

水中痕量苦味酸的气相色谱测定

陈 书 生 王 建 新

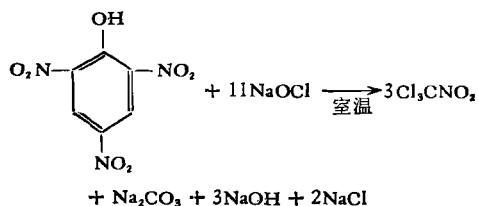
(陕西省铜川市环境保护监测站)

水样中苦味酸含量的测定,已报道的方法有比色法^[1],萃取分光光度法^[2],离子选择电极法^[3]。用气相色谱测定苦味酸的方法尚未见报道。

本文对苦味酸转化为三氯硝基甲烷(氯化苦)的反应条件进行了摸索,从而建立了测定水中痕量苦味酸的气相色谱法。本法具有操作简便、干扰少、准确、灵敏等特点。其检测下限为 0.004 微克/10 毫升。样品中苦味酸浓度为 0.0061—0.078 微克/10 毫升时其相对标准偏差为 $\pm 2.8 \times 10^{-4}$ 微克/10 毫升 ($n=8$)。平均回收率为 96.4% (87.0—111.0%)。

一、原 理

本法的基本原理^[4]是:



在水溶液中,苦味酸与次氯酸钠反应生成氯化苦,以有机溶剂苯(或正己烷)萃取,然后用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定生成的氯化苦。苦味酸浓度在 0.004—0.20 微克/10 毫升,峰高与浓度呈良好的线性关系。

二、仪器和试剂

1. SP-2305E 型气相色谱仪,配备 ^{63}Ni 电子捕获检测器(北京分析仪器厂)。
2. 磨口塞 25 毫升比色管。
3. 苯(A·R) 西安化学试剂厂。

4. 次氯酸钠(L·R) 西安化工厂。

5. 苦味酸标准溶液精确称取 0.1000 克苦味酸(化学纯的苦味酸经乙醇两次重结晶)用水定溶于 1 升棕色容量瓶中,此溶液每毫升含苦味酸 100 微克。临用时再用水稀释到所需浓度。

6. 氯化苦(三氯硝基甲烷) C·P, 北京化工厂。

试验用水均为去离子水。

三、色 谱 条 件

1. 固定相 10%SE-52/Gas Chromo 白色担体(60—80 目)。
2. 1.5 米×4 毫米玻璃柱。

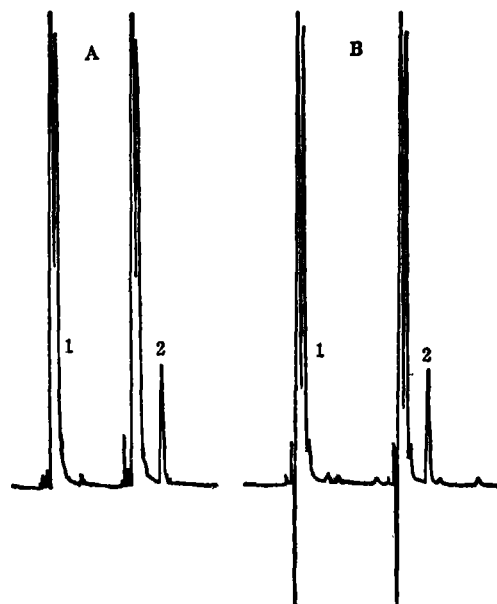


图 1 氯化苦在苯和正己烷溶液中的色谱图

A 苯溶液 B 正己烷溶液
1 空白 2 样品

3. 操作温度 柱温 80℃; 汽化 200℃; 检测 270℃.

4. 载气 N_2 (> 99.99%) 65 毫升/分.

5. 纸速 5 毫米/分.

6. 脉冲间隔 100 微秒.

四、操作 步 骤

取水样 10 毫升于 25 毫升比色管中, 加次氯酸钠溶液 2 毫升, 盖紧塞子后振荡均匀, 于室温下反应 40 分钟后准确加入 1 毫升苯或正己烷剧烈振荡 2 分钟, 静置分层, 取上部有机相注入色谱仪, 记录峰高 (毫米). 根据样品的峰高, 选择接近该样品浓度的苦味酸标准样经转化为氯化苦后注入色谱仪计算样品的浓度.

五、结果 与 讨 论

1. 色谱柱的选择

对填充 10% SE-30 Gas ChromQ, 10% QF-1101 白色硅烷化担体, 10% SE-52 Gas ChromQ 和 6% PEG-20M405 白色担体等柱进行了筛选, 以填充 10% SE-52 Gas ChromQ (60—80 目) 内径 4 毫米, 长 1.5 米的玻璃柱为最好, 该柱分离效果好, 峰形对称, 待测组份保留时间短 (约 1 分 24 秒), 无干扰杂峰. 见图 1.

2. 转化条件

(1) 次氯酸钠用量的影响 实验证明次氯酸钠用量在 1.0—2.0 毫升时响应值最大且恒定 (图略). 但因次氯酸钠稳定性较差, 所以本文采用 2.0 毫升次氯酸钠溶液.

(2) 反应时间的影响 实验证明反应时间在 30—80 分钟峰高较一致 (图 2), 此时的转化率约在 82.8—84.4%. 如继续延长反应时间或者将处理好的样品放置 2 小时后再行分析, 都会引入很大的正偏差. 本文选取反应时间 40 分钟.

(3) 温度的影响 同一样品按操作步骤只改变反应时的温度, 结果证明在 15—30℃

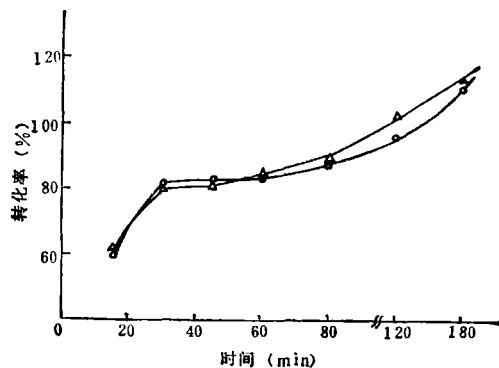


图 2 反应时间的影响

○——苯溶液、△——正己烷溶液

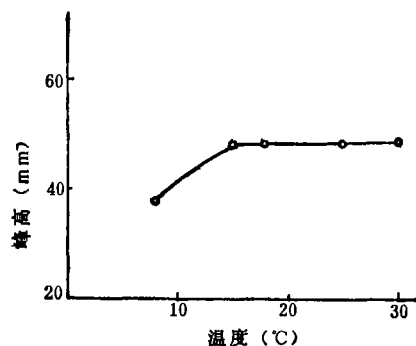


图 3 温度的影响

之间响应值大且稳定 (见图 3)。因次氯酸钠受热分解^[5], 故高于 30℃ 的条件未进行实验.

(4) 萃取溶剂 苯和正己烷的萃取效果都很理想. 苯的毒性较大且静置分层慢, 易产生乳化; 正己烷静置分层快, 但较昂贵. 氯化苦在苯和正己烷中的色谱流出曲线见图 1 所示.

实验还证明, 两种溶剂的萃取相比 (W/O) 在 5:1—15:1 范围内, 对响应值无影响.

3. 转化率

分别取高、中、低三种浓度的苦味酸标准溶液、按操作步骤进行转化, 同时注入氯化苦的标准溶液, 按化学反应方程式算出转化率, 结果列于表 1.

4. 线性范围

表 1 转化率(%)

样品浓度 次数	0.05 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	0.10 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	0.20 $\mu\text{g}/10\text{ml}$
1	84.0	83.6	82.8
2	83.3	84.4	83.4
3	83.1	83.2	84.0
平 均	83.4	83.7	83.4
总平均		83.5	

分别取苦味酸标准液 0.000、0.004、0.010、0.030、0.060、0.100、0.150、0.200 微克/10 毫升按操作步骤进行测定。以浓度为横坐标、峰高为纵坐标,由图可见苦味酸浓度在 0.004—0.20 微克/10 毫升范围内呈良好的线性关系。 $r = 0.9986$ 、($n = 8$) 图略。

5. 精密度测定

用不同的两种水样按操作步骤重复测定七天,其结果列于表 2。

表 2 精密度

$\mu\text{g}/10\text{ml}$	平均	标准偏差	$\mu\text{g}/10\text{ml}$	平均	标准偏差
0.0061			0.0784		
0.0059			0.0780		
0.0061			0.0780		
0.0060	0.0061	2.8×10^{-4}	0.0782	0.0780	2.4×10^{-4}
0.0059			0.0779		
0.0062			0.0783		
0.0067			0.0778		

6. 样品测定和回收率

我们用本法测定了河水、废水、井水中的苦味酸含量,并向这些样品中加入标准苦味

酸作了回收率的测定。见表 3。

表 3 样品测定和回收率 单位: $\mu\text{g}/10\text{ml}$

样品	样品测得量*	加入标准量	测得总量*	标准回收 (%)
河水 1	0.0043	0.01	0.0154	111.0
2	0.0045	0.01	0.0136	91.0
3	0.0113	0.01	0.0200	87.0
4	0.0072	0.01	0.0170	98.0
5	0.0062	0.006	0.0124	103.3
6	0.0121	0.01	0.0223	102.3
矿井水	0.0244	0.02	0.0435	95.5
废水 1	0.0166	0.02	0.0341	87.5
2	0.0642	0.07	0.1290	92.6

* 平行样两次测值

六、小 结

初步试验认为,本方法测定苦味酸具有选择性好、准确、灵敏、取样量小、样品处理简单等优点。本法适合于地表水、工厂废水、矿井废水中痕量苦味酸的分析。天然水中可能存在的离子对本方法无干扰。为了消除因反应时间延长引起的正偏差,可将处理好的样品分离出来,只保存有机相备用。

参 考 文 献

- [1] 中国医学科学院卫生研究所, 地面水水质监测检验方法, 110—112 页, 人民卫生出版社, 1978 年。
- [2] 胡振元等, 环境科学, 3(1), 1(1982)。
- [3] 胡振元等, 分析化学, 10(8), 493(1982)。
- [4] 人民教育出版社高教用书编辑部组织选编, 有机化学(下册), 第 300 页, 人民教育出版社, 1961 年。
- [5] 全国化学试剂产品目录汇编组编, 全国化学试剂产品目录, 112 页, 645 条, 化学工业出版社, 1979 年。

(上接第 10 页)

53—64, Amsterdam -Oxford -New York

[2] 陈树元等, 生态学杂志, 4, 47(1983)。

[3] Heagle, A. S. et al., J. Environ. Quality, 2

(3), 365 (1973)。

[4] Heagle, A. S. et al., Phytopathology, 69 (1), 15 (1977)。