

# 离子色谱法测定工作场所空气中的草铵膦

凌映茹<sup>1,2</sup>, 霍宗利<sup>2</sup>, 张锋<sup>2</sup>, 张昊<sup>2</sup>, 曹伊楠<sup>2</sup>, 王鑫楠<sup>2</sup>, 朱宝立<sup>1,2</sup>

(1. 南京医科大学公共卫生学院, 江苏 南京 210029; 2. 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009)

**摘要:**用玻璃纤维滤纸采集工作场所空气中的草铵膦,经 Metrosep A Supp 5-150 型阴离子色谱柱分离,以 1.92 mmol/L 碳酸钠-0.60 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液为流动相,用离子色谱法测定。该方法在 0 mg/L~1.04 mg/L 范围内线性良好,方法检出限为 0.012 mg/L,按采集 30 L 空气计算,最低检出值为 0.004 mg/m<sup>3</sup>。空白玻璃纤维滤纸的加标回收率为 93.7%~102%,标准溶液 6 次测定结果的 RSD 为 0.8%~4.3%。

**关键词:**草铵膦;离子色谱法;工作场所;环境空气

中图分类号:O657.7<sup>+</sup>5

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2024)01-0057-03

## Determination of Glufosinate in the Air of Workplace by Ion Chromatography

LING Yingru<sup>1,2</sup>, HUO Zongli<sup>2</sup>, ZHANG Feng<sup>2</sup>, ZHANG Hao<sup>2</sup>, CAO Yinan<sup>2</sup>, WANG Xinnan<sup>2</sup>, ZHU Baoli<sup>1,2</sup>

(1. School of Public Health, Nanjing Medical University, Nanjing, Jiangsu 210029, China; 2. Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

**Abstract:** Glufosinate in the air of workplace was collected by glass fiber filter paper, separated by Metrosep A Supp 5-150 anion chromatographic column and determined by ion chromatography, with 1.92 mmol/L sodium carbonate-0.60 mmol/L sodium bicarbonate mixed solution as mobile phase. The method had a good linearity in the range of 0 mg/L~1.04 mg/L. The method detection limit was 0.012 mg/L. The minimum detectable limit was 0.004 mg/m<sup>3</sup> when the collection volume was 30 L. The recoveries of spiked blank samples in glass fiber filter paper were from 93.7% to 102%, and the RSDs of six measurements of the standard solutions were from 0.8% to 4.3%.

**Key words:** Glufosinate; Ion chromatography; Workplace; Ambient air

草铵膦,又名 2-氨基-4-[羟基(甲基)膦酰基]丁酸铵,是目前被广泛应用于农业生产的一种氨基酸类除草剂,具有高效、低毒、杀草谱广、易降解、环境兼容性好等特点<sup>[1]</sup>。近年来,由于百草枯的禁限用范围扩大,草铵膦价格下降及环保政策收紧,全球范围内的市场对草铵膦需求旺盛,草铵膦成为继草甘膦之后的第二大转基因作物耐受除草剂<sup>[2]</sup>。草铵膦在空气中主要以气溶胶状态存在<sup>[3]</sup>,低剂量喂饲草铵膦会影响初生动物大脑海马体结构<sup>[4]</sup>,大剂量摄入容易导致动物抽搐、休克、呼吸衰竭而死亡<sup>[5-6]</sup>。研究显示,草铵膦会造成人的 DNA 氧化性损伤<sup>[7]</sup>,人体长期接触草铵膦

会导致认知及神经行为障碍<sup>[8]</sup>。由于草铵膦可能会对哺乳类和非目标节肢动物造成危害,欧盟委员会于 2013 年 11 月 13 日对其使用进行了限制<sup>[9]</sup>。

草铵膦的测定以液相色谱-串联质谱法<sup>[10]</sup>、离子色谱法<sup>[11]</sup>为主,主要用于食品<sup>[12-13]</sup>、土壤<sup>[14-15]</sup>和环境水样<sup>[16]</sup>的测定。离子色谱法基于阴阳离子基团交换的原理,测定草铵膦时无需进行衍生化反应,可以更好地检测极性分子和无发色基团的化合

收稿日期:2023-02-14;修订日期:2023-12-20

基金项目:江苏省医学重点学科基金资助项目(ZDXK202249)

作者简介:凌映茹(1995—),女,江苏淮安人,主管技师,在读研究生,从事理化检验工作。

物。目前,美国、欧盟和德国等均未制订工作场所空气中草铵膦职业接触限值及检测方法的标准,国内也缺少相关检测方法的研究。标准的缺失造成卫生行政部门对企业职业卫生监督不到位,对工作场所中草铵膦的浓度缺少评价依据,故无法评价接触工人的健康损伤。鉴于草铵膦易溶于水,在水中解离为阴离子,今采用离子色谱法监测工作场所空气中的草铵膦,可避免烦琐的衍生化过程,试剂用量少,方法简便快速,结果令人满意。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

940型离子色谱仪,配MagIC Net 3.2色谱工作站,889型自动进样器、电导检测器、MSM II型化学抑制器,瑞士Metrohm公司;FCC-1500D型防爆大气采样器(0 mL/min~3 000 mL/min),盐城天悦仪器仪表有限公司;玻璃纤维滤纸(直径40 mm),南通金南玻仪五金厂;0.22  $\mu\text{m}$ 水相针式滤器,宁波鸿谱仪器科技有限公司。试验用水为超纯水。

草铵膦标准品(纯度98.6%),上海安谱瑞世标准技术服务有限公司;碳酸氢钠、碳酸钠(GR),永华化学股份有限公司;磷酸(GR),国药集团化学试剂有限公司。称取0.010 5 g草铵膦标准品,用超纯水配制成1.04 g/L的标准贮备液,临用前进一步稀释配制成104 mg/L的标准使用液。

### 1.2 样品采集和保存

将玻璃纤维滤纸安装在采样器中,选择工作场所中具有代表性的位置,以适当的流量持续采样一段时间:①短时间采样,在采样点用装有玻璃纤维滤纸的采样夹采集15 min空气样品,流量为2 L/min;②长时间采样,在采样点用装有玻璃纤维滤纸的采样夹采集8 h空气样品,流量为1 L/min;③空白样品采集,将装有玻璃纤维滤纸的采样夹带至采样点,除空气样品不连接采样器采集外,其余均与样品操作一致。采样结束后,将滤纸的接尘面向内,对折后置于清洁容器内运输和保存。

### 1.3 色谱条件

Metrosep A Supp 5-150型阴离子色谱柱(150 mm $\times$ 4.0 mm $\times$ 5  $\mu\text{m}$ );Metrosep A Supp 5 Guard型保护柱(50 mm $\times$ 4 mm $\times$ 4.6  $\mu\text{m}$ );分析柱柱温为35  $^{\circ}\text{C}$ ;流动相为1.92 mmol/L碳酸钠-0.60 mmol/L碳酸氢钠淋洗液,流量为0.7 mL/min,进样体积100  $\mu\text{L}$ ;再生液为100 mmol/L磷酸溶液。

### 1.4 样品测定

将玻璃纤维滤纸样品装入10 mL具塞比色管中,加入适量超纯水,将滤纸浸没,于室温下超声20 min,用超纯水定容至刻度线,过0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜后,在1.3条件下测定。若洗脱液中被测物含量超过测定范围,则用超纯水稀释后测定,并按照稀释倍数进行计算。按照公式 $C = 10c/V_0$ 计算空气中的草铵膦,式中: $C$ 为空气中草铵膦的质量浓度,mg/ $\text{m}^3$ ;  $c$ 为标准曲线测得洗脱液中草铵膦的质量浓度,mg/L;洗脱液体积为10 mL; $V_0$ 为标准采样体积,L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

选择通用型Metrosep A Supp 5-150型阴离子色谱柱(150 mm $\times$ 4.0 mm),在试验初期使用色谱柱推荐淋洗液,即3.2 mmol/L碳酸钠-1.0 mmol/L碳酸氢钠混合溶液,发现草铵膦与硝酸盐和硫酸盐色谱峰不能有效分离。尝试在淋洗液中加入乙腈改善峰形和保留时间,结果随着乙腈比例的增加,草铵膦色谱峰逐渐展宽,保留时间没有明显改善。将淋洗液比例降低为1.92 mmol/L碳酸钠-0.60 mmol/L碳酸氢钠混合溶液,草铵膦可与 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等常见阴离子达到有效分离。1.04 mg/L的草铵膦标准溶液色谱峰见图1。

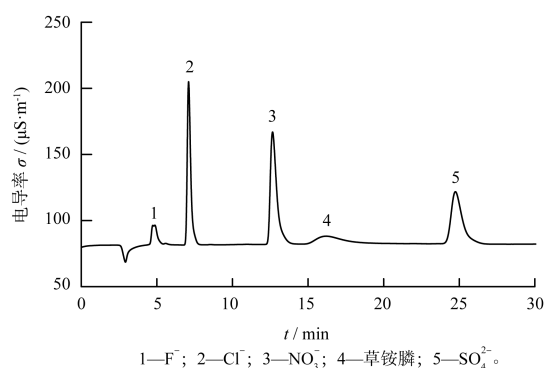


图1 标准溶液色谱峰

Fig. 1 Chromatographic of standard solution

### 2.2 洗脱时间的选择

按试验方法对加标量为5.18  $\mu\text{g}$ 的玻璃纤维滤纸分别超声提取5 min、10 min、20 min、30 min、40 min后进行测定,结果表明:当超声时间少于20 min时,草铵膦的洗脱效率随超声时间的增加

而增加,20 min 之后,草铵膦的洗脱效率趋于稳定,故试验选择超声时间为 20 min。

### 2.3 标准曲线及检出限

将 104 mg/L 的草铵膦标准使用液用超纯水稀释配制成 0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.26 mg/L、0.52 mg/L、0.78 mg/L、1.04 mg/L 的标准系列,在 1.3 条件下测定,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标,绘制标准曲线,得到线性方程  $y=0.1018x-0.0012$ ,相关系数为 0.9996。对接近空白的草铵膦溶液连续测定 10 次,计算均值  $\bar{C}$  和标准差  $S$ ,按照公式  $LOD = \frac{3S \times \bar{C}}{C}$  计算方法检出限( $C$  为根据线性方程得出的质量浓度,mg/L)。得到方法检出限为 0.012 mg/L,以采集 30 L 空气样品计算最低检出质量浓度为 0.004 mg/m<sup>3</sup>。

### 2.4 洗脱效率试验

取 18 张空白玻璃纤维滤纸分为 3 组,用微量注射器分别加入 104 mg/L 草铵膦标准使用液 5  $\mu$ L、10  $\mu$ L、20  $\mu$ L,即加标量分别为 0.52  $\mu$ g、1.04  $\mu$ g、2.07  $\mu$ g,室温下密闭放置过夜,在 1.3 条件下,按 1.4 所述测定。试验 6 次,测定均值分别为 0.50  $\mu$ g、1.04  $\mu$ g、2.02  $\mu$ g,计算得到洗脱效率分别为 96.2%、100%、97.6%。

### 2.5 精密度与准确度试验

取 36 张空白玻璃纤维滤纸分为 3 组,用微量注射器分别加入 104 mg/L 草铵膦标准使用液 10  $\mu$ L、50  $\mu$ L、75  $\mu$ L,即加标量分别为 1.04  $\mu$ g、5.18  $\mu$ g、7.76  $\mu$ g,置于 10 mL 具塞比色管中室温密闭放置过夜。次日每组分别取 6 张滤纸测定,考察批内精密度,其余滤纸在 5 d 内完成测定,考察批间精密度,结果见表 1。

表 1 精密度试验结果

Table 1 Test results of precision

加标量 $m/\mu\text{g}$	批内		批间	
	测定值 $m/\mu\text{g}$	RSD/%	测定值 $m/\mu\text{g}$	RSD/%
1.04	1.04 ± 0.08	3.8	0.96 ± 0.08	4.3
5.18	5.03 ± 0.12	1.5	5.14 ± 0.17	0.8
7.76	7.32 ± 0.20	1.7	7.36 ± 0.28	3.8

由表 1 可知,批内 6 次测定结果的 RSD 为 1.5%~3.8%,批间 6 次测定结果的 RSD 为 0.8%~4.3%,表明该方法精密度良好。

向未检出的实际样品洗脱液中分别加入低

(0.52  $\mu$ g)、中(5.18  $\mu$ g)、高(7.76  $\mu$ g)质量的草铵膦标准溶液,各组平行 3 份,在 1.3 条件下,按 1.4 所述测定。结果表明,测定均值分别为 0.53  $\mu$ g、4.92  $\mu$ g、7.27  $\mu$ g,加标回收率分别为 102%、95.0%、93.7%。

### 2.6 稳定性试验

取 30 只放有空白玻璃纤维滤纸的具塞比色管,分为 5 组,每组 6 支,用微量注射器向滤纸表面加入 5.18  $\mu$ g 草铵膦标准溶液,室温下保存,分别于第 1 天、第 3 天、第 5 天、第 7 天、第 14 天按分析步骤测定。结果表明,在常温条件下,14 d 内草铵膦样品的下降率低于 10%,说明样品在常温下可保存 14 d。

### 2.7 采样效率和穿透容量试验

在草铵膦生产现场,选择高(0.23 mg/m<sup>3</sup>)、低(0.05 mg/m<sup>3</sup>)不同质量浓度的采样点进行采样效率研究。将两个玻璃纤维滤纸收集器串联,以 2 L/min 流量采集 15 min(短时间采样)和以 1 L/min 流量采集 8 h(长时间采样),高、低浓度点分别采样 3 次,按照分析步骤,确定前后两个玻璃纤维滤纸上的草铵膦含量。试验表明,后膜均未检出草铵膦,表明当空气中草铵膦质量浓度为 0.23 mg/m<sup>3</sup> 和 0.05 mg/m<sup>3</sup> 时,采样效率均为 100%。

在条件为室温 24  $^{\circ}$ C、相对湿度 81% 的环境下利用气溶胶发生器,模拟现场配制 3.5 mg/m<sup>3</sup> 的草铵膦标准气,将两个玻璃纤维滤纸收集器串联,以 1 L/min 的流量分别采集 2 h、4 h、6 h 及 8 h,测定玻璃纤维滤纸上草铵膦。试验表明,8 h 后玻璃纤维滤纸仍未被穿透,说明该采样条件下草铵膦穿透容量 > 1.68 mg。

## 3 结语

采用离子色谱法测定工作场所空气中的草铵膦,通过合理的样品采集、预处理和数据分析,可获得准确可靠的测定结果,该方法具有良好的线性关系、准确度及精密度,适用于工作场所空气中大批量低浓度草铵膦的测定,对于加强工作场所空气中草铵膦的监测和控制、保障工人健康和环境安全具有一定意义。然而,上述试验结果仅代表特定试验期间的工作场所空气中的草铵膦测定结果,为了更好地评估工作场所的空气质量及草铵膦对工人健康的潜在影响,需要进一步进行长期监测与调查。

(下转第 64 页)