

· 监测技术 ·

分光光度法测定废水中草甘膦的探讨

汪海萍¹ 邵燕¹ 王志良² 赵学梅¹ 姚继伟¹ 曹欢¹ 牛浩¹ 樊建¹ 杨尧¹

(1. 江苏南大金山环保科技有限公司, 江苏 南京 210046;

2. 江苏省环境科学研究院江苏省环境工程重点实验室, 江苏 南京 210036)

摘要:探讨了亚硝基衍生紫外分光光度法测定废水中草甘膦的适用性,考察了硫酸加入体积对亚硝化反应的影响,提出应根据样品碱度调整硫酸用量。方法与高效液相色谱法测定值的重现性较好,应用于实际废水中草甘膦测定的加标回收率为95%~105%,平行测定的RSD≤1.3%,检出限为0.069 mg/L,检测上限为50.0 mg/L,废水中可能存在的伯胺和叔胺类物质对测定无明显干扰。

关键词:草甘膦;亚硝基衍生;紫外分光光度法;废水

中图分类号:O657.32 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2012)03-0056-04

Discussion on Determination of Glyphosate in Wastewater by Spectrophotometry

WANG Hai-ping¹, SHAO Yan¹, WANG Zhi-liang², ZHAO Xue-mei¹, YAO Ji-wei¹,CAO Huan¹, NIU Hao¹, FAN Jian¹, YANG Yao¹

(1. Jiangsu Jinshan Environmental Protection Technology Co., LTD of Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210046, China; 2. Provincial Key Laboratory of Jiangsu Environment Engineering, Environmental Science Research Institute of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: The applicability was discussed on determination of glyphosate in wastewater by nitroso-group derivatives ultraviolet spectrophotometry. According to affection degree of sulfuric acid volume on nitroso-group reaction, the number of sulfuric acid quantity was added by sample pH value. The test result of the method was similar to that HPLC method did. Spiked recoveries of wastewater samples in glyphosate detection ranged from 95% to 105%, RSD of replicate test ≤ 1.3%, detection limits 0.069 mg/L, upper limits of concentration 50.0 mg/L. That methylamines and tertiaryamines might be existed in wastewater would not obviously interfere in the glyphosate determination.

Key words: Glyphosate; Nitroso-group derivative; Ultraviolet spectrophotometry; Wastewater

草甘膦(Glyphosate)是美国孟山都化学公司于20世纪60年代筛选合成的一种内吸传导型有机磷类除草剂,因具有广谱、高效、低毒、安全等特点而被广泛应用^[1]。由于草甘膦水溶性高,分子内无紫外吸收基团,且极难溶于有机溶剂,导致其测定方法很难制定。文献报道关于草甘膦的检测多限于仪器法,包括气相色谱法^[2]、高效液相色谱法^[3-4]、流动注射化学发光检测法^[5]、亚硝基单扫描示波极谱法^[6]等,仪器设备投入大,运行成本高,对于多数生产企业而言负担较重。以亚硝酸钠为衍生化试剂进行草甘膦亚硝基衍生化后测定的

紫外分光光度法^[7],因衍生化试剂价格低廉、易得、检测成本低、操作简便、准确灵敏等特点,已成为目前生产厂家测试草甘膦纯度最为普遍使用的方法^[8]。然而由于环境样品中草甘膦含量低,基质复杂,使得该方法在废水中草甘膦的检测方面尚

收稿日期:2011-03-30; 修订日期:2012-03-05

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2008ZX07101-003);江苏省环境工程重点实验室科研开放基金资助项目(KF2010007)

作者简介:汪海萍(1979—),女,江西乐平人,工程师,硕士,主要从事环境监测与管理工作。

存在一些问题。今对测定废水中草甘膦的紫外分光光度法的适用性进行探讨,对水样中可能存在的干扰因子作分析。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

UV-1700 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司。

300 mg/L 草甘膦标准溶液,美国 Aldrich 公司;50% 硫酸溶液;250 g/L 溴化钾溶液;6.9 g/L 亚硝酸钠溶液,临用时现配;99% 三乙胺溶液;1.0 g/L 甘氨酸溶液;所用试剂均为分析纯;试验用水为普通蒸馏水。

1.2 试验方法^[8]

1.2.1 亚硝化反应

草甘膦废水取自南通江山农药化工股份有限公司。吸取一定体积待测溶液于 100 mL 棕色容量瓶中,加入蒸馏水至约 30 mL,再依次加入 2 mL 硫酸溶液和 1 mL 溴化钾溶液,混合后用移液管加入 2.0 mL 亚硝酸钠溶液,立即将瓶塞塞紧,充分摇匀,在室温下静置反应,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

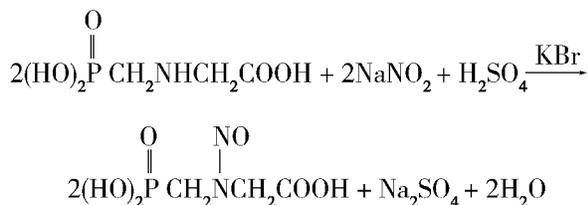
1.2.2 测定

待仪器稳定后,于 243 nm 波长条件下,以试剂空白溶液为参比,测定待测溶液吸光值。

2 结果与讨论

2.1 硫酸加入体积讨论

方法中亚硝化反应式如下:



从反应式可以看出,亚硝化反应应该在酸性条件下进行,且酸过量有利于正向反应。在实际工作中,水样往往酸碱性不同。如甘氨酸法生产草甘膦的母液废水,碱度相当大,若测试时固定硫酸溶液加入体积,则会导致硫酸的量不足以中和样品碱度,造成亚硝化反应未进行,从而对测定结果产生影响。

改变 500 mg/L 草甘膦标准溶液的 pH 值,按上述方法测定吸光值,结果见图 1(图中 pH 值 > 14 的数值由 OH⁻ 浓度换算得到)。

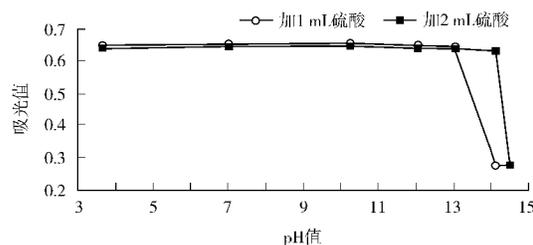


图 1 样品 pH 值与吸光值的关系

Fig. 1 Relationship between sample pH value and absorbance

由图 1 可见,在硫酸足够过量的情况下,其加入体积并不影响测试结果。但对于碱度大的样品,标准方法所述加入 2 mL 硫酸溶液,显然不足以满足亚硝化反应的酸性,会导致吸光值偏低。

以图 1 中典型测试数据为例,通过公式(1)换算测试时溶液中氢离子浓度,计算结果见表 1。

$$C_{\text{H}^+} = \frac{\frac{2 \times P \times W \times V_1}{M} - 10^{-(14 - \text{pH})} \times V_2}{V_3} \quad (1)$$

式中: C_{H⁺} 为氢离子浓度, mol/L; P 为 20 ℃ 下 50% 硫酸溶液的密度, 1.38 g/mL; V₁ 为 50% 硫酸溶液加入体积, mL; M 为硫酸的摩尔质量, g/mol; V₂ 为取样体积, L; W 为 50% 硫酸溶液的质量分数, %; V₃ 为测定时的溶液体积, L; pH 为样品 pH 值。

表 1 计算结果

Table 1 Calculation results

草甘膦溶液			硫酸加入体积	氢离子浓度	吸光值
质量浓度 ρ/(mg · L ⁻¹)	加入体积 V/mL	pH 值	V/mL	c/(mol · L ⁻¹)	
500	15	13.05	1	0.121	0.645
			2	0.259	0.642
		14.11	1	-0.055	0.281
			2	0.083	0.635

从表 1 的计算结果可以看出,在测定碱度偏大的样品时,应根据样品碱度、取样体积等换算硫酸的加入体积,以保证在反应过程中酸足够过量,从而保障测定结果的准确性。

2.2 应用于废水中草甘膦测定的准确性探讨

2.2.1 与其他方法对比的重现性分析

为了更好地验证该方法在废水草甘膦测定中的适用性与准确性,分取 3 种不同质量浓度的草甘膦工艺废水,适当稀释后用该方法与高效液相色谱法^[3]分别测定,两种方法对同一样品的测定值重现性较好,结果见表 2。

表 2 两种方法测定结果比较

Table 2 Test results comparison of two methods

废水	紫外分光光度法测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	高效液相色谱法测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 /%
1	144	147	-1.0
2	237	243	-1.2
3	483	496	-1.3

2.2.2 精密度与加标回收试验

分取 3 种不同质量浓度的草甘膦工艺废水,在同一实验室中,当分析人员、分析设备和分析时间都相同时,用该方法平行测定 5 次。在废水样品中分别加入 10 mL 1 000 mg/L 草甘膦标准溶液,用该方法平行测定两次,计算加标回收率。精密度与加标回收试验结果见表 3。

表 3 精密度与加标回收试验结果

Table 3 Test results of precision and spiked recovery

废水	1	2	3
测定均值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	381	237	144
RSD/%	1.3	1.2	1.1
加标后测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	483 485	342 335	239 241
回收率/%	102 104	105 98.0	95.0 97.0
RSD/%	0.3	1.5	0.6

由表 3 可见,该方法应用于实际废水中草甘膦测定的加标回收率在 95.0% ~ 105% 范围,RSD \leq 1.5%,重复 5 次平行测定的 RSD \leq 1.3%。

2.3 方法检出限与检测上限分析

2.3.1 检出限

根据文献 [9 - 10] 对于方法检出限的定义(给定置信水平为 95% 时,样品测定值与零浓度样品测定值有显著性差异,即为检出限)及计算方法:

$$L = 4.6\sigma_{wb} \quad (2)$$

式中: L 为方法检出限; σ_{wb} 为空白平行测定(批内)的标准偏差。

用该方法对同一批次 23 个空白样品平行测定,测定均值 0.399 mg/L,标准偏差 0.015 mg/L。根据公式 (2),计算该方法测定废水中草甘膦的检出限为 0.069 mg/L。

2.3.2 检测上限

参照文献 [11] 中检测上限的确定方法,吸取一定体积草甘膦标准溶液,用该方法测定吸光值,结果见表 4。

表 4 检测上限测定数据

Table 4 Test data of upper detection limits

标准溶液体积 V/mL	0	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00	10.00
标准溶液质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0	2.50	5.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100
实测吸光值	0	0.086	0.171	0.345	0.691	1.054	1.418	1.749	2.115	2.343	2.612	2.980	3.160
理论吸光值 ^①	0	0.086	0.171	0.345	0.691	1.054	1.418	1.764	2.118	2.472	2.826	3.180	3.534

① 前 7 个点数值为实测吸光值,后 6 个点数值为根据前 7 个点拟合的标准曲线计算出的理论吸光值。

由表 4 可见,从 50.0 mg/L 测点起,实测吸光值开始偏低。因此,该方法对草甘膦的检测上限为 50.0 mg/L。

2.4 应用于废水中草甘膦测定的干扰因素探讨

在实际工作中,由于生产工艺不同,草甘膦废水中所含的干扰物质也有所区别。根据亚硝化反

应的原理,在综合分析各类废水工艺路线的基础上^[12],总结出在草甘膦废水的实际分析过程中,可能存在以下几种含氮类干扰物质。①叔胺:增甘膦 [N,N -双(膦羧基甲基)甘氨酸]、双甘膦 [N -(膦羧基)亚氨基二乙酸]、三乙胺;②伯胺:甘氨酸。在草甘膦标准样品及工艺废水中分别加入一

定量的三乙胺和甘氨酸溶液,按上述方法测定,结果见表 5 和表 6。

表 5 三乙胺对测定结果的影响

Table 5 Influence of triethylamine on test results

水样	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	三乙胺加入体积 V/mL	加三乙胺后测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
标样	103	2.00	104	0.7
		5.00	106	2.0
废水 1	144	2.00	144	0
		5.00	145	0.5
废水 2	237	2.00	238	0.3
		5.00	240	0.9

表 6 甘氨酸对测定结果的影响

Table 6 Influence of glycine on test results

水样	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	甘氨酸加入体积 V/mL	加甘氨酸后测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%
标样	103	2.00	104	0.7
		5.00	105	1.4
废水 1	144	2.00	144	0
		5.00	144	0
废水 2	237	2.00	237	0
		5.00	235	0.6

由表 5 和表 6 可见,虽然在酸性条件下,一级胺(伯胺)与亚硝酸盐有可能发生重氮化反应^[13],但反应条件往往非常苛刻(反应温度在 5℃ 以下),且重氮基团极不稳定,易水解。因此,在草甘膦测试水样中含有伯胺、叔胺(叔胺与亚硝酸盐不发生反应)类物质,对测定结果无明显影响。

3 结语

通过加标回收与精密度分析,以及与仪器分析方法重现性的对比等手段,证明了亚硝基衍生紫外分光光度法适用于废水中草甘膦的测定,并排除了废水中可能存在的影响因素对方法的干扰。同时,通过试验条件优化,包括根据样品碱度调整硫酸加入体积并提供计算公式,使方法具有更好的实用性,适用于受污染的地表水、生活污水和工业废水中草甘膦的分析。

[参考文献]

- [1] 苏少泉. 草甘膦述评[J]. 农药, 2005, 44(4): 145-149.
 [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 20684-2006 草甘膦水剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
 [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 12686-2004 草甘膦原药[S]. 北京:

中国标准出版社, 2004.

- [4] ROYER A, BEGUIN S, TABET J C, et al. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in water by gas chromatography with tandem mass spectrometry after exchange ion resin purification and derivatization. Application on vegetable matrixes [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(16): 3826-3832.
 [5] 范顺利, 吕超, 高建磊. 反相流动注射化学发光法测定草甘膦[J]. 理化检验(化学分册), 2001, 37(7): 289-291.
 [6] 孙楠, 胡宝祥, 莫卫民. 草甘膦的亚硝基化单扫描示波极谱法测定及其应用[J]. 农药, 2007, 9(1): 609-611.
 [7] 薛铭华, 杨万兴. N-亚硝基衍生物的紫外分光光度法测定草甘膦[J]. 农药, 1982, 3(2): 31-32.
 [8] 中华人民共和国化学工业部. HG 2459-93 10% 草甘膦水剂[S]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
 [9] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1994.
 [10] 陈长应. 溶剂浮选分光光度法测定生活饮用水中铜[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 50-51.
 [11] 金洪洙, 张晓霞, 刘东方, 等. 油点萃取-分光光度法测定水中痕量六价铬[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(4): 51-53.
 [12] 胡志鹏. 草甘膦的生产工艺路线及比较[J]. 精细化工原料及中间体, 2008, 3(1): 21-24.
 [13] 曾昭琼. 有机化学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 454-456.