

HZ-HJ-SZ-0151

水质—三氯乙醛的测定—气相色谱法 (试行)

1 范围

本方法运用于农药厂污水测定, 最低检出量为 $3 \times 10^{-5} \text{ g}$ (采用全程序试剂空白信号的 5 倍标准差所对应的绝对量)

高沸点有机物杂质及某些含氯的有机干扰物,, 可在样品中预先加入石油醚萃取除去。

2 原理

水样先以石油醚萃取除掉油溶性化合物, 然后以石油醚-乙醚混合溶剂(2+1)萃取, 萃取液供色谱测定。

使用涂渍 10% 甲基苯基硅油(硅油 D)的填充柱及合适的色谱操作条件, 能够将待测组分与干扰杂质分离。

三氯乙醛具有强电负性, 使用电子捕获检测器测定, 灵敏度很高。

3 试剂

所用试剂均为分析纯。

3.1 石油醚: 沸程 $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 或其它类似的有机溶剂, 对三氯乙醛出峰位置不得有干扰。

3.2 乙醚: 对三氯乙醛出峰位置不得有干扰。

3.3 石油醚-乙醚混合溶剂, 按(2+1)体积比混匀。

3.4 无水硫酸钠: 使用前于 110°C 烘烤 2h。

3.5 氯化钠。

3.6 硅油 I(甲基苯基硅油), 色谱固定液。

3.7 101 酸洗白色担体, $80 \sim 100$ 目。

3.8 水合三氯乙醛($\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

3.9 水合三氯乙醛标准贮备液: 准确称取 100.0mg 水合三氯乙醛, 用石油醚-乙醚混合溶剂溶解, 并于 100mL 容量瓶中定容, 摇匀。该溶液浓度为 1000mg/L。低温保存。

3.10 水合三氯乙醛标准使用液: 由上述标准贮备液逐级稀释成浓度为 1mg/L 的使用液, 用时现配。

4 仪器

4.1 气相色谱仪, 具电子捕获检测器。

4.2 振荡器。

4.3 分液漏斗。

5 试样制备

取水样后, 立即用 20% 稀硫酸或碳酸钠将 pH 调为 7, 并在低温下保存。分析前将污水样稀释至三氯乙醛浓度为 0.1~1mg/L, 若低于上述浓度可不稀释。

6 操作步骤

6.1 样品测定

6.1.1 萃取: 取稀释后水样 100mL, 置于 250mL 分液漏斗中, 加入 20mL 石油醚, 在振荡器上振荡 2min, 静置分层弃去石油醚层, 用无分度吸管自水层吸取 10mL 溶液放入 125mL 分液漏斗中。加入 4g 氯化钠, 以 15mL 石油醚-乙醚混合溶剂萃取 2min, 分出溶剂层。水层再以上述溶剂萃取 2 次。合并三次萃取液, 使其通过装有 10g 无水硫酸钠的玻璃柱过滤脱水, 最后定容至 50mL 容量瓶内, 摇匀待测定。

6.1.2 色谱测定: 在选定的色谱条件下, 自上述容量瓶中吸取 1 μ L 溶液, 注入色谱仪并测量峰高。

6.2 校准曲线的绘制

于七个50mL容量瓶中分别加入不同体积的(浓度为1mg/L)标准使用液;用混合溶剂稀释,使浓度分别为0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 0.005, 0.002, 0.001mg/L的标准系列。用微量注射器分别吸取1μL色谱进样,记录测得的峰高,绘制校准曲线。

色谱条件如下:

固定相: 10%硅油 I, 101 酸洗白色担体(80~100 目)。

色谱柱: 长 2m, 内径 2~3mm 玻璃柱。

温度: 柱温 105℃; 汽化室温度 120℃; 检测器温度 160℃(氕钨源)或 250~300℃(镍源)。

载气: 高纯氮, 流速 30~35mL/min, 辅助气 35mL/min。

6.3 萃取率测定

另配制水合三氯乙醛标准水溶液系列, 取标准水样按上述步骤进行分析, 用外标法求出各浓度下的萃取率。

7 结果计算

用外标峰高法定量。

$$c_{\text{水合三氯乙醛}} (\text{mg/L}) = c_1 \cdot V_1 \cdot h_2 \cdot W / (V_2 \cdot h_1 \cdot R)$$

式中, c_1 ——标准溶液浓度(mg/L);

V_1 ——标准溶液进样体积(mL);

V_2 ——水萃取液进样体积(mL);

h_1 ——标准溶液水合三氯乙醛峰高(mm);

h_2 ——水样萃取液水合三氯乙醛峰高(mm);

R ——混合溶剂对水合三氯乙醛的萃取率;

W ——水样稀释及萃取过程稀释的总倍数。

8 精密度和准确度

对水合三氯乙醛含量为 0.014mg/L 的废水样品, 测定 10 次的变异系数为 7.1%; 对三例不同浓度的三氯乙醛废水样品的加标回收率在 95~102% 之间。

注意事项:

(1) 水合三氯乙醛的水溶液不稳定, 保存的标准溶液浓度一般在 100mg/L 以上为好。测定萃取率时所用标准系列浓度较低, 用时现配。水合三氯乙醛的石油醚—乙醚溶液比水溶液稳定, 可在冰箱内贮存二周以上。

(2) 为防止检测器污染, 每次实验结束, 应当提高检测器温度, 继续通入载气进行吹洗或注入一定量溶剂进行清洗。

(3) 当标准水样的实测萃取率实验在 85~100% 之间时, 计算公式中的 R 值可忽略。

(4) 采集污水样品宜用玻璃器皿, 采样后应及时进行分析。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编, 水和废水监测分析方法 (第三版), pp. 418~420, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。