

毛细管气相色谱法测定水中氯苯类化合物

杨丽莉, 母应锋, 姚诚, 胡恩宇, 纪英

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要: 采用毛细管气相色谱法同时分离测定水中 11 种氯苯类化合物。用 DB-23 毛细管柱分离, 电子捕获检测器检测, 方法线性关系良好, 水中氯苯类的最低检出限分别为: 二氯苯 $0.74 \mu\text{g/L} \sim 0.89 \mu\text{g/L}$, 三氯苯 $0.17 \mu\text{g/L} \sim 0.21 \mu\text{g/L}$, 四氯苯 $0.07 \mu\text{g/L} \sim 0.11 \mu\text{g/L}$, 五氯苯 $0.04 \mu\text{g/L}$, 六氯苯 $0.02 \mu\text{g/L}$, 加标回收率在 83.5% ~ 101% 之间, RSD 在 1.4% ~ 5.2% 之间。

关键词: 毛细管; 气相色谱法; 氯苯类化合物; 水质

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)02-0034-02

Detem ination of Chlorobenzenes in Water by Gas Chromatography

YANG Li-li MU Ying-feng YAO Cheng HU En-yu JI Ying

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract A method is for 11 kinds of chlorobenzenes detem ination in water samples which separated by DB-23 fused silica capillary column and detected with GC-ECD. The linear relation between instrument responds and calibration standard was excellent. The limits of detection of dichlorobenzenes in water sample were $0.74 \mu\text{g/L} \sim 0.89 \mu\text{g/L}$ respectively, trichlorobenzenes $0.17 \mu\text{g/L} \sim 0.21 \mu\text{g/L}$, tetrachlorobenzenes $0.07 \mu\text{g/L} \sim 0.11 \mu\text{g/L}$, pentachlorobenzene $0.04 \mu\text{g/L}$ and hexachlorobenzene $0.02 \mu\text{g/L}$. The recovery range was between 83.5% ~ 101%, RSD 1.4% ~ 5.2%.

Key words Capillary; Gas chromatography; Compounds of chlorobenzenes; Water quality

水中氯苯类有机污染物主要来源于染料、制药、农药和有机合成等工业污染, 对人体的皮肤、结膜和呼吸器官有刺激作用, 可在人体内蓄积, 抑制神经中枢, 损害肝脏和肾脏。2002 年颁布实施的《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 对二氯苯、三氯苯、四氯苯、六氯苯都作出了限量规定。《水和废水监测分析方法》(第 4 版) 和《生活饮用水卫生规范》中均规定了氯苯类化合物的测定方法, 但因使用填充柱, 柱效低, 分离效果差, 分析时间长。有报道^[1] 采用固相萃取方法测定水中痕量氯苯类化合物, 但仅测定 8 种目标组分, 而且使用填充柱, 分离效果不理想。今采用强极性毛细管柱^[2-5] 对 11 种氯苯类化合物分离测定, 方法简便快速, 灵敏度高, 能满足饮用水、地表水的监测要求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC-2010 型气相色谱仪, ⁶³Ni 电子捕获检测器, AOC-20 自动进样器, GC-Solution 色谱工作站 (日本岛津公司)。

1, 2-二氯苯、1, 3-二氯苯、1, 4-二氯苯标准储备液: 1.0 g/L, 国家环保总局标准物质研究所; 1, 3, 5-三氯苯、1, 2, 4-三氯苯、1, 2, 3-三氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、1, 2, 3, 4-四氯苯标准储备液: 0.10 g/L, 国家标准物质研究中心; 1, 2, 3, 5-四氯苯、五氯苯、六氯苯标准对照品, SUPELCO 公司; 石油醚 (60℃ ~ 90℃), 分析纯; 甲醇, 色谱纯 (Merck 公司)。

收稿日期: 2006-04-06 修订日期: 2007-02-05

作者简介: 杨丽莉 (1968-), 女, 江苏沛县人, 高级工程师, 大学, 从事环境监测工作。

1.2 标准溶液配制

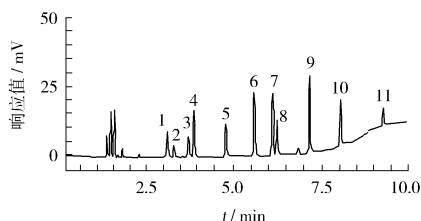
精确称取 1, 2, 3, 5-四氯苯、五氯苯、六氯苯适量, 分别用甲醇配制成 1.0 g/L 标准储备液, 于 4 °C 冰箱避光保存。

用甲醇将各标准储备液稀释配制成混合标准溶液, 其中二氯苯质量浓度为 50.0 mg/L, 三氯苯质量浓度为 10.0 mg/L, 四氯苯质量浓度为 5.0 mg/L, 五氯苯质量浓度为 2.0 mg/L, 六氯苯质量浓度为 1.0 mg/L。

1.3 色谱条件

色谱柱: DB-23 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。

进样口温度 240 °C; 检测器温度 260 °C; 柱温: 90 °C (1.0 min) 以 10 °C/min 升至 140 °C, 再以 20 °C/min 升至 200 °C (1.0 min); 载气: 氮气 (99.999%), 柱内载气流量 2.0 mL/min 分流进样, 分流比 10:1; ECD 电流 0.5 nA; 尾吹气流量 40 mL/min。氯苯类化合物色谱峰见图 1。



1—1, 3-二氯苯; 2—1, 4-二氯苯; 3—1, 2-二氯苯;
4—1, 3, 5-三氯苯; 5—1, 2, 4-三氯苯; 6—1, 2, 3-三氯苯;
7—1, 2, 3, 5-四氯苯; 8—1, 2, 4, 5-四氯苯; 9—1, 2, 3, 4-四氯苯; 10—五氯苯; 11—六氯苯

图 1 氯苯类化合物色谱峰

1.4 样品前处理

取 10 mL 水样于离心管中, 加入 2.0 mL 石油醚, 振荡 0.5 min, 静置分层后取有机萃取液 2.0 μL 注入气相色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 分析条件的选择

《水和废水监测分析方法》(第 4 版)和《生活饮用水卫生规范》中氯苯类化合物的分析方法, 推荐使用的都是填充柱分离, 电子捕获检测。由于填充柱柱效低, 分离效果差, 特别是加入有机皂土混合固定液, 使用一段时间后, 分离度下降, 容易造成定性定量偏差, 而且样品分离时间长, 工作效率较

低。参照美国 EPA 8270 方法, 在选择可替代填充柱的毛细管柱时发现, 在低极性和中等极性的 DB-1 和 DB-17 柱上, 1, 2, 3, 5-四氯苯和 1, 2, 4, 5-四氯苯分不开, 保留时间基本一致, 而二者在电子捕获检测器上的响应差别很大, 用合并峰面积计算总量会带来较大的误差。改用极性较强的 DB-23 毛细管柱则可在 10 min 内将 11 种化合物完全分离, 定量准确, 提高了工作效率。在选定的色谱条件下, 硝基苯类化合物和硝基氯苯类化合物均不干扰分析。毛细管柱的高柱效可降低检出限 10 倍以上, 因而可减少取样量和萃取溶剂的使用量, 操作更简便, 还可以减少对环境的污染和对操作人员的健康损害。

2.2 线性关系试验

取去离子水 10 mL, 分别加入 0 μL、8 μL、20 μL、40 μL、80 μL、200 μL 混合标准溶液, 配制标准溶液系列, 按样品前处理方法处理后在上述色谱条件下测定。以水样中各组分质量浓度 x 为横坐标, 响应峰面积 y 为纵坐标, 绘制标准曲线, 11 个组分线性关系均良好, 结果见表 1。

表 1 各组分线性关系

化合物	回归方程	相关系数 r
1, 2-二氯苯	$y = 88.3x + 7.105$	0.998 8
1, 3-二氯苯	$y = 43.4x + 2.808$	0.998 4
1, 4-二氯苯	$y = 81.3x + 5.816$	0.999 2
1, 3, 5-三氯苯	$y = 1.0267x + 4.138$	0.998 5
1, 2, 4-三氯苯	$y = 774.2x + 2.771$	0.998 4
1, 2, 3-三氯苯	$y = 1.461x + 4.540$	0.998 6
1, 2, 4, 5-四氯苯	$y = 1.393x + 2.680$	0.999 4
1, 2, 3, 5-四氯苯	$y = 2.6656x + 2.537$	0.999 3
1, 2, 3, 4-四氯苯	$y = 3.0278x - 894$	0.999 9
五氯苯	$y = 5.544x - 108$	0.999 7
六氯苯	$y = 4.318x - 738$	0.999 0

2.3 检出限与定量下限

在空白试验用水中添加 4.0 μL 氯苯类标准溶液, 按照样品处理方法平行分析 7 次, 计算标准偏差 s , 检出限与定量下限, 结果见表 2。

2.4 精密度与加标回收试验

取去离子水 10 mL, 分别加入 4 μL、20 μL、80 μL 混合标准溶液, 按样品前处理方法处理后在上述色谱条件下平行测定 6 次, RSD 在 1.4% ~ 5.2% 之间。与相同质量浓度的标准溶液相比, 计算

(下转第 38 页)

2.6 准确度

在 500 mL 空白水中添加 0.05 μg 呋喃丹, 按照样品制备方法处理, 测定结果见表 2。

表 2 准确度试验结果 (n = 6)

化合物名称	添加值 m / μg	加标回收率 %						平均加标回收率 %
		1	2	3	4	5	6	
呋喃丹	0.05	103	93	110	104	102	97	102

2.7 实际水样测定

应用该方法测定 3 份地表水样, 呋喃丹质量浓度分别为 0.016 mg/L, 0.025 mg/L, 0.043 mg/L, 加标回收率分别为 103%、101%、106%。

3 结论

采用二氯甲烷提取, 气相色谱 - 氮磷检测器测定水中的呋喃丹, 检出限低, 精密度良好, 回收率高, 测定结果令人满意。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国卫生部. GB/T 17331 - 1998 食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.

[2] 杨大进, 方从容, 张莹. 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯农药多残留的测定 [J]. 中国食品卫生杂志, 1997, 9(5): 9- 11.

[3] MATTERN G C, SINGER G M, LOUIS J, et al Determination of several pesticides with a chemical ionization ion trap detector [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(2): 402- 407.

[4] 李娟, 赵永刚, 丁曦宁. 固相萃取/高效液相色谱法测定地表水中氨基甲酸酯类农药 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 33- 34

[5] 李萍. 氨基甲酸酯农药残留分析方法 [J]. 国外医学卫生学分册, 1999, 26(6): 366- 371

[6] EPA 507, Determination of nitrogen and phosphorus-containing pesticides in water by gas chromatography with a nitrogen and phosphorus detector [S].

(上接第 35 页)

表 2 方法检出限与定量下限 μg/L

化合物	添加量	标准偏差 s	检出限	定量下限
1,2-二氯苯	20.0	0.273	0.82	2.73
1,3-二氯苯	20.0	0.247	0.74	2.47
1,4-二氯苯	20.0	0.297	0.89	2.97
1,3,5-三氯苯	4.0	0.056	0.17	0.56
1,2,4-三氯苯	4.0	0.068	0.20	0.68
1,2,3-三氯苯	4.0	0.071	0.21	0.71
1,2,4,5-四氯苯	2.0	0.024	0.07	0.24
1,2,3,5-四氯苯	2.0	0.036	0.11	0.36
1,2,3,4-四氯苯	2.0	0.023	0.07	0.23
五氯苯	0.8	0.014	0.04	0.14
六氯苯	0.4	0.008	0.02	0.08

表 3 精密度与加标回收试验结果 (n = 6)

化合物	加入量	测得量	回收率	RSD
	ρ/(μg·L ⁻¹)	ρ/(μg·L ⁻¹)	%	%
1,2-二氯苯	100	94.7	94.7	1.4
1,3-二氯苯	100	93.7	93.7	1.6
1,4-二氯苯	100	101	101	1.6
1,3,5-三氯苯	20.0	17.9	89.5	3.4
1,2,4-三氯苯	20.0	18.0	90.0	3.6
1,2,3-三氯苯	20.0	18.2	91.0	3.7
1,2,4,5-四氯苯	10.0	10.1	101	2.8
1,2,3,5-四氯苯	10.0	9.05	90.5	4.3
1,2,3,4-四氯苯	10.0	10.1	101	3.0
五氯苯	4.0	3.66	91.5	5.2
六氯苯	2.0	1.67	83.5	5.1

各组分的添加回收率在 83.5% ~ 101% 之间, 表明该方法有良好的精密度与准确度, 完全能达到地表水的监测要求。精密度与加标回收试验结果见表 3。

2.5 样品分析

用该方法对饮用水、长江南京段各断面和部分废水样品检测, 结果表明, 在饮用水和长江各断面水中氯苯类化合物均未检出, 废水样品中也仅检出微量的氯苯类有机污染物, 远低于集中式饮用水源地的标准限值, 说明在本地区此类物质对人们的生活影响不大。

[参考文献]

[1] 周志航, 陈建军, 方治, 等. 水中痕量氯苯类化合物的富集及测定 [J]. 色谱, 1997, 15(2): 176- 177.

[2] 杨红斌. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速分析水中氯苯类化合物 [J]. 理化检验 - 化学分册, 1999(3): 2- 4

[3] 顾海东. 吹扫捕集 - 气相色谱法测定水中挥发性卤代烃和氯苯 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(6): 26- 28.

[4] 王若苹. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速同步分析水中硝基苯类及氯苯类化合物 [J]. 中国环境监测, 2005(6): 4- 5

[5] 刘斌, 徐民, 陈山, 等. 顶空 - 毛细管气相色谱法测定水中氯苯类化合物 [J]. 黑龙江环境通报, 2006(4): 25- 26.