

气相色谱法测定土壤中五氯酚

周延生, 王晓, 王兴民

(山东省分析测试中心, 山东 济南 250014)

摘要: 采用索氏提取 - 气相色谱法测定土壤中的五氯酚, 优化了试验条件。方法在 $0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 200 \mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内线性良好, 检出限为 $0.03 \mu\text{g}/\text{kg}$, 空白土壤加标样测定的 RSD 为 2.6%, 回收率为 95.4% ~ 101%。

关键词: 五氯酚; 索氏提取; 气相色谱法; 土壤

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006 - 2009(2009)03 - 0045 - 03

Determination of Pentachlorophenol in Soil by Gas Chromatography

ZHOU Yan-sheng, WANG Xiao, WANG Xing-min

(Shandong Analysis and Test Center, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract: The pentachlorophenol in soils was determined by GC with Soxhlet extraction. The experimental conditions were optimized to produce the following results: good linearity in the range from $0 \mu\text{g}/\text{kg}$ to $200 \mu\text{g}/\text{kg}$, the detection limits $0.03 \mu\text{g}/\text{kg}$, the RSDs of the blank soils added standard samples 2.6%, and the recoveries from 95.4% to 101%.

Key words: Pentachlorophenol; Soxhlet extraction; Gas chromatography; Soil

五氯酚 (PCP) 作为除草剂及白蚁杀虫剂, 广泛应用于木材保护。PCP 对人和动物生长极为有害, 且在生物体内具有积累特性, 是国内外优先监测的一种主要的持久性有机污染物 (POPs)^[1-2]。环境中 PCP 的分析方法有高效液相色谱法^[3-4]、流动注射分光光度法^[5]、免疫分析法^[6]、气相色谱 - 傅立叶变换红外光谱法^[7]、气相色谱 - 质谱法^[8-9]、气相色谱法 (GC)^[10] 等, 其中气相色谱法操作简便, 灵敏度高, 较为常用。土壤中有机的提取常采用索氏提取法、超声提取法和加压溶剂萃取法, 索氏提取法成本较低, 准确度高, 重复性好。今采用索氏提取 - 气相色谱法测定土壤中 PCP, 获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, 带 7683B 型自动进样器、微池电子捕获检测器 (μECD) 和 2070 化学工作站, DB - XLB 色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$), 美国安捷伦公司; 旋转蒸发器, 东京理化

器械株式会社。

100 mg/L 五氯酚标准溶液, 农业部环境保护科研监测所; 正己烷、丙酮, 色谱纯; 乙酸酐, 分析纯, 使用前用精馏柱净化提纯; 碳酸钾、无水硫酸钠, 分析纯, 使用前于 650°C 马弗炉中烘 4 h; 浓硫酸、硅藻土, 分析纯。

1.2 色谱条件

进样口温度 260°C ; 自动进样器分流进样, 分流比 10:1; 进样体积 $1.0 \mu\text{L}$; 载气为氮气, 恒流模式, 流量 $2 \text{ mL}/\text{min}$; 检测器温度 320°C ; 尾气为氮气, 流量 $60 \text{ mL}/\text{min}$; 色谱柱采用程序升温: 初温 140°C (保持 1 min), 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 300°C (保持 3 min)。

1.3 提取

土壤样品采集后, 摊成 2 cm 厚的薄层, 间断地压碎、翻拌, 拣出碎石、砂砾及植物残体等杂质, 再

收稿日期: 2008 - 10 - 16; 修订日期: 2009 - 03 - 20

基金项目: 山东省科学院发展基金资助项目 (2008 - 04)

作者简介: 周延生 (1970—), 男, 山东济宁人, 工程师, 硕士, 从事环境样品检测工作。

经风干后,研磨、过 60 目筛。准确称取 20 g 土样置于小烧杯中,加入 4 g 硅藻土、2 mL 0.1 mol/L 硫酸溶液,充分混匀,无损转移至索氏提取器滤纸筒中,加入 150 mL 正己烷-丙酮混合溶液(体积比为 1:1),于 70 °C 恒温水浴锅中加热回流 12 h。

1.4 净化与衍生化

萃取完成后,用旋转蒸发器浓缩样品至近干,转移至分液漏斗中,用 10 mL 0.1 mol/L 碳酸钾溶液提取。萃取 3 次后,合并碳酸钾溶液,用 10 mL 正己烷提取水相,弃去正己烷相,共提取 3 次。加入 2 mL 乙酸酐,振荡 2 min 后用 10 mL 正己烷萃取 3 次,合并萃取液于鸡心瓶中。在 50 °C 水浴下,用旋转蒸发器浓缩萃取液至近干,转移至刻度离心管中,定容至 2.0 mL,加入 1 g 无水硫酸钠脱水后待测。

2 结果与讨论

2.1 提取与净化

PCP 易形成五氯酚盐,影响有机溶剂萃取,一般用硫酸或盐酸对土壤样品酸化,防止五氯酚盐的生成。该试验以硫酸为酸化试剂,其浓度不能太高,以防止样品产生磺化反应,生成黑色粘稠状物质,影响样品的后续处理及回收率。试验表明,对于 20 g 土壤样品,加入 2 mL 0.1 mol/L 硫酸溶液酸化,可满足萃取要求。

PCP 的提取一般采用正己烷-丙酮混合溶液(体积比为 1:1)^[8,10-12]为提取剂,也有报道使用水-甲醇^[4]、氟里昂-113-甲醇^[7]、甲醇-水-三乙胺(体积比为 80:20:2)^[13],但不常见。综合考虑所用试剂的沸点及对后续处理的影响,该试验采用正己烷-丙酮混合溶液(体积比为 1:1)提取土壤中的 PCP。

正己烷-丙酮对于土壤中大多数有机物都有提取作用,而基体干扰是影响检测灵敏度的一个重要因素,因而提取液的净化必不可少。常用的方法有碳酸钾溶液反萃取法^[10-11]、磷酸氢二钠缓冲液反萃取法^[10]、SPE 净化^[8,13]等。采用溶液反萃取法净化时,由于萃取液中的丙酮易溶于水,会影响 PCP 的提取效率。该试验在反萃取前,先用旋转蒸发器将萃取液蒸至近干,可基本消除丙酮的影响,注意不能蒸干,否则会影响回收率。试验表明,碳酸钾反萃取完成后效果并不理想,可用正己烷对碳酸钾溶液再次萃取,可有效去除有机物干扰。净化

前后样品溶液色谱峰见图 1(a)(b)。

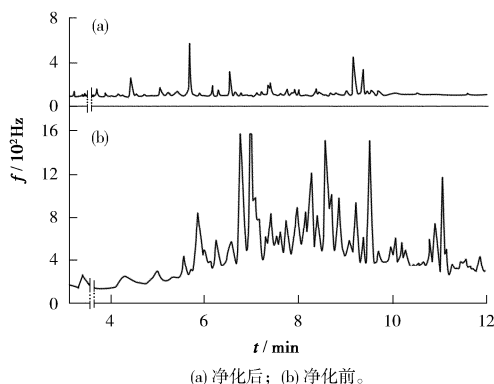


图 1 样品溶液色谱峰

2.2 色谱分离

土壤样品基体比较复杂,测定时必须避免干扰物质影响。通过空白试验和加标试验,对样品萃取、净化后,采用 DB-XLB 色谱柱,PCP 与干扰物质基本可以达到基线分离。PCP 衍生物五氯苯乙酸酯色谱峰见图 2。

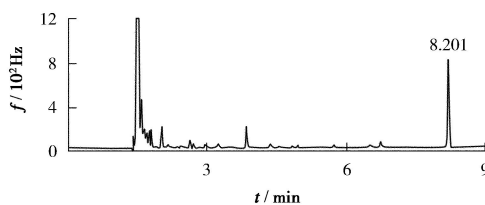


图 2 PCP 衍生物五氯苯乙酸酯色谱峰

2.3 方法线性与检出限

在空白土壤样品中加入 PCP 标准物质,制备成 7.00 μg/kg、20.0 μg/kg、50.0 μg/kg、100 μg/kg、150 μg/kg、200 μg/kg 加标土壤样品系列,老化 4 h 后,用该方法测定,以质量比为横坐标、峰面积为纵坐标,得线性方程为 $Y = 91.01X - 212.4$,相关系数 $r = 0.9996$ 。

按照信噪比 $S/N = 3$,采用逐级稀释的方法得 PCP 检出限为 0.03 μg/kg。

2.4 精密度与加标回收试验

用空白土壤配制 7.00 μg/kg PCP 加标样,用该方法测定,RSD 为 2.6% ($n = 10$),回收率为 95.4% ~ 101% ($n = 6$)。

2.5 实际样品测定

用该方法测定某实际土壤样品,通过标准加入

法,并经 DB - 35ms柱和 DB - XLB 柱双柱确认, PCP 质量比为 1.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。实际样品色谱峰见图 3。

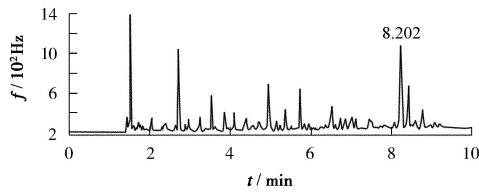


图 3 实际样品色谱峰

3 结语

以正己烷 丙酮为萃取试剂,硫酸酸化,采用索氏提取法萃取,再用正己烷净化,乙酸酐衍生化,气相色谱法测定土壤中的 PCP,方法重复性好,准确度高,仪器设备简单,适用于常规实验室对土壤中 PCP 的检测。

[参考文献]

[1] United Nations Environment Programme. Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) [R]. Stockholm: United Nations Environment Programme, 2001.

[2] RAO K R. Pentachlorophenol: chemistry, pharmaceutical, and environmental toxicology[M]. New York: Plenum Press, 1978.

[3] 李萍,管秀娟. 吸附 - 共代谢再生污泥法降解五氯苯酚的研究 [J]. 环境科学与技术, 2007, 25 (2): 13 - 14.

[4] ALONSO M C, PUIG D, SLEGONER I et al Determination of

priority phenolic compounds in soil samples by various extraction methods followed by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry[J]. J Chromatogr, 1998, 823 (1 - 2): 231 - 239.

[5] RODRIGUEZ A M, YANEZ S P, POLO D L. Determination of pentachlorophenol by flow-injection analysis with spectrophotometric detection[J]. Talanta, 1988, 35 (8): 601 - 604.

[6] PATRICIA N, ANGEL M, ROSA P, et al Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for pentachlorophenol [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 460 (2): 279 - 288.

[7] ANDRE B, ROLAND G, PIERRE T, et al Determination of pentachlorophenol and its hydrocarbon solvent in wood, soil, and water by gas chromatography and FT-IR spectroscopy in a single-sample treatment[J]. Anal Chem, 1995, 67 (2): 442 - 446.

[8] 王俊,孙津生. 河流底泥沉积物中五氯酚和六氯苯残留的同时测定 [J]. 质谱学报, 2006, 27 (2): 79 - 83.

[9] 范苓,夏豪刚. 气相色谱/质谱法测定水中五氯酚 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13 (1): 33 - 34.

[10] 孙磊,蒋新,周健民,等. 红壤中痕量五氯酚的气相色谱法测定 [J]. 分析化学, 2003, 31 (6): 716 - 719.

[11] LUCIANA P, MARIA L R. Methods for determination of hexachlorobenzene and pentachlorophenol in soil samples [J]. Talanta, 1998, 46 (5): 915 - 920.

[12] LIU Y, WEN B, SHAN X. Determination of pentachlorophenol in wastewater irrigated soils and incubated earthworms [J]. Talanta, 2006, 69 (5): 1254 - 1259.

[13] JIN M, WANG B. Characterization of pentachlorophenol in soil by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Donghua University (Eng ed), 2004, 21 (6): 146 - 148.

(上接第 13 页)

[5] ALLWINE K J, MELSAR W C D. A mesoscale air quality model for complex terrain: volume 1 - overview, technical description and user's guide [M]. Richland, Washington: Pacific Northwest Laboratory, 1985.

[6] SCREJIS, STRMATIC D G, YAMARTNO R J. A user's guide for the CALMET dispersion model (Version 5) [M]. Concord, MA: Earth Tech Inc, 2000: 15 - 31.

[7] 蒋维楣. 空气污染气象学 [M]. 南京: 南京大学出版社, 2003: 102 - 104.

[8] Environmental Protection Agency. A comparison of CALPUFF with ISC3 [M]. North Carolina: Office of Air Quality Planning and Standards Research Triangle Park, NC, 1998: 1 - 10.

[9] Environmental Protection Agency. A comparison of CALPUFF modeling results to two tracer field experiments [M]. North Carolina: Office of Air Quality Planning and Standards Research Triangle Park, NC, 1998: 26 - 27.

[10] 王淑兰,张远航,钟流举,等. 珠江三角洲城市间空气污染的

相互影响 [J]. 中国环境科学, 2005, 25 (2): 133 - 137.

[11] 宋宇,陈家宜,蔡旭晖. 石景山工业区 PM_{10} 污染对北京市影响的模拟计算 [J]. 环境科学, 2002 (23): 65 - 68.

[12] 王黎强,周阿舒,王琦,等. 区域大气质量评价数值模式系统的建立及试用 [J]. 气象科技, 2007, 35 (6): 764 - 770.

[13] 杨多兴,韩永伟,拓学森. 门头沟生态区排放的大气颗粒物输送的模拟研究 [J]. 西南大学学报 (自然科学版), 2007, 29 (5): 113 - 118.

[14] 岳丽,段宁,刘厚凤. 贵州“西电东送”火电项目对区域 NO_x 的影响 [J]. 科技信息 (科学·教研), 2007, 13 (1): 21 - 23.

[15] HOLMES N S, MORAWSKA L. A review of dispersion modeling and its application to the dispersion of particles: an overview of different dispersion models available [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40 (30): 5902 - 5928.

[16] 张建国,安宇,魏利军. 危险化学品事故应急响应大气扩散模型及系统概述 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20 (2): 7 - 8.

本栏目责任编辑 姚朝英