

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB37/T 4152—2020

水质 草甘膦的测定 离子色谱法

Water quality—Determination of glyphosate—Ion chromatography

2020 - 09 - 25 发布

2020 - 10 - 25 实施

山东省市场监督管理局 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 原理 1

4 试剂和材料 1

5 仪器 2

6 样品 2

7 分析步骤 2

8 结果计算与表示 3

9 准确度与精密度 4

10 质量保证和质量控制 4

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省住房和城乡建设厅提出并组织实施。

本标准由山东省城镇给水排水标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省城市供排水水质监测中心、国家城市供水水质监测网兰州监测站、国家城市供水水质监测网武汉监测站、潍坊市嘉源水质监测中心、烟台市城市供水水质监测有限公司、东营市自来水公司水质检测中心、聊城水务水质检测有限公司、济宁中山公用水务有限公司水质检测中心。

本标准主要起草人：李伟、贾瑞宝、孙韶华、赵清华、窦春菊、钟克敏、龙华、苑明娥、任少帅、陈丹、潘微、代晓明、宋莉、彭飞、郭佩琳。

水质 草甘膦的测定 离子色谱法

警告：实验中使用的草甘膦标准品有刺激性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与其直接接触。标准溶液配制过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤、眼睛和衣物。

1 范围

本标准规定了测定生活饮用水及其水源水中草甘膦的氢氧根系统离子色谱法、碳酸根系统离子色谱法。

本标准适用于生活饮用水及其水源水中草甘膦的测定。

当进样体积为100 μ L时，方法检出限为0.046 mg/L，测定下限为0.19 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.2—2006 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 5750.3—2006 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

3 原理

当淋洗液携带样品进入分离柱后，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。通过淋洗液的不断淋洗，草甘膦从色谱柱上洗脱下来，实现了分离。通过抑制器大幅度降低淋洗液的电导值，经检测器得到其色谱峰。方法用保留时间定性，峰面积定量。

4 试剂和材料

4.1 高纯水：满足 GB/T 33087 要求。

4.2 脱氯剂：硫代硫酸钠，分析纯。

4.3 草甘膦标准物质：有证标准物质，纯度 96 %以上。

4.4 硫代硫酸钠溶液： $\rho=100$ mg/L。取 0.1 g 硫代硫酸钠（4.2），用高纯水（4.1）溶解并定容至 1 000 mL，4 $^{\circ}$ C 以下冷藏避光保存。

4.5 草甘膦标准贮备液： $\rho=1\ 000$ mg/L。准确称取 0.104 2 g 草甘膦标准物质（4.3），不同纯度草甘膦标准物质按照纯度校正后称量，高纯水（4.1）溶解并稀释定容至 100 mL 容量瓶中，配制成 1 000 mg/L 的草甘膦标准贮备液；密封，4 $^{\circ}$ C 以下冷藏避光保存，待用。此溶液有效期 30 d。

4.6 草甘膦标准使用液： $\rho=10$ mg/L。准确吸取 1.00 mL 草甘膦标准贮备液（4.5）至 100 mL 容量瓶中，高纯水（4.1）稀释至刻度，配制成 10 mg/L 标准使用液，此溶液现用现配。

5 仪器

- 5.1 离子色谱仪：具电导检测器、淋洗液发生器或等效装置、阴离子抑制器。
- 5.2 色谱柱：阴离子分析柱填料为乙烯乙基苯二乙烯基苯共聚物；官能团为烷醇季铵或烷基季铵；阴离子保护柱填料为乙烯乙基苯二乙烯基苯共聚物；或者 A Supp 5-150 阴离子色谱柱(4 mm×150 mm)和 4/5 G 保护柱(4 mm×50 mm)或等效色谱柱。
- 5.3 样品过滤器：水系尼龙材质，滤膜孔径 0.45 μm。
- 5.4 容量瓶：100 mL 和 1 000 mL。
- 5.5 分析天平：感量 0.1 mg。
- 5.6 玻璃单标线吸量管：1 mL 和 10 mL。
- 5.7 刻度吸管：10 mL。

6 样品

6.1 样品采集与保存

样品采集与保存按照GB/T 5750.2—2006要求执行，样品中加硫代硫酸钠溶液（4.4）脱氯。样品采集后在4℃以下冷藏避光保存，24 h内测定。

6.2 试样制备

水样经样品过滤器（5.3）过滤，待上机测定。

6.3 空白试样制备

用高纯水（4.1）代替样品，按照与试样制备（6.2）相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参数

7.1.1 氢氧根系统仪器参数设置：

- 淋洗液流速：1.0 mL/min；
- 淋洗液浓度：30 mmol/L，等度淋洗；
- 抑制器电流：75 mA；
- 进样体积：100 μL。

7.1.2 碳酸根系统仪器参数设置：

- 淋洗液流速：0.7 mL/min；
- 淋洗液浓度：8.0 mmol/L 碳酸钠溶液；
- 再生液浓度：90 mmol/L 硫酸溶液；
- 进样体积：100 μL。

7.2 校准曲线的绘制

分别用刻度吸管（5.7）移取0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL和10.00 mL草甘膦标准使用液（4.6）于100 mL容量瓶中，用高纯水（4.1）配制成草甘膦浓度分别0 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、

0.60 mg/L、0.80 mg/L和1.00 mg/L标准系列，此系列溶液现用现配。将标准系列由低到高分别上机测定，以草甘膦的峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制校准曲线。

7.3 样品测定

将6.2处理好的试样用离子色谱仪测定，根据草甘膦的峰面积由校准曲线得到草甘膦的浓度。草甘膦的标准色谱图见图1（氢氧根系统）、图2（碳酸根系统）。

当样品浓度超出校准曲线线性范围时，应将样品稀释至校准曲线线性范围内再测定。

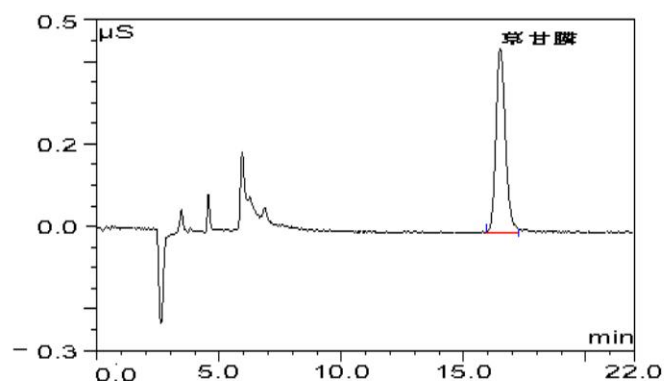


图1 草甘膦标准色谱图(氢氧根系统)

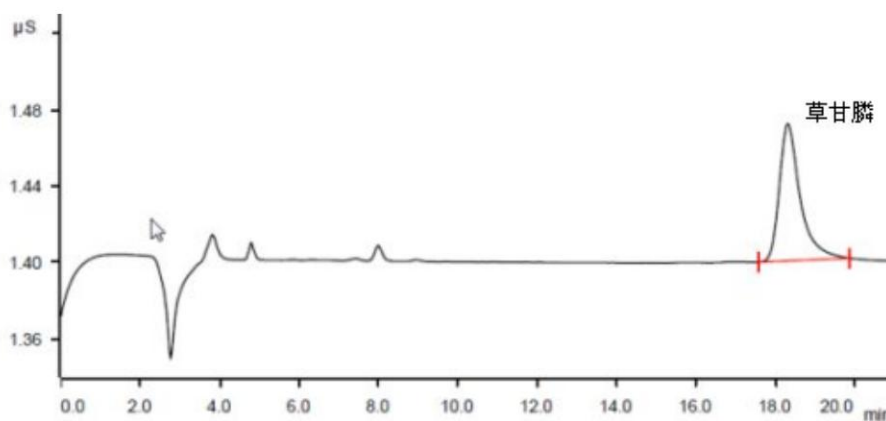


图2 草甘膦标准色谱图(碳酸根系统)

7.4 空白试验

按照7.3操作步骤，测定6.3处理好的空白试样，记录峰面积。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据标准色谱图中草甘膦的保留时间确定被测样品中的草甘膦。

8.2 定量分析

根据色谱图上草甘膦相应的峰面积进行定量分析。

水样中草甘膦的浓度计算见式（1）：

$$\rho = \frac{A-b}{a} \times \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——水样中草甘膦的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

A ——水样中草甘膦对应的峰面积（ $\mu\text{S} \times \text{min}$ ）；

a ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线的截距；

V_1 ——水样体积（mL）；

V_2 ——稀释后样品体积（mL）。

9 准确度与精密度

9.1 准确度

9.1.1 氢氧根系统

5家实验室分别对草甘膦浓度为0.50 mg/L和0.90 mg/L的样品进行测定，实验室内相对标准偏差为1.6%~3.1%、0.7%~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为5.7%和2.8%。

9.1.2 碳酸根系统

3家实验室分别对草甘膦浓度为0.50 mg/L和0.90 mg/L的样品进行测定，实验室内相对标准偏差为3.4%~4.0%、0.8%~3.0%；实验室间相对标准偏差分别为5.2%和9.2%。

9.2 精密度

9.2.1 氢氧根系统

5家实验室分别对地表水、地下水、出厂水及管网水加标样品进行测定，加标浓度分别为0.50 mg/L~0.90 mg/L时，加标回收率为81.4%~109%。

9.2.2 碳酸根系统

3家实验室分别对地表水、地下水、出厂水及管网水加标样品进行测定，加标浓度为0.20 mg/L~1.80 mg/L时，加标回收率为90.0%~108%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批次样品至少测定一个空白试样，测定结果应低于方法检出限。

10.2 校准曲线

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少6个浓度点的校准曲线，曲线的相关系数应满足 $r^2 \geq 0.999$ 。

10.3 平行样

平行双样测定结果的相对偏差满足GB/T 5750.3—2006的要求。

10.4 基体加标

基体加标样品的加标回收率范围满足GB/T 32465的要求。
