

FIA-IC 法同时测定水中痕量 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 及草甘膦

Simultaneous determination of trace amounts of I^- , SCN^- , ClO_4^-
and Glyphosate in water by FIA-IC

刘秋连

LIU Qiu-lian

(湘潭市食品药品检验所, 湖南 湘潭 411100)

(Xiangtan Institute of Food and Drug Control, Xiangtan, Hunan 411100, China)

摘要:采用活性炭纤维作吸附剂流动注射在线富集, 并采用流动注射(FIA)-离子色谱(IC)联用技术对吸附柱中富集的 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦进行定量测定。结果表明, I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦的检出限为 0.08~0.14 mg/L, 线性范围为 0.01~5.00 mg/L, 相关系数分别为 0.997 9, 0.999 0, 0.998 7, 0.998 1, 加标回收率为 94.9%~99.2%。

关键词:流动注射; 离子色谱; 碘离子; 硫氰根离子; 高氯酸根离子; 草甘膦; 生活饮用水

Abstract: A method to the determination of Iodide, Thiocyanate, Perchlorate and Glyphosate in drinking water by flow injection on-line preconcentration and Ion chromatography Spectrometry with activated carbon fiber as adsorbent was developed. Using the activated carbon fiber as adsorbent flow injection on-line preconcentration, and by flow injection in the laboratory (FIA)-ion chromatography (IC) combined with technology of adsorption column enrichment of Iodide, Thiocyanate, Perchlorate and Glyphosate were determined. The linear range of the method for trace Iodide, Thiocyanate, Perchlorate and Glyphosate was 0.01~5.00 mg/L, the correlation coefficients were 0.997 9, 0.999 0, 0.998 7 and 0.998 1, and the average recoveries were 94.9%~99.2%.

Keywords: flow injection; chromatography of ions; iodide ion; cyanide ion; perchlorate ion; glyphosate; drinking water

饮用水中碘含量能够反应一个地区的碘营养水平, 碘是人体发育的必要微量元素之一, 如果碘的摄入量过低, 易引起人体碘缺乏症, 而摄入量过高, 又会出现甲亢和智力下降等症状。随着经济的快速发展, 环境污染已经成为中国关注的一大问题, 尤其是水污染状况越来越严重。目前饮用水中

主要有三大类有害物质, 包括重金属、病原微生物及有机化学物, 农药、化肥、自来水中的消毒副产物等有机化学物极易引起人体细胞的突变、畸形、肿瘤等疾病的发生, 水中的痕量有毒有机物和消毒副产物^[1-4]存在长期健康风险, 而目前筛查出来的有害有机物^[5-11]已达 100 种以上, 综上所述, 为有效控制有害有机物, 同时检查饮用水中的多种离子, 可以有效地监控多种离子的比例, 并可以判断有毒有害物质的影响。草甘膦、 SCN^- 、 ClO_4^- 属于有机化学物类有害物质, 而 I^- 属于水质控制指标。黄文锋等^[12]曾采用毛细管离子色谱法同时测定饮用水中 I^- 、 SCN^- 和草甘膦, 但未考察水中存在的痕量消毒副产物 ClO_4^- , 污染程度不同的水质中基体干扰不同, 而流动注射作为一种集合采样、萃取及富集于一体的样品前处理方法, 不仅操作简单、快速, 并能有效排除样品中部分基体成分的干扰, 从而来提高方法的灵敏度和准确性。

本研究拟在流动注射体系中, 用装有活性炭纤维的圆型柱对生活饮用水进行在线预富集, 再用氢氧化钾洗脱液洗脱柱上富集的 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦, 并用毛细管离子色谱仪在线测定, 以期建立一种同时测定饮用水中 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦的方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器

离子色谱仪: ICS-900 型, 配 Dionex IonPac AG₁₉ (4 mm × 50 mm) 保护柱和 Dionex IonPac AS₁₉ 分离柱 (4 mm × 250 mm), EGC II KOH 自动淋洗发生器, ASRS300 抑制器 (4 mm), AS 自动进样器, 美国 Thermofisher 公司;

流动注射分析处理仪: FIA-3110 型, 北京吉天仪器有限公司;

电子天平: AUV220D 型, 日本岛津公司;

作者简介:刘秋连(1983—), 女, 湘潭市食品药品检验所工程师。

E-mail: 3343179pig@163.com

收稿日期:2017-08-01

尼龙滤膜:0.22 μm,德国 MEMBRANA 公司;
 圆型柱:内装 100 m 活性碳纤维,实验室自制。

1.2 试剂

I⁻、SCN⁻、ClO₄⁻ 标准溶液:1 000 mg/L,中国计量科学
 研究院;

草甘膦标准样品:纯度 ≥98.0%,德国 Dr. Ehrenstorfer
 公司;

试验用水:超纯水,实验室自制;

水样:无菌取样袋采集水样,不加任何保护剂在 4 °C 冷
 藏保存,并在 24 h 内尽快进行测定,水样采集点详细信息见
 表 1。

表 1 水样采集点详细信息

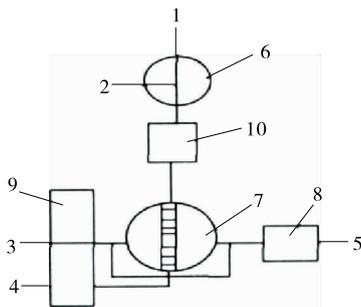
Table 1 The information of water sampling points

编号	取样点	体积/L	采集时间	pH
1	湘江河上游	1.0	7点00分	6.4
2	湘江河下游	1.0	7点20分	6.7
3	取水泵房	1.0	7点40分	6.4
4	清水池	1.0	7点45分	6.1
5	送水泵房	1.0	8点02分	6.3
6	河东某小区接水口	1.0	8点20分	6.7
7	河西某小区接水口	1.0	8点45分	6.6
8	家用净水器后接水口	0.5	9点00分	7.3

1.3 方法

1.3.1 流动注射在线富集原理及条件 试验所用流动注射
 分析仪见图 1,预富集圆形柱进行在线富集。采用双泵双进
 样阀通道,将泵 P₁、P₂ 打开,将进样阀 S₁ 在“Load”状态
 置于采样位置,进样阀 S₂ 与标准溶液或者样品溶液相连接,
 标准溶液或者样品溶液通过装有活性碳纤维的圆形柱进行
 预富集,泵参数为 250 s,50 r/min;将进样阀 S₂ 在“Load”
 状态转换到“Inject”的位置,预富集的待分析样品通过 5 mmol/L
 KOH 洗脱液进行洗脱至离子色谱进样瓶,并通过毛细管
 离子色谱柱进行分离与在线分析。待分析样品用洗脱液洗
 脱完成后,将进样阀切换到“Load”状态,即可准备进行下
 一个待测样品的富集。

1.3.2 色谱条件 采用 IonPac AS₁₉ 阴离子分离柱(4 mm×



1~3. 试液接口 4. 试样废液出口 5. 洗脱液出口 6~7. 进样阀
 8. 检测器 9~10. 蠕动泵

图 1 流动注射仪装置图

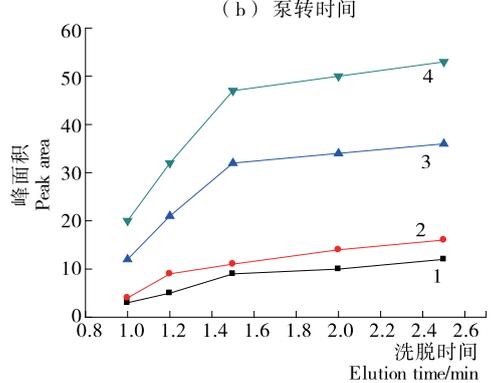
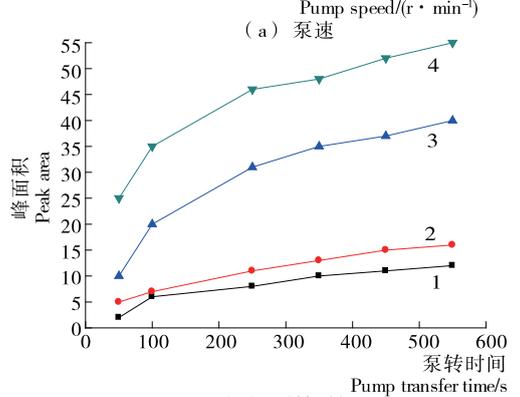
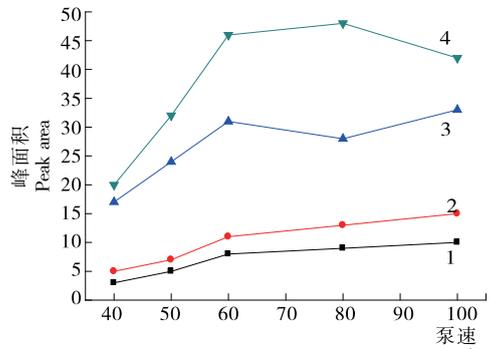
Figure 1 Installation draft of flow injection

250 mm), IonPac AG₁₉ 阴离子保护柱(4 mm×50 mm);
 ASRS300 型阴离子抑制器(4 mm);流动相为 5 mmol/L
 KOH;梯度淋洗,梯度程序:0~5 min,5 mmol/L;6~20 min,
 40 mmol/L;21~30 min,5 mmol/L;流速:1.0 mL/min;进样量
 20 μL;柱温 30 °C;检测器:抑制型电导检测器,ASRS300 抑
 制器(4 mm),抑制电流 150 mA,自循环抑制模式;以峰面积
 定量。

2 结果与分析

2.1 预富集参数的选择

选择中间浓度的混合对照溶液,先固定蠕动泵速为
 60 r/min,尝试考察泵转时间为 50~550 s 进行样品富集,并
 同时考察 1.0~2.5 min 的不同洗脱时间进行洗脱。当富集
 时间 <250 s,洗脱时间 <2.0 min 时,混合离子对照溶液峰
 面积随着富集时间的延长呈线性增加趋势;而当装载时间



(c) 洗脱时间

1. I⁻ 2. SCN⁻ 3. ClO₄⁻ 4. 草甘膦

图 2 峰面积与泵速、泵转时间、洗脱时间的关系
 Figure 2 Relation of peak area vs. pump speed, pump
 transfer time and elution time

>300 s 时, 对照溶液峰面积虽有所增加, 但是不呈线性增加。综合以上考虑, 确定富集参数为: 泵速 60 r/min, 泵转时间 250 s, 洗脱时间 2.0 min。

2.2 色谱系统及色谱柱的选择

在碱性情况下 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦均以阴离子的形式存在, 因此可以采用阴离子交换色谱法进行分离。对饮用水样品中常见阴离子的分析, 如 Cl^- 、 BrO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度较高, 而被测离子 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦含量较低, 所以选择高柱容量的色谱柱, 为了将饮用水中被测 4 种阴离子与基体中其他离子得到有效分离, 本试验选择 OH^- 选择性的高容量阴离子交换分离柱 IonPac AS19, 该色谱柱主要用于分析卤素含氧酸、饮用水、地表水、废水和其他复杂样品基体中的无机阴离子。

2.3 电导池温度优化

对比了不同电导温度 (25, 30, 35 $^{\circ}C$) 对测定结果的影响。结果表明, 饮用水中低浓度的消毒副产物受电导池温度影响较大, 而当电导池温度为 35 $^{\circ}C$ 时, I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦的浓度明显低于其他 2 个温度点。电导池温度为 25 $^{\circ}C$ 时, 4 种阴离子的峰面积比与 30 $^{\circ}C$ 时略低。可能是这几种消毒副产物是热不稳定化合物, 当电导池温度较高时, 对其影响较大。因此, 本试验选择电导池温度 30 $^{\circ}C$ 作为试验条件。

2.4 淋洗液浓度的优化

ClO_4^- 和草甘膦的出峰时间较近, 为了使二者基线分离效果更好。比较了不同浓度的 KOH 溶液对峰分离的影响。结果表明, 当 KOH 溶液的初始浓度为 10 mmol/L 时, 草甘膦和 ClO_4^- 不能得到很好的基线分离; 当 KOH 溶液的初始浓度为 5 mmol/L 时, 草甘膦和 ClO_4^- 基线分离效果较好, 结果见图 3。这可能是 KOH 溶液的浓度越高, 对一价离子的出峰时间影响越大^[13]。因此, 本试验选择 KOH 溶液的浓度为 5 mmol/L 作为初始浓度。

2.5 线性关系、线性范围及检出限

对 7 个梯度浓度的混合标准溶液在线富集后分析测定,

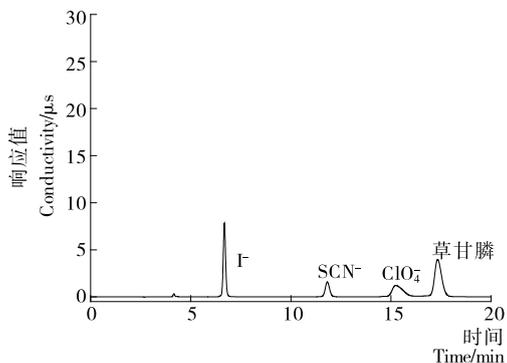


图 3 混合标准溶液的色谱图

Figure 3 Chromatogram of mixed standard solution

每个浓度测定 3 次, 饮用水中 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦的含量较低, 所以选用 0.01~5.0 mg/L 作校正曲线。对 7 个浓度点进行了线性范围的考察, 将标准品溶液稀释进样, 将信噪比为 3 时的 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦的含量确定为方法的检出限, 结果见表 2。

表 2 各组分回归方程及线性范围

Table 2 The regression equation and the linear range of components

被测物	回归方程	r	线性范围/ ($mg \cdot L^{-1}$)	检出限/ ($mg \cdot L^{-1}$)
I^-	$Y=0.730X-0.024$	0.997 9	0.01~5.0	0.11
SCN^-	$Y=0.572X+0.001$	0.999 0	0.01~5.0	0.14
ClO_4^-	$Y=0.446X+0.004$	0.998 7	0.01~5.0	0.09
草甘膦	$Y=0.643X-0.012$	0.998 1	0.01~5.0	0.08

由表 2 可知, I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦在各自浓度范围内线性关系良好, 检出限分别为 0.11, 0.14, 0.09, 0.08 mg/L。

2.6 准确度与精密度

吸取适量 1 mg/L 的 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦的混合标准溶液, 按 1.3.2 色谱条件重复进样 6 次, 结果见表 3。

表 3 饮用水中混合标准物质精密度

Table 3 The precision of mixed standard substances in drinking water ($n=6$)

序号	I^-		SCN^-		ClO_4^-		草甘膦	
	保留时间/ min	峰面积/ ($\mu s \cdot min$)	保留时间/ min	峰面积/ ($\mu s \cdot min$)	保留时间/ min	峰面积/ ($\mu s \cdot min$)	保留时间/ min	峰面积/ ($\mu s \cdot min$)
1	6.684	0.712	11.821	0.573	15.237	0.446	17.330	0.621
2	6.492	0.769	11.754	0.582	15.242	0.469	17.361	0.628
3	6.723	0.743	11.894	0.563	15.331	0.471	17.341	0.661
4	6.651	0.750	11.766	0.541	15.274	0.461	17.295	0.653
5	6.554	0.768	11.862	0.554	15.354	0.458	17.304	0.649
6	6.707	0.727	11.807	0.569	15.311	0.447	17.311	0.632
平均值	6.635 2	0.744 8	11.817 3	0.563 7	15.291 5	0.458 7	17.323 7	0.640 7
s	0.092	0.022	0.054	0.014	0.048	0.010	0.024	0.015
RSD/%	1.39	3.03	0.45	2.58	0.31	2.31	0.14	2.47

由表3可知, I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦保留时间的相对标准偏差分别为1.39%、0.45%、0.31%、0.14%,其峰面积的相对标准偏差分别为3.03%、2.58%、2.31%、2.47%,表明该方法的重复性好,方法可行。

2.7 样品测定及回收率

采集的样品经过流动注射预富集及淋洗液洗脱后,采用0.22 μm 滤膜过滤,在1.3.2节色谱条件下,采用外标法对采集样品进行定量分析,结果见表4。为了检验方法的准确性,选取2号和7号采集水样作3个不同浓度水平的加标回收试验,回收率见表5。根据GB 5749—2006生活饮用水卫生标准中水质常规指标及限值,氰化物限值为0.05 mg/L,氯酸盐限值为0.7 mg/L,草甘膦限值为0.7 mg/L。

表4 样品中 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦的含量测定结果[†]

Table 4 I^- , SCN^- , ClO_4^- and glyphosate content determination results in a sample ($n=3$) mg/L

水样	I^-	SCN^-	ClO_4^-	草甘膦
1	0.041	n.d.	0.028	n.d.
2	0.034	0.025	n.d.	n.d.
3	0.037	0.022	n.d.	n.d.
4	0.028	n.d.	n.d.	n.d.
5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
7	0.019	n.d.	n.d.	n.d.
8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

表5 加标回收率

Table 5 Recovery rate and precision ($n=6$)

样品	名称	0.05 mg/L		0.50 mg/L		2.00 mg/L	
		RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%
2	I^-	3.57	97.5	2.77	99.2	3.09	97.5
	SCN^-	1.69	97.4	0.86	97.5	1.52	95.4
	ClO_4^-	2.42	98.6	1.75	97.2	2.05	97.3
	草甘膦	2.15	97.1	1.53	96.9	1.69	98.2
7	I^-	2.41	96.4	2.74	97.5	1.32	97.4
	SCN^-	1.42	98.0	1.20	95.7	0.79	95.7
	ClO_4^-	2.14	97.4	1.84	97.1	1.28	97.9
	草甘膦	2.17	96.8	2.24	96.4	1.53	94.9

3 结论

随着离子色谱技术的不断发展^[14],其应用越来越广泛。生活饮用水标准检验方法也将离子色谱法列入常见阴离子的首选检验方法。本试验建立了一种流动注射在线富集—毛细管离子色谱法同时测定饮用水中痕量的 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 和草甘膦的方法,该方法特异性好,淋洗液消耗低,可以作为饮用水水质常规指标控制的检测方法。尽管离子色谱法与流动注射在线富集联用有效扩大了离子色谱的应用范围,提高了样品前处理的自动化程度,但不足之处在于目标离子范围相对窄,复杂基质体系中要考虑设计进一步的基质去除系统,增加色谱柱。

参考文献

[1] 龙翔,田艳,郭时印. 2014年湖南省人群碘营养水平现状调查与分析[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 231-235.
 [2] 周娟. 离子选择性电极法测定碘强化饮料中的碘[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(9): 2 054-2 059.
 [3] 侯艳霞,刘丽萍,杜振霞. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中碘酸根和碘离子[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(11): 1 262-1 265.
 [4] 张慧芳,郭探,李权,等. 双波长分光光度法同时测定溶液中的硝酸根和碘离子[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 24-28.

[5] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.9—2006 生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
 [6] 胡继业,赵殿英,宁君. 气相色谱-氮磷检测器测定草甘膦在土壤和苹果中的残留量[J]. 农药学报, 2007, 9(3): 286-290.
 [7] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.10—2006 生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
 [8] 李茂国,王广凤,高迎春,等. 纳米银修饰电极对痕量硫氰根的测定[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(5): 305-309.
 [9] 张萍,史亚利,蔡亚歧,等. 大体积进样离子色谱法测定环境水样中高氯酸根[J]. 分析化学, 2006, 34(11): 1 575-1 578.
 [10] 侯艳霞,刘丽萍,杜振霞. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中碘酸根和碘离子[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(11): 1 262-1 265.
 [11] 李联鑫,黄静,陈娜,等. 表面增强拉曼光谱技术检测高氯酸根离子[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(8): 20-22.
 [12] 黄文锋,张骊,肖琳. 离子色谱法测定饮用水中四种阴离子与传统化学法的比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 25(2): 309-315.
 [13] 肖志雯,周睿,劳宝法,等. 固相萃取净化-离子色谱法测定水产品中的6种阴离子含量[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(6): 550-553.
 [14] 刘岚松,康绍英,张丽,等. 离子色谱法测定肉制品中亚硝酸盐与硝酸盐的改进研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(2): 83-85.