

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1055-2019

---

## 土壤和沉积物 草甘膦的测定 高效液相色谱法

**Soil and sediment—Determination of glyphosate  
—High performance liquid chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 实施

---

生态环境部 发布

# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	7
11 废物处理.....	7
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	8

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中草甘膦的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中草甘膦的高效液相色谱法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：生态环境部南京环境科学研究所。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、江苏省常州环境监测中心、江苏省镇江环境监测中心、呼伦贝尔市环境监测中心站、广西壮族自治区南宁生态环境监测中心。

本标准生态环境部2019年10月24日批准。

本标准自2020年4月24日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 土壤和沉积物 草甘膦的测定 高效液相色谱法

警告：实验中所使用的溶剂及标准溶液均为有毒有害物质，溶液配制和试样的制备应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中草甘膦的高效液相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中草甘膦的测定。

当取样量为 10 g（干重）时，本方法检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存和运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 495 水质 采样方案设计技术规定

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

## 3 方法原理

土壤和沉积物中的草甘膦（Glyphosate）用磷酸钠和柠檬酸钠混合水溶液提取，提取液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（FMOC-Cl）衍生化后，用具荧光检测器的高效液相色谱仪分离检测草甘膦的衍生物（Glyphosate-FMOC），以保留时间定性，外标法定量。

## 4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新鲜制备的蒸馏水或不含目标化合物的纯水。

4.1 乙腈（CH<sub>3</sub>CN）：液相色谱纯。

4.2 正己烷（C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>）。

4.3 盐酸（HCl）： $\rho$ （HCl）=1.19 g/ml。

4.4 盐酸溶液：1+1。

盐酸（4.3）和水按 1:1 的体积比混合。

- 4.5 磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) :  $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85.0\%$ 。
- 4.6 磷酸溶液:  $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.2\%$ 。  
准确量取 2.35 ml 磷酸 (4.5) 于 1 L 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀, 临用现配。
- 4.7 十二水合磷酸钠 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 。
- 4.8 二水合柠檬酸钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 。
- 4.9 磷酸钠和柠檬酸钠混合提取液:  $c(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 0.03 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。  
准确称取 11.40 g (精确到 0.01 g) 十二水合磷酸钠 (4.7) 和 2.94 g (精确到 0.01 g) 二水合柠檬酸三钠 (4.8), 用水溶解并定容至 1 L 容量瓶中。
- 4.10 十水合四硼酸钠 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 。
- 4.11 四硼酸钠溶液:  $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。  
准确称取 1.91 g (精确到 0.01 g) 十水合四硼酸钠 (4.10), 用水溶解并定容至 100 ml 容量瓶中。
- 4.12 9-芴甲基氯甲酸酯 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ , Fmoc-Cl) : 纯度不低于 99%, 4°C 以下冷藏、避光保存。
- 4.13 9-芴甲基氯甲酸酯溶液:  $\rho(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_2) = 1.0 \text{ mg/ml}$ 。  
准确称取 50.0 mg (精确到 0.1 mg) 9-芴甲基氯甲酸酯 (4.12), 用乙腈 (4.1) 溶解并定容至 50 ml 容量瓶, 摇匀, 转移至密实瓶中于 4°C 以下冷藏、避光保存。
- 4.14 草甘膦标准贮备液:  $\rho(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}) = 100 \text{ mg/L}$ 。  
可直接使用市售有证标准溶液, 也可用标准物质配制。准确称取 10.0 mg (精确到 0.1 mg) 草甘膦标准物质, 用水溶解并定容至 100 ml 容量瓶, 摇匀, 转移至密实瓶中于 4°C 以下冷藏保存, 保存时间为 2 个月。
- 4.15 草甘膦标准使用液:  $\rho(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}) = 10.0 \text{ mg/L}$ 。  
移取 1.0 ml 草甘膦标准贮备液 (4.14) 于 10 ml 容量瓶中, 用水稀释并定容至刻度, 摇匀, 转移至密实瓶中于 4°C 下冷藏保存, 保存期为 2 个月。
- 4.16 石英砂: 粒径 0.7~0.3 mm (25~50 目) 。
- 4.17 针式过滤器: 0.22  $\mu\text{m}$ , 滤膜材质为聚四氟乙烯或其它等效材质。
- 4.18 滤纸: 中速滤纸, 棉质纤维材质。

## 5 仪器和设备

- 5.1 液相色谱仪: 具有梯度洗脱功能, 柱温箱温度可控, 配备荧光检测器。
- 5.2 色谱柱: 填料为十八烷基硅烷键合硅胶, 粒径 5  $\mu\text{m}$ , 柱长 250 mm, 内径 4.6 mm 的色谱柱或其他等效色谱柱。
- 5.3 离心管: 聚丙烯 (PP) 材质, 50 ml。
- 5.4 超声波清洗器: 超声功率 500~700 W。
- 5.5 高速离心机: 转速范围 8000~12000 r/min。
- 5.6 分析天平: 感量为 0.1 mg。
- 5.7 混匀仪。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品采集和保存

按照HJ/T 166的相关要求采集和保存土壤样品，按照GB 17378.3、GB 17378.5、HJ 494、HJ 495及 HJ/T 91的要求采集和保存沉积物样品。

样品于4℃以下密封、避光、冷藏运输和保存。土壤样品应在7 d内完成前处理，沉积物样品应在3 d内完成前处理。

### 6.2 样品的制备

土壤样品：称取两份新鲜样品，一份样品用于测定干物质含量，另一份样品（干物质含量应大于10 g）用于目标物草甘膦的测定。

沉积物样品：用高速离心机（5.5）离心10 min去除间隙水后，再称取两份新鲜样品，一份样品用于测定含水率，另一份样品（干物质含量应大于10 g）用于目标物草甘膦的测定。

### 6.3 水分的测定

土壤样品干物质含量按照HJ 613进行测定，沉积物样品含水率按照GB 17378.5进行测定。

### 6.4 试样的制备

#### 6.4.1 提取

将样品（6.2）全部转移至50 ml离心管中，加入50.0 ml 磷酸钠和柠檬酸钠混合提取液（4.9），超声提取30 min，用高速离心机（5.5）离心5 min，取上清液用滤纸（4.18）过滤，待净化。

#### 6.4.2 净化

提取液（6.4.1）先用盐酸溶液（4.4）调节pH值至9，静置10 min后用滤纸（4.18）过滤，加入50 ml 正己烷（4.2），充分振荡后静置，弃去有机相，水相用50 ml 正己烷（4.2）再萃取一次。

#### 6.4.3 衍生化

取1.00 ml 净化后的水溶液（6.4.2）于1.5 ml 聚乙烯塑料管中，加入0.12 ml 四硼酸钠溶液（4.11）和0.2 ml 9-芴甲基氯甲酸酯溶液（4.13），在常温下用混匀仪（5.7）衍生4 h，用针式过滤器（4.17）过滤后待测。

### 6.5 空白试样的制备

用石英砂（4.16）代替样品，按照与试样的制备（6.4）相同的步骤进行空白试样的制备。

## 7 分析步骤

### 7.1 测量参考条件

流动相 A: 乙腈; 流动相 B: 磷酸溶液 (4.6), 梯度洗脱程序见表 1。

流速: 1.0 ml/min。

柱温: 35℃。

进样量: 20  $\mu$ l。

激发波长: 254 nm; 发射波长: 301 nm。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	35	65
10	25	75
15	80	20
20	35	65

### 7.2 工作曲线的建立

吸取不同体积的标准使用液 (4.15), 用水稀释, 制备至少 5 个浓度点的标准系列, 草甘膦的质量浓度分别为 10.0  $\mu$ g/L、20.0  $\mu$ g/L、50.0  $\mu$ g/L、100  $\mu$ g/L、200  $\mu$ g/L、500  $\mu$ g/L (参考浓度)。按 6.4.3 步骤进行衍生化, 待测。

按照仪器测量参考条件 (7.1), 浓度由低到高依次进样, 以草甘膦浓度为横坐标, 以峰面积 (峰高) 为纵坐标, 建立工作曲线。草甘膦衍生物的参考色谱图见图 1。

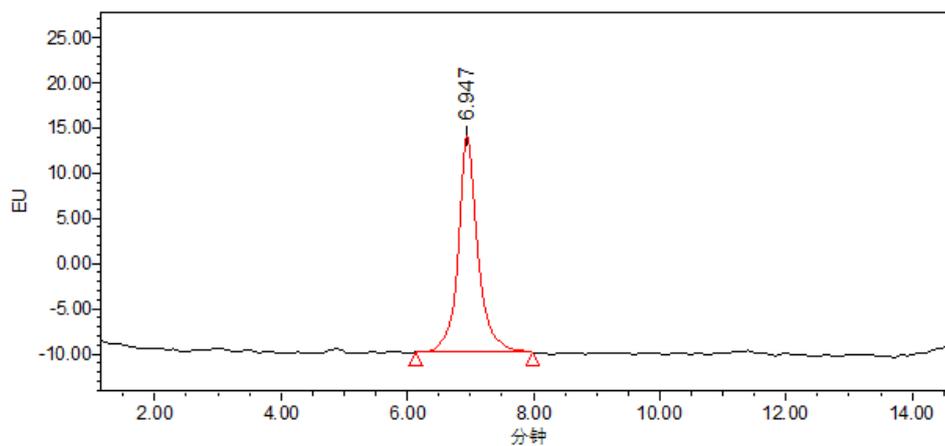


图 1 草甘膦衍生物参考色谱图

### 7.3 试样测定

按照与建立工作曲线相同条件（7.2）进行试样（6.4）的测定。

### 7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同条件进行空白试样（6.5）的测定。

## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间（RT）定性。样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间（即标准溶液中的平均相对保留时间）的相对偏差应控制在±5%以内。必要时可采用样品中添加目标化合物的方法辅助定性。

### 8.2 结果计算

#### 8.2.1 土壤样品中的结果计算

新鲜土壤样品的含水量，按照公式（1）进行计算：

$$V_s = \frac{m_1 \times (1 - w_{dm})}{\rho_{H_2O}} \quad (1)$$

式中： $V_s$ ——新鲜土壤样品的含水量，ml；

$m_1$ ——样品质量（湿重），g；

$w_{dm}$ ——土壤样品中的干物质含量，%；

$\rho_{H_2O}$ ——20℃下水的密度，g/ml。

土壤样品中草甘膦的浓度（mg/kg）按照公式（2）进行计算：

$$w_1 = \frac{\rho_1 \times (V_s + V_1)}{m_1 \times w_{dm} \times 1000} \quad (2)$$

式中： $w_1$ ——土壤样品中目标的浓度，mg/kg；

$\rho_1$ ——由工作曲线计算所得草甘膦的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_s$ ——新鲜土壤样品的含水量，ml；

$V_1$ ——提取液体积，ml；

$m_1$ ——样品质量（湿重），g；

$w_{dm}$ ——土壤样品中的干物质含量，%。

#### 8.2.2 沉积物样品中的结果计算

新鲜沉积物样品的含水量，按照公式（3）进行计算：

$$V_{sd} = \frac{m_2 \times w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (3)$$

式中： $V_{sd}$ ——新鲜沉积物样品的含水量，ml；

$M_2$ ——样品质量（湿重），g；

$w_{H_2O}$ ——沉积物样品的含水率，%；

$\rho_{H_2O}$ ——20℃下水的密度，g/ml。

沉积物样品中草甘膦的浓度（mg/kg），按照公式（4）进行计算：

$$w_2 = \frac{\rho_2 \times (V_{sd} + V_2)}{m_2 \times (1 - w_{H_2O}) \times 1000} \quad (4)$$

式中： $w_2$ ——沉积物样品中草甘膦的浓度，mg/kg；

$\rho_2$ ——由工作曲线计算所得草甘膦的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_{sd}$ ——沉积物样品含水量，ml；

$V_2$ ——提取液体积，ml；

$m_2$ ——样品质量（湿重），g；

$w_{H_2O}$ ——沉积物样品的含水率，%。

### 8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

六家实验室对含草甘膦浓度为 0.100 mg/kg、0.500 mg/kg 和 1.00 mg/kg 的统一样品进行测定：实验室内相对标准偏差分别为 3.3%~12%、1.6%~11% 和 2.7%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 3.4%~7.8%、3.4%~12% 和 4.0%~11%；重复性限为 0.014~0.019 mg/kg、0.066~0.094 mg/kg 和 0.11~0.17 mg/kg；再现性限为 0.018~0.026 mg/kg、0.076~0.17 mg/kg 和 0.17~0.29 mg/kg。

方法精密度汇总数据参见附录 A。

### 9.2 准确度

六家实验室对草甘膦加标浓度为 0.100 mg/kg、0.500 mg/kg 和 1.00 mg/kg 的统一样品进行分析测定。加标回收率范围分别为：71.0%~109%、73.6%~106% 和 68.3%~109%。加标回收率最终值为：79.6%±12%~102%±13%、77.3%±5.6%~100%±8.6% 和 75.5%±9.4%~100%±12%。

方法准确度汇总数据参见附录 A。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 空白试验

每批样品至少做一个空白试验，空白值不得高于方法的检出限。

### 10.2 校准

初次使用仪器或在仪器维修、更换色谱柱或校准不合格时，应建立工作曲线，相关系数应 $\geq 0.995$ 。每20个样品或每批次样品（ $\leq 20$ 个样品/批）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

### 10.3 平行样

每批样品至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行样，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

### 10.4 基体加标

每20个样品或每批次（ $\leq 20$ 个样品/批）应做1个基体加标，加标回收率范围应在60%~120%之间。

## 11 废物处理

实验中产生的所有废液和废物应分类收集，置于密闭容器中集中保管，粘贴明显标识，委托有资质的单位处置。

附录 A  
 (资料性附录)  
 方法的精密度和准确度

表 A.1 和表 A.2 中列出了方法的精密度和准确度。

表 A.1 方法的精密度汇总表

基体类型	加标浓度 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
红壤	0.10	0.10	3.4~8.4	7.8	0.016	0.026
	0.50	0.47	1.8~8.7	7.4	0.073	0.12
	1.00	0.94	2.7~6.5	11	0.11	0.29
水稻土	0.10	0.091	3.6~7.8	4.9	0.014	0.018
	0.50	0.46	1.6~8.3	12	0.086	0.17
	1.00	0.90	2.7~9	7.7	0.14	0.23
黑土	0.10	0.085	5.5~8.6	7.4	0.017	0.023
	0.50	0.42	3.8~7.6	3.7	0.069	0.076
	1.00	0.83	3.2~9.3	4.0	0.16	0.17
湖库型沉 积物	0.10	0.081	5.7~10	7.7	0.019	0.025
	0.50	0.39	5.9~11	3.4	0.094	0.094
	1.00	0.76	2.7~8	6.2	0.13	0.18
河流型沉 积物	0.10	0.084	3.3~12	3.4	0.018	0.018
	0.50	0.40	4.4~6.9	5.7	0.066	0.12
	1.00	0.80	3.4~12	5.7	0.17	0.20

表 A. 2 方法的准确度汇总表

基体类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范 围 (%)	加标回收率 均值 $\bar{P}$ (%)	加标回收率标准 偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
红壤	0.10	91.9~109	102	6.3	102±13
	0.50	93.1~106	100	4.3	100±8.6
	1.00	90.6~109	100	5.8	100±12
水稻土	0.10	87.5~92.3	89.0	1.8	89.0±3.7
	0.50	84.0~93.3	87.9	3.6	87.9±7.3
	1.00	81.3~86.5	84.3	2.0	84.3±4.0
黑土	0.10	76.5~85.1	82.2	3.1	82.2±6.2
	0.50	73.6~84.4	79.5	3.9	79.5±7.8
	1.00	74.3~86.0	78.5	4.2	78.5±8.5
湖库型沉 积物	0.10	71.0~88.9	79.6	6.2	79.6±12
	0.50	74.1~81.1	77.3	2.8	77.3±5.6
	1.00	68.3~80.6	75.5	4.7	75.5±9.4
河流型沉 积物	0.10	77.6~87.5	84.2	3.8	84.2±7.6
	0.50	75.6~89.3	80.9	4.9	80.9±9.8
	1.00	75.3~88.4	79.7	4.9	79.7±9.8