

# 衍生化-液液萃取-气相色谱法测定 水中苦味酸的技术关键

吴丽娟 杨丽莉

(南京市环境监测中心站,江苏 南京 210013)

**摘要:** 测定水中苦味酸的国标方法——衍生化-液液萃取-气相色谱法采用的提取溶剂苯毒性较大,杂质较多,苦味酸在衍生过程中有部分损失。在国标方法的基础上,改用环己烷为提取溶剂,以溶剂液封加盖的方式,降低了衍生化产物损耗。选用中口径毛细管色谱柱,优化了色谱条件,有效地将衍生化产物与杂质分离。方法在0.500 μg/L~40.0 μg/L范围内线性良好,检出限为0.083 μg/L,标准溶液平行测定6次的RSD≤5.3%,实际样品加标回收率为93.9%~104%。

**关键词:** 苦味酸;衍生化;液液萃取;气相色谱法;水质

中图分类号: O657.7<sup>+1</sup>

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2013)04-0039-03

## Key Technology of Derivatization Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography for Measurement of Picric Acid in Water

WU Li-juan, YANG Li-li

(Nanjing Environmental Monitoring Centre, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract:** Compared with the national standard method, the key technology of a derivatization gas chromatography method for the determination of picric acid in water is described. Use cyclohexane as extraction solvent instead of benzene, the target compound was separated from others impactfully through DB-5MS capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm) and then determined by GC-ECD. The linearity ranged from 0.500 μg/L to 40.0 μg/L. The detection limit come to be 0.083 μg/L. The RSD of replicate measurements of standard solution was less than 5.3%, and the average recoveries ranged from 93.9% to 104%.

**Key words:** Picric acid; Derivatization; Liquid-liquid extraction; Gas chromatography; Water quality

2,4,6-三硝基苯酚又名苦味酸(Picric acid)或者黄色炸药,是重要的化工合成原料。由于应用广泛,所以近年来苦味酸无论是作为原料还是副产物,随着工业废水的排放,对环境水体都造成了一定的危害。《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)集中式生活饮用水地表水源地特定项目中规定其限值为0.5 mg/L<sup>[1]</sup>。

国内常用的测定水中苦味酸的标准方法为气相色谱法<sup>[2]</sup>,用次氯酸钠与苦味酸衍生化生成氯化苦(三氯硝基甲烷),苯萃取后由具备电子捕获检测器(ECD)的气相色谱分析,间接得到苦味酸的含量,方法检出限为0.001 mg/L。该方法在水样处理过程中会产生乳化现象,衍生化反应及提取

溶剂带来的杂质较多,毒性较大,衍生产物易损失,导致氯化苦测定环节具有一定难度与干扰。今对国标方法进行优化,在衍生化试剂与水样混合后及时加入提取溶剂环己烷,液封密闭反应30 min,用中口径毛细管色谱柱对衍生产物分离测定,检测灵敏度,定性与定量准确。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

GC-2010型气相色谱仪,配备ECD检测器,

收稿日期:2012-12-25;修订日期:2013-05-10

作者简介:吴丽娟(1985-),女,江苏南京人,助理工程师,硕士,从事环境监测工作。

日本岛津公司; DB-5MS 中口径毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 美国 J&W 公司。

100 mg/L 苦味酸标准储备液(有证标准物质) 用时经乙腈稀释为 10.0 mg/L 标准工作溶液, 在冰箱中于 4 °C 避光保存; 次氯酸钠溶液(市售, 有效氯含量 > 5.2%); 环己烷(99.5%, 色谱纯); 乙腈(色谱纯); 纯水(经检验不含受检组分)。

### 1.2 色谱条件

进样口温度 260 °C; 检测器温度 270 °C; 初始柱温 60 °C, 保持 1 min, 以 10 °C/min 升至 90 °C, 再以 20 °C/min 升至 150 °C; 载气为氮气(99.999%), 色谱柱内流量 1.0 mL/min; 检测器电流 0.5 nA; 尾气流量 30 mL/min; 分流进样, 分流比 10:1; 进样体积 2.0 μL。

### 1.3 样品采集与保存

用硬质玻璃容器采集样品, 采样前用水样荡洗采样瓶两三次, 采样时不得留有顶空间和气泡。样品在冰箱中于 4 °C 可保存 7 d, 液液萃取后保存时间可适当延长, 但应注意密封低温避光保存, 避免萃取溶剂挥发带来定量误差。

### 1.4 样品预处理

苦味酸衍生物氯化苦在 ECD 检测器上灵敏度较高, 不需要浓缩步骤。选择 25 mL 具塞磨口比色管作为反应容器, 可以适当减少有机溶剂用量, 并便于萃取结束后取样分析。取 10 mL 水样, 加入 2 mL 次氯酸钠溶液混合均匀, 及时加入 2 mL 环己烷, 密闭反应 30 min 后, 振荡萃取, 静置分层, 直接取 2.0 μL 上层溶液注入气相色谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取溶剂选择的关键

萃取反应最终是直接取有机相分析, 为避免在取样过程中带入水分, 影响色谱柱分离与 ECD 检测, 选择密度比水小的有机溶剂作为萃取溶剂, 更加便于操作。在试验过程中, 振荡萃取步骤容易发生乳化现象。因此, 选择疏水性较好的环己烷作为萃取溶剂, 在水中的溶解度小, 溶剂损失较小, 并且一次萃取就可以满足回收率的要求。色谱纯的环己烷杂质少, 气相色谱图较其他有机溶剂如正己烷<sup>[3]</sup>、乙酸乙酯等出峰少, 基线平稳, 且比国标方法采用的提取溶剂苯毒性小, 操作更安全。

### 2.2 色谱条件选择的关键

苦味酸本身不稳定, 在高温条件下容易分解, 目前的测定方法主要是衍生化法。衍生化反应生成的产物氯化苦性质稳定, 在 ECD 检测器上具有较高的灵敏度。衍生化使用的次氯酸钠溶液会引入含氯杂质, 为了达到更好的分离效果, 色谱柱的选择尤为重要。中、粗口径的毛细管色谱柱柱效较高, 可以将杂质与目标物质有效分离, 易于准确定性和定量。该试验选择中口径毛细管色谱柱。

根据气相色谱条件的优选, 在 DB-5MS 色谱柱上, 初始温度 60 °C, 保持 1 min, 以 10 °C/min 升至 90 °C, 再以 20 °C/min 升至 150 °C, 氯化苦の出峰时间在 3.65 min 左右。该方法总运行时间为 7 min, 第二阶段程序升温可以将较多的杂质快速赶离色谱柱, 避免影响后续样品分析。标准气相色谱峰见图 1。

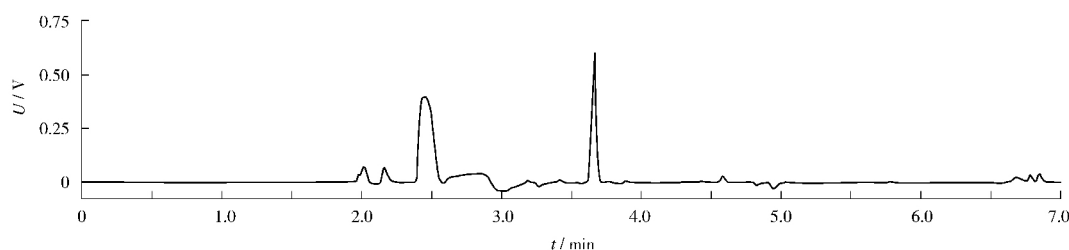


图1 标准气相色谱峰

Fig. 1 Gas chromatography of standard materials

### 2.3 衍生化试剂选择的关键

苦味酸在该试验中是通过衍生化法间接测定, 衍生化试剂为次氯酸钠溶液, 其中的有效氯含量是

反应的关键。由于该溶液保存时间较短, 容易分解, 所以在试验中应选择新生产的未开封溶液, 否则会影响标准工作曲线的线性及样品测定, 引入的

杂质也会较多。如果无法购买到新生产的次氯酸钠溶液,则可用市售的“84”消毒液代替,效果相当。

#### 2.4 反应时间的验证

苦味酸的衍生化反应不是瞬间完成,而是需要一定的反应时间。考察了衍生化时间对反应的影响,结果证明国标方法推荐的反应30 min比较适当。在30 min内,随着反应时间增加,氯化苦的生成量也在不断递增,直至反应完成,见图2。

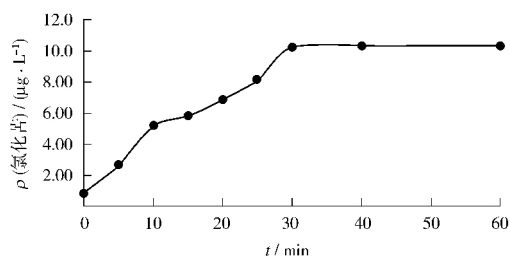


图2 衍生化时间对反应的影响

Fig. 2 Influence of derivative time on recovery

#### 2.5 操作技术关键

苦味酸性质不稳定,水溶性较小,在衍生化反应过程中容易损失而导致衍生化产物减少。在国标方法中,提取溶剂苯在苦味酸与次氯酸钠衍生化反应30 min结束后加入。为了保证样品中的苦味酸全部参与衍生化反应,该试验在国标方法的基础上加以改进,在衍生化试剂加入后及时加入提取溶剂环己烷,在水样上方形成液封的状态,盖上磨口塞密闭反应,最大程度地减少了反应物的损失,测定结果的重现性好,准确度高。

#### 2.6 标准工作曲线与方法检出限

用注射器准确抽取10.0 mg/L苦味酸标准工作溶液0.50 μL、2.00 μL、5.00 μL、10.0 μL、20.0 μL、40.0 μL于10 mL纯水中,加入2 mL次氯酸钠溶液混合均匀,及时加入2 mL环己烷,密闭反应30 min后,振荡萃取,静置分层,直接取上层有机相,在上述优化的色谱条件下分析。以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准工作曲线,回归方程为 $y = 32\ 761x + 64\ 479$ ,相关系数 $r$ 为0.996 9。

选择产生色谱响应信噪比2~3倍的低浓度标准溶液(0.500 μg/L),全程序处理后在选定的仪

器条件下平行测定7次,计算得到该方法测定水中苦味酸的检出限为0.083 μg/L,定量下限为0.332 μg/L。

#### 2.7 方法精密度与准确度

分别配制2.00 μg/L、10.0 μg/L、40.0 μg/L苦味酸标准溶液,按上述方法平行处理6份,考察方法的精密度与准确度,结果见表1。

表1 方法精密度与准确度试验结果

Table 1 The results of precisions and accuracy

标液质量浓度 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2.00	10.0	40.0
测定值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			
1	1.81	10.3	39.9
2	1.55	9.66	38.8
3	1.75	9.72	39.2
4	1.73	9.86	38.3
5	1.71	10.4	39.8
6	1.77	9.07	37.7
测定均值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1.72	9.84	39.0
标准偏差 $s / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.091	0.487	0.86
RSD/%	5.3	4.9	2.2
平均回收率/%	86.0	98.4	97.5

#### 2.8 实际样品测定

随机选取江浦水厂、大湖区水源地、东屏湖水源地等实际地表水样品,用该方法测定,均未检出目标化合物苦味酸,样品加标回收率在93.9%~104%之间。

### 3 结语

当采用衍生化-液液萃取-气相色谱法测定水中苦味酸时,注意上述几点技术关键,与国标方法相比,操作更简便,溶剂量更少,方法更环保。以中口径毛细管色谱柱进行色谱分离测定,柱容量大,柱效高,检测灵敏度高,干扰较小,定性与定量准确,能满足水质监测的要求。

#### [参考文献]

- [1] 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:中国环境科学出版社,2002.
- [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.
- [3] 陆梅,丁长春. 次氯酸钠衍生-气相色谱法测定水中苦味酸[J]. 环境监测管理与技术,2012,24(1):50-52.