

地表水中微量三氟乙酸的分析方法

张剑波* 胡建信 曾 铮 朱 燕**

(北京大学环境学院环境科学系,北京 100871)

摘 要 研究了测定表面水体样品中微量三氟乙酸 (TFA) 浓度的分析方法,将样品中的三氟乙酸与硫酸二甲酯 (DMS) 在浓硫酸介质,温度 80°C 下衍生为三氟乙酸甲酯 (MTFA),利用 MTFA 的易挥发性,50°C 下顶空进样,并用气相色谱-质谱联用的方法检测样品中 MTFA 的浓度,进而得到环境水样中 TFA 的浓度。方法的检出限为 3.0 $\mu\text{g/L}$ 。样品的加标回收率在 84%~92%。应用此方法测定北京部分地表水样中的三氟乙酸浓度分别为 43~107 ng/L 。

关键词 三氟乙酸,地表水样品,顶空进样,气相色谱-质谱

1 引言

在人类生产和生活中曾广泛使用的氯氟烃 (CFCs) 等物质由于对大气臭氧层的破坏而被逐步被淘汰;与此同时,人们正积极开发生产相应的替代品以满足需求^[1],其中 HFC-134a、HCFC-124 和 HCFC-123 等是广泛使用的替代品。但它们在大气中可与 OH 自由基反应,降解生成三氟乙酸 (Trifluoroacetic Acid, TFA)^[2]。

大气中的 TFA 通过干湿沉降到达地表^[3],只有 10%~20% 的 TFA 与 OH 自由基反应^[4],首先生成 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ 自由基,然后 C—C 键断裂生成 CF_3 和 CO_2 ^[5]。TFA 沉降并积累在土壤和水体中,并且难以通过化学反应和微生物降解等途径降解。当 TFA 浓度达到 100~300 $\mu\text{g/L}$ 时可抑制水体中的植物生长,对地区的生态系统造成影响。TFA 的同类氯化物三氯乙酸是已知的致癌物质,显然,三氟乙酸的形成为其对人体健康的影响需认真考虑^[6]。我国将在 2010 年以前完全淘汰 CFCs,每年替代品 HFC-134a 的使用将达到几万吨,TFA 的潜在来源越来越大。因此适时对我国环境介质中的 TFA 进行测定和分析,在大量使用替代品以前获得我国环境中的 TFA 背景浓度值是十分必要的。

目前,我国有关环境中微量 TFA 浓度的测定方法研究和测定数据还是空白,国际上的相关数据也很少见。本实验研究了表面水体样品微量 TFA 的分析方法,并测定了部分北京地表水样品中的 TFA 浓度。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

三氟乙酸 (北京理工大学化工与材料学院,色谱纯);三氟乙酸甲酯 (aldrich chemical company,色谱纯);硫酸二甲酯 (北京市昌平石鹰化工厂,分析纯)。GC-9A 气相色谱仪,选用 Super-Q™ PLOT 毛细管柱和 QP-1000A 质谱检测器 (日本岛津公司);HP-19395A 顶空进样器 (美国惠普公司);XZ-7A 旋转蒸发器和 HZB-E 水循环真空泵 (中国科学院生物物理研究所)。

2.2 测定原理

TFA 不能直接用色谱进行分析测定。在强酸介质中, CF_3COO^- 可以与硫酸二甲酯 (DMS) 发生亲核取代反应。TFA 能够在硫酸反应介质中充分离解,并与 DMS 以较快的速率发生酯化反应,生成三氟乙酸甲酯 (MTFA)。MTFA 可以通过 GC-MS 进行定量分析。MTFA 在此介质中溶解度很低,具有挥发性 (沸点为 43°C),当反应溶液在 45°C 平衡时,可利用顶空进样的方式富集 MTFA 蒸汽进行分析。

顶空进样分析^[7]是通过样品基质上方的气体成分来测定这些组分在原样品中的含量。这是一种间接分析方法,其基本理论依据是:在一定条件下气相和凝聚相 (液相或固相) 之间存在着分配平衡。

2004-03-30 收稿;2004-09-22 接受

本文系国家自然科学基金资助项目 (No. 29977001)

* * 中国人民大学环境学院

所以,气相的组成能反映凝聚相的组成。可把顶空进样分析看作一种气相萃取方法,即用气体做“溶剂”来萃取样品中的挥发性成分,因而顶空进样是一种理想的样品净化方法。本实验采用顶空进样 GC-MS 的方法测定 TFA 的浓度^[8]。

2.3 样品的采集和预处理

采样前用 3 次蒸馏水将 10 L 塑料桶清洗 3 次。在采样点用湖水润洗塑料桶和用于采样的烧杯 3 次。用 400 mL 烧杯在离岸 1 m 处,沿岸不同点采集水样,并将采集到的水样混合均匀,在 5℃ 下冷藏。另取 5 L 蒸馏水做空白。

首先用中速定性滤纸过滤水样两次。配制浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液,将水样的 pH 值调到 8~9 之间,以保证 TFA 全部以离子形式存在。用 500 mL 梨形瓶减压蒸发 5 L 水样到小体积,水浴温度为 50℃。再将剩余小体积溶液转移到 50 mL 圆底烧瓶中,用 3 次蒸馏水将 500 mL 梨形瓶洗净,溶液转移到 50 mL 圆底烧瓶中。在相同条件下,将 50 mL 圆底烧瓶中的样品蒸至小体积,将剩余物移至具塞离心管中(4 mL),然后用 3 次蒸馏水将 50 mL 圆底烧瓶润洗 5 次,并将液体移入上述具塞离心管中,密封并在 4℃ 冷藏保存等待分析。

如果水样含有机物或盐类太多,需在分析前用下述步骤进行液-液提取:将体积为 1~1.5 mL 的样品放入冰箱冷却,然后取出插入冰浴中,缓慢、小心地加入 1 mL 的冷硫酸(0.1~0.25 mL),立即盖上瓶盖,轻轻振荡至溶液澄清,然后加入过量 NaCl 至溶液饱和。用 3 mL 乙醚分 3 次提取溶液中的 TFA,每次加入乙醚后,盖上试管盖,充分振荡混合。将样品以 2000 r/min 的速度离心至少 2 min,使两相分离。将有机层转移到装有 1 mL 浓度为 1 mol/L NaOH 溶液的带盖试管中,充分混合。最后,移去乙醚层,剩余的乙醚用纯氮气吹去,直到没有乙醚气味。放入冰箱冷藏保存等待分析。以同样的方式对空白进行液-液提取。

3 结果与讨论

3.1 色谱和质谱条件的确定

采用气相色谱仪和质谱检测器测定 MTFA 的浓度;采用顶空进样器自动进样;色谱柱为 SUPELCO 毛细管柱 Supelo-Q™ PLOT(30 m × 0.32 mm i.d.,最高使用温度 250℃)。质谱条件为:离子源温度 250℃,分离器温度 250℃,电离方式 EI,电离电压 70 eV。

在参考相关文献的基础上,固定其他参数,逐一改变柱子的初始温度、初始柱温时间、升温速率、最终温度和柱头压等条件,在选择的最优升温程序条件下,即进样口温度 250℃;色谱柱初始温度 50℃(恒温 7 min,以 5℃/min 的速率升温到 100℃,再以 20℃/min 的速率升温到 240℃,恒温时间 0 min;MTFA 色谱峰的保留时间为 11.9 min。

3.2 顶空进样器的工作参数

顶空进样器参数的设定直接影响样品的进样体积,直接影响方法的检出限和灵敏度。实验中在固定其他参数的条件下,改变其中一个参数,测定比较色谱峰面积的大小,从而确定此参数的最佳值。通过实验所确定的最佳进样参数为:排空时间 2 s,加压压力 1.2×10^5 Pa,加压时间 6 s,平衡时间为 20 min,平衡温度 50℃。

3.3 衍生和顶空进样条件的确定

测定过程中衍生作用直接在顶空进样瓶(浸入冰浴中)中进行。在处理前,试剂和样品放入冰箱至少冷藏 0.5 h。用移液管将冷的浓 H_2SO_4 移入进样瓶,注意不能沾湿管壁;然后加入冷的 DMS,再加入冷藏过的 TFA 样品,立即将进样品瓶密封。从冰浴中取出顶空瓶,擦干并振荡至溶液澄清。然后将顶空瓶放入恒温箱,在适宜温度下恒温 1 h 后取出冷却至室温。形成的 MTFA 可稳定存在至少 24 h。

实验中在固定其他参数的条件下,改变其中一个参数,测定比较色谱峰面积的大小,从而确定此参数的最佳值。通过实验所确定的最佳进样参数为:顶空进样器平衡温度 50℃,热平衡时间为 20 min;衍生加热温度 80℃,在所测定的 TFA 样品浓度范围内,衍生试剂 DMS 加入量为 0.2 mL,衍生介质 H_2SO_4 的加入量为 0.5 mL。

3 4 标准曲线和方法的检出限

使用两种标准溶液对本研究的分析方法进行质量控制 : (1)MTFA 甲醇标准溶液 ; (2) TFA -H₂O 标准溶液。MTFA 甲醇标准溶液主要用于鉴别仪器的灵敏度和定量准确程度 ,而 TFA -H₂O 标准溶液主要用于分析方法的定量和实际样品的定量分析。MTFA 甲醇标准溶液现用现配 ,冰箱中最多保存 1 星期 ,而 TFA -H₂O 标准溶液冰箱中可以保存 4 星期。

配制一系列浓度的 MTFA 甲醇标准溶液 ,在所确定的仪器最佳分离状态下对标液进行分析 ,确定出仪器对标样响应的最低浓度值。实验结果表明 :在 0.1~1.0 ng 范围内 ,峰面积与 MTFA 有较好的定量关系。取 0.0300 g TFA 用去离子水定容至 10 mL ,得到 3.0 g/L 溶液 ;用该溶液配制浓度为 0.2~1.0 mg/L 的系列 TFA 溶液 ,经过甲基化后测定 MTFA 得到标准曲线。

TFA 最低检出限受到中间反应步骤如衍生反应的影响 ,测定方法是首先确定出仪器能检测出的最低浓度值。实验确定的最低浓度标样浓度为 18.74 μg/L。配制 6 个浓度为 19 μg/L 的 TFA 水溶液 ,衍生后测定 ,最终计算得出标准偏差为 $S = 0.1007 \mu\text{g/L}$,以 $3S = 3.0 \mu\text{g/L}$ 为方法的检出限。

选取 TFA -H₂O 溶液标样和蒸馏水作为样品 ,加入一定量纯的 TFA 得到加标样品 ,计算出相应的浓度 ,然后对原样品和加标样品进行相同倍率的浓缩 ,并在相同条件下衍生 ,分析时保证用相同的空白、标样和仪器条件。根据表 1 可知 ,TFA 加标回收率介于 84%~92.3% 之间。

表 1 TFA 的加标回收率及标准偏差 (n = 6)
Table 1 Recovery of trifluoroacetic acid (TFA) in deionized water and RSD (n = 6)

原样品浓度 The concentration of original sample (μg/L)	加标后浓度 The concentration of adding standard TFA (μg/L)	浓缩倍率 The fold of concentraion	平均回收率 Average recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
0	74.0	25	84.0	0.13
0	740.0	50	89.0	0.10
74.0	740.0	25	92.3	0.057
74.0	370.0	100	91.0	0.081
74.0	444.0	200	86.8	0.056

3 5 北京地表水样中 TFA 浓度的测定

在上述实验条件下 ,测定了北京市部分表面水的 TFA 浓度 ,结果见表 2。
浓度换算公式为 :

样品浓度 (ng/L) = 衍生后样品体积 (L) × 测定浓度 (mg/L) × 1000 / 样品体积 (L)

测定结果与文献 [7] 报道的国外表面水体 TFA 浓度水平接近。

表 2 北京市部分水域中 TFA 的浓度
Table 2 Determination result of TFA in some water areas of Beijing

采样地点 Sites	采样时间 Sampling time	TFA 的浓度 (ng/L) TFA level	样品数 Number of samples	标准偏差 RSD (%)
青年湖 Qingnian lake	2002-03	78	3	5.15
北海 Beihai park	2002-03	93	3	3.27
颐和园昆明湖 Kunmin lake in Summer Palace	2002-04	43	3	3.70
十三陵水库 Shisanling reservoir	2002-06	107	3	4.53

References

1 McCulloch A. *Journal of Fluorine Chemistry*, **1999**, 100: 163~173
2 Tromp T K. *Nature*, **1995**, 376: 327~330
3 Wallington T J, Hurley M D, Fracheboud J M. *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100: 18116~18122
4 Møgelberg T E, Nielsen O J, Sehested J. *Chemical Physics Letters*, **1994**, 226: 171~177
5 Wallington T J, Schneider W F, Worsnop D R. *Environmental Science and Technology*, **1994**, 28: 320~326
6 Tromp T K. *Air & Water*, **1993**, 43: 1260~1262

- 7 Zehavi D, Seiber J N. *Analytical Chemistry*, **1996**, 68: 3450~3459
- 8 Zhang Ying(张颖), Li Jinlong(李金龙), Zhang Jianbo(张剑波). *Environmental Monitoring in China* (中国环境监测), **2001**, 17(6): 17~20

Determination of Trace Trifluoroacetic Acid in Surface Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Zhang Jianbo*, Hu Jianxin, Zeng Zheng, Zhu Yan

(Department of Environmental Sciences, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A set of analytical method for determining trace trifluoroacetic acid (TFA) in surface water is described, which includes the pre-treatment, preserving, concentrating and determining of the samples. The headspace auto sampler was elected to form the entire analytical instrument systems integrating with gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS). The TFA was changed into methyl-trifluoroacetate (MTFA) with dimethyl sulfate (DMS) at 80°C. Then the concentration of TFA in water samples was obtained by determining the concentration of MTFA with headspace sampling and GC-MS, using the volatility of MTFA. The limit of detection of the analytical method was 3 µg/L for TFA, the recovery of TFA ranged from 84% to 92%. The concentration of TFA in some surface water samples of Beijing were determined by applying the analytical method. The results indicate that the concentrations of TFA range from 43 to 107 ng/L in surface water in Beijing.

Keywords Trifluoroacetic acid, surface water, headspace sampling, gas chromatography-mass spectrometry

(Received 30 March 2004; accepted 22 September 2004)

《化学计量学方法》(第二版)简介

《化学计量学方法》(第二版)在第一版的基础上补充了最新出现的化学计量学研究方法和最新的研究成果。该书包括了化学计量学的主要内容,全书共分 15 章,分别为误差及与数理统计基础、回归分析、相关分析和数据平滑、最优化方法、主成分分析和因子分析、偏最小二乘方法、多元校正及分辨、小波分析、遗传算法和模拟退火算法、人工神经网络法及在化学中的应用、模拟识别方法、化合物结构表征和构效关系研究、组合化学、谱图库检索和结构解析专家系统及实验设计。此外,为方便读者查阅,该书还将常用数据信息列为附表。

《化学计量学方法》(第二版)作为教育部研究生工作办公室推荐的研究生教学用书,可作为化学、生物化学、医学化学及环境化学等专业的研究生学习,也可供相关领域广大科技工作者参考。

《化学计量学方法》(第二版)许禄、邵学广著,于 2004 年 9 月由科学出版社(北京市东黄城根北街 16 号 邮编 100717)出版,共 69 万字,订价 54 元。