

苦味酸测定中关键问题的研究

王玉祥, 吴莹, 张宗祥, 程滢, 薛锐, 王厚俊
(江苏省泰州环境监测中心, 江苏 泰州 225300)

摘要:目前测定苦味酸的国标方法为《生活饮用水标准检验方法有机物指标》(GB/T 5750.8—2006)中的衍生物-液液萃取-气相色谱法,在实际测试过程中,发现水样 pH 值和基质效应会影响苦味酸测定。当 pH 值为 8~12 时,生成的氯化苦响应强度变化不大;在 pH 约为 13 时,响应强度最大。水质中除腐殖酸、硝基甲烷及 2,4,6-三硝基甲苯会影响苦味酸测定外,硝基酚类和甲基酚类同样起到正干扰作用,因此,国标方法不能全面和准确地测定水中的苦味酸含量。

关键词:苦味酸;pH 值;基质效应;衍生物-液液萃取-气相色谱法

中图分类号:X832;O657.7⁺¹

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2020)01-0041-03

Research on Key Problems in Determination of Picric Acid

WANG Yu-xiang, WU Ying, ZHANG Zong-xiang, CHENG Ying, XUE Rui, WANG Hou-jun
(Jiangsu Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: At present, the national standard method for the determination of picric acid is the derivative-liquid liquid extraction-gas chromatography in the Organic Indicators of the Standard Test Method for Drinking Water(GB/T 5750.8—2006). In the actual test, it was found that the pH value and matrix effects of water samples affected the determination of picric acid. When the pH value were in the range of 8~12, the response of chloropicrin showed little change, while the pH value was about 13, the maximum response was obtained. In addition to humic acid, nitromethane and 2,4,6-trinitrotoluene in water, nitrophenols and methyl phenols also play a positive role in the determination of picric acid. Therefore, the national standard method cannot comprehensively and accurately determine the content of picric acid in water.

Key words: Picric acid;pH value;Matrix effects;Derivative-liquid liquid extraction-gas chromatography

苦味酸(2,4,6-三硝基苯酚),俗称黄色炸药,味苦,为淡黄色晶状固体。随着城市和工业不断发展,含有苦味酸的废水排入水体,会造成水体污染^[1],对人体健康构成一定的危害^[2]。

检索美国、日本、欧盟、国际标准化组织等标准,均没有水中苦味酸分析的标准方法。我国目前用于地表水和饮用水源水中苦味酸测定的标准方法为衍生物-液液萃取-气相色谱法。氯化苦可用顶空固相微萃取法^[3]和吹脱捕集法^[4]等进行预处理,文献[5-7]分别用正己烷或苯等有机溶剂作为氯化苦的萃取溶剂。

国标方法虽操作简单、分离效果好,但在实际

测试过程中,未考虑水样中 pH 值和基质效应的影响,导致不同批次样品曲线的线性方程和相关系数有较大差别,样品平行性较差。现对苦味酸测定过程中关键性技术问题探讨,以期今后苦味酸测定提供借鉴。

1 方法原理

文献[5]中苦味酸测定方法的原理:水中的苦味酸与次氯酸钠反应生成氯化苦,以正己烷作为萃取溶剂,经气相色谱仪-电子捕获检测器分离并检测,根据保留时间定性,外标法定量,计算出水中苦味酸的含量。

收稿日期:2019-07-19;修订日期:2019-08-05

基金项目:2007年度国家环境保护标准制修订基金资助项目(917)

作者简介:王玉祥(1986—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

2 仪器和试剂

2.1 仪器

Aglient 7890A 气相色谱仪, 具电子捕获检测器(美国 Aglient 公司); 40 mL 具塞螺纹口玻璃瓶, 配有聚四氟乙烯盖垫(上海安谱实验科技股份有限公司); CQ-100 型振荡器(吉林欧伊尔环保科技有限公司)。

2.2 试剂

饱和次氯酸钠溶液(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司); 正己烷(农残级, 上海安谱实验科技股份有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 上海安谱实验科技股份有限公司); 氯化苦标准溶液(100 mg/L, 美国 Accustandard 公司); 苦味酸标准溶液(10 mg/L, 美国 Accustandard 公司); Method-604-Phenol Mix 酚类化合物标准溶液(M-604 标样, 4-氯-3-甲基苯酚、2-氯苯酚、2,4-氯苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,4-硝基苯酚、2-甲基-4,6-二硝基苯酚、2-硝基苯酚、4-硝基苯酚、五氯苯酚、苯酚、2,4,6-三氯苯酚溶于甲醇中, 各物质质量浓度为 501.0 ~ 503.8 mg/L, 1 mL, 美国 Accustandard 公司); 载气: 氮气(纯度 $\geq 99.999\%$, 江苏天鸿化工有限公司气体分公司)。

3 结果与讨论

3.1 水样 pH 值对苦味酸测定的影响

文献[5]提出, 色谱柱为填充柱, 预处理 10.0 mL 水样时, 直接加入次氯酸钠 2 mL 衍生, 振荡均匀, 在室温下反应 30 min, 加入苯萃取 3 min, 静置分层, 取有机相待测。在实际应用中发现: (1) 鉴于填充柱气相色谱法的分离效果有限, 现多采用毛细管气相色谱法测定; (2) 水样 pH 值影响苦味酸的测定结果, 苦味酸在有机酸中属于强酸, 衍生前往往用饱和氢氧化钠溶液将样品 pH 值调至 >9 , 再加入次氯酸钠, 否则在酸性条件下, 会生成氧化能力最强的次氯酸, 不利于氯化苦的生成。

图 1 为不同 pH 值水样中氯化苦响应的变化, 同样质量的苦味酸在不同 pH 值条件下的水样, 经衍生萃取所得氯化苦的质量不一样, 随着 pH 值从 8 ~ 12 逐渐增大, 测得的氯化苦浓度变化不明显, 因此, 在实验室分析时, 应选择在此范围内衍生, 保证质量控制要求; 当水样 pH 值约为 13 时, 获得氯化苦的质量最大。按照文献[8], 得出的测定结果符合平行性和精密度的测定要求, 因此, 水样 pH 值最好与绘制工作曲线的 pH 值保持一致, 以防止产生较大误差。

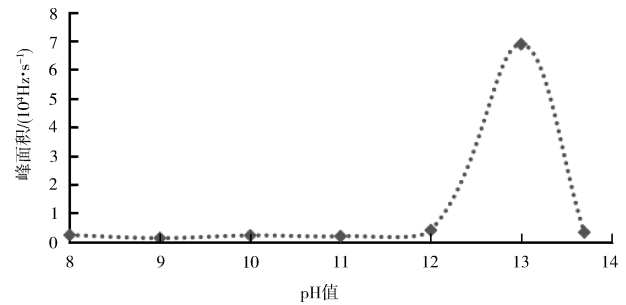


图 1 不同 pH 值水样中氯化苦响应的变化

3.2 硝基酚类对苦味酸测定的影响

对水中苦味酸测定的干扰主要来自氯化产物氯化苦的其他前驱物。Merlst 等^[9]研究了饮用水中氯化苦的前驱物, 结果表明: 水中的有机化合物除苦味酸外, 天然的腐殖酸、硝基甲烷及 2,4,6-三硝基甲苯均可在氯化反应过程中形成氯化苦, 对测定产生明显干扰。Duguet 等^[10]研究表明, 在富里酸和天然水的氯化作用时也会产生氯化苦, 其浓度跟介质中的亚硝酸根离子密切相关。表 1 为实际测定苦味酸时, 硝基酚类和甲基酚类与次氯酸钠反应后生成氯化苦的质量浓度结果, 其中加入硝基酚类和甲基酚类的质量浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$, 可见这 2 种物质会干扰苦味酸的测定。

表 1 硝基酚类和甲基酚类与次氯酸钠反应后生成氯化苦的质量浓度结果 $\mu\text{g/L}$

干扰物	对硝基苯酚	2,4-二硝基苯酚	4,6-邻甲基苯酚	M-604 标样
ρ (氯化苦)	10.5	16.5	15.9	68.5

4 结语

(1) 苦味酸测定中, pH 值会影响氯化苦的生成, 控制不好 pH 值容易导致线性相关系数 < 0.999 , 测量结果达不到质量控制和保证要求。实验表明, 样品溶液 pH 值为 8 ~ 12, 响应波动变化较小, 因此建议实际测试中, 在满足方法检出限和环境标准限值的情况下, 选择样品溶液 pH 值在 8 ~ 12 的范围内测定苦味酸。

(2) 水中苦味酸测定不仅受氯化前驱物、天然腐殖酸、硝基甲烷及 2,4,6-三硝基甲苯等干扰, 硝基酚类和甲基酚类同样对苦味酸的测定起正干扰作用, 目前无法完全消除干扰, 所以衍生物-液液萃取-气相色谱法不能全面和准确地测定水中的苦味酸含量, 因此文献[5]推荐的方法有一定的局限性。

(3) 目前,水中苦味酸的测定,除气相色谱法外,使用最多的是液相色谱法^[11-12]。气相色谱法灵敏度高、精密度好、毒性小,尤其适合痕量样品的分析测定,但前处理过程涉及衍生化,基质效应无法消除;液相色谱法可直接进样、前处理简便、分析时间短,但灵敏度偏低、不适合分析测定极低质量浓度的样品。现阶段国家标准采用的气相色谱法不能适应新时代的测定需要,今后会逐步向液相色谱法或液相色谱-串联质谱法发展^[13]。

[参考文献]

- [1] 高廷耀,顾国维,周琪. 水污染控制工程[M]. 3版. 北京:高等教育出版社,2007.
- [2] HAMID S, JAVAD F, MOHAMAD K M. Adsorption behavior studies of picric acid on mesoporous MCM-41[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48: 6772-6775.
- [3] 赖永忠. 顶空固相微萃取法用于饮用水源水中苦味酸的间接测定[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(1): 178-181.
- [4] ISHIZAWA F, ISHIWATA T, MIYATA K, et al. A case of chloropicrin detection by purge and trap gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Chudoku Kenkyu*, 2003, 16(3): 339-343.
- [5] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法有机物指标: GB/T 5750.8-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 302-304.
- [6] 刘辉利, 鲜敬鸣, 邹惠仙, 等. 水中苦味酸的测定[J]. *环境污染与防治*, 2005(2): 145-147.
- [7] 陈书生, 王建新. 水中痕量苦味酸的气相色谱测定[J]. *环境科学*, 1985(4): 71-73.
- [8] 中国环境监测总站. 水质监测实验室质量控制指标: GF 019-1983[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994: 4-7.
- [9] MERLST N. Chloropicrin formation during oxidative treatments in the preparation of drinking water[J]. *The Science of the Total Environment*, 1985, 47: 223-228.
- [10] DUGUET J P, TUSTSUMU Y, BRUCHET A, et al. Chloropicrin in potable water: Conditions of formation and production during treatment processes[J]. *Environmental Impact and Health Effects*, 1985(5): 1201-1213.
- [11] 翟有朋, 顾云, 张宗祥, 等. GC和HPLC测定水中苦味酸的比较[J]. *环境监控与预警*, 2017, 9(5): 13-15, 31.
- [12] 张欢燕, 刘鸣, 周守毅. GC和HPLC测定环境水体中苦味酸的分析方法比较[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(S2): 357-360.
- [13] 张明, 唐访良, 徐建芬, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定地表水中联苯胺、苦味酸、甲萘酚、阿特拉津和溴氟酯[J]. *色谱*, 2018, 36(9): 866-872.
- 栏目编辑 周立平
-
- (上接第24页)
- [9] GUERRA G, LEMMA A, LERDA D, et al. Benzene emissions from motor vehicle traffic in the urban area of Milan: Hypothesis of health impact assessment[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(23): 3559-3569.
- [10] 王倩, 陈长虹, 王红丽, 等. 上海市秋季大气VOCs对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(2): 424-433.
- [11] 杨婷, 李丹丹, 单玄龙, 等. 北京市典型城区空气中苯系物的污染特征、来源分析与健康风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(5): 79-97.
- [12] CLARKSON T S, MARTIN R J, RUDOLPH J, et al. Benzene and toluene in new zealand air[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(4): 569-577.
- [13] PERRY R, GEE I L. Vehicle emissions in relation to fuel composition[J]. *Science of the Total Environment*, 1995, 69: 149-156.
- [14] SCHEFF P A, WADDEN R A. Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. Emission inventory and validation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27: 617-625.
- [15] BALDASANO J M, DELGADO R, CALB J. Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain)[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32: 405-412.
- [16] ANDREAE M O, MERLET P. Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(4): 955-966.
- [17] SANTOS C Y M D, AZEVEDO D D A, NETO F R D A. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(9): 1247-1257.
- [18] 唐伟, 杨强, 黄成, 等. 基于大数据分析和IVE模型的杭州市机动车污染物排放变化特征研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(1): 71-78.
- [19] 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(2): 127-130.
- [20] 孙云杰, 陆建刚, 赵欣, 等. 南京市典型交通区与背景区春季大气中VOCs的污染水平与日变化趋势[J]. *生态与农村环境学报*, 2015, 31(2): 151-157.
- [21] 王玲玲, 王潇磊, 南淑清, 等. 郑州市环境空气中挥发性有机物的组成及分布特点[J]. *中国环境监测*, 2008, 24(4): 66-69.
- [22] 罗晓璐, 沈学优. 杭州市城市空气中苯系物的污染现状及来源解析[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2003, 30(5): 570-573.
- [23] 霍霄玮, 薛科社, 许博健, 等. 西安市冬夏季交通主干道环境空气中苯系物的污染特征[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(4): 423-425.
- 栏目编辑 李文峻