

Thermo
SCIENTIFIC

赛默飞世尔科技
环境检测专题

抑制型电导检测离子色谱法测定水中的草甘膦

钟新林

(赛默飞世尔科技(中国)有限公司)

草甘膦(Glyphosate),化学名称为 N-(磷酰基甲基)甘氨酸,分子式为 $C_3H_8NO_5P$,是一种常用的高效、低毒、广谱灭生水性除草剂。虽然草甘膦毒性较低,但仍对人体有危害,特别是对孕妇胎儿有影响,且长期大量使用,则对环境造成一定程度的影响。因此《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)中增加了对草甘膦的测试要求,其限量为 $0.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

目前对饮用水中草甘膦的测定,主要采用液相色谱法和气相色谱法。由于其本身为离子,且易溶于水,基本不溶于有机溶剂,因此进行气相色谱和反相液相色谱分析都必须进行柱前衍生,而采用离子色谱法分析则可直接进样分离。此外,由于草甘膦没有特征紫外吸收,在波长 195 nm 处检测时又极易被干扰,故《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中推荐方法为离子交换分离,柱后衍生荧光检测。但此方法衍生麻烦,受水中余氯干扰严重,而出厂水余氯含量较高,因此实用性受限。

草甘膦为可电离物质,在水溶液中带负电荷的特点,故可以用电导检测器进行检测。朱岩等人曾用碳酸盐体系梯度淋洗对草甘膦进行分析,但由于碳酸盐背景高,噪音大,因此检测限受限制。使用新型的氢氧根淋洗系统进行梯度洗脱,因氢氧根体系中和后为 H_2O ,基线变化少,噪音低,因此灵敏度高,故完全能满足饮用水中草甘膦的测试要求。

1 实验方法

1.1 测试条件

仪器:ICS 系列离子色谱带淋洗液发生罐系统。分析柱: IonPac AS19 + IonPac AG19, 4 mm 。流动相组成: KOH ; $0\text{--}20\text{ min}$, $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;流速: $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$;检测方式:抑制型电导检测;进样量: $25\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.2 样品前处理

样品采集和保存按照中国国家标准 5750.2—2006 进行,加入抗坏血酸保存。进样前过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,待测,如果样品中的过渡金属含量较高,则建议过 On-Guard H 柱后进样测试。

2 结果与讨论

2.1 干扰测试

阴离子干扰:同时对 14 种阴离子进行分离,即 F^- 、乙酸根、 Cl^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、草酸根、 $S_2O_3^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、柠檬酸根、 ClO_4^- 和草甘膦。 $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 等度淋洗条件下未见干扰,如图 1 所示。

阳离子干扰:向 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 草甘膦标准溶液中分别加入 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Ca}^{2+}$ 和 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cu}^{2+}$,未见其对测定产生影响,详见图 2。

碱性稳定性:向 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 草甘膦标准溶液中加入 $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$,并于 1 h 、 24 h 后分别进行测定,未见其对测定产生影响,表明草甘膦的测定在碱性条件下比较稳定。详见图 3。

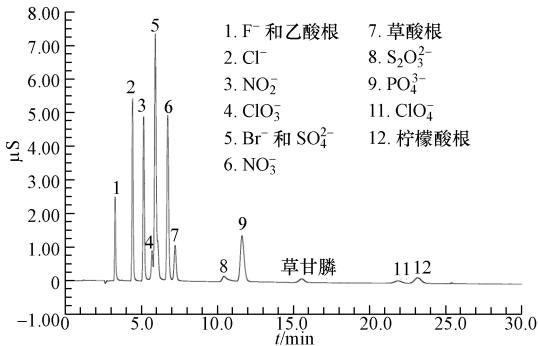


图 1 阴离子干扰图

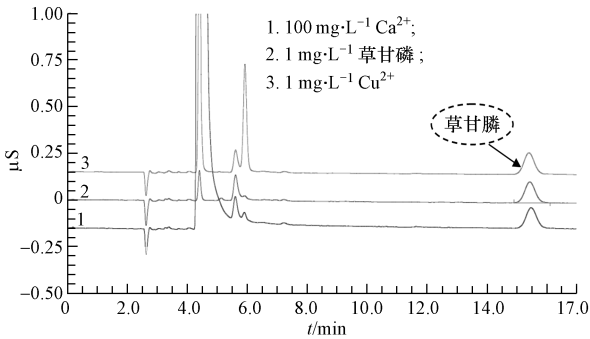


图 2 阳离子干扰图

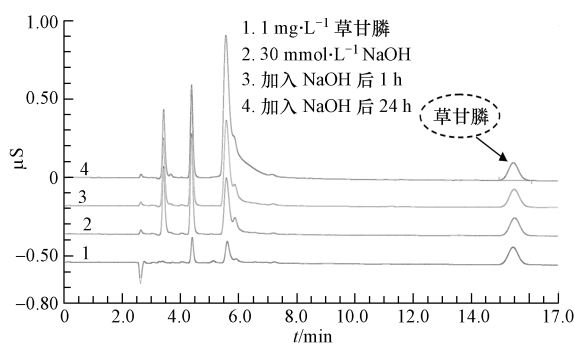


图3 碱性稳定性

2.2 线性与检出限

配制浓度分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,分别进样.以标准溶液的质量浓度为横坐标,相应峰面积为纵坐标绘制标准曲线,相关参数:草甘膦($n=6$)线性范围 0.05—2.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $R^2=0.9999$;斜率 0.0602;截距 0.0003;检出限 0.015 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3 精密度

0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 草甘膦标准溶液连续 5 次进样测定,结果保留时间的 RSD 为 0.053,峰面积的 RSD 为 2.487,表明低浓度样品连续进样保留时间及峰面积均可保持较好的重复性(表 1).

表 1 连续 5 次进样草甘膦峰面积及保留时间的 RSD%

草甘膦($n=5$)	1	2	3	4	5	平均值	RSD/%
峰面积/ $(\mu\text{S}\cdot\text{min}^{-1})$	0.0051	0.0051	0.0054	0.0051	0.0053	0.0052	2.487
保留时间/min	14.457	14.443	14.453	14.463	14.460	14.455	0.053

2.4 回收率

向样品中加入草甘膦标准进行回收率测定,加入浓度分别为生活饮用水标准中草甘膦限量 0.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 50%、80%、100%、120%、150%,即 0.35 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、0.56 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、0.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、0.84 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、1.05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,结果表明,回收率较好,在 89.3%—92.4% 之间(表 2).

表 2 日常自来水中草甘膦的加标回收率

序号	样品本底/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	加入量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	测得量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%
1	0.00	0.35	0.32	91.4
2	0.00	0.56	0.50	89.3
3	0.00	0.70	0.64	91.4
4	0.00	0.84	0.76	90.5
5	0.00	1.05	0.97	92.4

2.5 实际样品的分析

利用上述方法,对广州自来水进行了分析,采样点为实验室,并进行了加标实验(加标量为 560 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.在实际样品中未检出草甘膦(图 4).

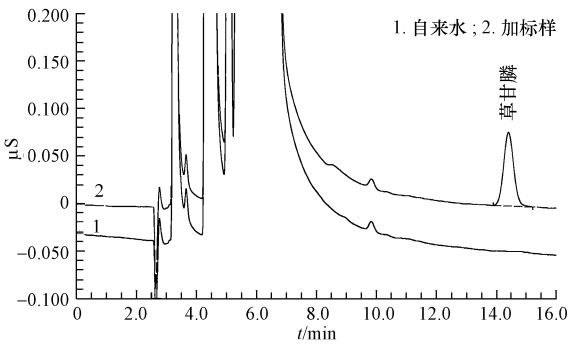


图 4 实际样品及加标色谱图

3 结论

使用 IonPac AS19 阴离子色谱柱、KOH 等度淋洗、抑制电导检测即可直接分析饮用水中的草甘膦.本方法样品加标回收率大约在 90%,25 μL 进样时,检出限可达到 15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,定量限可达 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,且测定受其它阴、阳离子及酸碱度条件等影响较小.本方法完全可以满足国家标准的检测要求,且具有灵敏度高,准确度好,受干扰小,操作简单的特点.