

固相萃取 - 高效液相色谱法测定水中氯酚类化合物

冷俊, 夏青, 汤洁

(扬州市环境监测中心站, 江苏 扬州 225007)

摘要:采用固相萃取 - 高效液相色谱法测定水中7种氯酚类化合物, Waters OASIS WAX柱萃取效率最高, 最佳萃取时间和洗脱时间分别为60和5 min。该方法的线性范围为1.0 ~ 40 mg/L, 检出限为0.015 ~ 0.5 $\mu\text{g/L}$, 精密密度为0.558% ~ 2.22%, 回收率范围为83.2% ~ 105%。该方法适用于地表水及饮用水中氯酚类化合物的检测。

关键词:氯酚类化合物; 高效液相色谱; 固相萃取

中图分类号: X832; O657.7⁺²

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2016)02 - 0020 - 03

Determination of Chlorinated Phenolic Compounds in Water by Solid Phase Extraction with High Performance Liquid Chromatography

LENG Jun, XIA Qing, TANG Jie

(Yangzhou Environmental Monitoring Centre, Yangzhou, Jiangsu 225007, China)

Abstract: Seven chlorinated phenolic compounds were determined directly by solid phase extraction (SPE) and high performance liquid chromatography. Using different types of SPE columns, samples were pretreated with acidification, preconcentration, and elution before analysis. The results showed that the Waters OASIS WAX column had the highest extraction efficiency among the columns, and the best extraction time was 60 min and the best elution time was 5 min. The method had a linear regression range of 1.0 ~ 40 $\mu\text{g/mL}$ and a detection limit range of 0.015 ~ 0.5 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviations (RSD) of this method ranged from 0.558% to 2.22%, and the recovery rates ranged from 83.2% to 105%. This method was suitable for the determination of chlorinated phenolic compounds in surface water and drinking water.

Key words: Chlorinated phenolics; High performance liquid chromatography; SPE

氯酚类化合物是用途广泛的化工原料, 主要用于生产农药、医药、助剂产品等^[1]。水中的氯酚类物质易在生物体内富集和积累, 过量摄入可产生急性中毒症状^[2]。目前, 氯酚类物质已被美国列入129种环境优先污染物名单中, 二氯酚、三氯酚被世界野生动物基金会列为内分泌干扰物^[3]。因此, 对于氯酚类物质的高效灵敏快速检测已成为饮用水和环境安全监测的重要部分^[4]。

目前, 氯酚类化合物的测定方法主要有气相色谱法^[5]和液相色谱法。气相色谱法分离效果好, 灵敏度高, 但需要进行衍生化^[6], 其过程烦琐, 不利于进行大量样品的测定。高效液相色谱法可同时分离、分析各种氯酚类化合物, 具有选择性好、灵敏度高、操作简便等优点^[7], 并且结合固相萃取法, 检出限较低^[8]。现采用固相萃取法进行萃取, 通过对比不同萃取柱及萃取时间, 确定水中7种氯

酚类化合物的最佳萃取条件, 并利用高效液相色谱法进行水中氯酚类化合物的检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 SCL-10AVP 高效液相色谱仪, 配备二极管阵列(PDA)检测器, C18 色谱柱(VP-ODS 150 mm \times 4.6 mm); 固相萃取装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司); 氮吹浓缩仪(瓦里安公司); HLB 固相萃取小柱(上海 Waters 公司); 超纯水机(Millipore 公司)。

甲醇、乙腈和二氯甲烷为色谱纯, 购自百灵威公司; 盐酸、醋酸和氯化钠为优级纯, 购自国药集团。

1 000 mg/L 的氯酚类化合物混标: 由购于百灵威公司的 4-氯酚、2,4-二氯酚、2,6-二氯酚、

收稿日期: 2015-07-03; 修订日期: 2015-08-23

作者简介: 冷俊(1985—), 男, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚、2,3,4,6-四氯酚、五氯酚溶于甲醇进行配置。

1.2 色谱条件

流动相为乙腈和含1% (V/V) 醋酸的纯水;梯度淋洗程序:0~8 min;乙腈47% (V/V);8~20 min;乙腈从47% (V/V) 梯度上升至60% (V/V);20~30 min;乙腈60% (V/V);30~32 min;乙腈从60% (V/V) 梯度下降至47% (V/V)。紫外波长设置参数为225 nm;柱温40℃;进样量10 μL;流动相流速为1 mL/min。

1.3 标准曲线配制

分别吸取1 000 mg/L 氯酚标准溶液1.0, 2.0, 5.0, 10, 20 和 40 μL 到1 mL 甲醇中, 配制成质量浓度为1.0, 2.0, 5.0, 10, 20 和 40 mg/L 的标准浓度系列, 绘制标准曲线。

1.4 样品前处理

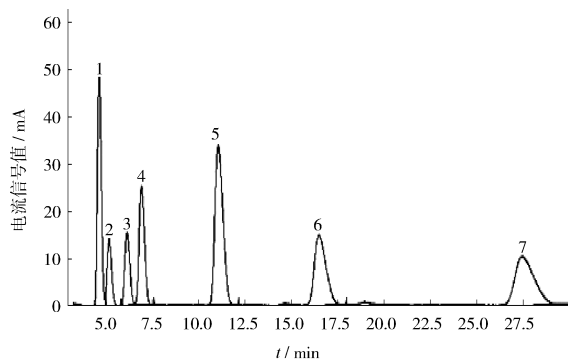
取1 L 水样经0.45 μm 微孔滤膜过滤, 盐酸调节pH 值为1~2, 再加入5 g 氯化钠, 搅拌溶解。依次用甲醇、超纯水活化固相萃取小柱, 控制不同萃取时间, 进行水样富集。以20 mL 二氯甲烷洗脱并氮吹至0.5 mL, 加入甲醇后再氮吹定容至1 mL, 进行液相色谱分析。

2 结果讨论

2.1 标准色谱图与标准曲线

7种氯酚类化合物的标准色谱图见图1。以每种目标化合物的响应峰面积为纵坐标, 以质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 得到系列线性方程和相关系数, 结果见表1。结果表明: 在1.0~40 mg/L 范

围内, 方法线性良好, 相关系数 r 均 > 0.999。



1,1,4-氯酚; 2,2,4-二氯酚; 3,2,6-二氯酚; 4,2,4,5-三氯酚; 5,2,4,6-三氯酚; 6,2,3,4,6-四氯酚; 7. 五氯酚

图1 7种氯酚类物质标准色谱图

表1 氯酚类化合物标准曲线

样品名称	线性方程	相关系数
4-氯酚	$y = 20\ 387.98x + 13\ 449.45$	0.999 9
2,4-二氯酚	$y = 8\ 941.77x + 2\ 198.98$	0.999 8
2,6-二氯酚	$y = 16\ 363.86x + 6\ 897.77$	0.999 6
2,4,5-三氯酚	$y = 35\ 177.28x + 9\ 503.84$	0.999 5
2,4,6-三氯酚	$y = 7\ 780.00x - 1\ 849.99$	0.999 7
2,3,4,6-四氯酚	$y = 21\ 976.88x + 12\ 581.36$	0.999 4
五氯酚	$y = 29\ 486.70x + 18\ 112.38$	0.999 3

2.2 萃取柱

分析水中微量酚类化合物时, 物质极性强弱不同, 在萃取柱中的吸附性也不同。现选取不同型号的固相萃取柱对10.0 μg/L 的氯酚标准溶液富集后进行测试, 回收率测定结果见表2。

表2 不同萃取柱的回收率实验结果

%

柱型号	4-氯酚	2,4-二氯酚	2,6-二氯酚	2,4,5-三氯酚	2,4,6-三氯酚	2,3,4,6-四氯酚	五氯酚
Welchrom BRP	52.3	58.1	60.2	62.3	64.1	66.2	68.7
Simon Aldrich Classic PEP	56.2	61.2	60.3	44.1	47.1	50.6	58.2
Supelclean ENVI - Carb	75.2	76.2	79.2	80.9	78.5	77.5	80.2
Waters Sep - PakVac 6CC - C18	81.2	83.2	81.2	83.9	81.2	79.6	80.2
Waters OASIS HLB Cartridge	85.3	87.6	88.6	88.7	86.8	85.9	87.7
Waters OASIS MAX 6CC	84.5	85.6	86.1	87.2	88.3	89.6	90.3
Waters OASIS WAX 6CC	91.3	90.5	92.3	92.8	91.0	93.3	91.9

由表2可知, 前两种固相萃取柱对7种氯酚类物质萃取效率较低, Supelclean ENVI - Carb 柱子萃取效率适中, 而 Waters 公司的4种萃取柱由于极性强弱不同, 对于酸性强弱不同的物质, 吸附效果

也不同, 4种柱子均可以分析水中7种氯酚。由于氯酚随着苯环取代的氯原子数目的增加, 其酸性增强, 而 Waters OASIS WAX 柱子对于带有强吸电子基团的酸性化合物具有较强的选择吸附性, 因而萃

取效率最高。

2.3 萃取时间和洗脱时间

萃取时间长短会影响对目标化合物的富集,现通过设置萃取时长分别为10,20,40,60,80和100 min,来考察萃取时间对回收率的影响,结果见图2。由图2可见,随着萃取时间的延长,萃取效率不断提高,60 min时,萃取效率最大。随着时间的继续推移,目标物吸附在萃取柱中时间过久,导致萃取率开始降低。故选择萃取时间为60 min。

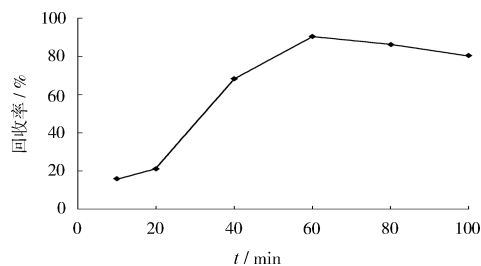


图2 萃取时间对回收率影响

通过控制洗脱时间分别为1,2,3,4,5,6和7 min,来考察洗脱时间对检测结果的影响,结果见图3。由图3可知,当洗脱时间控制在5~6 min时,萃取效率较高,随着时间推移,洗脱液挥发,导致萃取效率略微降低。故选择洗脱时间为5 min。

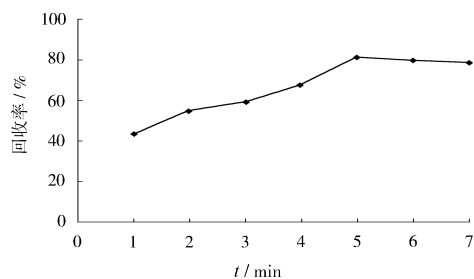


图3 洗脱时间对回收率影响

2.4 方法的检出限、精密度和准确度

在1 L超纯水中加入氯酚类标准溶液,按照样品前处理步骤处理后分析。各化合物的检出限^[9]、精密度和准确度结果见表3。其中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的检出限均低于《GB 3838-2002》中集中式生活饮用水地表水特定项目标准限值^[10]。

2.5 实际水样的测定

采集饮用水源地4个水厂的水样进行分析,测

定结果均未检出目标物。进行实际样品加标回收实验,平行测定7次,各种物质的加标回收率结果见表3,实际水样检测的回收率为83.2%~105%。

表3 方法检出限、精密度、准确度和加标回收率

样品名称	地表水测定值/(mg·L ⁻¹)	RSD/%	实际样品加标回收率/%	检出限/(μg·L ⁻¹)
4-氯酚	—	1.1	91.2~95.7	0.015
2,4-二氯酚	—	0.68	85.7~96.4	0.11
2,6-二氯酚	—	1.6	85.0~101	0.15
2,4,5-三氯酚	—	1.5	83.2~97.0	0.3
2,4,6-三氯酚	—	0.56	86.4~94.1	0.02
2,3,4,6-四氯酚	—	2.2	84.4~89.2	0.3
五氯酚	—	1.1	91.2~105	0.5

3 结语

采用固相萃取-高效液相色谱法测定水中的7种氯酚类化合物,该法在1.0~40 μg/mL范围内,具有较好的线性相关性,对萃取条件进行优化后,其检出限较低,回收率较好。该方法对于地表水及饮用水中氯酚类化合物的检测具有良好的适用性。

[参考文献]

- [1] 奚旦立,孙裕生,刘修英. 环境监测[M]. 北京:高等教育出版社,1998.
- [2] GLAZE W, KANG J, CHAPIN D. Priority pollutants: A prospective view [J]. Environment science & technology, 1979, 13: 416-424.
- [3] 李文超,何欢,杨绍贵,等. 自制固相微萃取涂层用于自来水中五氯酚的测定[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(2): 20-27
- [4] 何韧,王婀娜,刘晶晶,等. 氯酚类化合物测定方法研究进展[J]. 化工环保, 2010, 30(6): 496-500.
- [5] 佟柏龄,李新纪,徐维并. 衍生化预处理-气相色谱法测定水中酚类污染物[J]. 岩矿测试, 1994 (4): 293-297.
- [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.
- [7] 何燧源,金云云,何方,等. 环境化学[M]. 上海:华东理工大学出版社, 1996.
- [8] 胡冠九,李娟,袁力,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中微囊藻毒素质量控制指标研究[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(4): 13-16.
- [9] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准质修订技术导则:HJ 168-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2010.
- [10] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准:GB 3838-2002[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.