98.6	101	104
$S_{\overline{P}}$（%）	14	12	9.8	7.5
$\overline{P} \pm 2\,S_{\overline{P}}$（%）	96.0±28	98.6±25	101±20	104±15

结论：对 6 家实验室测定的实际样品中 3 种有机磷的正确度数据进行汇总，草甘膦在地表水、地下水、生活污水和工业废水中的加标回收率均值分别为 103%、91.8%、95.9%、96.9%，加标回收率标准偏差为 11%、8.3%、14%、17%，加标回收率最终值为 103%±22%、91.8%±17%、95.9%±27%、96.9%±34%。

草铵膦在地表水、地下水、生活污水和工业废水中的加标回收率均值分别为 97.4%、107%、99.8%、103%，加标回收率标准偏差为 12%、13%、18%、11%，加标回收率最终值为 97.4%±24%、107%±26%、99.8%±35%、103%±23%。

氨甲基膦酸在地表水、地下水、生活污水、工业废水中的加标回收率均值分别为 96.0%、98.6%、101%、104%，加标回收率标准偏差为 14%、12%、9.8%、7.5%，加标回收率最终值为 96.0%±28%、98.6%±25%、101%±20%、104%±15%。

3　方法验证结论

编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

（1）检出限及测定下限

汇总 6 家验证实验室以及 3 家方法编制单位对 3 种有机磷检出限数据，草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的方法检出限分别为 0.002 μg/L～0.02 μg/L、0.004 μg/L～0.09 μg/L 和 0.003 μg/L～0.09 μg/L。

方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限。即当进样量为 100 μl 时，草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的方法检出限分别为 0.02 μg/L、0.09 μg/L、0.09 μg/L，测定下限分别为 0.08 μg/L、0.36 μg/L、0.36 μg/L。

可见，草甘膦的检出限可满足现阶段Ⅰ类地下水质量标准和生活饮用水卫生标准对草甘膦的测定要求。

（2）精密度

①标准溶液精密度测试结果

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 μg/L、0.20 μg/L、1.1 μg/L，再现性限分别为 0.08 μg/L、0.31 μg/L、1.2 μg/L。

草铵膦实验室内相对标准偏差分别为 1.7%～7.3%、0.90%～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 μg/L、0.17 μg/L、1.1 μg/L，再现性限分别为 0.07 μg/L、0.45 μg/L、1.4 μg/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 μg/L、0.25 μg/L、0.98 μg/L，再现性限分别为 0.12 μg/L、0.54 μg/L、1.4 μg/L。

②实际样品精密度测试结果

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 μg/L、0.10 μg/L、0.20 μg/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 μg/L、0.10 μg/L、0.06 μg/L；再现性限分别为 0.03 μg/L、0.10 μg/L、0.10 μg/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 μg/L、5.00 μg/L、0.10 μg/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%、0.79%～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 μg/L、0.61 μg/L、0.04 μg/L；再现性限分别为 0.02 μg/L、1.9 μg/L、0.05 μg/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 μg/L、0.10 μg/L、0.10 μg/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 μg/L、0.02 μg/L、0.04 μg/L；再现性限分别为 0.05 μg/L、0.06 μg/L、0.04 μg/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 μg/L、5.00 μg/L、0.10 μg/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。

（3）正确度

①标准溶液正确度测试结果

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%。

②实际样品正确度测试结果

6 家实验室对 3 种有机磷的四类加标样品重复测定 6 次：

草甘膦在地表水、地下水、生活污水和工业废水中的加标回收率均值分别为 103%、91.8%、95.9%、96.9%，加标回收率标准偏差为 11%、8.3%、14%、17%，加标回收率最终值为 103%± 22%、91.8%±17%、95.9%±27%、96.9%±34%。

草铵膦在地表水、地下水、生活污水和工业废水中的加标回收率均值分别为 97.4%、107%、99.8%、103%，加标回收率标准偏差为 12%、13%、18%、11%，加标回收率最终值为 97.4%±24%、107%±26%、99.8%±35%、103%±23%。

氨甲基膦酸在地表水、地下水、生活污水、工业废水中的加标回收率均值分别为 96.0%、98.6%、101%、104%，加标回收率标准偏差为 14%、12%、9.8%、7.5%，加标回收率最终值为 96.0%±28%、98.6%±25%、101%±20%、104%±15%。