监测分析

液上气相色谱法测定残留的三氯乙酸

钱文恒　李德平　靳　伟　徐瑞薇

（中国科学院南京土壤研究所）

近十多年来，由于一些农药厂，化工厂排放含三氯乙醛的污水，以及一些磷肥厂销售含三氯乙醛（酸）的磷肥，使农田造成大面积污染，三氯乙醛（酸）危害作物的事故屡屡发生．现已报道，三氯乙醛在多数土壤中很快转化为三氯乙酸[1]．为控制三氯乙酸的污染，迫切需要建立水、土及磷肥中残留三氯乙酸的分析方法．

关于三氯乙酸的分析方法，国内外已有许多报道[2-5]．本工作是采用液上色谱技术（Head-space Chromatography），将三氯乙酸先转化为挥发性甲酯衍生物，之后取液上蒸汽进行色谱测定．

一、原　理

三氯乙酸是强极性化合物，易溶于水，不宜用有机溶剂提取，而三氯乙酸的酯化物很易挥发，这一特点提供了液上色谱测定残留三氯乙酸的可能。在气-液平衡条件下，蒸汽压（P_i）与样品溶解组分（i）的克分子分数成正比，通常用下式表示

$$P_i = P_{0i} r_i x_i$$

式中 P_{0i} 表示组分（i）纯品的蒸汽压

r_i　表示溶解组分（i）的活度系数

x_i　表示样品中组分（i）的克分子分数

因此对于 $P_{0i}r_i$ 为常数的样品，样品中挥发组分的浓度，可通过测定液上蒸汽分压（P_i）的色谱参数（峰高或峰面积）来进行计算．

二、仪器及试剂

1．气相色谱仪　北京分析仪器厂 2305 型气相色谱仪，装配氚钪源电子捕获检测器．2 米玻璃层析柱，装填涂渍 10% 硅油 1 号的 101 白色担体．

2．气液平衡瓶　25 毫升 ±0.5 毫升容量瓶，瓶口用耐针刺硅橡胶塞．

3．试剂　三氯乙酸、甲醇、硫酸二甲酯等，均为化学纯．

三、三氯乙酸酯化

用硫酸二甲酯作酯化剂将三氯乙酸转化为三氯乙酸甲酯已有报道[6]．本试验用甲醇代替硫酸二甲酯，酯化结果示于表 1．

表 1　二种酯化剂试验结果

三氯乙酸浓度（ppm）	酯化剂	酯化剂量（ml）	浓硫酸量（ml）	三氯乙酸甲酯色谱峰高（mm）	保留时间
5	硫酸二甲酯	0.1	1	56	3′15″
5	甲醇	0.1	1	52	3′15″

从表 1 看出，甲醇作酯化剂与硫酸二甲酯的酯化效果相同．

为估计三氯乙酸的酯化程度，本试验用 1 毫升三氯乙酸水溶液（1000 ppm）与 0.1 毫升甲醇进行酯化反应，用色质谱进行分析，结果表明三氯乙酸几乎完全酯化为三氯乙酸甲酯．

四、液上色谱测定

取 5 毫升三氯乙酸水溶液样品于气液平衡瓶中，加 2.5 毫升浓硫酸和 0.5 毫升甲醇，塞紧硅橡胶塞，在水浴中恒温 2 小时，当酯化达到平衡后，用注射器吸取液上气体 0.5 毫升，注入色谱测定．色谱条件：电子捕获检测器温度 150℃，进样口温度 160℃，柱温 100℃，高纯氮流量 30 毫升/分．

五、液上色谱标准曲线的制作

配制三氯乙酸标准水溶液，浓度分别为 0.1，0.2，0.4，0.8，1.2 ppm，按上述操作，测定各浓度标准溶液的三氯乙酸甲酯峰高．绘制峰高对浓度的标准曲线图，见图 1．高浓度的样品，三氯乙酸标准溶液浓度配制成 100，500，1000，2000，5000 ppm，以

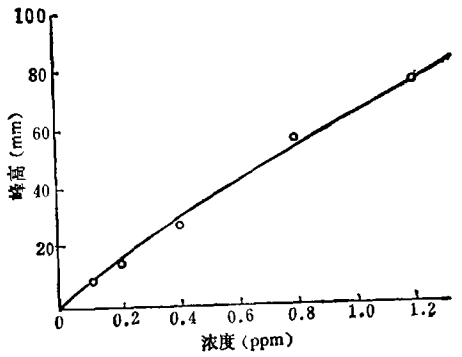

图 1 三氯乙酸溶液标准曲线

氢火焰检测器代替电子捕获检测器，获得同样满意的结果，图略。

六、土壤样品中三氯乙酸残留量的分析

称取风干土(过80目)或鲜土 20 克，置于 100 毫升磨口三角瓶中，加 50 毫升蒸馏水，滴加少量浓硫酸，使溶液呈酸性，在振荡器上振荡 20 分钟，离心过滤，吸清液 5 毫升于气液平衡瓶中，其他操作同"四、液上色谱测定"。测量三氯乙酸甲酯色谱峰高，与三氯乙酸浓度标准曲线比较，计算样品中三氯乙酸含量。

七、计算方法及精确度

$$\text{三氯乙酸浓度(毫克/公斤土)} = \frac{h_i \times C_{标} \times V_{总}}{h_{标} \times R \times G}$$

式中 h_i——土壤提取液三氯乙酸甲酯峰高(毫米)

$h_{标}$——标准溶液三氯乙酸甲酯峰高(毫米)

$C_{标}$——三氯乙酸标准溶液浓度(毫克/升)

$V_{总}$——提取液总体积

R——回收率(%)

G——土壤重量

本试验测定了天津盐化草甸土、江西红壤及广东水稻土的三氯乙酸，回收率均在 90% 以上。土壤样品重复测定 11 次，变异系数 <6%，样品测定浓度线性范围为 0.05—5 ppm，最小检测浓度为 0.005 ppm。

八、结果与讨论

本法测定三氯乙酸的残留，获得了比较满意的结果。但要注意影响该方法精度及可靠性的一些因素，如温度、平衡时间、样品溶质性质以及液上取样技术等。

1. 根据温度升高，液上组分分压 (P_i) 增加，使色谱响应增大。对于低浓度的样品可以选择较高的平衡温度来提高方法的灵敏度。而较高浓度的样品，可以选择较低的温度甚至在室温条件下进行，从而使液上色谱法操作更简便。

2. 液体样品中硫酸浓度对本法的灵敏度有一定的影响。硫酸量增加，三氯乙酸甲酯的色谱峰相应增大。

3. 三氯乙酸甲酯经 2 小时后达到平衡，且在相当的时间里浓度不变。因此在 2 小时以后的一段时间里液上样品测定可得稳定结果。

4. 本法用注射器直接进样，注射器预先加热至略高于平衡温度，11 次重复测定变异系数为 5.8%。而在较高温度下进样，由于注射器受室温的影响，可能引起较大的进样误差，为提高进样的精确度，注射器的温度有待进一步改进。

三氯乙酸残留量的分析，直接用有机溶剂相进行色谱测定，操作复杂，同时溶剂及溶液中其他组分干扰色谱测定，而液上色谱法避免了有机溶剂提取，液上气体样品仅含三氯乙酸甲酯等少数易挥发性组分，色谱分离完全。本法简单、灵敏，适于水、土壤及磷肥中三氯乙酸残留量的测定。

参 考 文 献

[1] 徐瑞薇等，环境科学学报，3(1)1(1983).

[2] 环境污染分析方法编辑组，环境污染分析方法，263—275 页，科学出版社，1980 年.

[3] Leibmau, K.C. and J.D. Hindman, *Anal. Chem.* 36(2), 348 (1964).

[4] Smith and Thorpe, *J. Chromatogr.* 134, 178 (1977).

[5] Braun, W.H., *J. Chromatogr.* 150, 212 (1978).

[6] Breimer, D. D. and C J. Ketelars, *J. Chromatogr.* 88, 55 (1974).