

离子色谱-草甘膦异丙胺水剂中异丙胺的测定

龚婷婷

(安徽皖仪科技股份有限公司, 安徽 合肥 230088)

摘要: 该样品为草甘膦异丙胺水剂, 测试目标离子为异丙胺, 用水可提取目标离子, 本次测试采用 TSKgel Super IC-CR IC-0010 和 Dionex CS12A 两款色谱柱进行。

关键词: 离子色谱法;检测方法;草甘膦异丙胺水剂

1 检测方法

该样品为草甘膦异丙胺水剂, 测试目标离子为异丙胺, 用水可提取目标离子, 本次测试采用 TSKgel Super IC-CR IC-0010 和 Dionex CS12A 两款色谱柱进行。

2 试剂与耗材

2.1 试剂

- (1) 甲烷磺酸: 99.5%
- (2) 冠醚: 99%
- (3) 氯化钠: 基准试剂
- (4) 氯化钾: 基准试剂
- (5) 氯化铵: 基准试剂
- (6) 二甲胺盐酸盐: 99%
- (7) 异丙胺盐酸盐: 98%

2.2 耗材

- (1) 一次性微孔滤膜: 0.45 μ m, 水系:
- (2) 容量瓶: 100mL

3 仪器设备

- (1) 离子色谱仪 (配有电导检测器): IC6200
- (2) 自动进样器: AS3100
- (3) 淋洗液发生器: EG6100, 甲烷磺酸

(4) 超声波清洗器;

4 前处理

4.1 标样配制

(1) 氯化钠标样: 称取 0.06g 氯化钠标样, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用移液管取 1mL 上述溶液于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

(2) 氯化钾标样: 称取 0.08g 氯化钾标样, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用移液管取 1mL 上述溶液于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

(3) 氯化铵标样: 称取 0.06g 氯化铵标样, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用移液管取 1mL 上述溶液于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

(4) 二甲胺盐酸盐标样: 称取 0.1g 二甲胺盐酸盐标样, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用移液管取 1mL 上述溶液于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

(5) 异丙胺标样: 称取 0.099g 异丙胺盐酸盐标样, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用移液管取 1mL 上述溶液于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀;

4.2 样品前处理

称取 0.1g 试样, 置于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用移液管吸取上述溶液 5mL 于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 过滤膜后进样分析。

5 测试过程及结果分析

5.1 色谱条件

表 1 色谱条件 1

色谱柱	TSKgel Super IC-CR IC-0010 4.6×150mm		
淋洗液	2.2mM 甲磺酸+1.0mM 冠醚		
流速	0.7mL/min		
柱温	40°C	池温	45°C
电流	15mA	进样量	30μl

备注: 该色谱条件为色谱柱推荐色谱条件

表 2 色谱条件 2

色谱柱	Dionex CS12A 4×250mm		
淋洗液	12mM 甲磺酸		
流速	1.0mL/min		
柱温	20°C	池温	35°C
电流	35mA	进样量	5μl

备注：该色谱条件为 GB/T20684-2017 推荐色谱条件

5.2 测试谱图及结果

5.2.1 TSK 测试

标样测试

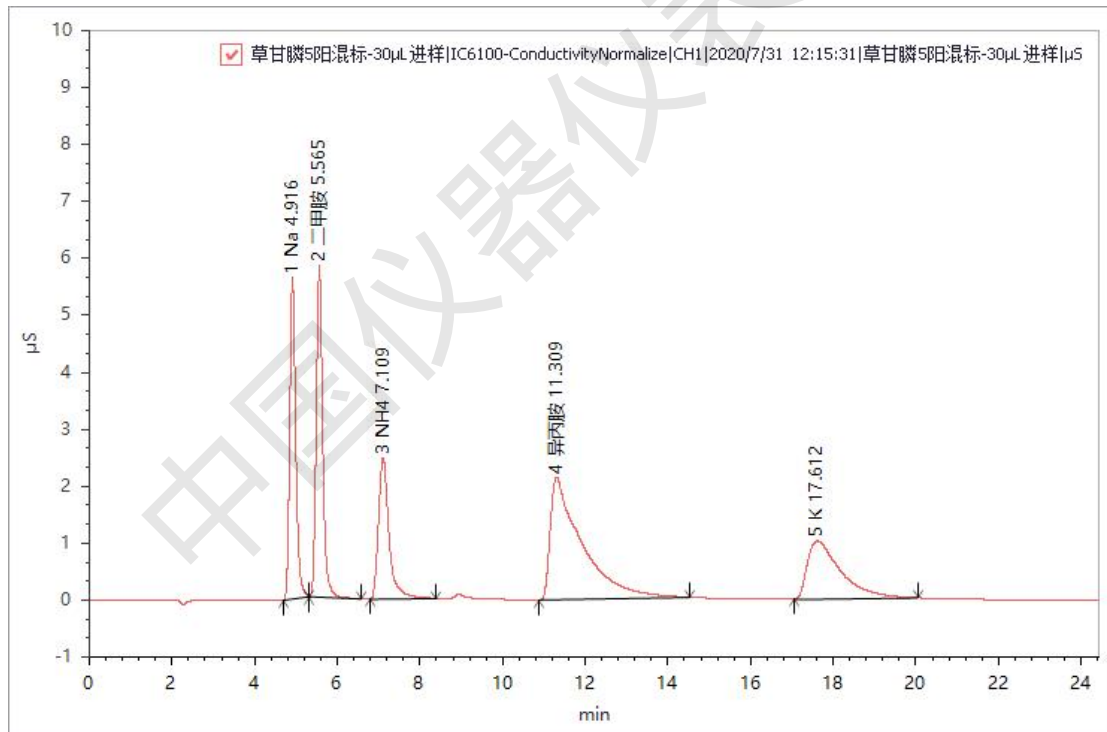


图 1 五种阳离子混标谱图

表 分离度

化合物名	保留时间	峰面积	峰高	信噪比	分离度	理论塔板数	拖尾因子	对称度	峰宽
Na	4.916	56.733	5.65	11145.858	2.484	5976	1.248	0.732	0.254
二甲胺	5.565	62.382	5.823	11486.637	4.444	6873	1.187	0.811	0.269
NH4	7.109	44.025	2.481	4893.942	5.097	4450	1.478	0.652	0.426
异丙胺	11.309	113.165	2.149	4239.411	4.862	1370	3.57	0.192	1.222
K	17.612	57.025	1.024	2019.667	--	2640	2.381	0.307	1.371

分析：各离子分离度均大于 1.5，仅测试上述五种阳离子时，各离子间不存在干扰。

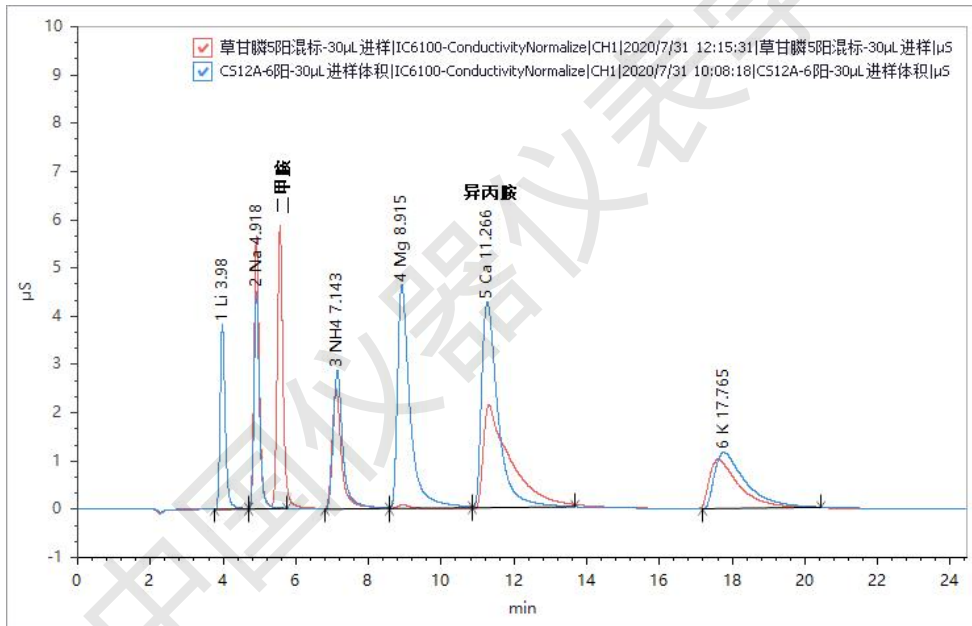


图 2 草甘膦五种阳离子混标重叠常规 6 阳谱图

分析：异丙胺与钙离子峰重叠，若样品中含有钙离子会产生干扰，造成异丙胺含量偏高。

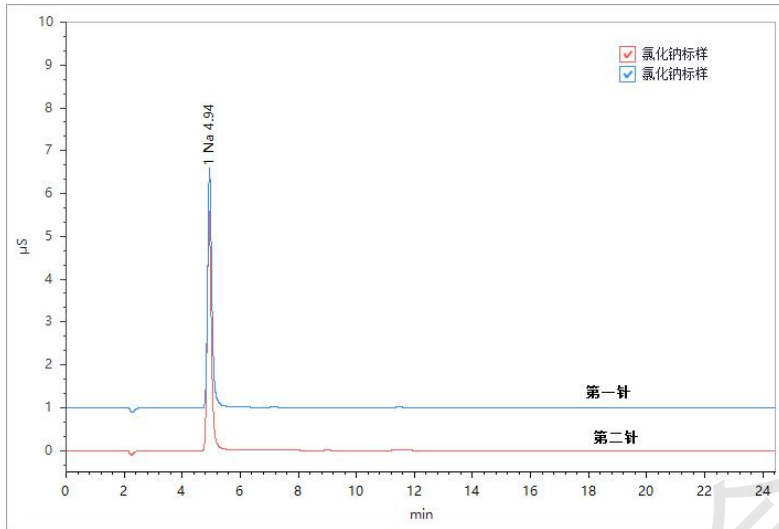


图3 氯化钠标样重叠谱图（相邻两针）

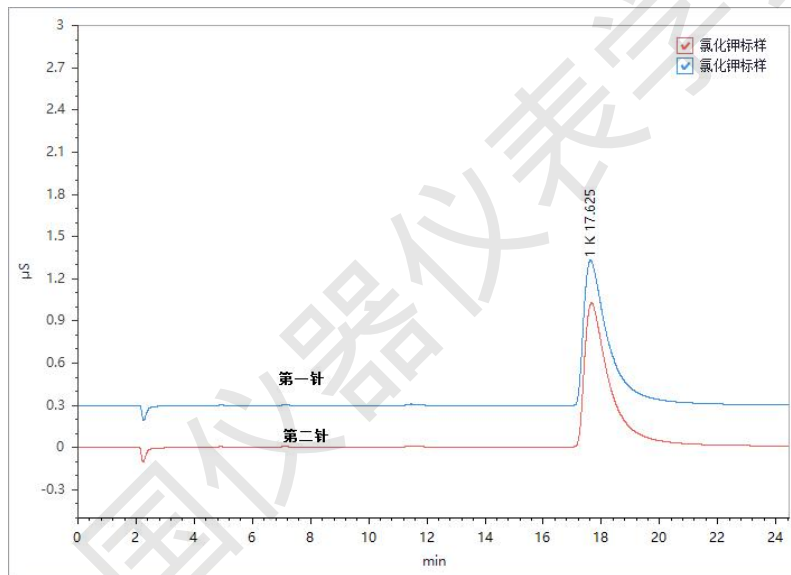


图4 氯化钾标样重叠谱图（相邻两针）

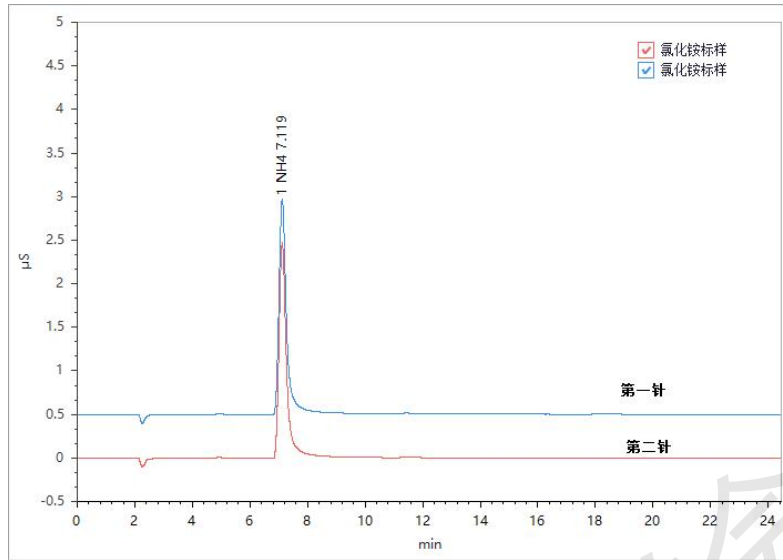


图 5 氯化铵标样重叠谱图（相邻两针）

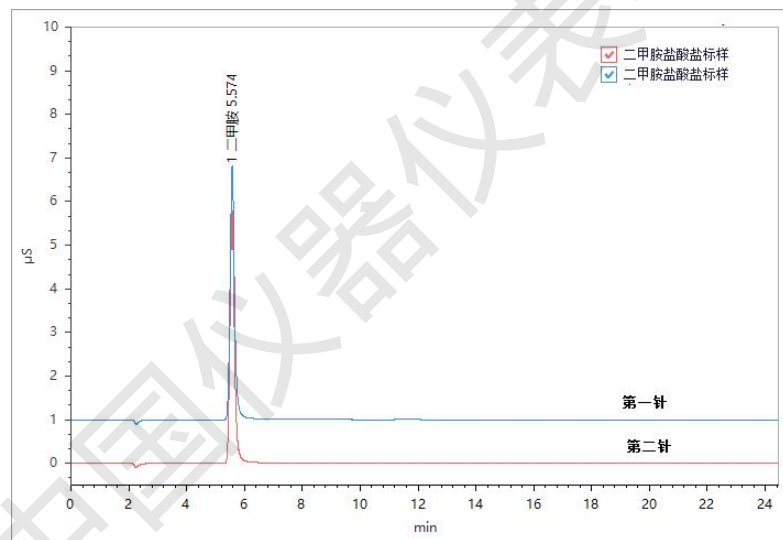


图 6 二甲胺盐酸盐标样重叠谱图（相邻两针）

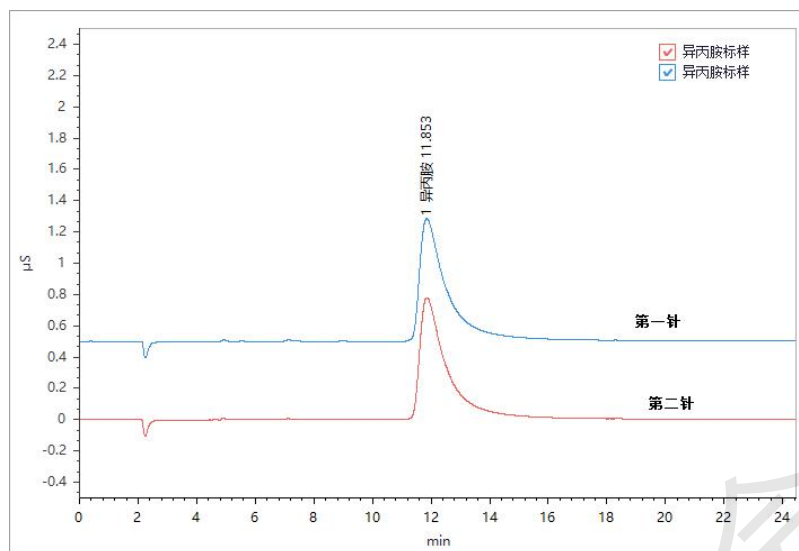


图 7 异丙胺标样重叠谱图（相邻两针）

表 4 标样重复性计算

标样名称	/	第一针	第二针	平均值	RSD (%)
钠离子	保留时间 (min)	4.923	4.940	4.932	0.239
	峰面积	56.710	56.611	56.660	0.123
钾离子	保留时间 (min)	17.658	17.625	17.641	0.134
	峰面积	56.948	56.329	56.638	0.772
铵根离子	保留时间 (min)	7.121	7.119	7.120	0.025
	峰面积	44.022	44.040	44.031	0.029
二甲胺	保留时间 (min)	5.570	5.574	5.572	0.053
	峰面积	63.521	63.524	63.523	0.004
异丙胺	保留时间 (min)	11.867	11.878	11.872	0.069
	峰面积	44.150	44.213	44.181	0.100

分析：各离子峰面积及保留时间的重复性均 $<1\%$ ，满足标准所要求（ $<2\%$ ）

试样测试：

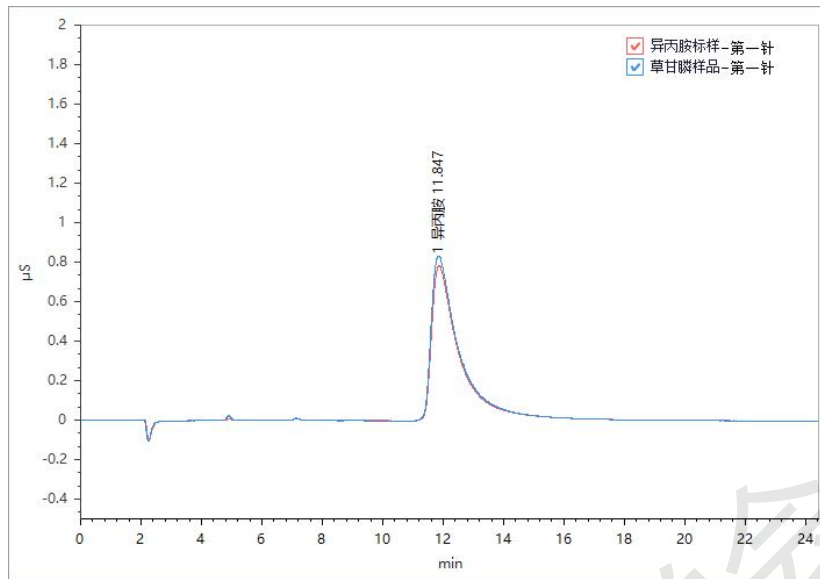


图8 试样与标样重叠谱图（第一针）

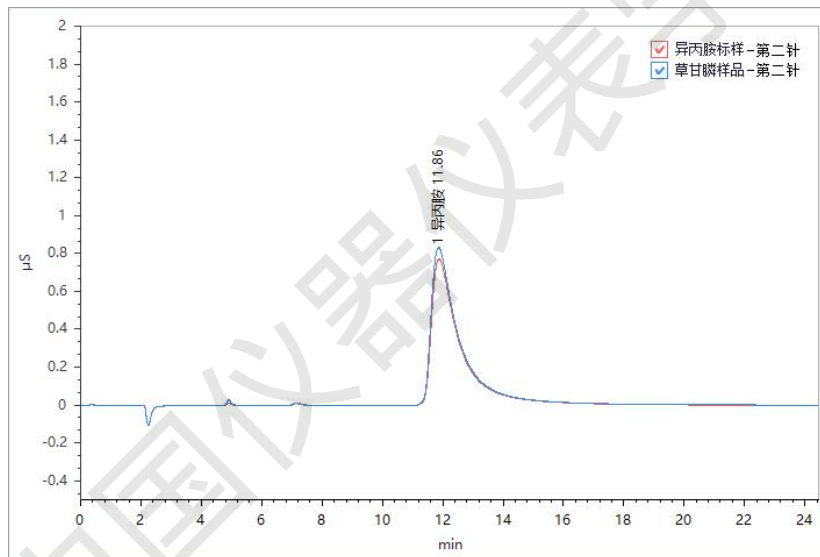


图9 试样与标样重叠谱图（第二针）

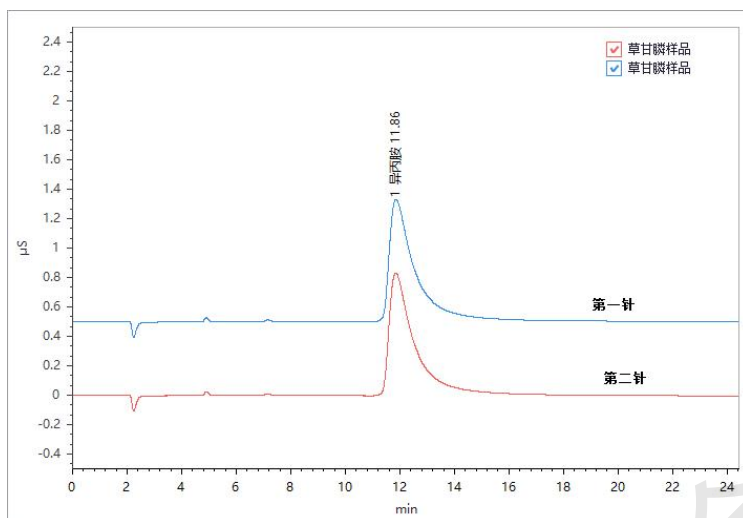


图 10 试样重叠谱图（连续两针）

表 5 样品重复性计算

/	草甘膦样品	
	保留时间 (min)	峰面积
第一针	11.847	48.18
第二针	11.860	48.041
平均值	11.854	48.111
RSD (%)	0.075	0.205

分析：试样保留时间与峰面积的重复性均 $<0.25\%$ ，满足测试要求。

表 6 结果计算

名称	保留时间平均值 (min)	峰面积平均值	称样量 (g)	定容体积 (mL)	标样与试样稀释倍比	异丙胺含量 (%)
异丙胺标样	11.872	44.181	0.099	100	5	98
草甘膦水剂	11.854	48.111	0.1037			12.8

5.2.2 CS12A 测试

标样测试：

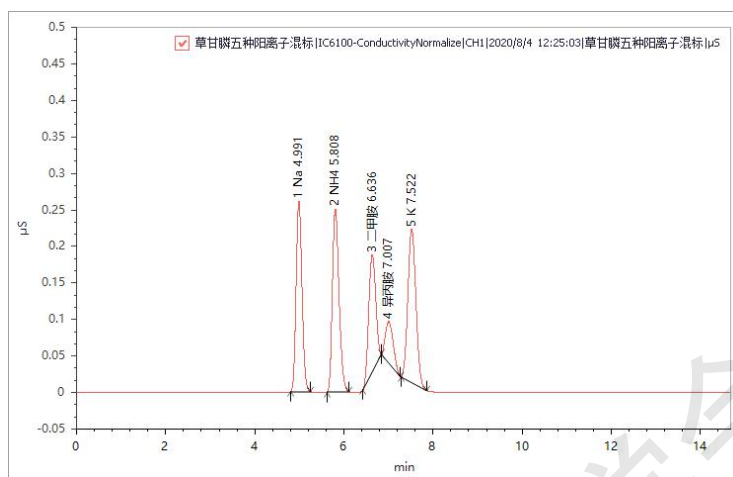


图 11 五种阳离子混标谱图

表 7 分离度

化合物名	保留时间	峰面积	峰高	信噪比	分离度	理论塔板数	拖尾因子	对称度	峰宽
Na	4.991	2.389	0.261	1907.465	3.165	6764	1.124	0.828	0.243
NH4	5.808	2.593	0.251	1829.554	2.883	7219	1.257	0.686	0.273
二甲胺	6.636	1.754	0.16	1168.787	1.143	7759	0.925	1.182	0.301
异丙胺	7.007	0.703	0.057	414.213	1.513	6493	1.232	0.692	0.348
K	7.522	2.628	0.211	1537.34	--	8152	1.123	0.815	0.333

分析：二甲胺与异丙胺之间分离度仅 1.1，不建议作混标测试。

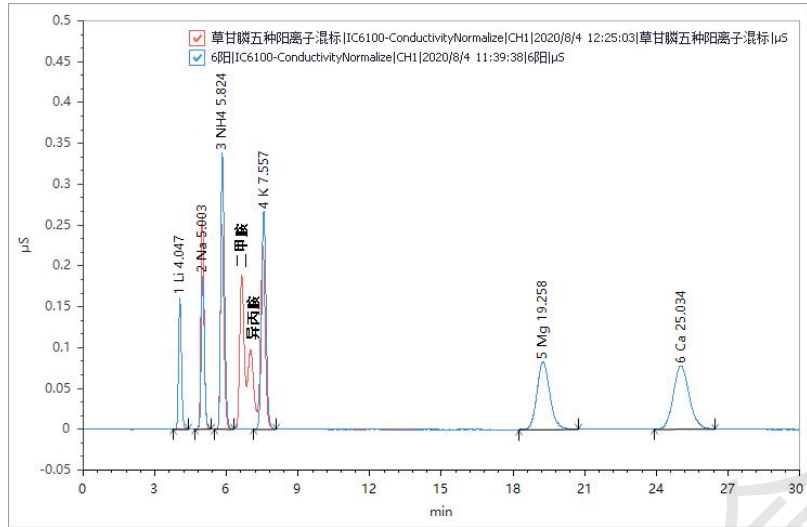


图 12 草甘膦五种阳离子混标重叠常规 6 阳谱图

分析：常规 6 阳对草甘膦五阳无干扰。

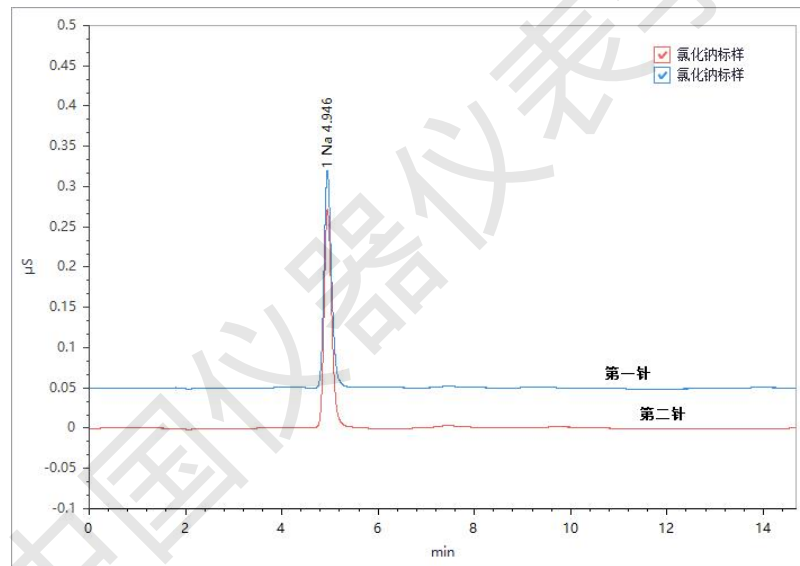


图 13 氯化钠标样重叠谱图（相邻两针）

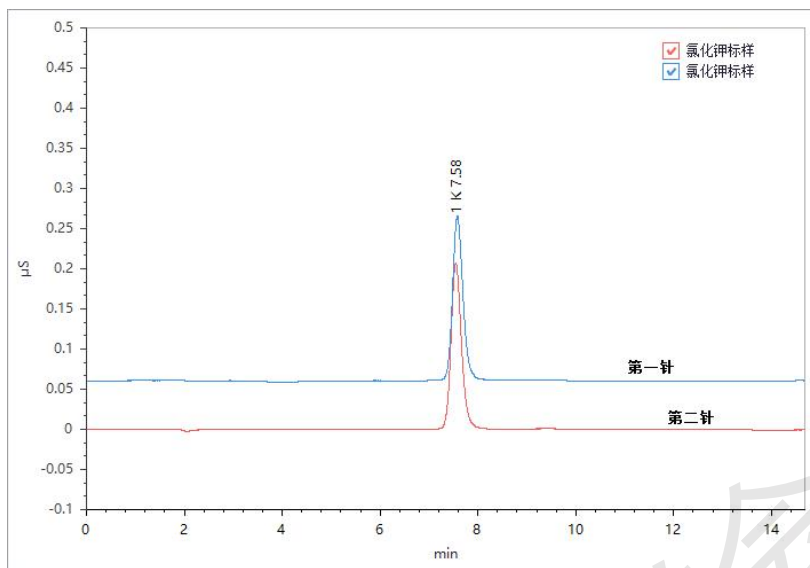


图 14 氯化钾标样重叠谱图（相邻两针）

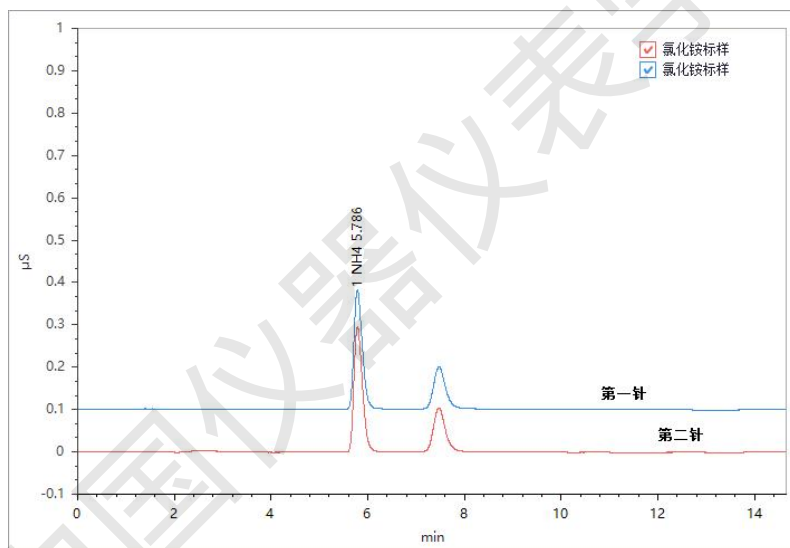


图 15 氯化铵标样重叠谱图（相邻两针）

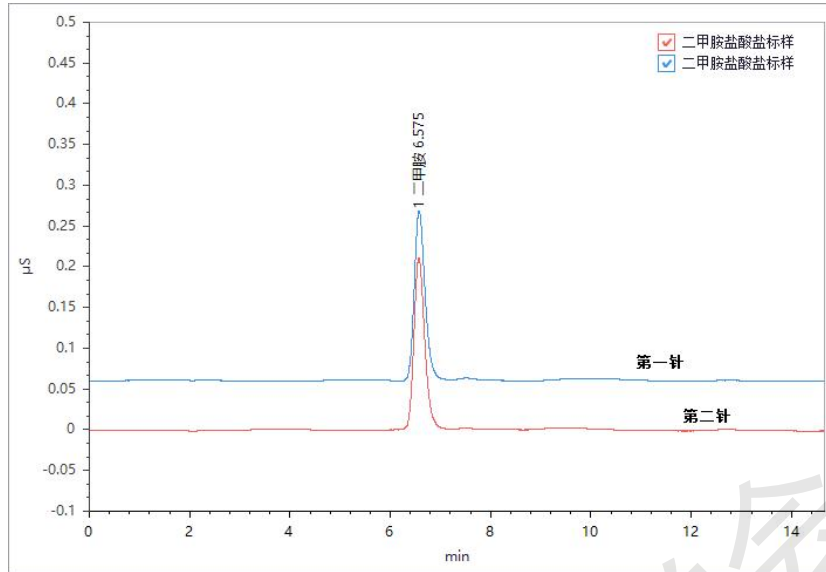


图 16 二甲胺盐酸盐标样重叠谱图（相邻两针）

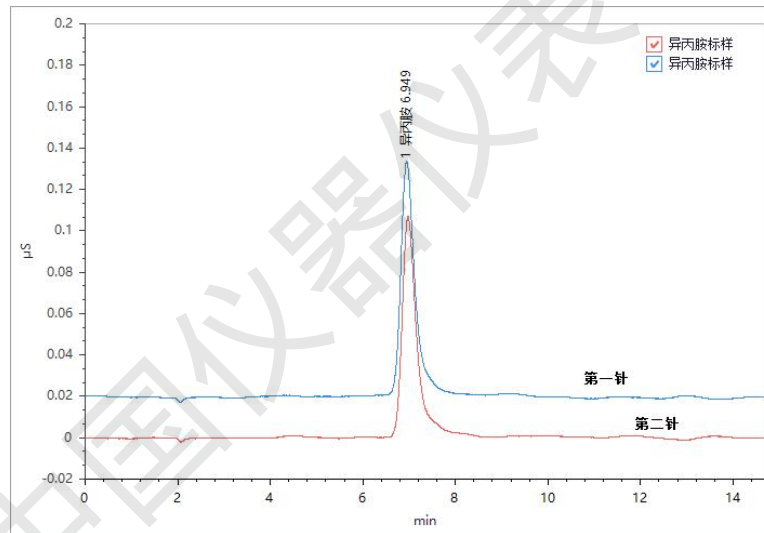


图 17 异丙胺标样重叠谱图（相邻两针）

表 8 标样重复性计算

标样名称	/	第一针	第二针	平均值	RSD (%)
钠离子	保留时间 (min)	4.949	4.946	4.948	0.048
	峰面积	2.932	2.915	2.923	0.409
钾离子	保留时间 (min)	7.548	7.580	7.564	0.296

	峰面积	3.015	2.978	2.996	0.883
铵根离子	保留时间 (min)	5.744	5.733	5.739	0.144
	峰面积	3.306	3.259	3.283	1.006
二甲胺	保留时间 (min)	6.571	6.575	6.573	0.045
	峰面积	3.078	3.027	3.052	1.190
异丙胺	保留时间 (min)	6.980	6.977	6.978	0.025
	峰面积	2.332	2.370	2.351	1.167

分析：各离子峰面积及保留时间的重复性均 $<1.2\%$ ，满足标准所要求 ($<2\%$)

试样测试：

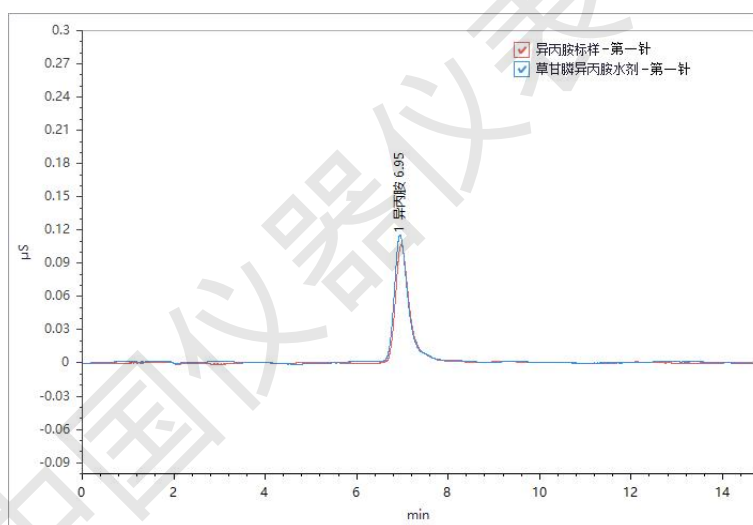


图 18 试样与标样重叠谱图 (第一针)

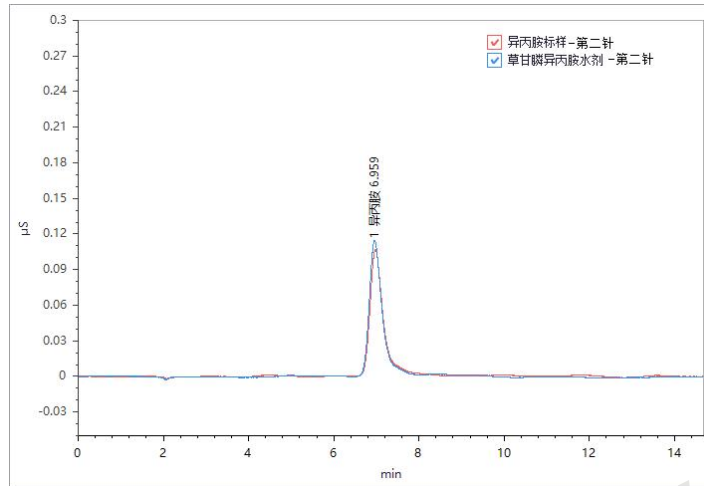


图 19 试样与标样重叠谱图（第二针）

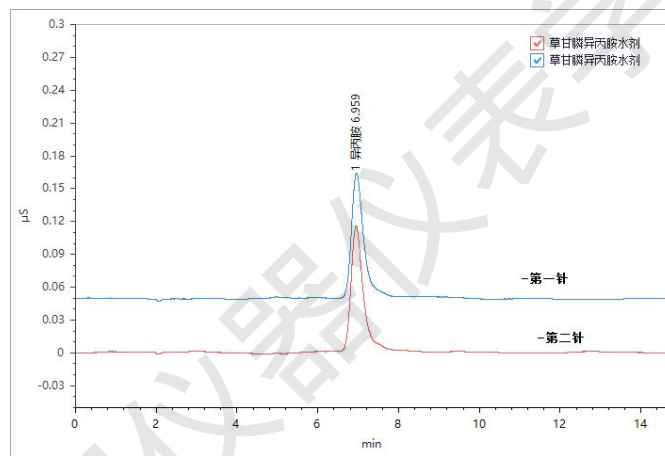


图 20 试样重叠谱图（相邻两针）

表 9 样品重复性计算

/	草甘膦样品	
	保留时间 (min)	峰面积
第一针	6.95	2.618
第二针	6.959	2.591
平均值	6.954	2.605
RSD (%)	0.093	0.718

分析：试样保留时间与峰面积的重复性均<1%，满足测试要求。

表 10 样品含量计算

名称	保留时间平均值 (min)	峰面积平均值	称样量 (g)	定容体积 (mL)	标样与试样稀释倍比	异丙胺含量 (%)
异丙胺标样	6.978	2.351	0.099	100	5	98
草甘膦水剂	6.954	2.605	0.1037			13.0

5.3 综合结果对比

经两款色谱柱对比，两款色谱柱的重复性均满足标准要求，虽然 TSK 色谱柱峰形有些拖尾，但这属于该色谱柱的特性，并不影响定量分析，TSK 与 CS12A 测试结果相差并不大。在保留时间方面，CS12A 出峰时间较 TSK 快一些，但两款色谱柱均能在 15min 内完成分析。