

# 水中苦味酸检测方法的优化

## Study on the Optimal Method for Determination of Picric Acid in Water

韦进进

WEI Jin-jin

(南宁市环境保护监测站, 广西南宁 530012)

(Nanning Environmental Protection Monitoring Station, Nanning, Guangxi, 530012, China)

**摘要:**用毒性较小的溶剂正己烷取代有致癌性和强毒性的苯,通过毛细管柱气相色谱法优化水中苦味酸检测的方法。结果显示,用正己烷取代苯是可行的,检出限为 $0.44\mu\text{g/L}$ ,标准偏差为 $0.146\%$  ( $n=7$ ),回收率为 $90.7\%\sim 116.8\%$ 。该方法符合国标 GB 3838-2002 的要求,与推荐方法相比具有操作环保、安全的优点,适用于测定分析废水和生活饮用水中苦味酸的含量。

**关键词:**苦味酸 正己烷 气相色谱法 饮用水

**中图分类号:**X832 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2011)02-0093-02

**Abstract:** The method for determination of picric acid in water was optimized. Picric acid was extracted by low toxicity hexane replacing benzene which was highly toxic and carcinogenic to humans, determined by gas chromatography. The results showed that the method's detection limit was  $0.44\mu\text{g/L}$ , standard deviation was  $0.146\%$  ( $n=7$ ) and recovery rate was  $90.7\%$  to  $116.8\%$ . It was experimentally proved that this method met the requirement of GB 3838-2002 and was environmentally friendly compared with recommendatory method.

**Key words:** picric acid, hexane, gas chromatography, drinking water

苦味酸有毒,主要引起皮肤伤害,有强烈刺激性,长期接触,会引起头痛、头晕、恶心呕吐、食欲减退、腹泻等症状,并损伤红细胞,引起出血性肾炎、肝炎、黄疸等。我国地表水环境质量标准<sup>[1]</sup>把苦味酸纳入饮用水源地特定检测项目,其标准限制为 $0.5\text{mg/L}$ 。生活饮用水卫生标准(2006)推荐的检测方法<sup>[2]</sup>是用带有电子捕获检测器的气相色谱仪对水中的苦味酸与次氯酸钠反应生成的氯化苦进行分离和测定。文献[3,4]做过相关的研究,其检测方法与生活饮用水卫生标准(2006)的相似,均需要使用溶剂苯。鉴于苯对人体具有致癌性和强毒性,本文着重探讨用毒性较小的溶剂正己烷取代苯,用毛细管柱气相色谱法对模拟水样及实际水样进行实验,检测水中苦味酸,发现用正己烷取代苯是可行的。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

岛津 GC-2010 气相色谱仪(电子捕获检测器+自动进样器),高纯氮(99.999%以上),色谱柱:SPB-5( $30\text{m}\times 0.32\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$ ),苦味酸标准储备液( $100\text{mg/L}$ ),次氯酸钠溶液(分析纯,有效氯 $8.5\%\sim 9.5\%$ ),正己烷(色谱纯)。

#### 1.2 仪器参数

进样口温度  $200.0^\circ\text{C}$ ,分流比  $20:1$ ,柱温  $50.0^\circ\text{C}$ (以  $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $80.0^\circ\text{C}$ ),检测器温度  $300.0^\circ\text{C}$ ,载气流速  $1.80\text{ml}/\text{min}$ ,进样量  $1\mu\text{l}$ 。

#### 1.3 实验方法

##### 1.3.1 色谱分析

取  $10\text{ml}$  水样加入  $10\text{ml}$  的具塞比色管中,加入次氯酸钠溶液  $2\text{ml}$ ,塞紧振荡均匀,室温下反应  $30\text{min}$ ,加  $1\text{ml}$  正己烷,振摇萃取  $3\text{min}$ ,静置分层后取上层相按 1.2 设定的仪器参数进行色谱分析。

##### 1.3.2 标准工作曲线的制定

将苦味酸标准储备液( $100\text{mg/L}$ )配置为  $1\text{mg/L}$  的使用液,用移液枪分别取  $10\mu\text{l}$ 、 $50\mu\text{l}$ 、 $100\mu\text{l}$ 、 $200\mu\text{l}$ 、 $500\mu\text{l}$ 、 $1\text{ml}$ 、 $2.5\text{ml}$ 、 $5\text{ml}$  定容至  $10\text{ml}$ ,则苦味酸浓度分别为  $1\mu\text{g/L}$ 、 $5\mu\text{g/L}$ 、 $10\mu\text{g/L}$ 、 $20\mu\text{g/L}$ 、

收稿日期:2011-03-29

作者简介:韦进进(1980-),女,工程师,主要从事大型仪器分析工作。

50  $\mu\text{g/L}$ , 100  $\mu\text{g/L}$ , 250  $\mu\text{g/L}$ , 500  $\mu\text{g/L}$ , 分别向其中加入 2ml 次氯酸钠溶液, 塞紧振荡均匀, 室温反应 30min 后加入 1ml 正己烷振荡萃取 3min, 静置分层后取上层正己烷相进行色谱分析。以峰面积对浓度作图, 得到标准工作曲线。

### 1.3.3 方法可靠性的检测

以邕江饮用水作为基体制成浓度为 20 $\mu\text{g/L}$  和 100 $\mu\text{g/L}$  的两种模拟水样, 分别加入 0.4 $\mu\text{g}$  和 2.0 $\mu\text{g}$  苦味酸进行加标回收实验, 按上述步骤进行测定统计, 每组各做 10 个样品的平行测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱分析

表 1 苯、正己烷萃取 100 $\mu\text{g/L}$  苦味酸标准溶液响应值

序号	响应值	
	苯	正己烷
1	130881	116900
2	129871	105985
3	126794	106973
4	128670	107981

表 1 可以看出, 分别用正己烷和苯对 100 $\mu\text{g/L}$  的苦味酸标准溶液进行萃取, 上机测定获得的响应值差别不大, 表明正己烷与苯的萃取能力相当。另外 SPB-5 毛细管柱能有效分离溶剂与苦味酸。苦味酸的保留时间为 3.665min, 其色谱图见图 1。因此用正己烷萃取水中苦味酸是可行的。

### 2.2 标准工作曲线的绘制

标准工作曲线的线性方程为  $Y = 838.73X + 8365.6$ , 相关系数为 0.9985。本次试验中苦味酸浓度在 1~500 $\mu\text{g/L}$  范围内与峰面积呈良好的线性关系, 线性范围 (500 $\mu\text{g/L}$ ) 比文献线性范围 (20 $\mu\text{g/L}$ )<sup>[2]</sup> 要大得多 (图 2)。由于苦味酸浓度大于 500 $\mu\text{g/L}$  时仪器响应值太大, 故未再增大浓度继续试验。

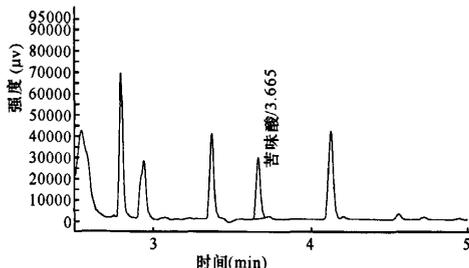


图 1 苦味酸标准品的色谱

### 2.3 方法的可靠性

选择低浓度组 (20 $\mu\text{g/L}$ ) 和高浓度组 (100 $\mu\text{g/L}$ )

的苦味酸进行加标回收试验, 获得的平均值分别为 22.08  $\mu\text{g/L}$  和 97.04 $\mu\text{g/L}$ , 平均回收率分别为 110.4% 和 97.0%, 标准偏差分别为 0.896 和 3.986, 变异系数分别为 4.058% 和 4.107% (表 2)。

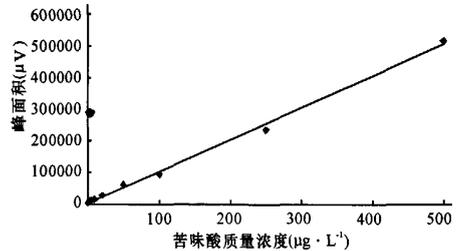


图 2 苦味酸标准工作曲线

表 2 精密度和准确度试验结果

序号	低浓度 (20 $\mu\text{g/L}$ )			高浓度 (100 $\mu\text{g/L}$ )		
	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	检测值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	检测值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)
1	0.4	23.23	116.1	2.0	90.67	90.7
2	0.4	21.83	109.1	2.0	99.65	99.6
3	0.4	20.40	102.0	2.0	101.45	101.5
4	0.4	23.37	116.8	2.0	101.15	101.2
5	0.4	22.28	111.4	2.0	100.46	100.5
6	0.4	21.39	106.9	2.0	93.54	93.5
7	0.4	22.38	111.9	2.0	92.94	92.9
8	0.4	22.28	111.4	2.0	99.47	99.5
9	0.4	22.38	111.9	2.0	97.49	97.5
10	0.4	21.29	106.4	2.0	93.54	93.5
平均值	—	22.08	110.4	—	97.04	97.0
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	—	0.896	—	—	3.986	—
变异系数 (%)	—	4.058	—	—	4.107	—

### 2.4 方法检出限

取浓度为 1 $\mu\text{g/L}$  的苦味酸标准液, 按 1.3.1 的方法平行测定 7 次, 计算测得值的标准偏差 ( $S, \mu\text{g/L}$ )。结果表明, 测得的浓度依次为: 0.97 $\mu\text{g/L}$ , 1.04 $\mu\text{g/L}$ , 1.05 $\mu\text{g/L}$ , 1.12 $\mu\text{g/L}$ , 0.76 $\mu\text{g/L}$ , 0.81 $\mu\text{g/L}$ , 0.78 $\mu\text{g/L}$ , 标准偏差为 0.146, 则方法检出限为  $\text{MDL}(\mu\text{g/L}) = 3S = 0.44\mu\text{g/L}$ , 而文献<sup>[3]</sup> 检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ , 生活饮用水标准<sup>[2]</sup> 检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$ , 说明本研究建立的方法能满足 GB3838—2002<sup>[1]</sup> 中地表水特定有机项目的测定要求。

### 2.5 水样分析结果

用本研究建立的方法, 测定邕江饮用水源 5 个监测点水中苦味酸的含量, 并用超纯水进行全程序空白对照试验。结果表明, 全程序空白和邕江水源 5 个国控点均未检出苦味酸。全程序空白没有检出苦味酸, 说明本实验的质量控制符合要求; 邕江水中未检出苦味酸, 说明按照这项指标, 邕江水质很好。

(下转第 98 页)

减排重点工程,在重点企业大力推进清洁生产,实施重点污染源脱硫工程,同时进一步强化电力、钢铁、有色、石油化工、化工、建材等重点行业节能减排管理,坚决淘汰和关闭落后生产工艺和产能,促进一批能耗大、污染重、经营粗放的企业退出市场,严格控制高耗能、高排放和产能过剩行业上新项目,这些强力措施使得广西的二氧化硫污染物排放总量得到了有效的控制,城市环境二氧化硫浓度在整体上也呈现下降的趋势。

2005~2009年广西城市环境空气二氧化氮年平均浓度均值均小于 $0.04\text{mg}/\text{m}^3$ ,均能达到国家城市环境空气质量一级标准,二氧化氮污染程度不高,但是整体上呈现出逐步上升的趋势。随着经济的迅速发展,广西区内的机动车数量快速增长,城市出现工业与交通污染交叉的复合型空气污染现象<sup>[5~7]</sup>。虽然2009年广西的机动车车辆数比2008年的急剧上升,但是由于各市推出了一系列严格控制汽车尾气排放量的措施,加强汽车排放尾气达标管理,组织汽车尾气检测线的认定管理工作,开展尾气检测,组织开展加快淘汰“黄标车”工作,所以2009年广西全区14个市二氧化氮年平均浓度与2008年持平(图5)。

可吸入颗粒物来源复杂,除燃煤、工业废气等有组织排放源之外,还来自机动车尾气及施工、土壤风沙二次扬尘等组织排放源<sup>[1]</sup>。另外,因为降雨对颗粒物有冲刷作用,因此可吸入颗粒物的浓度还与当

年的降雨量有关系。广西城市可吸入颗粒物浓度总体上呈现下降趋势,主要得益于城乡清洁工程的显著成效,包括广西政府联合多部门整治道路、施工场地的扬尘污染等措施。另外全区各级政府加强了对工业烟尘和粉尘的污染治理,2009年工业烟尘和粉尘的排放量分别比2005年下降了118.2%和19.1%,这也是可吸入颗粒物浓度呈现下降趋势的重要原因之一。

#### 参考文献:

- [1] 王红梅,黄晓. 20年来昆明市环境空气质量变化趋势及影响因素分析[J]. 环境科学导刊,2010,29(2):71-74.
- [2] 翟萌,卢新卫,龚文皎,等. 西安市近十年空气质量变化趋势及治理成效分析[J]. 江西农业学报,2009,21(12):173-175.
- [3] 国家环境保护局. 环境质量报告书编写技术规定[R]. 北京:国家环境保护局,1991.
- [4] 广西壮族自治区统计局. 广西统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2010.
- [5] 于群,杨华. 广州市今年空气质量现状及趋势分析[J]. 中国环境监测,2010,26(4):74-77.
- [6] 赵卫红. 福建省城市空气质量变化趋势及影响因素分析[J]. 亚热带资源与环境学报,2009,4(4):86-91.
- [7] 同静,王文川,杨枏,等. 浅析成都市机动车保有量的增加对大气污染物中二氧化氮浓度的影响[C]. 四川省第十一次环境监测学术交流会论文集,2010.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第94页)

### 3 结论

(1)利用正己烷代替苯萃取水样中的苦味酸,用毛细管柱分析苦味酸与次氯酸钠衍生化生成的氯化苦,不仅萃取效果好、能有效分离苦味酸,而且正己烷低毒性,对人体毒害作用小。

(2)采用该法绘制的标准工作曲线线性良好, $R=0.9985$ ,用曲线中苦味酸的最小浓度( $1\mu\text{g}/\text{L}$ )进行7次色谱分析,获得的标准偏差为0.136,检出限为 $0.44\mu\text{g}/\text{L}$ ,低于生活饮用水标准检出限 $1.0\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[2]</sup>,并且远远低于我国地表水环境质量标准的限值 $0.5\text{mg}/\text{L}$ <sup>[1]</sup>;苦味酸高浓度组( $100\mu\text{g}/\text{L}$ )和低浓度组( $20\mu\text{g}/\text{L}$ )的加标回收率为 $90.7\%\sim 116.8\%$ ,表明用本文优化的方法测定水中的苦味酸,具有良好的准确度和精密度。因此该方法适用于对废水、生活饮用水及其水源地水中苦味酸的含量进行

测定分析。

(3)应用该方法测定了邕江水源地水样中的苦味酸含量,均未检出。这表明按照苦味酸这项指标,邕江水质满足集中式生活饮用水地表水源的水质<sup>[1]</sup>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]. 2002.
- [2] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. GB/T 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.
- [3] 刘辉利,鲜啟鸣,邹惠仙,等. 水中苦味酸的测定[J]. 环境污染与防治,2005,27(2):145-147.
- [4] 王凌云,汪澍. 气相色谱法测定水中苦味酸[J]. 皮革科学与工程,2008,18(6):50-51.

(责任编辑:陈小玲 邓大玉)