

固相萃取 - 高效液相色谱法测定饮用水中酚类化合物

张丽, 李楠, 万延延

(连云港市环境监测中心站, 江苏 连云港 222001)

摘要: 采用固相萃取 - 高效液相色谱法测定饮用水中酚类化合物, 优化了试验条件。方法在 0 mg/L ~ 40.0 mg/L 范围内线性良好, 14 种酚类化合物的检出限为 0.6 μg/L ~ 2.6 μg/L, 水样平行测定的 RSD 为 0.2% ~ 2.7%, 加标回收率为 96.3% ~ 99.9%。

关键词: 酚类化合物; 固相萃取; 高效液相色谱法; 饮用水

中图分类号: O657.72 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)01-0049-03

Determination of Phenol Compounds by SPE-HPLC in Drinking Water

ZHANG Li, LIN Nan, WAN Yanyan

(Lianyungang Environmental Monitoring Central Station, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: Phenol compounds was determined by SPE-HPLC in drinking water. The optimized tests produced the following results: a good linearity in range from 0 mg/L to 40.0 mg/L; detection limits of the 14 phenol compounds 0.6 μg/L ~ 2.6 μg/L; RSD of parallel water samples 0.2% ~ 2.7%; spiked recoveries 96.3% ~ 99.9%.

Key words: Phenol compounds; Solid phase extraction; High performance liquid chromatography; Drinking water

酚类化合物广泛存在于环境中, 是造成环境污染的重要工业化学品, 天然有机物氯化和水消毒剂也会产生卤代酚副产物。酚类化合物有毒, 可使水带有气味、味道和颜色, 我国饮用水卫生标准规定挥发酚的质量浓度 < 0.002 mg/L。目前水中挥发酚的测定方法有 2-氨基安替比林萃取分光光度法^[1]、气相色谱法和高效液相色谱法^[2-8]。传统的气相色谱法和高效液相色谱法测定时需要溶剂富集, 操作繁琐且误差大, 而固相萃取技术可实现水中痕量酚类物质的高倍富集与分离。今采用固相萃取 - 高效液相色谱法同时测定饮用水中 14 种酚类化合物, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱仪, 配 DAD 检测器, 美国 Agilent 仪器有限公司; ENVI-18 型固相萃取柱 (500 mg), 美国 SUPELCO 公司。

2 000 mg/L 酚类化合物标准储备液, 美国 Ac2custandard 公司; 乙腈、异丙醇、四氢呋喃、乙酸乙酯、二氯甲烷, 色谱纯, 美国天地公司; 磷酸、盐酸, 优级纯, 南京化学试剂公司; 超纯水, 雀巢公司生产。

1.2 色谱条件

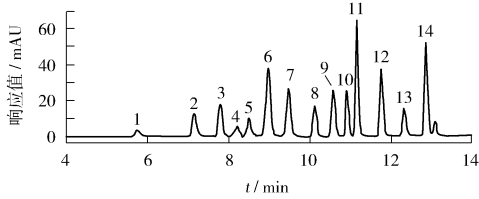
SB-C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm @ 150 mm @ 5.0 μm); 柱温 30 °C; 波长 287 nm; 流动相组成: A 为乙腈, B 为 0.01 mol/L 磷酸溶液, 按 (20% A + 80% B) 7.5 min, (45% A + 55% B) 9.5 min, (80% A + 20% B) 15 min 梯度设置^[4]; 流动相流量 1.0 mL/min, 进样体积 20 μL。在选定的色谱条件下, 分离效果见图 1。

1.3 样品处理

取 1 000 mL 水样, 用 6 mol/L 盐酸溶液调节

收稿日期: 2009-06-08 修订日期: 2009-12-18

作者简介: 张丽 (1974), 女, 江苏丰县人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。



1—苯酚；2—4-硝基苯酚；3—间甲酚；4—邻甲酚；
5—邻氯酚；6—2,4-二硝基酚；7—邻硝基苯酚；
8—2,4-二甲基苯酚；9—4-氯间甲酚；10—2,4-二氯苯酚；
11—4,6-二硝基邻苯酚；12—2,4,6-三氯酚；
13—2,3,4,6-四氯酚；14—五氯酚。

图 1 14 种酚类化合物标准色谱峰

Fig 1 Standard chromatogram of 14 phenol compounds

pH 值为 2.0~3.5 再用乙酸乙酯/二氯甲烷混合溶剂(体积比为 1:1)以 10 mL/min 的流量过 C_{18} 反相固相萃取柱(萃取柱使用前分别用甲醇和超纯水活化)。将水样以 5 mL/min~10 mL/min 的流量过固相萃取柱富集浓缩,装样完毕,用 10 mL 乙酸乙酯淋洗,以净化样品。待固相萃取柱吹干后,用 10 mL 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液,用旋转蒸发器浓缩至 1.0 mL 待测^[11]。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

用乙腈和水作流动相,14 种酚类化合物不能很好分离,而且峰拖尾严重,这是由于酚羟基易产生电离,在固定相表面有双重保留机制。改用乙腈和 0.01 mol/L 磷酸溶液作流动相,可抑制酚的电离,成为中性分子在反相条件下的疏水缔合物,使分离效果和峰形得到改善。只有在梯度条件下,才能使 14 种酚类化合物达到基线分离^[3]。按试验中的梯度条件设置,分离效果最佳^[9]。

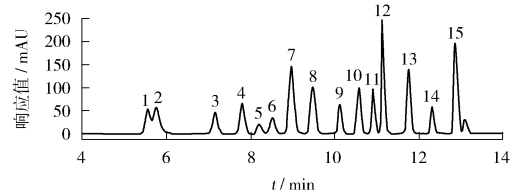
2.2 检测波长的选择

选择常用波长 290 nm、283 nm、287 nm、254 nm 分析,发现波长为 287 nm 时,峰的分离效果最好。该试验选择 287 nm 为检测波长。

2.3 固相萃取条件优化

水样的组成十分复杂,除了酚类化合物外,还含有大量在紫外光区有吸收的其他物质,如芳胺、芳烃、多环芳烃等,这些物质可能会与酚类化合物出峰时间相同,干扰测定。水样中的酚类化合物含量为 $\mu\text{g/L}$ 水平,需分离和富集后才能测定,但酚类化合物与其他有机物难以预分离。根据酚类物质在弱酸性条件下以中性分子形态存在、疏水性

强、在反相柱上有保留的特点,在富集时将水样 pH 值调节至 2.0~3.5 尝试用不同的洗脱剂(乙腈、四氢呋喃、乙酸乙酯、二氯甲烷)洗脱小柱上的酚类化合物,发现用 10 mL 乙酸乙酯和二氯甲烷能完全洗脱^[4-8]。苯胺对酚类化合物的干扰见图 2。



1—苯胺；2—苯酚；3—4-硝基苯酚；4—间甲酚；
5—邻甲酚；6—邻氯酚；7—2,4-二硝基酚；8—邻硝基苯酚；
9—2,4-二甲基苯酚；10—4-氯间甲酚；11—2,4-二氯苯酚；
12—4,6-二硝基邻苯酚；13—2,4,6-三氯酚；
14—2,3,4,6-四氯酚；15—五氯酚。

图 2 苯胺对酚类化合物的干扰

Fig 2 Interference of phenolic compounds determination by aniline

2.4 工作曲线与检出限

在室温下,用异丙醇将酚类化合物标准储备液逐级稀释成 0 mg/L、10.0 mg/L、16.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L、40.0 mg/L 标准溶液系列,在上述色谱条件下分析,以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标绘制工作曲线,回归方程见表 1^[11]。按基线噪音的 2 倍确定方法检出限,当取样体积为 1.000 mL 时,14 种酚类化合物的检出限见表 1。

表 1 工作曲线与检出限

Table 1 Working curves and detection limits

化合物	回归方程	相关系数 R	检出限 Q / ($\mu\text{g/L}$)
苯酚	$Y = 1.81X + 0.317$	0.9994	1.0
4-硝基苯酚	$Y = 6.26X + 1.84$	0.9983	0.9
间甲酚	$Y = 8.42X + 1.28$	0.9994	0.6
邻甲酚	$Y = 2.53X + 0.406$	0.9994	2.6
邻氯酚	$Y = 4.36X + 0.302$	0.9994	0.6
2,4-二硝基酚	$Y = 20.1X + 4.39$	0.9989	1.5
邻硝基苯酚	$Y = 13.2X + 1.20$	0.9994	0.6
2,4-二甲基苯酚	$Y = 6.69X + 1.21$	0.9995	0.8
4-氯间甲酚	$Y = 10.9X + 2.38$	0.9990	1.1
2,4-二氯苯酚	$Y = 7.99X + 0.879$	0.9995	1.1
4,6-二硝基邻苯酚	$Y = 20.9X + 3.52$	0.9993	1.0
2,4,6-三氯酚	$Y = 14.1X + 3.45$	0.9988	0.8
2,3,4,6-四氯酚	$Y = 5.22X + 1.93$	0.9978	2.6
五氯酚	$Y = 18.3X + 3.19$	0.9994	2.4

2.5 精密度与加标回收试验

取 7 份经 0.45 μm 滤膜过滤的水样各 1 000 mL, 用 6 mol/L 盐酸溶液调节 pH 值为 2.0~3.5, 6 份用该方法平行测定, 1 份加标 10.0 μg, 计算回收率, 结果见表 2。

表 2 精密度与加标回收试验结果 (n=6)
Table 2 Test results of precision and recovery (n=6)

化合物	本底值 m/Lg	加标量 m/Lg	回收量 m/Lg	回收率 %	RSD %
苯酚)	10.0	9.93	99.3	0.9
4-硝基苯酚)	10.0	9.81	98.1	1.7
间甲酚)	10.0	9.96	99.6	0.2
邻甲酚)	10.0	9.97	99.7	1.3
邻氯酚)	10.0	9.99	99.9	1.5
2,4-二硝基酚)	10.0	9.91	99.1	0.6
邻硝基苯酚)	10.0	9.87	98.7	1.0
2,4-二甲基苯酚)	10.0	9.94	99.4	1.4
4-氯间甲酚)	10.0	9.82	98.2	0.5
2,4-二氯苯酚)	10.0	9.91	99.1	0.6
4,6-二硝基邻苯酚)	10.0	9.84	98.4	0.6
2,4,6-三氯酚)	10.0	9.81	98.1	1.3
2,3,4,6-四氯酚)	10.0	9.63	96.3	2.7
五氯酚)	10.0	9.90	99.0	0.5

3 结语

采用固相萃取 - 高效液相色谱法测定饮用水

中 14 种酚类化合物, 方法操作简便, 灵敏度高, 精密度与准确度好, 便于批量样品的同时测定。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局 5 空气和废气监测分析方法 6 编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2004
- [2] 李新纪, 孙永德. 水中酚类优先监测物的气相色谱测定法 [J]. 环境监测管理与技术, 1993, 5(4): 24-28
- [3] 史坚. 固相萃取高效液相色谱法测定废水中苯酚和间甲酚 [J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(6): 35-36
- [4] 胡秋芬, 杨光宇, 黄章杰, 等. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定水中酚类物质 [J]. 分析化学, 2002, 30(5): 560-563
- [5] 张旻, 管春梅, 陈文华, 等. 高效液相色谱法测定水中酚类化合物 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 15(4): 196-197
- [6] 薛凤丽, 李岩, 杨瑞强, 等. SPME-HPLC 法测定水中的酚类化合物 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(16): 81-83
- [7] LEE M R, YEH Y C, HSIANG W S, et al. Application of solid phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry for the determination of chlorophenols in urine [J]. Chromatogr B Biomed Sci Appl, 1998(707): 1-2
- [8] PEREZMAGAR NO S, REVILLA J, BELTRAN S, et al. Various applications of liquid chromatography/mass spectrometry to the analysis of phenolic compounds [J]. Chromatogr A, 1999(847): 1-2
- [9] 王碧云. 反相高效液相色谱法测定水中的酚类化合物 [J]. 福建分析测试, 2006(3): 20-22

简讯

欧洲筹建清洁能源网

根据 5 文汇报 6, 欧洲国家在可再生能源工业方面各自为战的局面即将结束, 据 1 月 5 日出版的 5 南德意志报 6 报道, 包括英国、德国、丹麦、挪威在内的 9 个国家正在筹划建立统一的欧洲清洁能源网络, 将各国的风力发电、太阳能发电和水力发电资源进行一次整合, 从而形成从北海到欧洲大陆北部的联合电网。目前预计整个清洁能源电网的铺设和其他配套设施的建成, 需要共 300 亿欧元的巨额投入。

根据目前英国及德国媒体披露的消息, 英国、德国、丹麦、挪威、法国、比利时、荷兰、爱尔兰和卢森堡的能源部门高层官员已于去年 12 月在爱尔兰就这一清洁能源网络的具体细节进行过讨论, 并达成了一致。据 5 南德意志报 6 报道, 按照该项目的规划, 欧洲 9 国将用 10 年的时间, 把英国和德国在北海的风力发电装置, 通过海底高压电缆与挪威、丹麦以及比利时海岸连接起来。与此同时, 挪威的水力发电资源以及欧洲大陆的太阳能发电资源也将通过海底高压电缆的传输方式, 连通至上述的 9 个国家, 从而形成一个覆盖整个西北欧的清洁能源网络。

德国经济与合作部对媒体表示, 该项目的首次工作组会议将于本月举行, 在 3 月份之前还将举行更高级别的会晤。今年下半年之前, 参与此项目的 9 个国家将签署意向协定, 并初步确定工程的整体时间。

专家分析说, 目前尽管欧洲主要国家的清洁能源开发利用程度都不低, 但是无论风能、太阳能还是水利资源都存在季节性和气候性的变化, 供给量并非很稳定。建成欧洲统一的能源网络之后, 就能在很大程度上避免由于气候变化所带来的能源供给不足的状况。特别对于处于外海的大型风力发电设备来说, 如果能够及时把所产生的能源以电力形式传输到邻近国家, 就能进一步提高能源的利用率。目前的状况是, 随着清洁能源的不断开发, 现有的电网已经不能满足传输和储存清洁能源的需求, 对于电网的改造迫在眉睫。欧洲统一清洁能源网络的上马, 正是这一面向未来的电网改造工作的重要一步。