

# 离子色谱法测定水中三氯乙醛

马云云, 谭金峰, 安可珍, 贺文平, 孙雪梅  
(潍坊市环境监测中心站, 山东 潍坊 261041)

**摘要:** 基于三氯乙醛溶于水后形成水合三氯乙醛, 在碱性溶液中与  $\text{OH}^-$  发生卤仿反应分解为氯仿和甲酸盐的原理, 采用离子色谱法检测甲酸浓度, 从而计算出水样中三氯乙醛浓度。方法线性良好, 检出限为 0.007 mg/L, 检测上限为 100 mg/L, 标准溶液平行测定的 RSD < 3%, 加标回收率为 99.7%, 适用于不含甲酸水样中三氯乙醛的测定。

**关键词:** 三氯乙醛; 甲酸; 离子色谱法; 水质

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>5

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)03-0069-03

## Determination of Trichloroacetaldehyde in Water by Ion Chromatography

MA Yun-yun, TAN Jin-feng, AN Ke-zhen, HE Wen-ping, SUN Xue-mei  
(Weifang Environmental Monitoring Center, Weifang, Shandong 261041, China)

**Abstract:** Based on a principle, which trichloroacetaldehyde in water formed chloral hydrate and then the chloral hydrate with  $\text{OH}^-$  was decomposed into chloroform and formate in alkaline solution, concentration of formic acid was measured by ion chromatography to calculate trichloroacetaldehyde concentration in the water sample. Linearity of calibration curve of the method was good, detection limits 0.007 mg/L, upper limits of concentration 100 mg/L, RSD of replicate samples of standard solution < 3%, spiked recovery 99.7%. The method was suitable for determination of trichloroacetaldehyde in water which did not contain formic acid.

**Key words:** Trichloroacetaldehyde; Formic acid; Ion chromatography; Water quality

三氯乙醛是人工合成的有机化合物, 有刺激性气味, 能溶于水, 主要用于生产某些农药、医药和其他有机合成产品, 多存在于农药厂排放的污水中。三氯乙醛在植物生理学上被称为生长紊乱剂, 能使植物生长畸形<sup>[1]</sup>。人类饮用受三氯乙醛轻度污染的水后, 中枢神经系统受到抑制, 可产生中毒症状<sup>[2]</sup>, 并存在潜在的致癌危险性<sup>[3]</sup>。

目前实验室测定环境中水合三氯乙醛多采用吡啶啉酮分光光度法<sup>[4]</sup>和气相色谱法<sup>[1, 5-7]</sup>。光度法检测步骤繁琐<sup>[8]</sup>, 且受实验室环境条件的影响较大。毛细管柱气相色谱法不能直接进水样检测, 需用有机溶剂萃取, 或采用顶空法, 水样预处理费时费力。三氯乙醛溶于水后会形成水合三氯乙醛, 因其特殊的分子结构而在碱性溶液中会与  $\text{OH}^-$  发生卤仿反应, 分解为氯仿和甲酸盐<sup>[5]</sup>, 用离子色谱检测甲酸浓度, 可以计算出水样中三氯乙醛浓度。基于上述原理, 采用离子色谱法测定水中三

氯乙醛, 操作简便, 分析快速。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Dionex ICS-1500 型离子色谱仪, 配 Ionpac AS19 阴离子保护柱(4 mm × 50 mm), AS19 阴离子分离柱(4 mm × 250 mm), CSRS 300 型化学抑制器(4 mm), 配 GP50 梯度泵, LC250 柱温箱, ED50 电导检测器, ASRS ULTRA II (2 mm) 电导抑制器, RFC30 试剂控制器, 淋洗液发生器采用 KOH 储罐, 美国戴安公司; 移液器, 法国吉尔森公司; KQ 5200E 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司。

5.00 g/L 水合三氯乙醛标准储备液(溶剂为

收稿日期: 2011-07-12; 修订日期: 2012-03-01

作者简介: 马云云(1980—), 女, 山东潍坊人, 工程师, 硕士, 主要从事色谱分析工作。

丙酮) ,百灵威科技有限公司; 1.00 g/L 甲酸标准储备液(成分为甲酸钠,溶剂为水); 100 g/L NaOH 溶液:称取 10 g 分析纯 NaOH 溶解于纯水中,稀释至 100 mL; 试验用水为超纯水(电阻率 18.25 MΩ·cm),作为流动相使用前超声处理 10 min。

### 1.2 色谱条件

用 20 mmol/L KOH 溶液等度淋洗,淋洗液流量 1.0 mL/min; 柱温 30 °C; 进样体积 25 μL; 以保留时间定性,峰面积或峰高定量。样品经加装在针头的 0.2 μm 滤膜过滤后注入离子色谱仪。

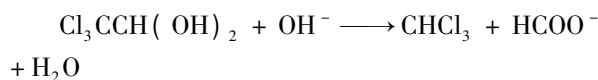
### 1.3 试验方法

A 法:用 1 mL 注射器取样,前两针荡洗,第三针进样分析。B 法:依照文献[5]确定的比例,于通风橱内在 10 mL 水样中加入 40 μL NaOH 溶液,基本上立即反应。摇匀后用 1 mL 注射器取样,前两针荡洗,第三针进样分析。

用试验用水代替水样进行空白加标试验。

### 1.4 计算

水合三氯乙醛与 OH<sup>-</sup> 的化学反应方程式如下:



依据上式,可得到三氯乙醛质量浓度的计算公式:

$$\text{三氯乙醛}(\text{mg/L}) = \frac{\rho \times M_1 \times f \times 0.8912}{M_2} \quad (1)$$

式中:ρ 为水样中甲酸根离子质量浓度,将扣除空白后的响应值代入校准曲线计算得到,μg/L; M<sub>1</sub> 为水合三氯乙醛的摩尔质量,165.5 g/mol; M<sub>2</sub> 为甲酸根离子的摩尔质量,45.02 g/mol; f 为样品稀释倍数;0.8912 为水合三氯乙醛换算为三氯乙醛的系数<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子色谱图

离子色谱检测 4 种酸根离子的色谱峰见图 1。甲酸根离子与氟离子、乙酸根离子、氯离子得到了较好的分离,不受共存离子干扰,图中甲酸根离子质量浓度为 2.30 mg/L。

### 2.2 A 法与 B 法比较

将水合三氯乙醛标准储备液逐级稀释配制成 50.0 mg/L 标准溶液,分别用 A 法和 B 法测定,色谱峰见图 2(a)(b)。

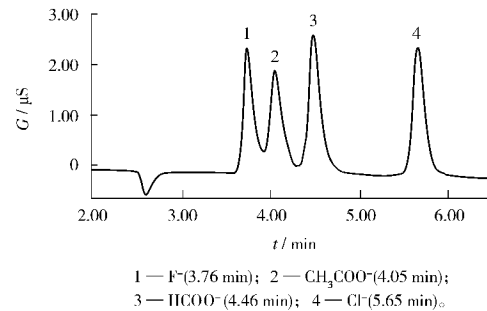


图 1 4 种酸根离子色谱峰

Fig. 1 Ion chromatography of 4 kinds of acid groups

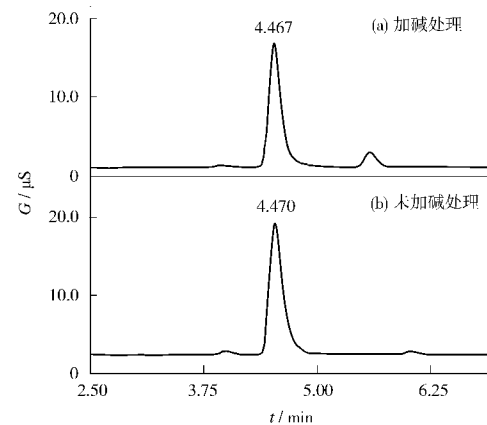


图 2 两种方法色谱峰比较

Fig. 2 Chromatogram peaks comparison of two test methods

两种方法测得的甲酸根离子峰高接近,分别为 16.747 μS 和 16.930 μS,表明未加碱直接进样与加碱处理后进样得到的结果基本一致。由此推论,水合三氯乙醛进入 OH<sup>-</sup> 淋洗液系统后立即全部反应生成甲酸;未加碱处理的谱图基线平稳,表明反应消耗的少量 OH<sup>-</sup> 不影响淋洗液系统稳定性。

### 2.3 校准曲线

采用外标法定量。将甲酸标准储备液用水稀释配制成 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L 标准溶液系列,采用线性拟合质量浓度与其相应的峰高,包含原点,积分后得到标准曲线  $y = 1.21x - 0.008$ ,相关系数  $r$  为 0.999 5。该曲线用于空白加标(方法检出限)和精密度试验。

将甲酸标准储备液稀释配制成 1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 高质量浓度标准溶液系列,用峰面积积分,拟合得到

标准曲线  $y = 0.15x + 0.097$ , 相关系数  $r$  为 0.999 1。该曲线用于检测上限和加标回收试验。

## 2.4 方法检出限

参考 EPA SW-846 方法, 按照全程序操作步骤, 重复 7 次空白加标试验, 加标量为预计检出限的 3~5 倍。稀释水合三氯乙醛标准储备液至预计质量浓度, 重复进样 7 次, 计算方法检出限 (MDL)。测得甲酸根离子的质量浓度分别为 0.027 mg/L、0.025 mg/L、0.025 mg/L、0.026 mg/L、0.026 mg/L、0.025 mg/L、0.026 mg/L, 计算标准偏差 (SD) 为 0.000 7 mg/L。采用 98% 置信度, 查分布临界值表得  $t_{(6, 0.02)} = 3.143$ , 根据  $MDL = 3.143 \times SD$ , 计算得到甲酸根离子的检出限为 0.002 mg/L。依据公式 (1), 计算得到该方法测定三氯乙醛的检出限为 0.007 mg/L, 低于目前国标方法吡啶啉酮分光光度法<sup>[4]</sup>的检测下限 0.08 mg/L。而该方法的检测上限可达 100 mg/L, 远高于国标方法 (2 mg/L), 空白加标回收率为 106%。

国标规定地表水中三氯乙醛的限值为 0.01 mg/L<sup>[9]</sup>, 水作作物、旱作作物、蔬菜的灌溉水中三氯乙醛限值分别为 1.0 mg/L、0.5 mg/L、0.5 mg/L<sup>[10]</sup>。该方法的检出限低于标准限值, 可以满足地表水和灌溉水质的监测要求。

## 2.5 精密度试验

将 0.500 mg/L 水合三氯乙醛标准溶液和 0.500 mg/L 甲酸标准溶液分别进样 10 次, 得到二者的色谱峰保留时间及峰高, 并计算相对标准偏差 (RSD) 结果见表 1。由表 1 可见, 二者重复进样 10 次的出峰时间稳定, 且峰高的 RSD 均 < 3%, 由此可见甲酸根离子的出峰精密度良好, 用离子色谱检测水合三氯乙醛的精密度也良好。此外, 二者峰高均值的比值约为 3.60, 十分接近其摩尔质量之比 (3.68), 表明水合三氯乙醛在离子色谱淋洗液系统中, 基本按照反应方程式的摩尔比 (1:1), 反应比较彻底。

表 1 三氯乙醛与甲酸根离子的色谱峰保留时间及峰高

Table 1 Retention time and peaks of trichloroacetaldehyde and formate ion on chromatography

目标离子	保留时间			保留时间		
	范围 $t/\text{min}$	均值 $t/\text{min}$	RSD/%	范围 $G/\mu\text{S}$	均值 $G/\mu\text{S}$	RSD/%
三氯乙醛	4.457 ~ 4.463	4.460	0	0.159 ~ 0.170	0.164	2.6
甲酸根离子	4.460 ~ 4.467	4.464	0.1	0.572 ~ 0.613	0.590	2.5

## 2.6 加标回收试验

配制低质量浓度水平水合三氯乙醛标准溶液, 色谱定值为 6.62 mg/L。取 5 支具塞玻璃试管, 内盛 10 mL 该溶液, 再分别加入 40  $\mu\text{L}$  500 mg/L 水合三氯乙醛标准溶液 (加标量 2.00 mg/L), 采用该方法的测定值分别为 8.61 mg/L、8.61 mg/L、8.64 mg/L、8.57 mg/L、8.64 mg/L, 计算 RSD 为 1.5%, 平均加标回收率为 99.7%。采集实际水样, 测定结果为未检出。加标 0.100 mg/L, 测定值为 0.105 mg/L, 加标回收率为 105%。

### [参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2007: 112-127.
- [2] 周华仕, 姜金平, 洪长福. 三氯乙醛的急性及刺激实验 [J]. 浙江省医学科学院学报, 2000 (9): 35-38.
- [3] 洪长福. 三氯乙醛的致突变性 [J]. 卫生毒理学杂志, 2004,

18(3): 52-55.

- [4] 国家环境保护总局. HJ/T 50-1999 水质 三氯乙醛的测定 吡啶啉酮分光光度法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.10-2006 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.
- [6] 宫正宇, 孙宗光, 李国刚. 吹脱捕集 GC/FID 法测定海河水中挥发性有机物 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(2): 31-32, 36.
- [7] 朱文川, 黎莉, 梅雯. 顶空气相色谱法测定水源水中的三氯乙醛 [J]. 污染防治技术, 2009(3): 110-112.
- [8] 解慧欣. 光度法测定水中三氯乙醛的改进 [J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(5): 34.
- [9] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [10] 国家技术监督局, 国家环境保护局. GB 5084-92 农田灌溉水质标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.