

用液上色谱法测定 磷肥中三氯乙酸和三氯乙醛*

安 琼

(中国科学院南京土壤研究所)

近几年来全国十多个省市相继出现施用过磷酸钙后农作物受害事故，轻者减产，重者则毁种，有的连续播种三次仍不能出苗。土壤被污染至相当长时间不能恢复。现已证实，这些事故主要是由磷肥中存在的有害杂质三氯乙酸(TCA)和三氯乙醛(CH)造成的。由于某些地方磷肥厂盲目使用农药厂精制三氯乙醛所产生的副产品(含三氯乙酸和三氯乙醛的废硫酸)来制造过磷酸钙，致使这二种有害物质及其有关的化学毒物进入磷肥，而后的施用又造成污染物大面积扩散，产生严重的恶果。据不完全统计，类似的事例已使全国受到数以千万元计的损失。因此建立测定磷肥中三氯乙醛和三氯乙酸的方法已成为当务之急。

关于测定三氯乙酸和三氯乙醛的方法，国内外尚有些报道，众家多用比色法和色谱法，如Marianna等在1977年介绍了分光比色法快速测定人血尿中的三氯乙酸^[1]，Miller等在1982年介绍了微波发射检定器气液色谱测定水中的三氯乙酸^[2]。因为废酸生产的磷肥中含有多种三氯甲基化合物，在分光比色法中干扰三氯乙酸和三氯乙醛的定性定量，而在气相色谱法中常用的有机溶剂萃取液进样法中，磷肥中多种非挥发性杂质易污染鉴定器和色谱柱，同时操作繁琐。本文探讨了液上色谱法应用于磷肥中的TCA和CH的测定，由于CH和甲酯化的TCA在强酸性条件下，可增加其相对挥发度，因此抽取封闭的气—液平衡体系中液面上的气体进行色谱分析，即可定性定量。液上色谱法常用于微量分析中^[3]，当样品中TCA和CH浓度相当低时，待测组份TCA或CH(*i*)的峰面积(F_i)大小或峰高(H_i)与液面上该组份的蒸气分压(P_i)成正比，即 $F_i = C_i P_i$ ；式中 C_i 为待测组份*i*的常数；分压 P_i 常用下式表示： $P_i = P_{oi} X_i r_i$ ，式中 P_{oi} 为*i*纯组份的蒸气压； X_i 为样品中该组份在液相中的克分子数； r_i 为该组份的活度系数，它不仅决定于该组份的特性，而且还受到样品中其它组份的克分子数、温度、压力等的影响。

由上式得： $X_i = \frac{F_i}{C_i P_{oi} r_i}$ 在特定的试验条件下， $\frac{1}{C_i P_{oi} r_i}$ 为一常数。在低浓度时，峰高 H_i 可代替峰面积 F_i ，故样品中*i*组份的克分子数(X_i)与其色谱峰高(H_i)成正比。

作者对气液平衡时间、温度及脂化剂(甲醇)的用量进行了一系列的试验，确定了最佳的操作条件，为准确定磷肥中TCA和CH提供了较可靠的方法。此法选择性强，可排除其它三氯甲基化合物对测定的干扰，并可减轻磷肥中非挥发性物质对色谱仪器的沾污。

一、材料与操作过程

(一)试剂与仪器

分析纯试剂：水合三氯乙醛，三氯乙酸，硫酸(98%)，无水甲醇，标准磷肥(过磷酸钙)，

*本工作承蒙徐瑞徵研究员指导，谨致谢意。

南京化肥厂生产)。色谱仪:东德产18·3型,配电子捕获鉴定器, H³源, 玻璃柱长2米, 10%硅油I号涂于101酸洗白色担体(60—80目)上。震荡器:100次/分;离心机:4000转/分;水浴恒温箱。

(二)操作过程

供试磷肥风干磨碎,过60目筛,混匀,准确称取1.00—10.00克样品,置于具塞锥瓶中加蒸馏水100毫升,震荡15分钟,离心后取上清液分别进行下述处理。

1. 三氯乙醛的测定

取上清液5毫升置于反应瓶中,加浓硫酸2.5毫升,稍冷后用硅橡胶塞塞紧瓶口,放入恒温箱中,40℃平衡2小时,用1毫升注射器抽取液上气体0.5毫升进行色谱分析,外标法以峰高定量。色谱条件:柱温95℃,鉴定器及气化温均为150℃,载气为高纯氮,流速30毫升/分。

校正曲线的制作:准确称取水合三氯乙醛,用蒸馏水配成2000微克/毫升的三氯乙醛母液,将此母液逐步稀释成0.2, 0.4, 0.8, 1.2和1.6微克/毫升的系列标准液,各取5毫升分别置于反应瓶中,后面处理同上。以浓度对其峰高作图,便得三氯乙酸的校正曲线。

$$\text{计算方法: } C_{\text{CH}} = \frac{C_{\text{标}} \times V \times N}{W} \div \text{回收率}$$

式中: C_{CH} 为磷肥中三氯乙醛含量

(ppm), $C_{\text{标}}$ 为磷肥中三氯乙醛峰高对应校正曲线上浓度(微克/毫升), V 为蒸馏水加入量(毫升), W 为磷肥称样量(克), N 为上清液稀释倍数。

2. 三氯乙酸的测定

取上清液5毫升置于反应瓶中,加浓硫酸2.5毫升,稍冷后加甲醇0.5毫升,以硅橡胶塞塞紧瓶口,放入恒温箱中40℃平衡3小时后,抽取顶端气体0.5毫升进行色谱测定,外标法以峰高定量^[4]。色谱条件:柱温120℃,鉴定器及气化温均为170℃,载气为高纯氮,流速38毫升/分。

校正曲线的制作:准确称取三氯乙酸,用蒸馏水配成2000微克/毫升的母液,逐步稀释成0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2微克/毫升的系列标准液,各取5毫升置于反应瓶中,后面处理同上。

$$\text{计算方法: } C_{\text{TCA}} = \frac{C_{\text{标}} \times V \times N}{W} \div \text{回收率}$$

式中: C_{TCA} 为磷肥中三氯乙酸的含量

(ppm), $C_{\text{标}}$ 为磷肥中三氯乙酸峰高对应校正曲线上浓度(微克/毫升), V 为蒸馏水加入量(毫升), W 为磷肥称样量(克), N 为上清液稀释的倍数。

二、讨 论

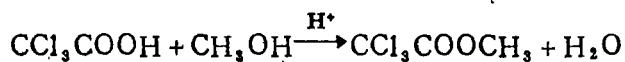
本法在上述浓度范围内测定三氯乙醛和三氯乙酸时,色谱峰高与浓度呈线性关系。用标准磷肥(空白)添加TCA或CH测回收率。添加50ppm TCA时的回收率为94%,添加50ppm CH时的回收率为104%,添加5000ppm时二者回收率均为97%。对CH和TCA的最小检测量分别为0.3ppm和0.1ppm,11次测定的变异系数分别是4%和3.2%。鉴于本法测定的浓度线性范围在0.1—1.6ppm之间,而磷肥中的CH和TCA含量常波动在几十至几千ppm之间,所以提取液有时要进行相应的稀释。据公式: $P_i = P_{oi} X_i r_i$, 活度系数 r_i 受样品溶液中盐份含量的影响,但提取和稀释后盐份浓度显著减少,其影响可忽略不计。

平衡温度和蒸气压的关系符合Clausius-Clapeyron方程: $\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{L}{RT^2}$ 式中P为气

体的蒸气压，T为绝对温度，R为气体常数。因此提高平衡温度，即可提高组份的蒸气压，这样样品在色谱仪中的响应峰高就增加。例如某样品在20、40和50℃平衡三小时所测得的TCA峰高分别是30、54和75格。可见平衡温度越高，色谱响应越大，灵敏度越高。但是，温度过高易使样品中杂质挥发，待测组份分解，玻璃容器发生胀破，以及其它不良影响产生。

另外，掌握蒸气压建立平衡所需要的时间也相当重要。试验表明，无论三氯乙醛还是三氯乙酸，在40℃恒温2小时后体系便建立平衡，之后四小时基本维持不变(图1)。

三氯乙酸本身挥发性很低，酯化后挥发性显著提高。反应式为：



甲醇用量对样品在色谱仪上响应的影响如图2所示。甲醇加入量在0.5至1.0毫升时响应最高，之后，随加入量的增加，响应减小。这可能是因为甲醇成份增加，使酯化物和混合溶液之间的分子引力增加，降低了酯化物的挥发性，使色谱响应减小。

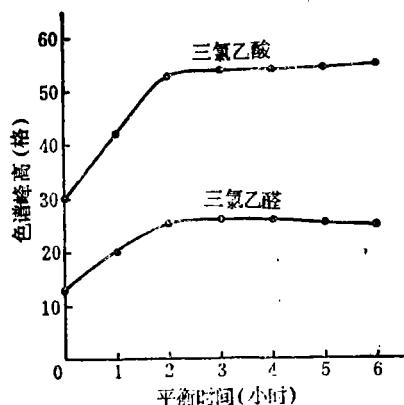


图1 TCA、CH色谱响应(峰高)和样品平衡时间的关系

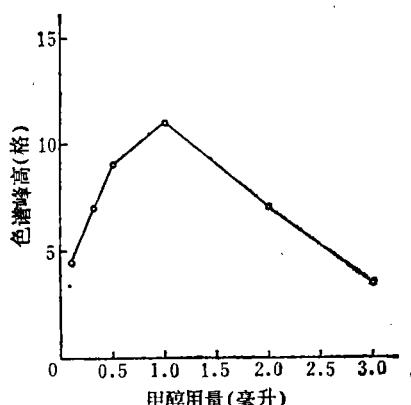


图2 甲醇用量对三氯乙酸色谱响应的影响

从本法与分光比色法测定结果的比较(表1)可看出，比色法测定的三氯乙醛含量比本法偏高，而三氯乙酸的含量偏低，这可能是由于杂质的干扰，比色法不能很好地将三氯乙醛，三氯乙酸及其它三氯甲基化合物分别进行鉴定而引起误差。

总之，液上色谱法测定磷肥中三氯乙醛和三氯乙酸，比常用的分光比色法选择性高；方法更简单可靠，能有效地排除其它三氯甲基化合物的干扰，而且不使用比色法中所必需的有毒药物如吡啶、联苯胺等。在选定条件下、色谱仪可将 CHCl_3 、 CCl_3CHO 、 CCl_3COOH 、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等组份分别进行定量定性。比常用的色谱法又具有前处理简单，并可减少液相中强极性物质对鉴定器的污染等优点。但因实验条件如平衡温度及时间等因素必须严加控制，所以实验人员应具备熟练的技术，否则也会引起较大误差。

表1 液上色谱法与分光比色法测定结果的比较*

样品号	三氯乙醛(ppm)		三氯乙酸(ppm)	
	色谱法	比色法	色谱法	比色法
I	473	373	27.7	216
II	442	344	1700	1800
III	286	295	875	1160
IV	399	313	1630	1960

* 比色法数据由新伟同志提供

(下转第157页)

准曲线。

样品测定：吸取5—10毫升土壤浸提液或1—5毫升植物样品液，置于25毫升容量瓶中，与标准曲线同样操作。几种土壤和植物样品的测定结果见表3。

用砂姜黑土进行了回收试验。回收率为95—106%。有的土壤浸提液有机色素较多，干扰测定。可用活性炭、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ - $H_2C_2O_4$ 等吸附或氧化脱色，但都有B损失，误差大。实际测定时若浸提液颜色浅，影响不大。若色深时，可扣除空白，减少误差。

九、小 结

甲亚胺-H可预先合成为成品，长期使用，亦可在临用前直接配制为溶液。溶液不稳定，应在1—2天内使用。同批测定应该用同一甲亚胺-H溶液。

该法适用酸度范围是pH4—6.5，以pH 5—6为最佳。甲亚胺-H浓度适宜范围是0.08—0.15%，常用0.10%。在上述范围内可视样品含硼多少适当调节酸度和甲亚胺-H浓度，使测定范围为0—1.0ppm或0—4.0 ppm。pH高，甲亚胺-H浓度高，则反应较快，灵敏度较高，测定范围较小；pH低，甲亚胺-H浓度低，则反应较慢，灵敏度较低，而测定范围较大。该法要求测定溶液的pH、甲亚胺-H浓度、温度条件一致，必须注意顺序准确地加入各试剂。溶液中的干扰离子可

用EDTA掩蔽，光密度稳定时间在10小时以上，应在定容后放置1—2小时，10小时内比色测定完，该法操作简便，设备要求不高，只要控制好反应条件可获得准确结果。尤其适用于大批样品的分析工作。

表3 几种土壤和作物的硼含量(ppm)

样 品	第一次 测得值	第二 次 测得值	偏 差	相 对 偏 差 (%)
砂姜黑土 A	0.35	0.36	0.01	2.8
砂姜黑土	0.40	0.38	0.02	5.1
砂姜黑土	0.32	0.33	0.01	3.0
黄棕壤 A	0.29	0.30	0.01	3.3
黄棕壤	0.33	0.32	0.01	3.0
油菜花	47.6	47.2	0.40	0.8
油菜茎叶	20.5	20.0	0.50	2.5

注：样品A为2个重复的平均值，其它样品为3个重复的平均值。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所微量元素组，土壤和植物中微量元素分析方法，127—136，科学出版社，1979。
- [2] R.A.Edwards, The Analyst, 105(1247):139—146, 1980.
- [3] W.D.Basson, P.P.Pille and A.L.Du Preez, The Analyst, 99(1176):168—170, 1974.
- [4] F.J.Krug, J.Mortatti, et al., Analytica Chemica Acta, 125:29—35.
- [5] 蓝恭新，甲亚胺-H酸光度法测定土壤热水溶性硼的条件研究。土壤肥料，第1期，37—39页，1983。
- [6] 张先鸾，甲亚胺-H酸测定硼的改进。分析化学，第9卷6期，745页，1981。
- [7] G.D.Schucher, T.S.Magliocca and Yao-Sin Su, Analytica Chemica Acta, 75(1):95—100, 1975.

(上接第160页)

参 考 文 献

- [1] Marianna Mantel and Raya Nothmann, Analyst, 102: 672—677, 1977.
- [2] J.W.Miller et al., Anal. Chem., 54:485—488, 1982.
- [3] 李世壮等，液上气相色谱分析，第1—16页，上海科技出版社，1981年。
- [4] 钱文恒等，液上色谱三氯乙酸残留分析，环境科学，5(5):71—72, 1984。