

柱前衍生化-固相萃取-气相色谱法快速测定水中五氯酚

蔡灏兢¹, 陈广银¹, 夏飞²

(1. 昆山市环境监测站, 江苏 昆山 215316; 2. 江苏新锐环境监测有限公司, 江苏 张家港 215618)

摘要:建立了柱前衍生化-固相萃取-气相色谱法快速测定水样中五氯酚的方法。结果表明,目标化合物在气相色谱条件下可以实现很好的基线分离,五氯酚在质量浓度0.05~50.0 μg/L范围内呈现良好的线性关系,相关系数 $r=0.998$,方法检出限为0.006 μg/L,测定下限为0.024 μg/L,相对标准偏差均 $<10\%$ 。该方法具有较高的精密度和准确度,且简便高效,适用于水体中五氯酚的测定。

关键词:气相色谱;五氯酚;衍生化;固相萃取

中图分类号:X832;O657.7⁺¹

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)05-0022-04

Rapid Determination of Pentachlorophenol in Water by Pre Column Derivatization, Solid Phase Extraction and Gas Chromatography

CAI Hao-jing¹, CHEN Guang-yin¹, XIA Fei²

(1. Kunshan Environmental Monitoring Station, Kunshan, Jiangsu 215316, China; 2. Jiangsu XinRui Environmental Monitoring Co. Ltd., Zhangjiagang, Jiangsu 215618, China)

Abstract: An analytical method for the rapid determination of pentachlorophenol in water samples by pre column derivatization solid phase extraction and gas chromatography was established. The results show that the target compounds can be well separated by gas chromatography. The Pentachlorophenol has a good linear relationship in the range of mass concentration of 0.05~50.0 μg/L, the correlation coefficient $r=0.998$. The detection limit is 0.006 μg/L and the limit of quantitation is 0.024 μg/L. The relative standard deviations were all less than 10%. The method has high precision and accuracy, and is simple and efficient. It is suitable for the determination of pentachlorophenol in the water.

Key words: Gas chromatography; Pentachlorophenol; Derivatization; Solid phase extraction

五氯酚是一种具有典型代表意义的有机污染物。自20世纪30年代使用以来,五氯酚及其钠盐作为有机氯农药曾被广泛使用。由于其毒性强,被国际癌症研究机构IARC列为第2B组致癌物^[1]。

目前检测水中五氯酚的主要方法有气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱法和液相色谱-质谱法^[2-4],所涉及的前处理有液液萃取、顶空、吹扫捕集、固相微萃取和固相萃取等方法^[5-8]。液液萃取需进行衍生化,操作繁琐,使用有机溶剂多,对人体伤害较大;顶空、吹扫捕集由于五氯酚沸点较高,因此检出限高;固相微萃取富集量小,且容易饱和。故目前多用固相萃取来富集水中的五氯酚,其优点是溶剂使用量小,便于实现前处理的自动化,操作步骤简便,但在萃取前必须先进行衍生化,否

则容易出现色谱峰拖尾的现象,且峰形很宽,影响检测重复性和灵敏度,导致检出限较高。

在使用固相萃取前先进行衍生化,将水中的五氯酚和五氯酚盐衍生化为五氯苯乙酸酯,再进行固相萃取,可使检测更全面,并降低检出限。该方法与其他方法相比,投入较小、前处理简单、响应度高、定性定量效果好,可用于大量实际样品的测定,是检测水体中五氯酚的可靠方法。

1 实验原理

五氯酚难溶于水,但能在碱性条件下生成溶于

收稿日期:2018-06-07;修订日期:2018-06-18

作者简介:蔡灏兢(1981—),男,工程师,硕士,主要从事环境中有机污染物分析检测工作。

水的五氯酚盐。向水样中加入碱性的碳酸钾溶液,使五氯酚全部转化为五氯酚盐溶于水样中,再加入乙酸酐与五氯酚盐进行衍生化反应生成五氯苯乙酸酯,然后通过固相萃取柱富集洗脱分离出五氯苯乙酸酯,最后经气相色谱分离,ECD检测器检测,外标法定量。

2 实验部分

2.1 试剂和材料

甲醇(色谱纯)、碳酸钾(优级纯)、正己烷(色谱纯)、乙酸酐(色谱纯),均购自上海安谱实验科技有限公司;实验用水为二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水;五氯酚标准溶液(1 000 mg/L),购自北京骏驰科技有限公司。

2.2 仪器和设备

7890 B 气相色谱仪(美国 Agilent 公司);DB-5 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm,公司同上);ECD 检测器(公司同上);6 位氮吹仪(瑞典 Biotage Turbopap 公司);12 孔固相萃取装置(上海安谱科学仪器有限公司);HLB 固相萃取柱,C18 固相萃取柱,Strata 固相萃取柱(均为 33.33 g/L,上海安谱科学仪器有限公司)。

2.3 水样柱前衍生化处理与固相萃取

(1) 水样预处理:取 100 mL 水样置于具塞锥形瓶中,向水样中加入 10 mL 0.1 mol/L 的碳酸钾使水样呈碱性。

(2) 衍生化:向经过预处理的水样中加入 1 mL 乙酸酐,振摇 10 min,过程中打开玻璃塞进行排气,使衍生化反应充分完全。

(3) 固相萃取柱的预处理:将固相萃取柱置于固相萃取装置的针座圈上,用 5 mL 正己烷预洗萃取柱,加入 5 mL 甲醇,在甲醇完全流过萃取柱后,加入 5 mL 纯水,使柱床处于湿润和活化状态备用。

(4) 萃取:开启固相萃取装置真空系统,使水样连续通过活化过的萃取柱,保持流速为 5 ~ 10 mL/min 进行水样富集,在富集过程中要始终保持柱床上至少有 1 cm 高水样,上样速度保持稳定,尽量避免空气通过柱床,当所有样品都通过萃取柱后,用 10 mL 纯水冲洗上样瓶内壁,继续真空抽吸 10 min,使萃取柱干燥。用 10 mL 正己烷以 2 mL/min 的速度冲洗固相萃取小柱,收集洗脱液于氮吹浓缩管中。将洗脱液通过干燥柱,用少量正己烷洗涤浓缩管 2 ~ 3 次,洗涤液一并干燥脱水。收集所有脱

水后的洗脱液至浓缩管中,氮吹浓缩至 1 mL。

2.4 工作曲线制备

准确移取 1 μL 的五氯酚标准溶液,用甲醇稀释至 1 mL 配置成质量浓度为 1.00 mg/L 的标准中间液。分别量取 100 mL 碳酸钾溶液装入 7 个具塞锥形瓶中,再用微量注射器量取 0,5,10 和 50 μL 的标准中间液及 1,2 和 5 μL 的五氯酚标准溶液到锥形瓶中混匀,按照 2.3 的步骤进行操作,得到五氯酚质量浓度为 0,0.05,0.10,0.50,10.00,20.00 和 50.00 μg/L 的标准系列溶液。

2.5 气相色谱条件

进样口温度 250 °C;ECD 检测器 300 °C;程序升温:60 °C 保持 2 min,以 20 °C/min 升温到 220 °C,以 10 °C/min 升温至 250 °C 保持 3 min;色谱柱流速 2.0 mL/min;进样方式:不分流进样,进样后 0.75 min 分流,分流比 40:1。

3 实验结果与讨论

3.1 固相萃取柱的选择

萃取水样中五氯酚的常用固相萃取柱有 HLB、C18 和 Strata 等小柱。其中 HLB 萃取柱的填料是亲水-亲脂聚合物,在较宽的 pH 值范围内对酸性和碱性化合物都有较好的萃取效果。现对比研究了 HLB、C18、Strata X 这 3 种固相萃取柱对空白加标水样的萃取回收率(图 1)。由图 1 可知,Strata X 柱和 C18 柱对五氯酚的萃取回收率为 73.6% ~ 89.7%,HLB 柱对五氯酚的萃取回收率 > 90%。采用 C18 柱提取,若柱中的液体流干则会严重影响提取效率,故对操作要求较高,因此固相萃取柱选用 HLB 柱。五氯苯乙酸酯的色谱图见图 2。

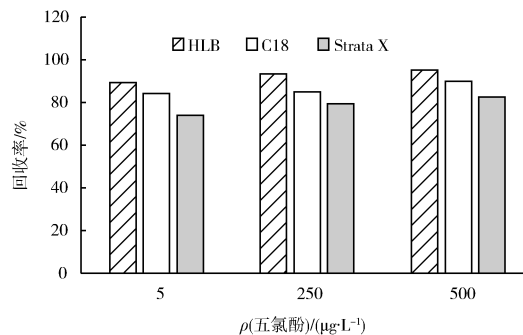


图 1 不同固相萃取柱对五氯酚的萃取回收率

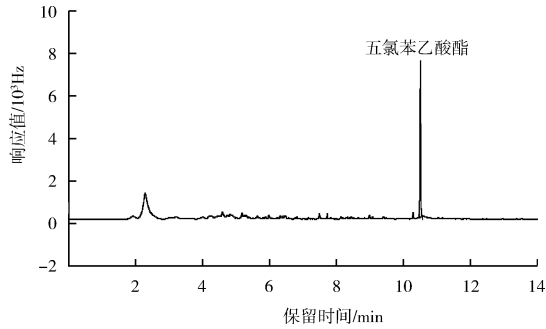


图 2 五氯苯乙酸酯色谱图

3.2 衍生化条件优化

五氯酚具有较强极性,沸点高、难气化,故在分析前应将其衍生化为非极性的五氯苯乙酸酯。采用乙酸酐做衍生剂,在碱性条件下进行衍生化反应。配制 10 $\mu\text{g/L}$ 的五氯酚标准溶液,考察碳酸钾溶液的浓度和温度对衍生化反应的影响。结果见图 3 和图 4。

由图 3 可知,碳酸钾浓度为 0.1 和 1.0 mol/L 时,衍生化反应在 10 min 已完全反应,碳酸钾浓度为 0.5 mol/L 时,衍生化反应也接近完全反应。由图 4 可知,此衍生化反应在常温下 10 min 即可完全反应。

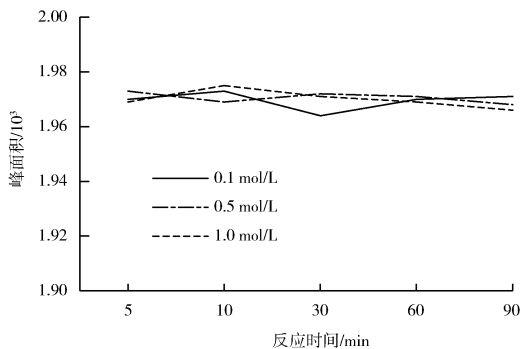


图 3 不同碳酸钾浓度下的衍生化反应

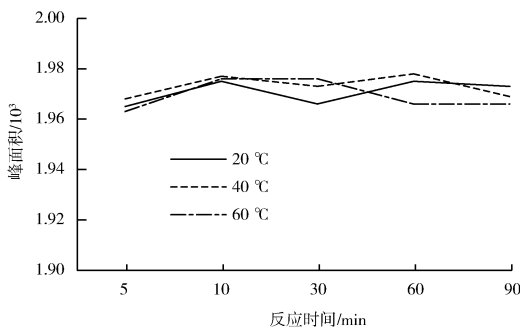


图 4 不同温度下的衍生化反应

3.3 固相萃取条件优化

选择影响回收率的 3 个因素:碳酸钾浓度(A)、上样流速(B)、洗脱剂体积(C)设计正交实验进行分析,如表 1,正交实验选用 $L_9(3^4)$ 正交表,重复 2 次实验对比在不同碳酸钾浓度、上样流速、洗脱剂体积条件下,HLB 柱对五氯酚的衍生物五氯苯乙酸酯的萃取效果。

表 1 影响因素水平

水平	影响因素		
	$c(\text{碳酸钾})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	上样流速/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	$V(\text{洗脱剂})/\text{mL}$
1	0.1	2	5
2	0.5	5	10
3	1.0	10	15

根据极差 R 值分析,结果发现各因素对五氯苯乙酸酯回收率影响按 A, B, C 顺序依次降低(表 2)。根据回收率分析,在 $A_1B_1C_1$ 条件下五氯苯乙酸酯回收率最高。

表 2 回收率影响正交实验表及直观分析结果

条件	$c(\text{碳酸钾})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	上样流速/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	$V(\text{洗脱剂})/\text{mL}$	回收率	
				1/%	2/%
$A_1B_1C_1$	0.1	2	5	93.5	92.8
$A_1B_2C_2$	0.1	5	10	82.5	87.3
$A_1B_3C_3$	0.1	10	15	85.6	88.6
$A_2B_1C_2$	0.5	2	10	80.4	81.1
$A_2B_2C_3$	0.5	5	15	72.2	75.5
$A_2B_3C_1$	0.5	10	5	71.6	78.9
$A_3B_1C_3$	1.0	2	15	82.5	79.2
$A_3B_2C_1$	1.0	5	5	79.9	83.3
$A_3B_3C_2$	1.0	10	10	85.3	82.3
K1	88.40	84.90	83.30		
K2	76.62	80.13	83.17		
K3	82.06	82.05	80.61		
R	11.78	4.77	2.69		

3.4 方法性能指标

3.4.1 标准曲线、精密度和准确度

五氯酚在 0.05 ~ 50.0 $\mu\text{g/L}$ 内呈现良好的线性关系。曲线方程: $y = 22.20x + 194.61$, 相关系数 $r = 0.998$ 。分别取 6 份实验室超纯水样和昆山市地表水样(未检出五氯酚),各自加入 3 种不同质量浓度的五氯酚标样(0.05, 25 和 50 $\mu\text{g/L}$),按照上述实验条件和步骤进行测定,以考察方法的精密度和准确度,实验结果见表 3。

表3 水中五氯酚测定方法的精密度和准确度 ($n=6$)

加标质量 浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	超纯水样			地表水样		
	测定均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回 收率/%	RSD/ %	测定均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回 收率/%	RSD/ %
0.05	0.044	88.0	3.2	0.043	85.3	4.7
25	23.09	92.4	1.9	22.43	89.7	2.6
50	45.64	91.3	2.9	45.05	90.1	3.5

由表3可见,相对标准偏差(RSD)均 $<10\%$,方法具有较好的精密度和准确度。

3.4.2 方法检出限和测定下限

配置7份质量浓度为 $0.025 \mu\text{g}/\text{L}$ 的五氯酚水样,按照文中方法检测。依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)计算方法检出限与测定下限,检出限 $\text{MDL} = 3.143 \times S$ (S 为7次平行的标准偏差),测定下限为4倍检出限浓度。五氯酚检出限为 $0.006 \mu\text{g}/\text{L}$,测定下限为 $0.024 \mu\text{g}/\text{L}$,见表4。

表4 水中五氯酚检出限及测定下限 ($n=7$)

化合物名称	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定下限 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
五氯酚	0.027	0.006	0.024
	0.024		
	0.026		
	0.021		
	0.024		
	0.023		
	0.023		

3.5 环境样品分析

随机选取昆山市地方农业区农田灌溉水样,依照本文所述方法进行实际样品测试。经测试,水样中含有少量的五氯苯乙酸酯,相应的五氯酚质量浓度为 $29.375 \mu\text{g}/\text{L}$,色谱图见图5。

4 结语

建立了柱前衍生化-固相萃取-气相色谱法

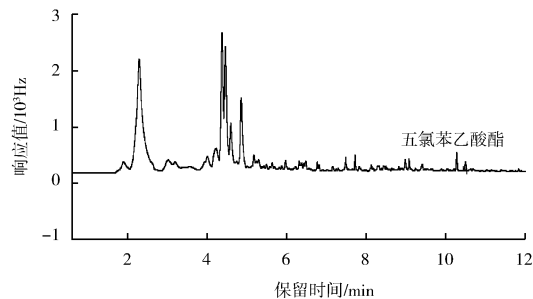


图5 实际样品色谱图

测定水样中五氯酚的方法。实验结果表明,该方法可快速准确地测定水样中的五氯酚,方法检出限为 $0.006 \mu\text{g}/\text{L}$,测定下限为 $0.024 \mu\text{g}/\text{L}$,具有较高的精密度和准确度,且测定方法简便高效。

[参考文献]

- [1] World Health Organization. IPCS international programme on chemical safety; Health and safety guide No. 19, pentachlorophenol[EB/OL]. (2014-05-25) [2018-06-05]. <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg019.htm>.
- [2] 全露露,徐娟,郝双,等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中五氯酚[J]. 中国卫生产业,2017,14(10):31-33.
- [3] 姚远,宋维涛,张洋,等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中氯酚类化合物[J]. 环境监控与预警,2015,7(6):22-25.
- [4] 刘娅琳,吴笛,吴慧. 在线衍生化吹扫捕集-气相色谱/质谱分析水中的五氯酚[J]. 中国环境管理干部学院学报,2007,17(4):80-82.
- [5] 韩宝武,夏亮,李敏,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定地表水中三种氯酚类化合物[J]. 四川环境,2016,35(6):75-78.
- [6] 史玉坤,杨梅桂,杨清华,等. 气相色谱-质谱法快速检测水产品中五氯酚[J]. 中国食品卫生杂志,2015,27(1):19-21.
- [7] 李淑红,赵仕沛,李迎芳. 直接进样超高效液相色谱-串联质谱法测定水中五氯酚[J]. 河南科学,2014,32(2):169-171.
- [8] 陈建华,彭刚华,乔支卫,等. 固相萃取-超高效液相色谱法检测地表水中7种氯酚类化合物[J]. 中国环境监测,2015,31(3):144-149.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据-数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。