

## 【经验交流】

## 碳酸盐淋洗液系统测定饮用水中草甘膦

王永根, 陈淑莎, 王剑波

(浙江省平湖市疾病预防控制中心, 浙江平湖 314200)

[关键词] 饮用水; 草甘膦; 碳酸盐淋洗液

[中图分类号] R123.1

[文献标识码] C

[文章编号] 1004-8685(2012)02-0394-03

草甘膦(分子式  $C_3H_8NO_5P$ ) 化学名称为 N-膦羧基甲基甘氨酸, 极性大, 不溶于有机溶剂, 易溶于水, 是一种内吸传导型广谱灭生性除草剂, 具有高效、低毒的特点, 是除草活性最强的有机磷农药, 广泛应用于农业。草甘膦对生物体危害较大, 其毒理主要是与胆碱酯酶结合, 可引起神经过度兴奋、运动失调、昏迷、呼吸中枢麻痹、瘫痪甚至死亡等。我国生活饮用水卫生标准(GB5749-2006) 中草甘膦的卫生标准限值为 0.7 mg/L。水中草甘膦的检测方法主要有分光光度法<sup>[1]</sup>、高效液相色谱法<sup>[2-4]</sup>、色谱-质谱联用法<sup>[5]</sup>等。目前, 美国 EPA 和我国生活饮用水标准检验方法(GB5750-2006) 中草甘膦测定采用高效液相色谱法, 方法需要柱后衍生, 其测定步骤复杂、费时, 生成物不稳定, 且衍生试剂对人体有害, 不利于环保。离子色谱法是近年来发展最快的分析技术之一。文献<sup>[6,7]</sup>用氢氧根淋洗液系统测定饮用水中草甘膦; 文献<sup>[8]</sup>用碳酸盐淋洗液系统测定饮用水中草甘膦, 但该文采用 Metrosep A Supp 5-250 分析柱, 通过提高淋洗液浓度、流速才完成被测组份的测定, 导致基线电导过大影响方法检出限、抑制器易饱和、系统压力高造成管路漏液等现象。本文针对草甘膦的理化性质, 研究了碳酸盐淋洗液系统测定饮用水中草甘膦的离子色谱最佳条件, 用于饮用水中草甘膦含量测定, 分析快速简便, 灵敏度高、准确性好, 结果满意。

## 1 材料与方法

## 1.1 仪器和试剂

离子色谱仪(瑞士万通, 861 Compact IC); 自动进样器(瑞士万通, 863 Compact IC Auto sampler); 电导检测器: IC Net 2.3 工作站; 在线渗析/超滤系统。

超纯水: 电阻率为 18.2 MΩ·cm; 淋洗液: 8 mmol/L 碳酸钠溶液: 称取碳酸钠(GR, ≥99.8%) 0.8480 g 溶于 1000 ml 超纯水中; 标准储备液: 准确称取 0.1077 g 草甘膦标准物质(Sigma-Alorich 公司, 分析标准, 纯度 99.2%), 超纯水稀释至 100 ml 容量瓶中, 配制成 1000 mg/L 的草甘膦标准储备液, 密封, 4℃冷藏避光保存, 待用。标准使用液的配制: 准确吸取 10 ml 标准储备液至 1000 ml 容量瓶中, 超纯水稀释至刻度, 配制成 10 mg/L 的使用液此溶液现用现配; 1.0 g/L 的硫代硫酸钠溶液。

## 1.2 色谱试验条件

色谱柱: Metrosep A Supp 5-150 阴离子色谱柱(4 mm ×

150 mm) 和 Metrosep 4/5 Guard (4 mm × 50 mm) 保护柱; 淋洗液浓度: 8 mmol/L 碳酸钠溶液; 抑制器: MSM II 化学抑制器 + MCS 二氧化碳抑制器; 淋洗液流速: 0.7 ml/min; 再生液浓度: 90 mmol/L 硫酸溶液; 进样体积: 20 μl。

## 1.3 样品采集、保存和储藏

## 1.3.1 采集样品保存在聚丙烯容器中

1.3.2 样品保存 除去样品中残留氯可以降低由于氯的存在而导致草甘膦分解的可能性。可以通过在样品中加入 1.0 g/L 的硫代硫酸钠来除去氯的干扰。试验表明, 500 ml 水样中加入 1.0 ml 硫代硫酸钠溶液就能有效去除氯对草甘膦分解的影响, 且加入过量硫代硫酸钠后, 不会干扰水样中草甘膦的测定。

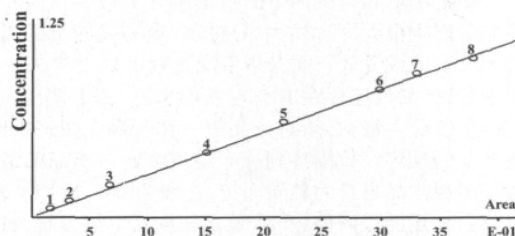
1.3.3 样品储存 样品应在 4℃ 环境中避光保存, 在两周内进行分析对结果无影响。

## 1.4 标准曲线的制作

分别取草甘膦标准使用液用超纯水稀释成表 1 的标准系列, 自动进样器进样, 进行标准曲线的测定, 以色谱峰面积 A 对离子的质量浓度 C mg/L 进行线性回归, 结果见图 1。

表 1 工作曲线标准溶液浓度(mg/L)

标准点	1	2	3	4	5	6	7	8
草甘膦(mg/L)	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00

图 1 草甘膦标准曲线图  $C = 3.7632A - 0.03964$ ;  $r = 0.9996$ 

## 1.5 样品测定

样品经在线超滤后直接用于测定。将样品色谱图与标样色谱图进行比较, 根据保留时间进行定性分析(见图 2)。根据峰面积对照标准曲线计算水样中草甘膦的含量。

## 2 结果与讨论

## 2.1 分离柱的选择

分离柱的长度决定理论塔板数(即柱效), 也决定柱子的交换容量和保留时间<sup>[9]</sup>。文献<sup>[8]</sup>用 Metrosep A Supp 5-250 柱子并用仪器厂家分析常见阴离子的测试条件进行测定, 结

[基金项目] 平湖市科技计划项目(2010-53)

[作者简介] 王永根(1965-), 男, 大学, 副主任技师, 主要从事卫生理化检验工作。

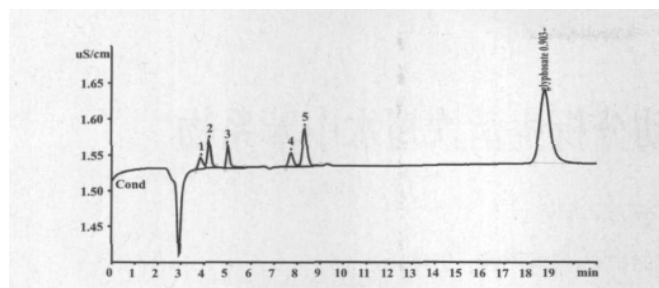


图2 草甘膦标准色谱图(0.9 mg/L)

果在 60 min 内见不到出峰。本文选用瑞士万通高分辨率柱 Metrosep A Supp 5-250、中等分辨率柱 A Supp5-150 和较低分辨率的 A Supp5-100 分离柱,用 8 mmol/L 碳酸钠溶液作淋洗液、流速 0.7 ml/min,通过对同一浓度的标准重复测定,得出三根柱子的检出限分别为: 0.02 mg/L、0.008 mg/L、0.03 mg/L。表明 Metrosep A Supp5-150 阴离子分析柱测定草甘膦效果最好,且因其柱长的因素,其分析速度明显优于 Metrosep A Supp 5-250。

## 2.2 流动相的选择

在抑制型电导检测阴离子交换色谱中,碳酸盐淋洗液系统常以  $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合溶液作流动相,调整它们间的比例来满足不同检测方法的选择性。由于草甘膦组份在出峰

前后几乎不存在干扰,本文在选用中等分辨率柱的前题下单独选用了碳酸钠溶液作淋洗液。对于一个离子色谱分离体系,当选定了分离柱和淋洗液后,对溶质保留影响最大的实验参数是淋洗液的浓度和 pH 值。一般来说,淋洗液浓度增大,常使溶质保留值减小。实验表明,在固定流速 0.7 ml/min 的情况下,用不同浓度的淋洗液进行测试,发现 8 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  淋洗液为最佳选择。避免了文献<sup>[8]</sup>采用过大的淋洗液浓度和流速导致基线电导太大而影响方法的检出限、抑制器易达到饱和、系统的压力增高而造成管路漏液等现象。

## 2.3 方法最低检出限和测定下限

2.3.1 方法检出限 按照样品分析的步骤,对浓度值(含量)为估计方法检出限值 2 倍~5 倍的样品进行  $n(n \geq 7)$  次平行测定。计算  $n$  次平行测定的标准偏差,按下列公式计算方法检出限。

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

式中: MDL - 方法检出限;

$n$  - 样品的平行测定次数,本文进行 7 次测定;

$t$  - 自由度为  $n-1$ , 置信度为 99% 时  $t$  分布,

$$t_{(n-1, 0.99)} = 3.143;$$

$S$  -  $n$  次平行测定的标准偏差。

2.3.2 测定下限 以实验测定计算出的最低检出限的 4 倍作为测定下限。方法最低检出限和测定下限见表 2。

表2 草甘膦检出限和测定下限测定数据表

序号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差 S	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
保留时间 (min)	18.48	18.61	18.69	18.84	18.86	18.79	18.77	18.72	0.137	0.0078	0.0312
峰面积 ( $\mu\text{s} \cdot \text{min}$ )	0.1654	0.1647	0.1828	0.1703	0.1870	0.1698	0.1643	0.1720	0.0087		
浓度 (mg/L)	0.0446	0.0444	0.0493	0.0459	0.0504	0.0458	0.0443	0.0464	0.0025		

## 2.4 精密度和准确度

分别用出厂水配制高、低两个浓度的样品加标溶液,在满足标准曲线范围内两个浓度值差应尽可能大的要求,取标准曲线上限浓度值的 0.1 和 0.9 倍进行加标<sup>[10]</sup>。出厂水本底中未检出草甘膦(见图 3)。对 2 个浓度的加标水样分别测定 7 次(见图 4、图 5)。按下式计算相对标准偏差和回收率(见表 3)。

$$\text{标准偏差}(S) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\text{相对标准偏差}(RSD, \%) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

$$\text{回收率}(\%) = \frac{[(\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}) / \text{加标量}] \times 100\%}{}$$

表3 草甘膦精密度和准确度测定数据表

序号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD%	加标回收率%
出厂水 + 0.1 mg/L	0.0984	0.0969	0.1054	0.1028	0.1024	0.0961	0.0973	0.0999	0.0036	3.586	96.9 ~ 105.4
出厂水 + 0.9 mg/L	0.9116	0.9050	0.8973	0.8930	0.8991	0.9166	0.9012	0.9034	0.0083	0.9180	99.2 ~ 101.8

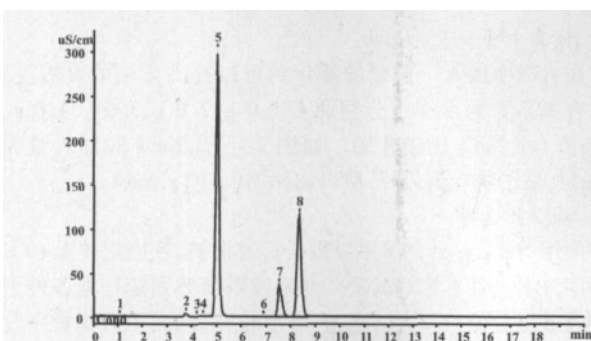


图3 出厂水草甘膦测定图

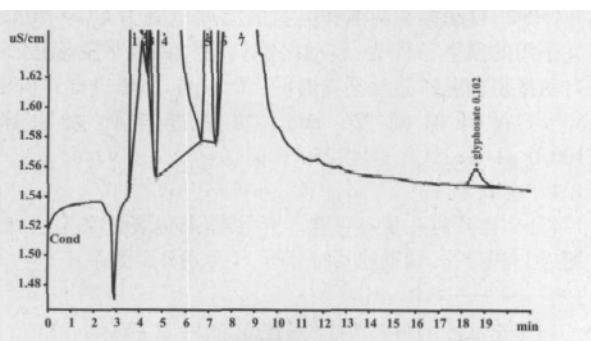


图4 出厂水加草甘膦标准(0.1 mg/L)色谱图

(下转第 397 页)

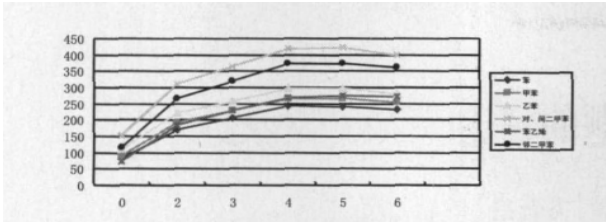


图 2 氯化钠含量 - 苯系物各组分峰面积关系图

2.4 数据的采集频率的影响

使用 100  $\mu\text{g}/\mu\text{l}$  的苯系物混合标准溶液, 分别于 40 Hz、20 Hz、10 Hz、5 Hz、0.625 Hz 的数据采集频率下比较试验。结果发现采集频率为 10 Hz 时, 苯系物色谱图峰形最好。

2.5 标准曲线及相关系数

苯系物各组分的曲线回归方程及相关系数( $r$ ) 见表 1。

表 1 苯系物各组分的曲线回归方程及相关系数

组分	回归方程	线性相关系数( $r$ )
苯	$Y = 1.70X + 3.17$	0.9991
甲苯	$Y = 1.77X + 2.55$	0.9997
乙苯	$Y = 0.24X + 0.32$	0.9994
对、间二甲苯	$Y = 1.47X + 3.35$	0.9996
苯乙烯	$Y = 2.13X + 1.07$	0.9997
邻二甲苯	$Y = 2.62X + 2.46$	0.9998

2.6 方法的回收率与精密度以及检出限

使用低、中、高三种浓度样品测定苯系物回收率和精密度, 回收率和精密度结果以及检出限见表 2。

表 2 苯系物各组分回收率、精密度及检出限

组分	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	回收率(%) $n = 6$	$RSD(\%)$ $n = 7$	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
苯	8.42	95.8	2.5	0.84
	63.15	91.4	2.7	
	105.25	92.4	2.7	
甲苯	8.58	95.6	1.4	1.47
	64.35	92.3	2.8	
	107.25	92.3	1.9	
乙苯	8.00	94.1	2.0	4.00
	60.00	92.3	4.2	
	100.00	91.9	2.0	
对、间二甲苯	16.78	94.1	2.1	1.08
	125.85	92.5	3.0	
	209.75	92.7	1.6	
苯乙烯	8.48	96.9	2.0	0.84
	63.63	92.5	2.2	
	106.05	91.7	1.3	
邻二甲苯	8.96	93.1	1.8	0.67
	67.23	92.6	3.0	
	112.05	92.0	1.9	

3 结论

由于采用了自动进样器, 且对方法的分析条件进行了优化。方法的线性、回收率及精密度均取得良好的结果, 方法具有操作简单, 快速重复性好、完全自动化等特点。

【参考文献】

[1] GB 5750 - 1985. 生活饮用水检验规范(2001 修订版) [S].  
[2] GB/T 5750.8 - 2006. 生活饮用水标准检验方法 有机物指标 [S].  
(收稿日期: 2011 - 09 - 07)

(上接第 395 页)

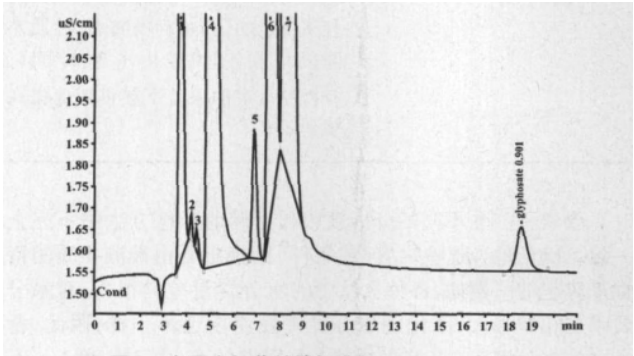


图 5 出厂水加草甘膦标准(0.9 mg/L) 色谱图

3 结论

本文通过大量实验, 确立了选用用时较短但能使草甘膦与其他离子良好分离的 Metrosep A Supp5 - 150 阴离子分析柱、用 8 mmol/L 碳酸钠溶液作为淋洗液, 采用该柱子常用的 0.7 ml/min 流速; 进样 20  $\mu\text{l}$ , 检出限达 0.008 mg/L, 可完全满足现在国家标准(GB5749 - 2006)的检测要求, 避免了采用其他分析条件而出现的过载、漏液、出峰时间过长的现象。方法操作简单, 实现了检测过程的自动化, 灵敏度高、准确性好, 结果满意。

(致谢: 感谢瑞士万通中国有限公司上海公司费栋老师的

指导)

【参考文献】

[1] 董文庚, 陈学诚, 郎志敏, 等. 褪色分光光度法间接测定草甘膦 [J]. 分析化学, 1997, 23(10): 1210 - 1212.  
[2] 吴晓红, 杨文远. 用反相高效液相色谱法测定农药草甘膦含量的研究 [J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2006, 27(4): 351 - 353.  
[3] 侯占伟, 王朝虹. 高效液相色谱法测定水中的草甘膦 [J]. 刑事技术, 2003, (6): 9 - 10.  
[4] 周艳明, 李娜, 牛森, 等. 液相色谱法检测水中草甘膦残留量的研究 [J]. 中国测试技术, 2007, 33(3): 114 - 116.  
[5] 程雪梅, 周敏. 气相色谱 - 质谱法测定香蕉和灌溉水中的草甘膦及其代谢物的残留量 [J]. 色谱, 2004, 22(3): 288.  
[6] 方黎, 苏芋亮, 吴杰. 离子色谱法测定饮用水中的草甘膦 [J]. 现代科学仪器, 2008, (2): 54 - 55.  
[7] 刘玉欣, 李锦, 常凤启, 等. 离子色谱法检测饮用水中的草甘膦 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 361 - 363.  
[8] 宋耀英, 李霞, 唐建春. 离子色谱法测定生活饮用水中的草甘膦 [J]. 实用预防医学, 2009, 16(4): 1267 - 1269.  
[9] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 37.  
[10] GB/T5750.3 - 2006. 生活饮用水标准检验方法 [S].  
(收稿日期: 2011 - 09 - 07)