

顶空固相微萃取 - 气相色谱法测定水中氯酚类化合物

姚远,宋维涛,张洋,王清

(连云港市环境监测中心站,江苏 连云港 222001)

摘 要:建立了水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的顶空固相微萃取-气相色谱分析方法。研究确定以聚丙烯酸酯(PA, 85 μm)为萃取头,加入 0.3 mL 质量浓度为 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液和 1.5 g 的 Na_2SO_4 调节待测液的 pH 值和离子强度,萃取温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为 50 min,搅拌速率为 250 r/min 时萃取效果最好;最佳解吸时间为 5 min。在该优化条件下,三种物质在 0.1 ~ 10 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,相关系数 R^2 均 > 0.999 ,检出限为 0.023 ~ 0.13 $\mu\text{g/L}$,实际样品的加标回收率为 82.5% ~ 101.7%。该方法萃取过程不需有机溶剂,绿色、简便,且具有较高的灵敏度,适用于地表水、地下水等环境水样中氯酚类化合物的痕量检测与批量分析。

关键词:顶空固相微萃取;气相色谱法;水;氯酚类化合物

中图分类号:O657.7⁺¹; X832

文献标志码: B

文章编号:1674-6732(2015)06-0000-00

Determination of Chlorophenols in Water Samples using Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography

YAO Yuan, SONG Wei-tao, ZHANG Yang, WANG Qing

(*Lianyungang Environmental Monitoring Center Station, Lianyungang, Jiangsu 222001, China*)

Abstract: This study established a method for the determination of 2, 4-dichlorophenol, 2, 4, 6-trichlorophenol and pentachlorophenol by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography. The results showed that the best extraction efficiency was obtained when using polyacrylate (PA, 85 μm) as the extraction fiber, and the test solution stirred at 250 r/min for 50 min at 80 $^{\circ}\text{C}$ with the addition of 0.3 mL of 0.1 mol/L H_2SO_4 and 1.5 g Na_2SO_4 for adjusting the pH and ionic strength of the test solution, respectively. The optimal desorption time was 5 min. Under the optimum conditions, the three compounds showed good linearity in the range of 0.1 ~ 10 000 $\mu\text{g/L}$ and the correlation coefficients (R^2) were all over 0.999. The detection limits were in the range of 0.023 ~ 0.11 g/L . The recoveries of spiked samples were between 82.5% and 101.7%. The extraction process in this method is free of organic reagents, and is green, simple and highly sensitive, which is applicable for trace and batch determination of chlorophenol compounds in surface water, groundwater and other environmental water samples.

Key words: Headspace solid-phase microextraction; Gas chromatography; Water; Chlorophenols

含酚废水是造成环境水污染的重要污染物种类之一^[1],其中氯酚类化合物已被各国家和环保组织列入污染物“黑名单”。目前水中氯酚类化合物的前处理手段主要包括:固相萃取^[2-4]、液液萃取^[5]、分散液液微萃取^[6]、中空纤维离子液体膜萃取^[7]等。固相萃取的萃取时间长,有机溶剂使用量较多;液液萃取消耗有机溶剂也较多且步骤繁琐、耗时耗力^[8];分散液液微萃取虽具有较高的富集倍数^[9],但仍需消耗一定量的有机溶剂,且大部分步骤需人工操作。顶空固相微萃取

(HS-SPME)作为固相微萃取技术的一种^[10],适用于挥发性、半挥发性物质的分析;萃取过程不需有机溶剂,减少了有机污染;萃取涂层不直接与样品接触,提高了涂层使用寿命,减少了共萃取物的干扰,避免出现杂峰,能够满足痕量甚至超痕量分析的要求^[11]。现建立顶空固相微萃取和气相色谱联用的分析方法,对水环境样品中2,4-二氯酚、

收稿日期:2015-04-08;修订日期:2015-07-24

作者简介:姚远(1983—),女,工程师,本科,主要从事环境监测工作。

2,4,6 - 三氯酚和五氯酚进行测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Agilent 公司 7890B 气相色谱仪具⁶³Ni 电子捕获检测器 (ECD); 瑞士 CTC 公司顶空固相微萃取装置; 美国 Agilent 公司固相微萃取头: 聚丙烯酸酯萃取头 (PA, 85 μm)、聚二甲基硅氧烷萃取头 (PDMS, 100 μm)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯 (PDMS/DVB, 65 μm) 萃取头和聚二甲基硅氧烷/碳分子筛/二乙烯苯萃取头 (PDMS/CAR/DVB, 50/30 μm)。

2,4 - 二氯酚 (99.2 μg/mL)、2,4,6 - 三氯酚 (99.5 mg/L) 和五氯酚 (99.3 μg/mL) 标准溶液购于美国 Accustandard 公司, 纯度 99% 以上。超纯水由美国 Milli - Q 超纯水净化系统制得, 其他试剂均为分析纯或以上。

1.2 气相条件

美国 Agilent 公司的 HP - 5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管柱, 初始温度为 100 ℃, 8 ℃/min 升至 160 ℃, 20 ℃/min 升至 240 ℃, 保持 3 min, 柱流速为 1.5 mL/min, 分流比为 20:1; 进样口温度 250 ℃; 检测器温度 300 ℃; 载气为氮气。

1.3 实验方法

吸取 10.0 mL 水样至顶空瓶中, 立即封盖, 按预先设置的孵化温度、孵化时间预热, 之后在震荡条件下将萃取头插入瓶内顶空萃取, 萃取结束后进样器将萃取头带入气相色谱进样口进行解吸, 解吸后随载气进入色谱柱分离, ECD 检测器检测。

2 结果与讨论

2.1 HS - SPME 条件优化

以 10.0 μg/L 的 2,4 - 二氯酚、2,4,6 - 三氯酚和五氯酚标准溶液进行 HS - SPME 的条件优化试验。

2.1.1 萃取头

萃取头涂层的种类和厚度均会影响顶空固相微萃取的效果, 分别用聚丙烯酸酯 (PA, 85 μm), 聚二甲基硅氧烷 (PDMS, 100 μm), 聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯 (PDMS/DVB, 65 μm) 和聚二甲基硅氧烷/碳分子筛/二乙烯苯 (PDMS/CAR/DVB, 50/30 μm) 四种不同涂层的萃取头对 10.0 μg/L 的 2,4 - 二氯酚、2,4,6 - 三氯酚和五氯酚溶液进行固相微萃取, 比较萃取的效率, 结果表明, PA 涂层萃

取效果最好, 其余三种涂层萃取效果相似。因此选择 85 μm PA 作为萃取涂层进行固相微萃取。

2.1.2 萃取温度

对 40 ~ 90 ℃ 不同萃取温度下的萃取效果进行比较, 结果如图 1 所示, 在 40 ~ 80 ℃ 范围内, 所有目标物的峰面积随温度升高而增大, 说明温度升高对萃取过程有利, 而高于 80 ℃ 时信号值则开始下降, 这可能是因为较高的温度下, 涂层对目标物的吸附能力下降, 导致萃取效果变差。因此选择 80 ℃ 为氯酚类的萃取温度。

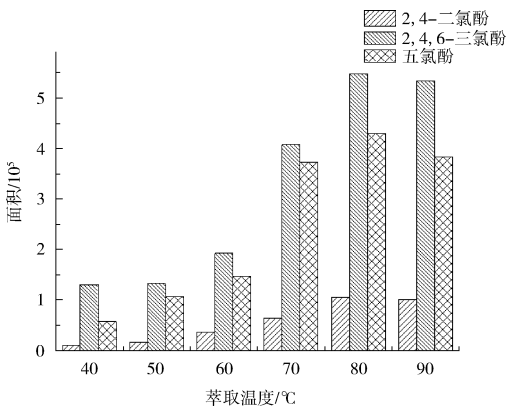


图 1 萃取温度对萃取效果的影响

2.1.3 萃取时间

固定其他实验条件, 在 10 ~ 60 min 范围内考察萃取时间对萃取效果的影响。结果表明: 2,4 - 二氯酚在 40 min 时萃取效果最佳, 2,4,6 - 三氯酚和五氯酚在 50 min 时萃取效果最好 (见图 2), 综合考虑目标物的萃取效率、检出限和灵敏度等因素, 最终选择萃取时间为 50 min。

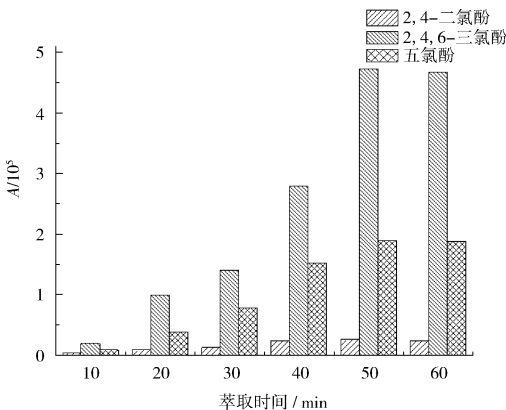


图 2 萃取时间对萃取效果的影响

2.1.4 pH 值

通过向样品中加入一定体积 0.1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液,研究 pH 值变化对氯酚类萃取效果的影响。结果显示,在加入量为 0.1 ~ 0.3 mL 范围内,随 H₂SO₄ 加入量的增加 PA 涂层萃取氯酚的量增加,加入 0.3 mL H₂SO₄ 时对应的峰面积达到最大值(见图 3),这是因为氯酚为弱酸性物质,pH 值降低有利于降低氯酚的电离程度,从而提高气液分配系数和涂层的吸附效率,但酸性过强可能也会对涂层纤维造成损害而缩短其使用寿命,故选择加入 0.3 mL 质量浓度为 0.1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液调节试样的 pH 值。

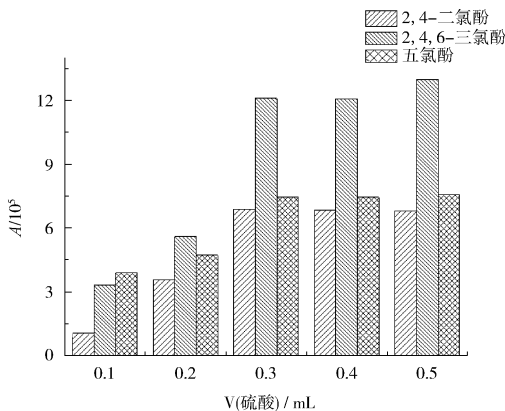


图 3 pH 值对萃取效果的影响

2.1.5 离子强度

在氯酚类化合物的固相微萃取过程中,向溶液中加入一定量的无机盐类(如 NaCl、Na₂SO₄ 等)可增大溶液的离子强度,从而抑制氯酚类化合物的电离,降低其在溶液中的溶解度,有利于目标物向气相的扩散,提高涂层吸附效率^[12],最终不仅能够提高方法的检出限和灵敏度,而且能消除不同离子强度的样品在萃取过程中的差异。实验选择加入 Na₂SO₄ 的方式改变基体溶液的离子强度,并比较其加入量对萃取效率的影响。结果发现,Na₂SO₄ 加入量为 1.5 g 时,2,4-二氯酚和五氯酚得到的响应值最大,即萃取效率最好;Na₂SO₄ 加入量为 2.0 g 时,2,4,6-三氯酚响应值最大,萃取效率最好(见图 4)。综合考虑三种氯酚的萃取效果,选择加入 1.5 g 的 Na₂SO₄ 来调节溶液的离子强度。

2.1.6 搅拌速率和解吸时间

搅拌能够加快化合物的挥发,提高萃取效率。研究比较不同搅拌速率对萃取效率的影响。结果

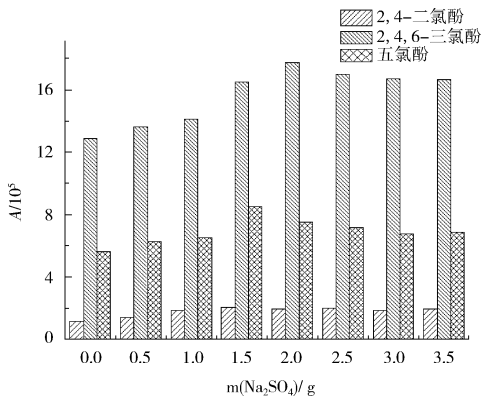


图 4 离子强度对萃取效果的影响

表明,无搅拌时萃取效率很低,搅拌速率为 250 r/min 时,萃取效率明显的提高,搅拌速率继续增大,在 250 ~ 550 r/min 之间时萃取效果几乎一致,故选择萃取的搅拌速率为 250 r/min。

比较不同解吸时间对结果的影响,发现解吸时间为 1 min 时,即可将涂层上吸附的目标化合物完全解吸下来。考虑到延长解吸时间有利于将涂层上的杂质解吸下来,延长该涂层萃取头的使用寿命,以及长时间的高温会对涂层造成损伤等因素,为彻底解吸被吸附的干扰物质且保护萃取头,最终选择解吸时间为 5 min。

2.2 方法评价

2.2.1 线性范围和检出限

在优化条件下,测定 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的线性范围。结果显示,在 0.1 ~ 10 000 μg/L 范围内,方法对 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚具有较好的线性关系, R² 均 > 0.999 (见表 1)。

重复 7 次空白试验,计算平行测定的标准偏差 (S),按照公式 MDL = t_(0.99,n-1) × S 计算方法检出限,检出限为 0.023 ~ 0.13 μg/L (见表 1);定量下限以检出限的 4 倍计算,定量下限为 0.092 ~ 0.51 μg/L (见表 1)。

2.2.2 精密度和回收率

选择 1.0, 10.0 和 100.0 μg/L 3 种浓度的标液分别测定 3 种物质的方法精密度和回收率。精密度分日内精密度和日间精密度,日内精密度由 1 d 内平行测定 6 次结果的相对标准偏差表示,日间精密度由 1 d 测定 1 次、连续测定 6 天结果的相对标准偏差表示。结果如表 2 所示,3 种物质的回收率为 76.8% ~ 93.5%,日内精密度和日间精密度

为 3.2% ~ 7.1% ,检测结果均符合分析要求。

表 1 线性范围和检出限

化合物名称	线性范围($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性方程	线性相关系数(R^2)	检出限($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量下限($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
2,4 - 二氯酚	0.1 ~ 10 000	$y = 32\ 639.9\ x + 17.9$	0.999 3	0.13	0.51
2,4,6 - 三氯酚	0.1 ~ 10 000	$y = 135\ 603.3\ x + 5.46$	0.999 5	0.023	0.092
五氯酚	0.1 ~ 10 000	$y = 94\ 487.2\ x - 100.6$	0.999 7	0.11	0.45

表 2 回收率和精密度

化合物名称	1.0 $\mu\text{g/L}$			10.0 $\mu\text{g/L}$			100.0 $\mu\text{g/L}$		
	回收率/%	日内相对标准差/%	日间相对标准差/%	回收率/%	日内相对标准差/%	日间相对标准差/%	回收率/%	日内相对标准差/%	日间相对标准差/%
2,4 - 二氯酚	76.8	4.2	7.1	85.2	3.6	6.4	90.3	5.8	6.8
2,4,6 - 三氯酚	89.2	3.5	5.6	90.4	3.2	4.3	88.6	5.5	6.5
五氯酚	87.1	4.1	7.5	91.2	2.9	4.1	93.5	4.9	5.7

2.2.3 方法应用

对市区内 3 个不同自来水厂出水口水样(1#、2#、3#)、市工业化工园区 2 个污水处理厂出水口水样(4#、5#)进行分析,结果见表 3。结果显示,除在 4#、5#两个水样中检出 2,4,6 - 三氯酚(分别为

0.102 和 0.114 $\mu\text{g/L}$)外,其他水样中均未检出目标化合物,加标浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 时,回收率为 82.5% ~ 101.7%。证明此法在不同水样基质分析中无明显基质增强或抑制效应,具有普遍适用性,能够满足不同水样中氯酚类化合物的分析需求。

表 3 实际样品回收率测定

化合物名称	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测结果/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)					回收率/%				
		1#	2#	3#	4#	5#	1#	2#	3#	4#	5#
2,4 - 二氯酚	0.10	—	—	—	—	—	89.5%	91.4%	89.4%	91.3%	91.7%
2,4,6 - 三氯酚	0.10	—	—	—	0.102	0.114	92.4%	92.4%	82.5%	101.7%	100.5%
五氯酚	0.10	—	—	—	—	—	83.7%	94.5%	86.9%	92.0%	91.8%

3 结语

建立了一种简便、快速测定水中 2,4 - 二氯酚、2,4,6 - 三氯酚和五氯酚的顶空固相微萃取 - 气相色谱法,并对顶空固相微萃取的实验条件进行了优化。在优化条件下,2,4 - 二氯酚、2,4,6 - 三氯酚和五氯酚的检出限分别为 0.13,0.023 和 0.11 $\mu\text{g/L}$;在 0.1 ~ 10 000 $\mu\text{g/L}$ 范围,线性良好,相关系数 R^2 均大于 0.999;三种化合物在实际样品分析时加标回收率为 82.5% ~ 101.7%。此法样品前处理简便、绿色、检测灵敏度高,样品的萃取和分析过程在线一步完成,不需要人工操作,适用于地表水及地下水等环境水样中 2,4 - 二氯酚、2,4,6 - 三氯酚和五氯酚的常规检测和批量分析。

[参考文献]

[1] 吕玉光,颜承云,石春卉,等. 工业含酚废水的水质分析[J]. 广东微量元素科学,2001,8(5):60 - 63.
[2] 李海玉,张庆,康苏媛,等. 固相萃取 - 气相色谱 - 质谱法测

定木制家具中氯酚类及菊酯类防腐剂[J]. 色谱,2012,30(6):596 - 601.
[3] 杨秋红,程小艳,杨坪,等. 固相萃取 - 高效液相色谱串联质谱法同时检测地表水中的 2,4 - 二氯酚、2,4,6 - 三氯酚和五氯酚[J]. 分析化学,2011,39(8):1208 - 1212.
[4] 马云云,李红莉,时杰,等. C18 固相萃取 - 气相色谱法检测水中氯酚类[J]. 中国环境监测,2009,25(4):46 - 48.
[5] ABRAHAMSSON K, XIE T M. Direct determination of trace amounts of chlorophenols in fresh water, waste water and sea water[J]. Journal of Chromatography A, 1983, 279 (25): 199 - 208.
[6] FATTAHI N, ASSADI Y, HOSSEINI M R M, et al. Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1157 (1 - 2), 23 - 29.
[7] PENG J F, LIU J F, HU X L, et al. Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography [J]. Journal of