

# 酸性磷酸酯的气相色谱分析\*

邓南圣 田世忠 刘 赞 李美敏 玉 晖

( 武汉大学环境科学系, 武汉, 430072 )

**摘 要** 通过对酸性磷酸酯的季铵盐热裂解、硅烷化、碘甲烷甲酯化和重氮甲烷甲酯化等衍生化方法进行比较, 确定碘甲烷甲酯化方法为酸性磷酸酯最佳衍生化方法. 对酸性磷酸酯碘甲烷甲酯化方法的气相色谱的定量分析进行了系统的研究, 建立了酸性磷酸酯的简便、快速、准确、灵敏度高的气相色谱分析法. 单 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯 ( P507 ) 的回收率为 97. 0%—111%, 最小检出量为 0. 92ng; 二( 2-乙基己基) 磷酸( P204 ) 的回收率为 94. 8%—97. 8%, 最小检出量为 1. 33 ng.

**关键词** 有机磷萃取剂, 酸性磷酸酯, 气相色谱, 衍生化.

关于酸性磷( 膦) 酸酯的分析方法已有少量报道<sup>[1-2]</sup>, 但对这类化合物用气相色谱法进行定量分析, 采取何种酯化方法较好则缺乏系统地研究. 本研究以 P204, P507 两种酸性磷酸酯为代表物, 通过实验比较它们的季铵盐热裂解、硅烷化、碘甲烷甲酯化和重氮甲烷甲酯化等衍生化方法, 确定碘甲烷甲酯化方法为酸性磷酸酯最佳衍生化方法. 并对此方法气相色谱的定量分析进行了系统研究, 建立了酸性磷酸酯的简便、快速、准确、灵敏度高的气相色谱分析法. 这一方法的建立, 为研究有机磷萃取剂特别是酸性磷酸酯在水环境的行为提供了科学依据.

## 1 试验部分

### 1. 1 仪器与试剂

(1) 仪器 气相色谱仪: GC-7AG, FPD 检测器, 数据处理仪: CR-3A( 日本, 岛津公司). 旋转蒸发器: ZFQ81( 上海医械专机厂).

(2) 试剂 二( 2-乙基己基) 磷酸即 P204 和单 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯即 P507 ( 纯度 > 95%, 北京核工业化工冶金研究院合成), 25% 四甲基氢氧化铵水溶液( 上海试剂一厂), 碘甲烷、六甲基二硅氮烷、三甲基氯硅烷、二甲基甲酰胺( DMF)、乙醚等均为分析纯试剂.

### 1. 2 实验步骤

#### 1. 2. 1 衍生化试剂的制备

(1) 35% 四甲基氢氧化铵的制备 取一定体积的四甲基氢氧化铵水溶液, 加入等体积的苯, 用油水分离器除掉绝大部分水后, 用旋转蒸发器减压蒸发除掉苯, 加入无水甲醇减压蒸发除掉甲醇, 此操作重复 2 次, 得到白色固体. 最后用无水甲醇配制成 35% 的四甲基氢氧化铵甲醇溶液.

(2) 重氮甲烷乙醚溶液的制备 重氮甲烷乙醚溶液使用前, 按文献[ 3] 方法制备, 放冰箱贮存备用.

#### 1. 2. 2 酸性磷酸酯的衍生化

(1) 酸性磷酸酯季铵盐热裂解法 酸性磷酸酯易与四甲基氢氧化铵反应生成季铵盐, 该季铵盐在一定温度下热解生成相应的甲酯, 可用 GC 分析<sup>[1]</sup>, 取 0. 1g 酸性磷酸酯置于 5ml 刻度离心管内, 加入 0. 5ml 无水甲醇, 振荡滴加 35% 四甲基氢氧化铵甲醇溶液至碱性制得的季铵盐直接进样进行气相色谱分析.

(2) 酸性磷酸酯的硅烷化 Boyden 等人<sup>[4]</sup>已报道过一丁基和二丁基酸性磷酸酯在六甲基二硅氮烷和三甲基氯硅烷的共同作用下, 在室温下能很快完成硅烷化. 笔者参照此方法对 P507 和 P204 进行了硅烷化. 取 0. 5g 酸性磷酸酯于 10ml 刻度离心管内, 加入过量的六

\* 国家自然科学基金资助项目  
收稿日期: 1997-03-11

甲基二硅氮烷和三甲基氯硅烷(各 0.5ml), 加乙醚至刻度, 振荡, 此时产生大量白烟, 反应液为白色浑浊液, 放置约 12h 后变清, 再加乙醚至 5.0ml.

(3) 酸性磷酸酯重氮甲烷甲酯化 用重氮甲烷与酸性磷酸酯反应生成甲酯化合物, 然后进行气相色谱分析已有报道<sup>[5-6]</sup>. 重氮甲烷的制备有多种方法, 本实验采用王葆仁的方法<sup>[3]</sup>制备, 重氮甲烷的浓度低于 10%. 取 0.1g 酸性磷酸酯于 10ml 刻度离心管内, 滴加重氮甲烷乙醚溶液至淡黄色出现为止.

(4) 酸性磷酸酯的碘甲烷甲酯化 在碱性条件下, 用碘甲烷使硬脂酸甲酯化, 然后进行气相色谱分析能获得满意的结果<sup>[7]</sup>. 定量取约几十 mg 的酸性磷酸酯于 10ml 刻度离心管内加 7ml DMF, 2ml 无水甲醇, 振荡使之溶解, 然后用微量进样器加入 15—20 倍的四甲基氢氧化铵甲醇溶液, 充分振荡使反应安全, 振荡加入 8—10 倍的碘甲烷, 再加入 DMF 至 10.0ml 刻度, 此时有白色鳞状晶体析出. 取上层清液进行气相色谱分析.

### 1.2.3 色谱分析条件

1m 长玻璃填充柱, FPD 检测器, 担体: Chromosorb WAW-DMCS, 固定相: 聚二乙二醇己二酸酯, 柱温: 170, 进样口: 350, 检测器: 350.

$N_2$  50ml/min ( $1.74\text{kg}/\text{cm}^2$ ),  $H_2$   $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ , 空气  $1.3\text{kg}/\text{cm}^2$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸性磷酸酯衍生化方法的比较

在本实验中, 季铵盐热裂解法的主要优点是分析前的预反应操作简单, 但是定量分析的重现性较差, 几次平行进样的峰面积差别较大, 不适合对水样作定量分析. 在相等的色谱条件下, 硅烷化法的分析速度慢, 保留时间长, 这样峰形变宽, 灵敏度降低, 特别是反应中产生的大量  $NH_4Cl$  乳状物不易沉淀, 影响进样的准确性. 重氮甲烷酯化是一种经典方法, 酯化完全, 峰形好, 灵敏度高, 但是重氮甲烷剧毒, 易分解

爆炸, 在制备过程中常用到亚硝基化合物等致癌有毒物, 且制成的重氮甲烷易分解, 不适合长时间保存备用(10% 以下浓度的重氮甲烷乙醚溶液只能保存 1—2d), 所以这种方法也不适合广泛使用.

用碘甲烷酯化能得到用重氮甲烷酯化同样的效果, 峰形好, 灵敏度高, 而且又避免使用有毒试剂. 该方法使用试剂均可在市场上买到, 不用自己制备, 简化了操作过程, 是最理想的方法.

### 2.2 玻璃柱硅烷化与未硅烷化的比较

装柱前, 一定要对玻璃柱内壁进行硅烷化处理. 方法是先用铬酸洗液注入玻璃柱静置约 30min, 用自来水和蒸馏水分别漂洗干净, 烘干; 将二甲基二氯硅烷溶解在苯中, 配成体积比约为 1:3 的溶液, 注入玻璃柱内, 两端密闭, 静置约 4h. 倒出, 用无水甲醇漂洗至中性, 烘干.

用未经硅烷化处理的色谱柱进行实验, 峰形的拖尾比较严重, 在处理以后, 情况大为好转. 在操作过程中用甲醇漂洗至中性的目的在于使硅氯键转化为稳定的甲氧基衍生物. 用未硅烷化及硅烷化处理的色谱柱对 P507 的分析的色谱图如图 1.

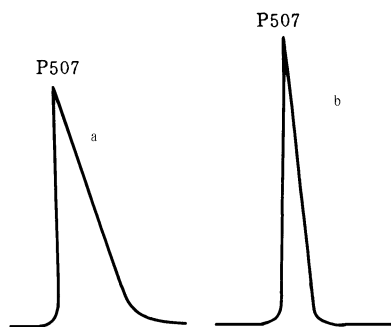


图 1 色谱柱未经硅烷化处理(a)和经硅烷化处理(b)  
P507 出峰效果

### 2.3 酸性磷酸酯碘甲酯化定量分析结果

用此方法对 3 个不同标准浓度的 P507 和 P204 进行了分析, 结果见表 1 和表 2.

P507 测定值的相对标准偏差为 4.65% 到 6.25%, 与实际值相比, 回收率为 97.0% 到 111%. 从实验中还得到 P507 的最小检出量为

表 1 P507 的分析结果( 置信度 95% )<sup>1)</sup>

标准溶液浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	86. 0	40. 0	50. 0
平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	$97. 5 \pm 7. 36$	$38. 8 \pm 2. 24$	$51. 9 \pm 2. 53$
标准偏差/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	5. 9273	2. 4235	2. 4127
相对标准偏差/%	6. 21	6. 25	4. 65
回收率/%	111	97. 0	103. 8

1) 为 5—7 次重复测定结果

表 2 P204 的分析结果( 置信度 95% )<sup>1)</sup>

标准溶液浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	100	20. 0	40. 0
平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	$95. 8 \pm 6. 90$	$19. 4 \pm 1. 07$	$37. 9 \pm 2. 15$
标准偏差/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	6. 5764	0. 8639	2. 0481
相对标准偏差/%	6. 72	4. 45	5. 40
回收率/%	97. 8	97. 0	94. 8

1) 为 5—7 次重复测定结果

0. 92 ng. P204 测定值的相对标准偏差为 4. 45% 到 6. 72%, 与实际值相比, 回收率为 94. 8% 到 97. 8%, 实验中得到 P204 的最小检出量为 1. 33 ng( 本实验中统计计算的置信度均为 95% ).

2. 4 环境样品的分析

用此方法还对投加P 204及P5 07的羊角

月芽藻培养基中这 2 种物质的残留浓度做了分析, 测定结果如表 3 和表 4.

综上所述, 本实验建立的酸性磷酸酯的碘甲烷酯化法是一种快速、方便、灵敏度和可信度高的理想的分析方法, 为研究酸性磷酸酯在水环境中的行为提供了方便, 是一种值得推广的分析方法.

表 3 羊角月芽藻培养基中 P204 残留浓度的测定<sup>1)</sup>

培养时间/d	0	1	3	5	7	9
残留浓度	10	9. 75	6. 55	4. 66	1. 89	0. 59
/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	20	19. 68	17. 93	10. 64	4. 90	4. 34

1) 为 3—5 次重复测定的平均值

表 4 羊角月芽藻培养基中 P507 残留浓度的测定<sup>1)</sup>

培养时间/d	0	1	3	5	7	9
残留浓度	10	9. 73	6. 33	4. 58	2. 81	1. 60
/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	20	20. 84	19. 79	15. 35	9. 05	9. 05

1) 为 3—5 次重复测定的平均值.

参 考 文 献

1 袁成业等. 化学学报, 1983, **14**( 3 ): 248

2 王家驹等. 原子能科学技术, 1984, 3: 371

3 王葆仁. 有机合成反应( 下册). 北京: 科学出版社, 1985: 1197

4 Boyden J W and Clift M Z. Anal. Chem. , 1971, **256**( 5 ): 351—353

5 Daemen J M and Dankelman W. J. Chromatogr. , 1973, **78**( 2 ): 281—291

6 Hardy C. J. Chromatogr. , 1964, **13**( 2 ): 372

7 Greeley R H. J. Chromatogr. , 1974, **88**( 2 ): 229

in lab..  $0.01\text{m}^3/\text{m}^3$   $\text{SO}_2$  is absorbed in a glass absorber with liquor of manganese waste slag. Under the condition of solid-liquid ratio  $\text{SO}_2:1:5$ , pH 1.8—2.2 and  $\text{SO}_2$  absorption efficiency

90%,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been produced by primary crystallization of the absorption mother liquor. The products analysed have a purity of 94%  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Keywords:** sulfur dioxide, manganese waste slag, wet desulphurization.

### Research of Large Gangue Content Cement.

Xu Bin et al. (Dept. of Material Science, Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 61—62

By means of activator, a kind of large gangue content cement was obtained, which gangue content is 60% and  $R_{28}$  is up to 49.6 MPa. The physical property such as normal consistency water demand, setting time and soundness of cement can meet the standard. The hardened cement has lower porosity of  $0.0413\text{cm}^3/\text{g}$  and lower hydrate heat which is  $253\text{kJ/kg}$ .

**Keywords:** large gangue content cement, activator, physical and mechanics property, porosity, hydrate heat.

### Study on a Dye Adsorption Made from Waste Asbestos Friction Materials.

Zhao Yuming et al. (State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Dept. of Environ. Sci. and Eng., Nanjing Univ., Nanjing, 210093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 63—65

A kind of new adsorbent was made from waste asbestos friction materials. The static adsorption capacity for cation yellow X-5GL is  $159.68\text{mg/g}$  in its aqueous solution which chromaticity is 50000, and the adsorption capacity for cation blue RL is  $79.68\text{mg/g}$  in its solution which chromaticity is 5000. The treating amount for waste water generated in the dyeing process from woolen textile factory can be as high as  $280\text{ml/g}$ . This adsorbent can also effectively adsorb reactive dye, and can be easily regenerated through aftertreatment when saturated adsorption is reached.

**Keywords:** asbestos friction materials, adsorption, cation dye, reactive dye.

**Study on the Treatment of Skin Wastewater by Sequencing Batch Reactor.** Zhu Shuqin et al. (Qiqihar Environ. Protection Sci. Research Institute, and Qiqihar Environ. Supervision Station, Qiqihar 161005): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 66—67

Laboratory studies indicated that experimental conditions: simulating waste water temperature  $20^\circ\text{C}$ , DO  $2\text{mg/L}$ ,  $\text{COD}_\text{Cr}$   $1500\text{mg/L}$ ,  $\text{BOD}_5$   $900\text{mg/L}$ , MLSS  $2100\text{mg/L}$ . After 4 hours period aeration, the  $\text{COD}_\text{Cr}$  dropped toward about  $100\text{mg/L}$ ,  $\text{BOD}_5$  toward about  $40\text{mg/L}$ , the concentration of sludge increased from  $2100\text{mg/L}$  to about  $2600\text{mg/L}$ . Experimental results showed that sequencing batch reactor system to be operated in a limit aeration schedule can not cause sludge increase rapidly.

**Keywords:** sequencing batch reactor,  $\text{COD}_\text{Cr}$ ,  $\text{BOD}_5$ , MLSS, limit aeration, sludge expansion.

### GC Analytical Method for Acidic Phosphate Ester.

Deng Nansheng et al. (Dept. of Environ. Sci., Wuhan Univ., 430072): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 68—70

Derivation methods of quaternary ammonium salt thermolysis, silanization, methyl iodide-esterification and diazomethane-esterification for acidic phosphate ester were compared in this paper. Results indicated that methyl iodide-esterification is the best derived method. GC quantitative analysis of this method was systematically studied and a simple, quick, precise and high-sensitivity GC analytical method was developed. Percent recovery of P507 is 97.0%—111% and its detection limit is  $0.92\text{ng}$  through this method. Percent recovery of P204 is 94.8%—97.8% and its detection limit is  $1.33\text{ng}$ . With the establishing of this method, the studies on the behavior of organophosphorus extracting agents especially the acidic phosphates in water environment reach a new level.

**Keywords:** organophosphorus extracting agent, acidic phosphate ester, GC, derivation.

### Dry and Wet Deposition of Elemental Mercury Measured by Moss Bag near a Mercury Mine.

Tan Hong et al. (Guizhou Research Centre of