

次氯酸钠衍生-气相色谱法测定水中苦味酸

陆梅,丁长春

(淮安市环境监测中心站,江苏 淮安 223001)

摘要:采用次氯酸钠衍生、毛细管柱气相色谱电子捕获检测器测定水中苦味酸,选择正己烷为萃取剂,萃取时间5 min,衍生反应时间40 min。方法在5.00 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,检出限为0.2 $\mu\text{g/L}$,空白加标水样平行测定的RSD为2.2%,加标回收率为89.6% ~ 95.0%。

关键词:苦味酸;衍生反应;气相色谱法;水质

中图分类号:O657.7⁺¹

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2012)01-0050-03

Determination for Picric Acid in Water by GC Deriving with Sodium Hypochlorite

LU Mei, DING Chang-chun

(Huai'an Environmental Monitor Center, Huai'an, Jiangsu 223001, China)

Abstract: A method was established for determining Picric Acid in water by GC-ECD. Picric acid in the water was derivatized with sodium hypochlorite in 40 min, and then extracted with *n*-Hexane in 5 min. Good linearity was obtained in range from 5.00 $\mu\text{g/L}$ to 100 $\mu\text{g/L}$, detection limits 0.2 $\mu\text{g/L}$, relative standard derivation of blank duplicates 2.2%, spiked recoveries between 89.6% and 95.0%.

Key words: Picric acid; Deriving; Gas chromatography; Water quality

苦味酸即2,4,6-三硝基苯酚,黄色针状或块状结晶,无臭,味极苦,不易吸湿,难溶于冷水,易溶于热水,极易溶于沸水,溶于乙醇、乙醚、苯和氯仿。苦味酸常用于制红光硫化黑及酸性染料、照相药品、炸药、农药等,在医药上用作外科收敛剂,还常用于有机碱的离析和提纯。苦味酸有剧毒和强刺激性,短期接触对鼻黏膜、眼睛和皮肤有危害,长期接触会引起头痛、头晕、恶心呕吐、食欲减退、腹泻等症状,并损伤红细胞,引起出血性肾炎、肝炎、黄疸等。

随着化学工业的发展,水源污染物的成分越来越复杂,地表水中已检出2221种有机化合物^[1]。苦味酸在一般水源均有检出,是《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中集中式生活饮用水地表水源地特定监测项目。苦味酸的检测有气相色谱法、极谱法、分光光度法、荧光光度法等,其中气相色谱法最常用。《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》(GB/T 5750.8-2006)中规定先用次氯

酸钠与苦味酸反应生成氯化苦(三氯硝基甲烷, NO_2CCl) ,再以苯萃取,最后用填充柱-气相色谱法测定^[2]。已有文献对该方法的讨论主要针对萃取溶剂和萃取时间的选择等,也有报道采用气相色谱/质谱联用法(GC/MS)定性和定量^[3]。今参考相关文献^[4],选择正己烷为萃取溶剂,采用毛细管柱气相色谱(GC)电子捕获检测器(ECD)测定水中苦味酸,克服了杂峰干扰,定性和定量结果准确。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N- μECD 气相色谱仪,美国安捷伦公司。

苦味酸标准品(M-8330-ADD-3, 100 mg/L):

收稿日期:2011-02-25;修订日期:2011-10-19

作者简介:陆梅(1975—)女,江苏淮安人,工程师,本科,从事环境监测工作。

溶剂为乙腈/甲醇混合溶液(体积比1:1); 10.0 mg/L 苦味酸标准使用液: 移取 200 μL 100 mg/L 苦味酸标准品于 2 mL 容量瓶中,用乙腈稀释定容; 正己烷(色谱纯); 乙腈(色谱纯); 次氯酸钠(分析纯); 超纯水。

1.2 色谱条件

HP-5 色谱柱(30.0 m \times 320 μm \times 1.00 μm); 恒压模式, 压力 53.3 kPa; 进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$; 分流比 10:1; μECD 检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$; 炉温: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 4 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积 1 μL 。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

取 10 mL 水样于 25 mL 具塞比色管中, 加 2 mL 次氯酸钠溶液, 振荡摇匀, 在室温下反应 40 min。加入 2 mL 正己烷, 振荡萃取 5 min, 静置分层。用吸管小心吸取上层正己烷层, 过装有少量无水硫酸钠的玻璃柱, 脱水后上气相色谱仪测定。

1.3.2 工作曲线绘制与样品测定

分别移取 0 μL 、5 μL 、10 μL 、20 μL 、50 μL 、100 μL 10.0 mg/L 苦味酸标准使用液于 6 个 25 mL 具塞比色管中, 用超纯水定容至 10 mL, 得 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准溶液系列。

按样品相同步骤处理标准溶液系列后, 在上述色谱条件下测定, 以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标, 绘制工作曲线。根据样品出峰面积和工作曲线, 计算样品质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 衍生反应条件的选择

文献[2]和[3]推荐的萃取溶剂分别为苯和二氯甲烷。用苯和二氯甲烷萃取水样时, 会出现乳化现象, 二氯甲烷吸水较严重, 增加了破乳和脱水的难度, 而苯毒性较大。该试验采用文献[4]推荐的正己烷, 萃取效果令人满意, 无乳化现象。封跃鹏等^[5]也研究表明, 在非极性毛细管柱上使用非极性的样品介质, 色谱峰的一致性较好。

文献[2]推荐的萃取时间为 3 min。文献[3]和试验结果均表明, 当萃取时间为 4 min ~ 5 min 时, 萃取量已接近饱和。因此, 该试验选择萃取时间为 5 min。

文献[2]推荐次氯酸钠与苦味酸反应生成氯化苦的时间为 30 min, 而文献[3]和[4]推荐的衍生反应时间为 60 min, 差别较大。取 8 份 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 苦味酸标准溶液各 10 mL, 置于 25 mL 具塞比色管中, 加入 2 mL 次氯酸钠, 振荡摇匀, 分别反应 5 min、10 min、20 min、40 min、50 min、60 min、80 min、100 min。加入 2 mL 正己烷, 振荡萃取 5 min, 静置分层。用吸管小心吸取上层正己烷层, 过装有少量无水硫酸钠的玻璃柱, 脱水后上气相色谱仪测定。以反应时间为横坐标、响应峰面积为纵坐标, 绘制衍生时间与响应散点曲线, 见图 1。由图 1 可见, 当反应时间为 40 min 时, 响应值已达到峰值; 在 40 min ~ 100 min 范围内, 响应值虽略有起伏, 但考虑到正己烷的萃取效率及试验误差等因素, 可以认为在该时间段内氯化苦的生成量已趋于稳定, 无太大差异。因此, 该试验选择衍生反应时间为 40 min。

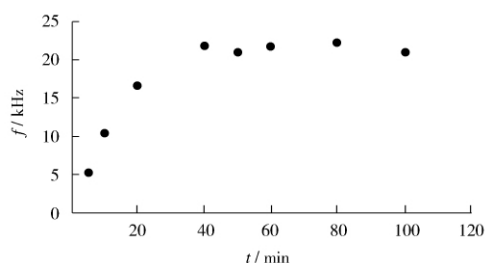


图1 衍生时间与响应散点曲线

Fig. 1 Deriving time and response scatter plot curve

2.2 工作曲线线性范围

配制 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 苦味酸标准溶液, 分别取 10 mL, 按样品相同步骤处理后测定。试验结果表明, 随着质量浓度增加, 曲线上弯非常严重; 在 5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内, 相关系数可以达到 0.999, 截距的绝对值也较小; 当达到 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 虽然相关系数可以达到 0.995, 但截距值相当高, 会导致低浓度水样检测结果失真; 当达到 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 相关系数已不能满足检测要求。因此, 该试验选择工作曲线线性范围为 5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 100 $\mu\text{g}/\text{L}$, 连续 5 日工作曲线的回归方程与相关系数见表 1, 高浓度水样可稀释后测定。

表 1 连续 5 日工作曲线

Table 1 Working curve in 5 days

回归方程	相关系数 r
$y = 220x - 560$	0.999 3
$y = 215x - 511$	0.998 9
$y = 215x - 463$	0.999 0
$y = 221x - 550$	0.999 1
$y = 218x - 505$	0.999 4

2.3 方法检出限

根据低浓度平行测定的标准偏差计算方法检出限。以不含有机物的纯水为空白,在 10 mL 纯水中加入 1 μ L 10.0 mg/L 苦味酸标准使用液,按样品相同步骤处理后平行测定 7 次,计算标准偏差,根据 3 倍标准偏差计算该方法的检出限为 0.2 μ g/L。文献 [2] 提供的检出限为 1 μ g/L,文献 [3] 和 [4] 为 0.4 μ g/L。实际水样特别是饮用水水源的检出质量浓度通常在几 μ g/L 的水平,该方法的检出限能够满足检测需求。

2.4 实际样品测定

采集淮安市两个饮用水源地的水样,用该方法测定,结果分别为 2.20 μ g/L 和 2.50 μ g/L。实际样品色谱峰见图 2。

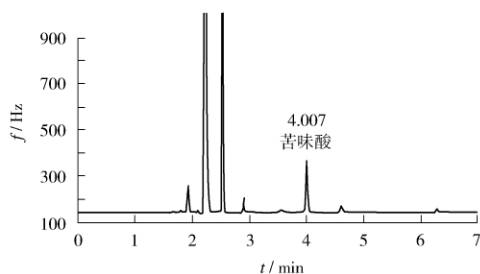


图 2 实际样品色谱峰

Fig. 2 Chromatogram of samples

2.5 精密度与加标回收试验

用该方法对同一空白加标水样进行 5 次全程

序平行测定,计算相对标准偏差和加标回收率,结果见表 2。50.0 μ g/L 加标样色谱峰见图 3。

表 2 精密度与加标回收试验结果

Table 2 Test results of precision and spiked recovery

加标量	测定值	回收率	RSD
$\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	%	%
50.0	45.4	90.8	2.2
50.0	46.2	92.4	
50.0	44.8	89.6	
50.0	47.5	95.0	
50.0	46.3	92.6	

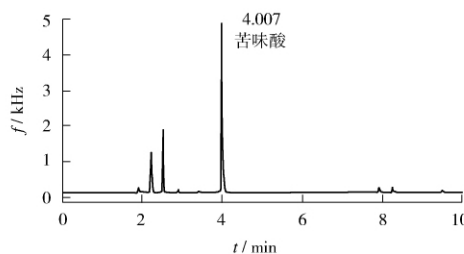


图 3 50.0 μ g/L 加标样色谱峰

Fig. 3 Chromatogram of 50.0 μ g/L spiked sample

[参考文献]

- [1] 陈晓东, 陈爱民, 林萍. 江苏省环境问题与恶性肿瘤[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(1): 14-17.
- [2] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 84-85.
- [3] 叶鹏飞, 刘蕾, 何德文, 等. 二氯甲烷萃取与气相色谱-质谱结合新方法测定饮用水源地水中的苦味酸[J]. 干旱环境监测, 2010, 24(2): 65-68.
- [4] 倪刘建, 杨文武, 李江, 等. 气相色谱法测定水中的苦味酸[J]. 中国环境监测, 2009, 25(5): 47-49.
- [5] 封跃鹏, 邱赫男. 气相色谱分析中样品介质不同对分析结果的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(1): 17-20.

· 简讯 ·

日研究人员推测福岛核电站附近数十年不宜居住

文汇报消息 日本环境省一名官员 1 月 30 日说,研究人员已经着手调研辐射泄漏对福岛第一核电站附近动植物的影响。这名官员告诉法新社记者,在核电站周围 20 km 无人区范围内,研究人员着手检测田鼠、红松树和贝壳类水生动物等野生动植物。他说,研究人员关注这些动植物的外观、繁育功能和可能发生的染色体异常,分析高辐射水平对野生动植物的影响。

研究人员打算培育植物样本的种子并监测特定动物的后代。这名官员说,这项研究去年 11 月启动,今年 3 月有望完成初步报告。研究人员推测,核电站附近一些区域恐怕数十年不宜居住。

摘自 www.jshb.gov.cn 2012-02-01