

分光光度法测定农灌水中三氯乙醛的优化研究

朱琳 (安徽省黄山生态环境监测中心, 安徽黄山 245000)

摘要 [目的] 为准确监测农灌水中三氯乙醛含量, 解决四氯化碳禁用后显色剂的提纯问题, 同时提高实际分析的便利程度, 对分光光度法测定三氯乙醛的部分环节进行改进。[方法] 用硅酸镁吸附剂替代四氯化碳对吡唑啉酮显色剂进行提纯, 改用丙酮体系中的三氯乙醛标准溶液成品替代手工配制水系三氯乙醛标准溶液。[结果] 新制或用硅酸镁提纯久置显色剂可得到较低的空白值和较好的显色能力, 改用丙酮溶剂中的三氯乙醛标准溶液成品可提高分析的便利程度。[结论] 经验证, 校准曲线、检出限、精密度、准确度等指标与 HJ/T 50—1999 相当, 可满足农灌水监测及评价需求并易于推广。

关键词 分光光度法; 三氯乙醛; 农灌水; 优化

中图分类号 X 832 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2021)16-0187-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.16.050



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Optimal Study on the Determination of Chloral in Agricultural Irrigation Water by Spectrophotometry

ZHU Lin (Huangshan Ecological Environment Monitoring Center of Anhui Province, Huangshan, Anhui 245000)

Abstract [Objective] In order to accurately monitor the content of chloral in agricultural irrigation water, solve the purification problem of chromogenic reagent after carbon tetrachloride was banned and improve the convenience of practical analysis, some aspects of spectrophotometric determination of chloral were improved. [Method] Use magnesium silicate adsorbent instead of carbon tetrachloride to purify the pyrazolone color reagent, and use the chloroacetaldehyde standard solution finished product in the acetone system to replace the manual preparation of the aqueous chloroacetaldehyde standard solution. [Result] Newly prepared or purified longtime chromogenic reagent with magnesium silicate could obtain lower blank value and better chromogenic ability. The convenience of practical analysis could be improved by using standard solution of chloral in acetone solvent. [Conclusion] The calibration curve, detection limit, precision, accuracy and other indicators are equivalent to HJ/T 50—1999, which can meet the needs of agricultural irrigation monitoring and evaluation and is easy to promote.

Key words Spectrophotometry; Chloral; Agricultural irrigation water; Optimization

三氯乙醛是常见的有机污染物, 2017 年被世界卫生组织国际癌症研究机构列入 2A 类致癌物清单。在农业上, 三氯乙醛曾经是我国种植环境的重要污染物之一, 历史上曾发生过因施用含三氯乙醛的磷肥致使 30 多个县十几万亩小麦绝收的惨痛教训^[1-2]。因三氯乙醛是一种重要的、用量颇大的有机合成原料, 可能存在于以城市污水厂出水为水源的农灌水中, 所以我国的农田灌溉水质标准一直将三氯乙醛作为选择控制指标加以控制, 2021 年 7 月 1 日实施的最新的《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2021)^[3] 依然将其列为选择控制项目列出了限值, 并增加了实施和监督规定。对于相关责任部门中具体负责农灌水水质监测机构而言, 有效把握三氯乙醛分析测试方法, 对准确监测及监控其含量变化具有重要意义。

三氯乙醛的常见监测分析方法有分光光度法、气相色谱法、气质联用和比色分析法等^[4-7]。比色法的精密度和准确度较差, 颜色不稳定; 气相色谱、气质联用等大型仪器分析方法灵敏度较高, 能满足低含量样品的分析要求, 但设备使用及维护成本高, 不适用于监测分析工作的广泛开展; 《水质三氯乙醛的测定 吡唑啉酮分光光度法》(HJ/T 50—1999)^[8] (以下简称标准方法) 作为《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2021) 中的规定监测分析方法, 适用于农田灌溉水质、地下水和城市污水中三氯乙醛的测定, 简单快速、显色稳定性好^[9]、设备易得且使用成本低, 利于各级监测机构开展监督监测。但是该标准方法编制年代较早, 有些试验环节已不符合当前

分析要求, 部分试剂不易保存和配制。标准方法中提到吡唑啉酮显色液因可能残留苯通常显黄色, 且久置色深, 需用 10 mL 四氯化碳萃取除去以降低空白值。但随着对《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》的履行, 我国现已全面禁用四氯化碳, 所以需要寻找替代方案对吡唑啉酮显色剂进行提纯。标准方法中选用水合三氯乙醛固体配制标准溶液, 但实际工作中, 因水合三氯乙醛易挥发, 称量应迅速, 同时水合三氯乙醛易结晶吸水, 一定条件下容易产生聚合现象, 配制好的标准溶液不易保存^[10], 这些特性都对三氯乙醛标准溶液配制过程的便利性和配制结果的准确性造成影响。笔者尝试用硅酸镁吸附剂替代四氯化碳对吡唑啉酮显色剂进行提纯, 改用丙酮体系中的三氯乙醛标准溶液成品替代手工配制水系三氯乙醛标准溶液, 以期对标准方法进行改进, 提高实际工作可操作性和便利程度。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器。 723N 可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); HH-6 恒温水浴锅(江苏科析仪器有限公司); Master Ero-s45uvF 纯水机(上海和泰仪器有限公司); ME204102 电子分析天平(梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司)。

1.1.2 试剂。 三氯乙醛标准溶液(百灵威 AS-E1179, 丙酮溶剂, 1 000 μg/mL); 磷酸氢二钠(分析纯, 国药); 磷酸二氢钾(分析纯, 国药); 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(分析纯, 国药); 十二水合硫酸铝钾(分析纯, 国药); 氨水(优级纯, 国药); 二甲基甲酰胺(色谱纯, 安徽时联特种溶剂); 硅酸镁(环保专用试剂, 天津傲然); 试验用水, 电阻率 18.25 MΩ·cm。

作者简介 朱琳(1982—), 女, 安徽桐城人, 工程师, 硕士, 从事环境监测分析工作。

收稿日期 2021-06-21

1.2 方法

1.2.1 标准使用液配制。准确移取 500 μL 1 000 μg/mL 丙酮中的三氯乙醛标准溶液于 50 mL 容量瓶中,用纯水稀释定容,得到 10 μg/mL 的三氯乙醛标准使用液。

1.2.2 试剂配制。按照标准方法要求配制磷酸盐缓冲溶液、氢氧化铝悬浊液备用;新配制 0.5% (*m/V*) 吡唑啉酮显色剂备用。

1.2.3 显色剂的提纯。将适量硅酸镁粉末置于漏斗内,用纯水冲洗滤纸与硅酸镁数次,沥干后分别吸附过滤新制和冷藏久置(30 d 内)的吡唑啉酮显色剂,初滤液 15 mL 弃去,硅酸镁颜色变深时更换,提纯后的 2 种显色剂备用。

1.2.4 提纯效果验证。分别使用新制和久置的吡唑啉酮显色剂(均未提纯)、经硅酸镁吸附提纯过的新制和久置显色剂,按照标准方法的测定步骤依次测定实验室空白、低含量点(2 μg)和高含量点(50 μg)的吸光度。

1.2.5 校准曲线绘制和方法指标验证。在一系列 25 mL 硬质玻璃比色管中,依次加入“1.2.1”新制的 10 μg/mL 的三氯乙醛标准使用液 0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00 mL,按照标准方法测定步骤进行分析。以三氯乙醛的含量(μg)为横坐标、扣除空白后的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。依次进行检出限、精密度、准确度等指标的验证和实际样品的测定。

2 结果与分析

2.1 吡唑啉酮显色剂提纯效果 比对不同配制时长的显色剂在提纯与不提纯情况下测得的吸光度大小,以此评价硅酸镁的提纯效果。由表 1 可知,对于久置显色剂,用硅酸镁提纯后其空白吸光度较提纯前明显降低,稍高于新制显色剂,说明提纯效果尚可;用低、高含量点分别检验提纯后显色能力,测得其减空白后吸光度均与新制显色剂相差不大,说明硅酸镁提纯未降低显色能力。对于新制显色剂,硅酸镁吸附与否对显色基本无影响。陈绍华^[11]试验验证了新制显色剂在不用四氯化碳萃取情况下对实际水样分析结果无影响。此次验证结果同样表明,新配制的吡唑啉酮显色剂无需提纯。

表 1 硅酸镁吸附提纯效果测定结果
Table 1 Results of purification effect of magnesium silicate

显色剂种类 Types of chromogenic reagent	A ₀ (实验室空白吸光度)	A ₁ (低含量点吸光度)-A ₀	A ₂ (高含量点吸光度)-A ₀
久置未提纯 Not purified for a long time	0.105	0.015	0.530
久置用硅酸镁吸附 Magnesium silicate adsorption for long-term storage	0.086	0.018	0.545
新配未提纯 Newly prepared without purification	0.076	0.020	0.559
新配硅酸镁吸附 Newly equipped with magnesium silicate adsorption	0.077	0.019	0.562

2.2 校准曲线 在标准方法建议的曲线范围 2~50 μg 绘制三氯乙醛含量(2.00、5.00、10.0、20.0、40.0、50.0 μg)的校准曲线,结果表明,吸光度与三氯乙醛含量在 2~50 μg 呈线性相关,其回归方程为 $y=0.010\ 6x-0.003$ ($r=0.999\ 8$)。线性范围与标准方法一致,相关系数大于 0.999。

2.3 检出限 按照标准方法测定步骤,对试验用水进行测定,未检出三氯乙醛。依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)相关规定,方法检出限的测定选用低浓度标准样品(0.08 mg/L),按照样品分析的全部步骤测定 7 次,计算 7 次平行测定结果的标准偏差 S ,据此计算检出限和测定下限。方法的检出限 $MDL=t(n-1,0.99)\times S$,其中 $n=7$ 时, $t=3.14$ 。以 4 倍的方法检出限为目标物的测定下

限。结果表明,改进后,方法检出限为 0.02 mg/L,测定下限为 0.08 mg/L,与标准方法测定下限一致,且满足《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2021)水质评价标准要求。

2.4 精密度和准确度 采集 3 处农灌水样品,经氢氧化铝吸附分离处理后,测定三氯乙醛确定各水样本底值,在水样中分别加入一定量的三氯乙醛标准使用液,配制成低、中、高 3 种浓度的加标水样,平行测定 6 次,计算相对标准偏差和加标回收率。结果表明(表 2),低、中、高浓度样品的相对标准偏差与标准方法室内相对标准偏差(2.8%)相当。加标回收率在 91.2%~106.2%,与标准方法的回收率(92.3%~103.7%)相当。

表 2 精密度和准确度测试结果($n=6$)
Table 2 Precision and accuracy test results($n=6$)

编号 No.	本底值 Background value mg/L	加标量 Standard addition mg/L	测定值 Measured value mg/L	标准偏差 SD//mg/L	相对标准偏差 RSD//%	加标回收率 Recovery rate//%
1	未检出	0.08	0.085	0.005	5.9	106.2
2	未检出	0.40	0.365	0.010	2.7	91.2
3	未检出	1.60	1.580	0.016	1.0	98.8

2.5 实际样品比对 为了解该研究中的改进环节对实际样品测定的影响,改用经硅酸镁提纯的久置显色剂、丙酮溶剂体系的标准溶液成品依次与标准方法进行比对分析。对采集的 5 处农灌水进行氢氧化铝吸附分离处理后比对测试,结

果表明(表 3),实际样品 3 种方法的比对测试相对标准偏差在 0~3.7%,结果较为一致,改进环节不影响实际样品测定结果。

表 3 实际样品比对测试结果
Table 3 Actual sample comparison test results

编号 No.	本底值 Background value//mg/L	加标量 Standard addition mg/L	测定值 Measured value//mg/L			相对标准偏差 RSD//%
			硅酸镁提纯的显色剂 Chromogenic reagent for purification of magnesium silicate//mg/L	丙酮溶剂体系标液 Acetone solvent system standard solution//mg/L	标准方法 Standard method mg/L	
1	未检出	0.20	0.23	0.22	0.21	3.7
2	未检出	0.20	0.22	0.21	0.22	2.2
3	未检出	0.20	0.22	0.22	0.22	0
4	0.04	0.20	0.26	0.26	0.26	0
5	0.03	0.20	0.24	0.23	0.25	3.4

注:部分实际样品未检出三氯乙醛,为比对不同方法的结果一致程度,加标 5 μg 后测定
Note:No trichloroacetaldehyde was detected in some actual sample.To compare the results of different methods,the standard was added 5 μg for determination

3 结论与讨论

用硅酸镁替代四氯化碳作为吡唑啉酮显色剂的提纯剂,有较好的提纯效果且基本不影响显色能力。新配制的显色剂则具有更低的空白值和更佳的显色能力。二者在测试实际样品时结果无显著差异。鉴于此,建议实验室在条件允许的情况下,优先选用新配制的显色剂。若环境、试剂、成本等条件不允许,可用硅酸镁吸附剂对久置不超过 30 d 的显色剂进行过滤提纯,也可明显降低空白值,从而提高测定的灵敏度,满足分析测试的要求。

用丙酮溶剂中的三氯乙醛标准溶液成品代替手工配制水系三氯乙醛标准溶液,有效避免了因三氯乙醛试剂挥发或聚合对准确度带来的影响,且提高了分析工作的便利程度。用该标准溶液绘制校准曲线,验证方法的检出限、精密度和准确度均与标准方法相当,测试实际样品结果与标准方法一致性高。朱连华等^[12]在三氯乙醛待测液中加入丙酮作为共存物,当加入量为 7 898 μg(折算成体积为 10 mL)时,对测定结果无明显影响。该研究中使用的丙酮溶剂体系的三氯乙醛标准溶液成品体积为 1 mL,稀释 100 倍配制成标准使用液后丙酮含量极低,各项方法指标和实际样品测试结果表明其对测定确无明显影响,满足分析测试要求。

上述 2 个测试环节的改进,找到了四氯化碳禁用后进行显色剂提纯的替代方案,简化了三氯乙醛标准溶液的准备过

程,提升了监测工作的便利性。方法灵敏度、精密度、准确度与标准方法相当,环保、可操作性强,符合基层工作实际,易于推广,可满足农田灌溉水的监测需求,适合各级监测机构了解水质状况和开展监督监测。

参考文献

[1] 王德荣,赵静,米长虹,等.灌溉水中三氯乙醛的标准分析方法——吡唑啉酮分光光度法[J].农业环境与发展,1998(2):25-26.
[2] 窦争霞,王宏康.我国农业环境的污染及其研究进展[J].中国农学通报,1988,4(1):19-22.
[3] 生态环境部,国家市场监督管理总局.农田灌溉水质标准:GB 5084—2021[S].北京:生态环境部环境标准研究所,2021.
[4] 马庆岩,张亨.三氯乙醛的分析检测研究进展[J].氯碱工业,2012,48(10):36-39.
[5] 金人海,朱敏,武振国,等.萃取法脱除废硫酸中三氯乙醛的研究[J].郑州工学院学报,1988,9(1):34-37.
[6] 国家环境保护总局,《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:609-610.
[7] 李迎芳,袁明浩,王静,等.气相色谱-质谱法测定水中三氯乙醛[J].河南科学,2011,29(10):1175-1177.
[8] 国家环境保护总局.水质 三氯乙醛的测定 吡唑啉酮分光光度法:HJ/T 50—1999[S].北京:中国环境科学出版社,1999.
[9] 解慧欣.光度法测定水中三氯乙醛的改进[J].环境监测管理与技术,1999,11(5):34.
[10] 程洁,邢书才,徐琳.三氯乙醛环境标准样品的稳定性研究[J].干旱环境监测,2003,17(4):193-194.
[11] 陈绍华.吡唑啉酮分光光度法测定水中三氯乙醛的方法研究[J].安徽农业科学,2013,41(17):7533-7534.
[12] 朱连华,袁倩.地面水中水合三氯乙醛的比色分析[J].中国环境监测,1987,3(1):232-235.

(上接第 161 页)

[5] OKUDA M,OKAZAKI S,YAMASAKI S,et al.Host range and complete genome sequence of *Cucurbit chlorotic yellows virus*,a new member of the genus *Crinivirus*[J].Phytopathology,2010,100(6):560-566.
[6] 刘放,刘勇,张德咏,等.瓜类褪绿黄化病毒自然侵染南瓜及分子进化分析[J].植物病理学报,2021,51(1):1-10.
[7] BANANEJ K,MENZEL W,KIANFAR N,et al.First report of *Cucurbit chlorotic yellows virus* infecting cucumber,melon,and squash in Iran[J].Plant disease,2013,97(7):1005.
[8] ABRAHAMIAN P E,SOBH H,ABOU-JAWDAH Y.First report of *Cucurbit chlorotic yellows virus* on cucumber in Lebanon[J].Plant disease,2012,96(11):1704.
[9] ORFANIDOU C,MALIOGKA V I,KATIS N I.First report of *Cucurbit chlorotic yellows virus* in cucumber,melon,and watermelon in Greece[J].Plant disease,2014,98(10):1446-1447.
[10] HAMED K,MENZEL W,DAFALLA G,et al.First report of *Cucurbit chlorotic yellows virus* infecting muskmelon and cucumber in Sudan[J].Plant disease,2011,95(10):1321.
[11] 曾蓉,徐丽慧,顾海峰,等.瓜类黄化褪绿病毒上海分离物外壳蛋白的原核表达及其抗血清的制备[J].中国农学通报,2014,30(22):276-281.

[12] HUANG L H,TSENG H H,LI J T,et al.First Report of *Cucurbit chlorotic yellows virus* infecting cucurbits in Taiwan[J].Plant disease,2010,94(9):1168.
[13] 臧连毅,孙晓辉,苏文敏,等.瓜类褪绿黄化病毒山东分离物全基因组序列扩增及分析[J].植物保护学报,2019,46(6):1195-1202.
[14] 刘珊珊,彭斌,吴会杰,等.海南省和河南省发生甜瓜褪绿黄化病的分子鉴定[J].果树学报,2013,30(2):291-293.
[15] ABRAHAMIAN P,SOBH H,SEBLANI R,et al.Co-infection of two criniviruses and a begomovirus enhances the disease severity in cucumber[J].European journal of plant pathology,2015,142(3):521-530.
[16] KUMAR S,STECHER G,TAMURA K.MEGA7: Molecular Evolutionary Genetics Analysis version 7.0 bigger datasets[J].Molecular biology and evolution,2016,33(7):1870-1874.
[17] ZENG R,DAI F M,CHEN W J,et al.First Report of *Cucurbit chlorotic yellows virus* infecting melon in China[J].Plant disease,2011,95(3):354.
[18] GU Q S,LIU Y H,WANG Y H,et al.First report of *Cucurbit chlorotic yellows virus* in cucumber,melon,and watermelon in China[J].Plant disease,2011,95(1):73.
[19] MOHAMMED H S,ZICCA S,MANGLLI A,et al.Identification and phylogenetic analysis of common pumpkin viruses in Sudan[J].Journal of plant pathology,2014,96(1):77-84.