

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

关键词: 草甘膦、离子色谱

Key words: Glyphosate; Ion Chromatography;

引言

草甘膦 (Glyphosate), 化学名称为N-(膦酰基甲基)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》(GB 5749-2006) 中增加了对草甘膦的测试要求, 其限量为0.7mg/L。

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, 但由于其本身为离子, 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, 而若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, 而在波长195nm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, 且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。

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, 4mm

流动相组成:

KOH: 0-20min, 30mM; 流速: 1mL/min

柱温: 30°C

检测方式: 抑制型电导检测

进样量: 25 μ L

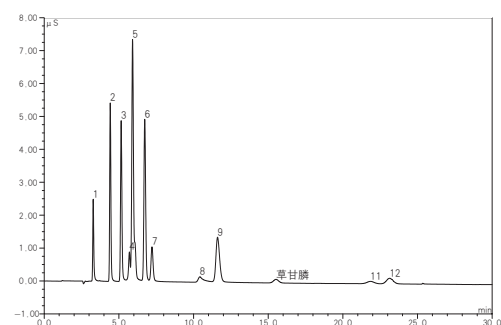
样品前处理

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 μ 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。

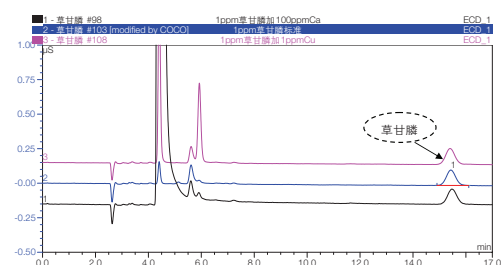
结果与讨论

1. 干扰测试

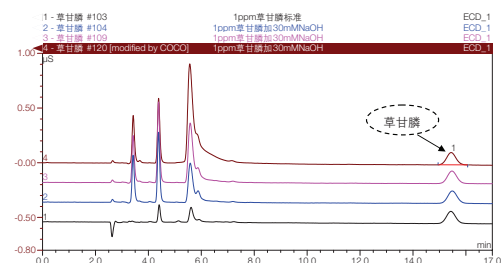
1) 阴离子干扰: 同时对如下14种阴离子进行分离, 即 F^- 、乙酸根、 Cl^- 、 NO_2^- 、 ClO_3^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、草酸根、 $S_2O_3^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、柠檬酸根、 ClO_4^- 和草甘膦。30mM等度淋洗条件下未见干扰, 如下图所示:



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

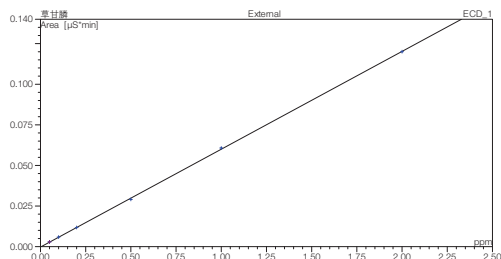


3) 碱性稳定性: 向1mg/L草甘膦标准溶液中加入30mMNaOH, 并于1h、24h后分别进行测定, 未见其对测定产生影响, 表明草甘膦的测定在碱性条件下比较稳定。详见下图:



2. 线性与检出限

配制浓度分别为0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0mg/L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（见下图），相关参数见下表：



3. 精密度

0.1mg/L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。

连续5次进样草甘膦峰面积及保留时间的RSD%

草甘膦 (n=5)	峰面积 (μS*min)	保留时间 (min)
1	0.0051	14.457
2	0.0051	14.443
3	0.0054	14.453
4	0.0051	14.463
5	0.0053	14.460
平均值	0.0052	14.455
RSD%	2.487	0.053 %

	线性范围 (mg/L)	R2	斜率	截距	检出限 (mg/L)
草甘膦 (n=6)	0.05-2.0	0.9999	0.0602	-0.0003	0.015*

*进样量为25μL

日常自来水中草甘膦的加标回收率

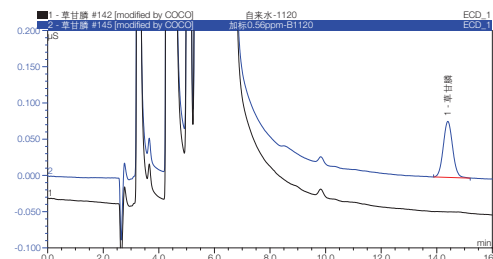
序号	样品本底 (mg/L)	加入量 (mg/L)	测得量 (mg/L)	回收率 (%)
1	0.00	0.35	0.32	91.4
2	0.00	0.56	0.50	89.3
3	0.00	0.70	0.64	91.4
4	0.00	0.84	0.76	90.5
5	0.00	1.05	0.97	92.4

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0.7mg/L的50%、80%、100%、120%、150%，即0.35mg/L、0.56mg/L、0.7mg/L、0.84mg/L、1.05mg/L，结果表明回收率较好，在89.3%~92.4%之间。

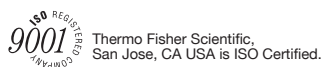
5. 实际样品的分析

利用上述方法，我们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560μg/L。在实际样品中未检出草甘膦（如下图所示）。



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 μ L进样时，检出限可达到15 μ g/L，定量限可达50 μ g/L，且测定受其它阴、阳离子及酸碱度条件等影响较小。所以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，操作简单等特点。



thermoscientific.com

© 2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
邮编: 201206
电话: 021-68654588
传真: 021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编: 100007
电话: 010-84193588
传真: 010-88370548

免费服务热线:
800 810 5118
400 650 5118

Thermo
SCIENTIFIC
Part of Thermo Fisher Scientific