

# 水中草甘膦的测定

## 1. 背景

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》(GB5749-2006) 中增加了对草甘膦的测试要求, 其限量为 0.7 mg/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 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, 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。

## 2. 实验

### 2.1 仪器和设备

离子色谱仪 (IC1820, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司);  
万分之一分析天平 (AE224, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司);  
超声波清洗器  
常规的实验室仪器  
净化柱: 0.22 um 针头过滤膜、Na/H 柱、C18 小柱

### 2.2 试剂

$NaCO_3$  (优级纯或以上)、碳酸氢钠 (优级纯或以上)  
草甘膦 (标准液)、超纯水 (电阻率 $\geq 18.25M\Omega$ )

### 2.3 离子色谱测定条件

色谱柱: 阴离子色谱柱, Shodex IC SI-90 4E  
流动相: 3.6 mM  $Na_2CO_3$  + 1.7 mM  $NaHCO_3$  aq.  
流速: 1.0 mL/min  
检测器: 抑制型电导检测器 (温度, 40 °C)  
抑制器电流: 60 mA  
柱温: 25 °C  
进样量: 20 uL (可根据离子含量改变)

## 2.4 样品预处理

样品的采集保存按照国家标准 GB/T 5750.2-2006 进行，加入抗坏血酸保存。进样之前过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜，然后检测。如果样品中过度金属、有机物含量较高，建议样品过 C18、H 柱预处理柱。

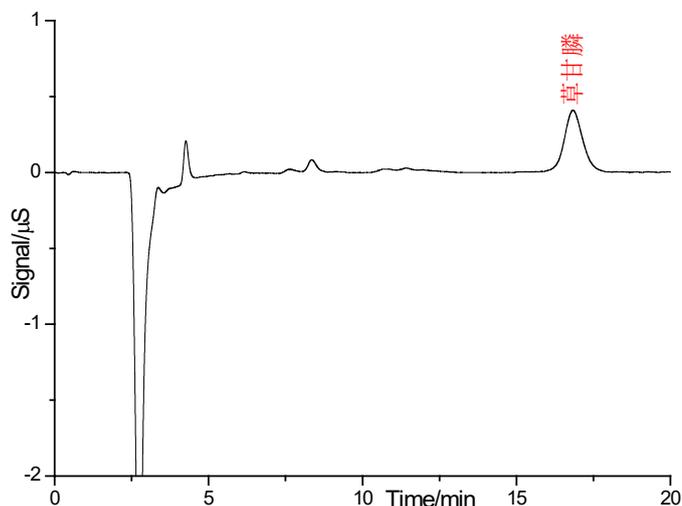


图 1 草甘膦标准

## 2.5 干扰测试

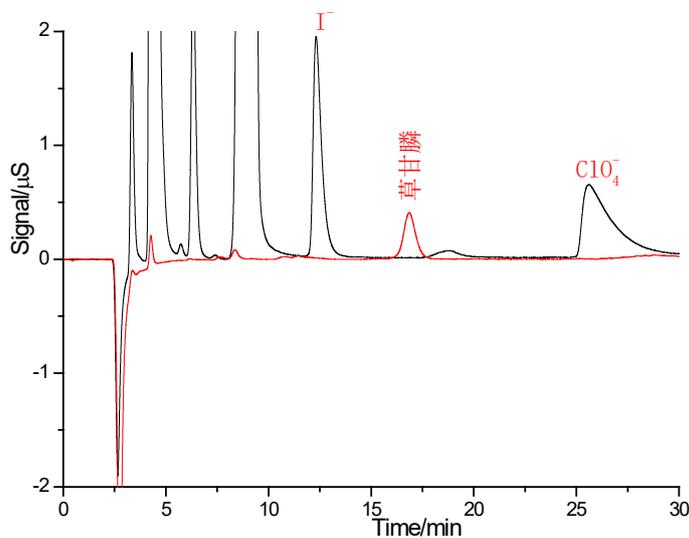
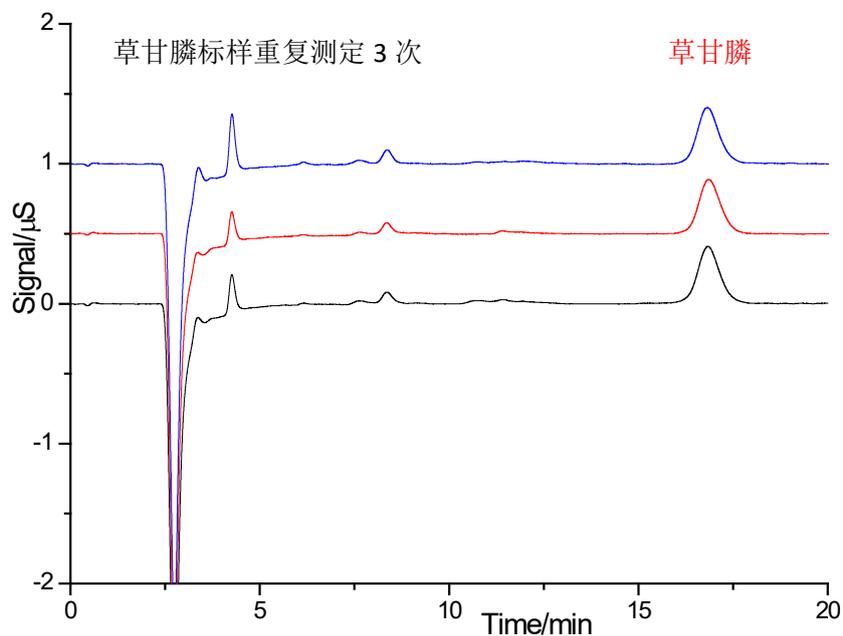


图 2

我们考察了其它阴离子 ( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ ) 可能对草甘膦检测的干扰。由图 2 可以看出其它阴离子并未干扰草甘膦的检测。

## 2.6 稳定性

2ppm 的草甘膦连续进样 3 次测定，峰面积 RSD%为 0.18，保留时间 RSD%为 0.06，表明本方法峰面积和保留时间都有良好的重复性

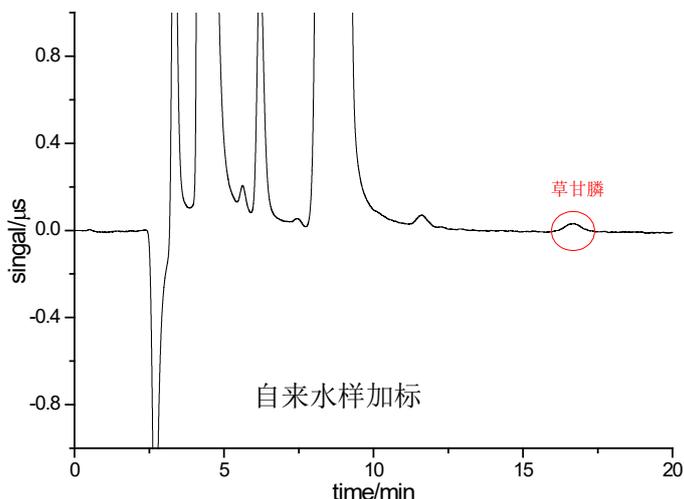
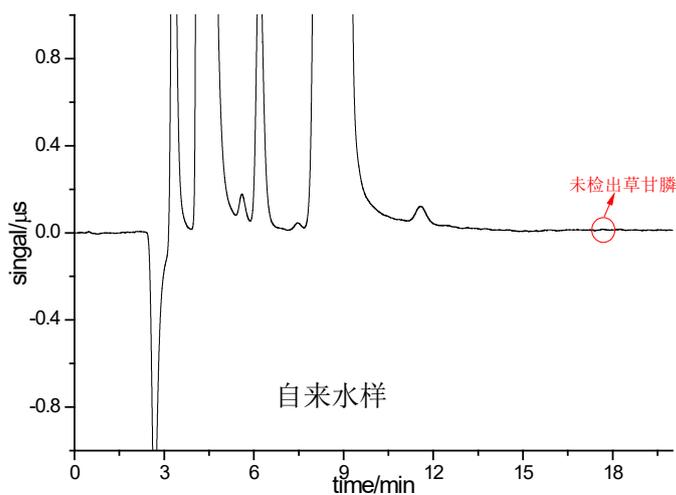


连续三次进样峰面积及保留时间的 RSD%

草甘膦	保留时间 (min)	峰面积 (μS.s)
1	16.862	16.048
2	16.842	16.091
3	16.848	16.036
RSD%	0.06	0.18

## 3.实际样品的分析

我们采集了实验室的自来水进行分析，并进行了加标实验。实际样品中未检测出草甘膦成分，如下图：



自来水草甘膦加标回收率

序号	样品本底 (mg/L)	加标量(mg/L)	测得量 (mg/L)	回收率 (%)
1	0.0	0.2	0.19	95
2	0.0	0.5	0.465	93
3	0.0	1.0	0.923	92.3

#### 4.结论:

使用 Shodex IC SI-90 4E 阴离子色谱柱，碳酸盐做淋洗液，抑制电导检测器可直接检测草甘膦。本方法加标回收率都在 90%以上，且不受其它阴离子干扰。所以本方法完全可以满足国家标准的要求，且具有灵敏度高、准确度高、受干扰小、易操作的优点。

注：Shodex 是株式会社力森诺科的注册商标