

表3 不同污灌量土壤含汞量及其有机质

采 样 地 点	采样深度(厘米)	用 地 情 况	污 灌 量	含 汞 量(ppm)	有 机 质%
东 郊	0—25	污水种蔬菜一年	最多	42,0000	1.60
	0—25	低地,长年积污水,玉米地	多	4,0000	1.13
	0—25	浇灌玉米地	少	2,1180	0.99
	0—25	非污灌玉米地	未	0.0970	0.90

表4 污水灌溉后粮食中含汞量

采 样 地 点	污 灌 年 限	粮 样 名	测 定 次 数	耕层土壤含汞量(ppm)	平均含汞量(ppm)
北 郊	18	小 麦	3	0.7300	0.0011
		玉 米	3	0.7300	0.0028
北玉丰大队	施一次污泥	玉 米	3	0.2500	未检出

系吸收,并输送到地上部分的茎叶与子实中。

1977年及1976年分别在非污灌地及污灌地采粮样进行分析(表4)。

由表4看出,当耕层土壤含汞量为0.730ppm时,玉米含汞量0.0028ppm;土壤含汞量为0.2500ppm时,玉米含汞量未检出。从表中还可看出,污灌年限和耕层土壤含汞量都相同的情况下,不同作物吸收汞的能力不同。

四、小 结

1. 西安地区污水已严重地遭受汞的污染,长期污灌不仅使耕层土壤含汞量增加,同时使深层土壤含汞量亦有明显增高。土壤污染是严重的。应采取有效措施将污水处理达到国家排放标准后,再排放利用。

2. 旱作浇灌的地,汞多分布在表层和粘化层,随土层加深含汞量逐渐降低。而水田泡灌,不仅在表层和

粘化层含汞量高,并随土层加深到180厘米以下含汞量急剧增加,对已污染的土壤,可采取清灌洗汞的办法,把汞淋洗到作物吸收层以下,但又不要影响地下水。

3. 本区由于灌溉用的污水和土壤发生汞污染,致使作物含汞量增加,增加的度与污水、土壤中汞的含量有关。并因作物种类不同而异。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院贵阳地球化学研究所:环境地质与健康,5期,12—16页,1973年。
- [2] 西安市卫生防疫站:卫生防疫资料汇编,5期,9—13页,1975年。
- [3] 朱显谟:壤土,1—12页,1964年
- [4] 中国科学院环境化学研究所:环境科学动态,10期,1977年。
- [5] 南京土壤研究所:土壤,3期,124—131页,1974年。
- [6] 辽宁省林业土壤研究所:环境污染与生物净化,14—17页,62—77页,100页,1976年。

分析方法

土壤中三氯乙醛(水合氯醛)的气相色谱测定方法

徐瑞薇 孙汉中 赵家骅 戎 捷

(中国科学院南京土壤研究所)

三氯乙醛(CCl_3CHO)是一种重要的有机合成原料,特别在农药厂的三废中常大量存在,在空气、水或土壤中它易吸收水分生成水合氯醛($\text{CCl}_3\text{CHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$)。

在植物生理学中,三氯乙醛被认为是植物生长素乱剂一类物质,这种物质如通过灌溉水或化肥进入农田,会严重危害作物,轻则减产,重则失收;北京、天津、郑

州、江苏、浙江等地都发生过严重危害事件(1—4)。为及时查明农田受害状况,研究三氯乙醛在土壤中的转化、降解作用和有效的防治措施,建立土壤中三氯乙醛的分析方法是必要的。

Luknitskii 在氯醛化学一文中对药物学和化工产品三氯乙醛的分析鉴定方法作过综述[1]。关于工业污水和化肥中的三氯乙醛测定,过去多采用吡啶—碱比色法[2]。由于吡啶—碱试剂对多氯代甲基化合物(如三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙醇等)都起显色反应,实际上测出结果是多氯甲基化合物的总量,并非为三氯乙醛的实际含量。近年来,国内外采用气相色谱法测定动植物组织、尿和污水中三氯乙醛含量[3-7],特别是由于采用了电子捕获检测器,择性选好,灵敏度高,可使污水中最低检出浓度达到0.005毫克/升。关于测定三氯乙醛的色谱条件和柱子选择已获得较为满意的结果,色谱峰已用色谱—质谱联用技术作过验证[7]。目前所采用的色谱法其不足之处主要是各类环境样品的前处理技术上还存在一些问题,国内曾介绍采用甲苯做污水中三氯乙醛的萃取剂,回收率约46%[6],如用于土壤样品的萃取,则回收率只有30%左右。

1976年,我们对土壤中三氯乙醛的提取方法进行了一系列试验研究,曾提出了采用苯—乙醚混合溶剂提取水和土壤中三氯乙醛的方法,使回收率提高到70%以上(5);后来在萃取方法上,特别是混合溶剂品种和配比的选择上,经过反复试验,又有了进一步的改进,即先用水浸取土壤中三氯乙醛,再用石油醚—乙醚混合溶剂(体积比2:1)进行萃取,然后色谱定量。此法对不同类型土壤的回收率可达82—90%,重现性较好,二年多来,用该法对野外和室内培养试验土样进行了数百次测定(6),基本上能达到污染监测和科研上的要求。

现将方法和试验结果介绍如下:

方法部分

(一)仪器

1. SP2305型气相色谱仪,装有氦—钨源电子捕

获检测器;

2. 垂直振荡机(200次/分);

3. 台式离心机(4000转/分)。

(二)试剂

1. 水合氯醛(分析纯);

2. 石油醚—乙醚混合溶剂:用2份沸程为60—90℃的石油醚(分析纯)和1份乙醚(分析纯)混合均匀,在水合氯醛峰位置不得有干扰;

3. 甲苯(分析纯),在水合氯醛峰位置不得有干扰;

4. 氯化钠(分析纯);

5. 无水硫酸钠(分析纯),使用前于110℃烘烤2小时;

6. 硅油I号(甲基苯基硅油),国产色谱固定液;

7. 101酸洗白色担体60~80目,国产色谱担体。

(三)操作步骤

1. 样品准备和预处理

土壤样品采集后,每500克土样加25毫升甲苯,边加边拌匀后盖紧,此样品应在48小时内进行提取操作。

称取土样50克(同时称取20克测水份含量),置200~250毫升具塞三角瓶中,加100毫升蒸馏水和一滴20%硫酸,盖紧磨口塞,振荡2分钟,倒入离心管,于4000转/分条件下离心5分钟分层,自离心管上层清液中取出70~80毫升,置于125毫升分液漏斗中,加入15毫升石油醚,振荡2分钟,进行初萃。分层后弃去石油醚层,用移液管自初萃水相中取10毫升置60~125毫升分液漏斗中,加入4克氯化钠,再加入15毫升石油醚—乙醚混合溶剂,振荡萃取2分钟,分出有机层,水层再以上述混合溶剂萃取两次。

将三次萃取液(有机相)用8克无水硫酸钠干燥后,合并至50毫升容量瓶中,定容、摇匀。

2. 色谱测定

上述萃取液按下述色谱条件,用外标法峰高定量,色谱图见图1,色谱条件如下。

(1) 北京市农业科学院农业环境保护室,凉水河污染小麦受害问题的试验研究初报。1975.6。

(2) 天津南开大学,天津汉沽区七四年小麦受害原因调查。1975.12。

(3) 中国农科院农田灌溉研究所,三氯乙醛对小麦危害的试验结果。1976.2。

(4) 徐瑞薇、孙汉中等,江苏泰县三氯乙醛危害小麦的事故调查报告。1978。

(5) 徐瑞薇、孙汉中等,水中三氯乙醛分析方法的研究(初步报告)。1977.2(在福建省福清县召开的)中国科学院环境测试技术座谈会交流资料。

(6) 徐瑞薇、赵家骅、孙汉中等,土壤中三氯乙醛的降解作用(工作报告手稿)。中科院南京土壤所环保室,1978。

固定相: 10%硅油 I/101 酸洗白色担体 (60~80 目);

色谱柱: 长 2 米、内径 4 毫米的玻璃柱;

柱温: 90—100℃;

气化室温度: 115℃

检测器温度: 160℃

载气: 高纯氮, 流量 40 毫升/分

极化电压: 10 伏

进样量: 1 微升

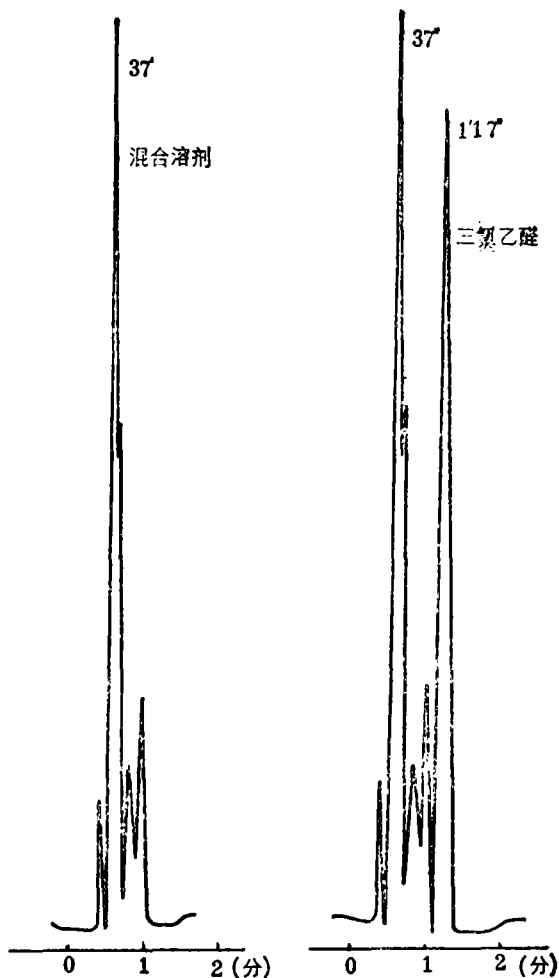


图1 乙醚—石油醚混合溶剂和三氯乙醛(浓度为0.05毫克/微升, 衰减×10)的色谱图

3. 标准溶液系列的配制

准确称取100毫克水合氯醛, 用石油醚—乙醚(2:1)混合溶剂溶解, 于100毫升容量瓶中定容摇匀, 此溶液浓度为1000毫克/升。将此溶液以混合溶剂逐级稀释至浓度为0.1, 0.08, 0.06, 0.04, 0.02, 0.01, 0.005, 0.001毫克/升的标准溶液系列。在最佳色谱条件下, 分别以1微升进样。以所测色谱峰高为纵坐标, 水合

氯醛浓度为横坐标, 在双对数纸上绘制标准曲线。

4. 回收率的测定

称取50克土壤样品, 滴加2.5毫升甲苯, 将含定量水合氯醛的标准水溶液10毫升加入土样中, 静置一小时, 待土样全部润湿后, 按前述操作步骤进行提取和色谱测定, 并计算回收率。

5. 计算

(1) 外标法:

$$\text{水合氯醛(毫克/公斤干土)} = \frac{N_{\text{标}} \times h_{\text{样}} \times V_{\text{总}}}{h_{\text{标}} \times R \times G}$$

式中: $N_{\text{标}}$ ——水合氯醛标准液浓度(毫克/升);

$h_{\text{标}}$ ——标准液水合氯醛峰高(毫米);

$h_{\text{样}}$ ——土样提取液水合氯醛峰高(毫米);

$V_{\text{总}}$ ——提取液总体积或最后定容体积乘稀释倍数(毫升);

R ——土样加标样所测得的回收率(%);

G ——土样重量(以烘干计算)(克);

(2) 工作曲线法:

$$\text{水合氯醛(毫克/公斤)} = \frac{C \times V_{\text{总}}}{R \times G}$$

式中: C ——由峰高从工作曲线查得的水合氯醛量(毫克);

$V_{\text{总}}$ 、 R 、 G 与外标法同。

三氯乙醛含量 = 水合氯醛含量 $\times 0.89$

$$\left(\frac{\text{三氯乙醛分子量}}{\text{水合氯醛分子量}} = 0.89 \right)$$

实验部分

(一) 萃取剂的选择

本方法测定三氯乙醛必须将三氯乙醛提取到适宜的有机溶剂中, 我们曾分别用甲苯、苯、正己烷, 石油醚和乙醚作萃取剂, 回收率结果列于表1, (除表7外, 本方法供试土壤均为天津盐化草甸土, 表1、2、3、5、6、7中均加入水合氯醛5毫克/公斤干土)。

表1 单一溶剂作萃取剂的回收率(室温20℃)

萃 取 剂	甲苯	苯	正己烷	石油醚	乙醚
水合氯醛的回收率(%) (三次以上测定值)	34 ± 3	32 ± 4	11 ± 2	4 ± 2	90 ± 5

用甲苯、苯、正己烷和石油醚作萃取剂时回收率都较低。乙醚的回收率虽较高, 但乙醚容易挥发, 色谱基线亦不稳定, 影响测定。考虑到乙醚对水合氯醛的

表 2

不同混合溶剂作萃取剂的回收率(室温20℃)

混 合 溶 剂 (2:1)	甲 苯—乙 醚	苯—乙 醚	正 己 烷—乙 醚	石 油 醚—乙 醚
水合氯醛的回收率(%) (三次以上测定值)	76±3	78±3	90±2	89±2

表 3

石油醚—乙醚不同配比量对回收率的影响(室温15℃)

石 油 醚—乙 醚 (体 积 比)	5:1	2:1	1:1	1:2	1:5
水合氯醛的回收率(%) (三次以上测定值)	76±3	86±2	85±2	88±3	88±5

表 4 不同水合氯醛含量的土样的回收率

(石油醚—乙醚混合溶剂作萃取剂, 室温15℃)

土壤中水合氯醛加入量 (毫克/公斤干土)	0.2	1	5	25
回收率% 三次以上测定平均值	90±3	87±3	87±2	85±2

溶解能力较强,适当减少乙醚用量而配以其他与乙醚互溶溶剂,有可能既保持较高的萃取率,又可减少单用乙醚所带来的不足,故进行了用不同混合溶剂作萃取剂,不同配比以及不同浓度范围对回收率影响的试验,结果列于表2、表3和表4

结果证明,表2所列几种混合溶剂比单用甲苯、苯、石油醚、正己烷等作萃取剂时明显地提高了回收率,而且测定结果重现性好,其中尤以石油醚—乙醚和正己烷—乙醚二种混合溶剂为最佳。由表3可见,石油醚和乙醚的配比量选用2:1或1:1比较适宜。表4中不同水合氯醛含量的土壤用石油醚—乙醚混合溶剂作萃取剂的回收率均在85%以上。

(二)土壤样品中三氯乙醛的稳定性和样品的保存方法

三氯乙醛是不稳定的,在 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 分子中,

二个碳原子上都联有电负性原子,这种结构在外界因素作用下,C—C键较易于断裂分解。另一方面,还与微生物因素有关。用加入水合氯醛浓度为25毫克/公斤干土的二个土壤,分别在灭菌和不灭菌条件下进行试验,测定四天后水合氯醛的含量,结果列于表5。

试验结果说明,土壤微生物对土壤中三氯乙醛的消失影响很大。为了防止由于采样后三氯乙醛量的改变对测定结果的影响,对土壤样品用甲苯做保存试验,结果列于表6。

加一定量的甲苯保存土壤样品可起到暂时抑止微

生物的作用。由于甲苯容易挥发扩散到土壤中,也容易挥发损失,故必须盖严,但保存时间以48小时内为宜。

表 5 土壤灭菌处理,对土壤中三氯乙醛含量的影响(四天后三氯乙醛的损失%)

处 理	天津汉沽区 pH=9.0	广东石牌 pH=7.0
未经灭菌处理的土壤	100	80
经20磅蒸汽灭菌的土壤 (灭菌三次,每次一小时)	25	13.8

表 6 甲苯保存土壤样品的试验(室温15℃)

处 理	加 甲 苯 0.5毫升/50克土	加 甲 苯 2.5毫升/50克土
三氯乙醛回收率%		
初 始 测 定 值	86	86
12小时后测定值	72.5	81
24小时后测定值	58	83
48小时后测定值	44	80
62小时后测定值	—	76

水合氯醛在中性和碱性水溶液中不稳定,光照可加速分解[1]。用石油醚—乙醚配制的水合氯醛标样,盖严封好,置于冰箱中,两星期内无变化,时间过长则发现杂峰较多。故配制的色谱标样不宜久放。

(三)关于用石油醚初萃水提液的过程

方法的第一步是在酸性条件下将土壤中三氯乙醛转入水相,此时水相中可能同时提取出一些其他有机杂质,为了尽量减少杂质对色谱柱和检测器的不良影响,用石油醚作一次初萃(石油醚:水相≈1:5)。试验证明,对于含水合氯醛量0.5毫克/公斤干土到25毫克/公斤干土的土样,初萃中水合氯醛的损失量约0.5~1%,对测定结果影响不大。

表7 各种土壤中三氯乙醛的回收率(供试浓度:5毫克/公斤干土,室温20℃)

编号	土壤名称	采土地点	采土深度(厘米)	pH值(水浸液)	有机质(%)	回收率*(%)
1	水稻土	广东石牌	0—20	7.02	1.02	87
2	红壤	浙江开化	0—15	5.06	0.79	85.5
3	红壤	贵州天柱	0—10	5.05	3.94	87
4	黄泥田(水稻土)	贵州修文	0—17	6.90	10.47	90
5	幼黑土	大兴安岭里宜农场	0—10	6.01	9.86	82
6	暗棕壤	大兴安岭呼玛	5—13	6.02	7.49	84
7	黄棕壤	贵州赫章	2—12	7.18	15.51	88.5
8	黑黄土	宁夏固原	0—23	8.82	0.82	92
9	结皮盐土	新疆阿克苏洛克	0—2	8.58	—	82.5
10	盐化草甸土	天津汉沽区	0—15	8.89	1.73	89

* 二次测定平均值。

表8 重现性试验

实验次数编号 n = 11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
土壤中水合氯醛 浓度 (毫克/公斤干土) X_i	2.07	1.91	1.96	2.05	2.01	2.10	1.99	2.10	1.98	1.95	2.01
平均浓度 $\bar{x}$	2.01										
标准偏差	$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \pm 0.07$										
变动系数	$CV = \frac{S}{\bar{x}} = 3.5\%$										

参 考 文 献

(四)不同类型土壤的回收率

为了了解方法对不同土类的适用范围,选取了10个各种类型、性质差异较大的土壤样品,分别测定其回收率,结果列于表7,回收率约在82~92%范围内.重现性好,因此可认为方法是适用的。

(五)方法的灵敏度和精密度

气相色谱氚—钨电子捕获检测器对三氯乙醛的最低检出量约为 10^{-12} 克。当土壤用量为50克时,土壤中最低检出浓度约为0.05毫克/公斤干土,土壤中含三氯乙醛2毫克/公斤干土时,11次测定所得结果列于表8,标准偏差为 ± 0.07 毫克/公斤干土,变动系数为4%。

- [1] Luknitskii, F. I., The Chemistry of Chloral Chem. Rev., 75(3), 259—289, 1975.
- [2] 建筑工程部建筑科学研究院市政工程研究所, 给水排水水质物理化学分析方法(第二版)。第254页, 中国工业出版社, 1965。
- [3] Anderson R. J. et al., J. Agr. Food Chem., 14(5), 508—512, 1966.
- [4] Garrett E. and Lambert H., J. of pharm Sci., (55)8, 812—817, 1966.
- [5] Moss M. S. and Kenyon N. W., The Analyst, 89, 802—3, 1964.
- [6] 北京市化工研究所、北京市农药二厂, 用气相色谱法测定污水中三氯乙醛。化工技术, 第4期, 41—46, 1976。
- [7] 中国科学院环境化学研究所有机分析室, 污水中三氯乙醛(水合氯醛)气相色谱分析方法。环境科学, 第5期, 23—28, 1973。