

液液萃取-气相色谱/串联质谱法测定水中五氯酚及其钠盐

何正和,魏云计,何健,朱臻怡,朱珠,冯民

(淮安海关,国家饲料安全检测重点实验室(淮安),江苏 淮安 223001)

摘要:采用液液萃取处理水样,用气相色谱-串联质谱法测定样品中五氯酚及其钠盐,通过优化测定条件,使方法在1.00 $\mu\text{g/L}$ ~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好。检出限和定量限分别为1.00 $\mu\text{g/L}$ 和5.00 $\mu\text{g/L}$,空白水样五氯酚钠3个质量浓度的加标回收率为89.8%~98.4%,5次平行试验测定结果的RSD为5.5%~10.7%。

关键词:五氯酚及其钠盐;液液萃取;气相色谱-串联质谱法;水质

中图分类号:O657.63 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2021)02-0049-03

Determination of Pentachlorophenol and Sodium Pentachlorophenate in Water by Liquid-liquid Extraction-GC-MS/MS

HE Zheng-he, WEI Yun-ji, HE Jian, ZHU Zhen-yi, ZHU Zhu, FENG Min

(Huai'an Customs, State Key Laboratory of Feed Safety Testing (Huai'an), Huai'an, Jiangsu 223001, China)

Abstract: A method of liquid-liquid extraction-GC-MS/MS was established for the determination of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate in water. By optimizing the determination conditions, the method had good linearity in the range of 1.00 $\mu\text{g/L}$ to 500 $\mu\text{g/L}$. The detection limit and the limit of quantization were 1.00 $\mu\text{g/L}$ and 5.00 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recoveries of blank samples spiked with three concentration levels of sodium pentachlorophenate ranged from 89.8% to 98.4%, and the RSDs ranged from 5.5% to 10.7% ($n=5$).

Key words: Pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate; Liquid-liquid extraction; GC-MS/MS; Water quality

五氯酚钠是五氯酚的钠盐形式,具有易溶于水的特性,结构稳定不易降解,能够以水为载体扩散^[1]。五氯酚钠具有除草和灭螺等作用^[2],曾当作清塘药物广泛使用。然而,五氯酚钠具有致癌、致畸等毒副作用,被国际癌症研究机构列为致癌物^[3]。2009年原农业部将五氯酚钠列为监督抽检的主要项目之一,准确测定环境水体中五氯酚及其钠盐显得十分必要。

目前,水体中五氯酚及其钠盐的测定方法大致分为两种:一种是五氯酚及其钠盐转化为五氯酚经酸酐衍生化后测定;另一种是不经过衍生化直接检测。经过衍生化处理的测定方法有气相色谱法^[4-5]、气相色谱-质谱法^[6-7],直接测定的有气相色谱法^[8-10]、液相色谱法^[11-13]、液相色谱-质谱联用法^[14-16]、表面增强拉曼光谱法^[17]。虽然直接测定法的前处理较为简单,但在气相色谱及液相

色谱定性分析时易受杂质干扰,而液相色谱-串联质谱相对于气相色谱-串联质谱价格昂贵。近几年气相色谱-串联质谱法常被用于水体中农药残留检测^[18-19],今选用该方法直接测定水中五氯酚及其钠盐,优化测定方法后,测定结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890B-7000C型气相色谱-串联质谱仪,美国安捷伦科技公司;N-EVAP f14165型氮吹仪,美国 Organomation 公司。

五氯酚(纯度 $\geq 99.8\%$),德国 Dr. Ehrenstorfer

收稿日期:2020-02-21;修订日期:2021-01-04

基金项目:江苏出入境检验检疫局基金资助项目(2018KJ11)

作者简介:何正和(1988—),男,安徽霍邱人,工程师,硕士,从事食品检测工作。

公司;石油醚、正己烷、乙酸乙酯、丙酮(分析纯),氯化钠、硫酸钠、碳酸钠、盐酸(分析纯),南京化学试剂有限公司;10 g/L的碳酸钠溶液:用碳酸钠和实验室蒸馏水配制;试验用水为实验室自制二次蒸馏水。

五氯酚标准品用正己烷配制成100 mg/L的高质量浓度储备液,用正己烷和10 g/L碳酸钠溶液各稀释成10 mg/L的标准溶液备用,于冰箱中4℃下避光保存。分析纯盐酸用蒸馏水配制成2 mol/L的盐酸溶液。基质空白液是前处理后经相同仪器方法检测未发现目标分析物的水样。

1.2 样品采集与前处理

水质的采样按照标准《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)的要求进行采集。样品若不能及时分析,则将具有代表性的水样存放在500 mL干净的棕色玻璃瓶中,于冰箱中4℃保存。

准确移取待测水样5 mL置于50 mL具塞比色管中,加入2 mol/L的盐酸将样品pH值调节至低于2。向具塞试管中加入5 mL正己烷作为萃取溶剂,盖紧比色管,涡旋1 min,静置后将上清液转移至10 mL的氮吹管中。重复1次,将2次萃取液合并,浓缩,用正己烷定容至1 mL,直接用气相色谱-串联质谱测定,外标法定量。

1.3 仪器条件

色谱条件:安捷伦122-5532UI DB-5MS型色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);载气为高纯氮气,流量1.0 mL/min;进样体积为1 μL,不分流进样;进样口温度280℃;柱温箱升温程序为初始温度70℃保持1 min,以30℃/min升至300℃,保持9 min。

质谱条件:电子轰击(EI),70 eV;扫描方式为多反应检测模式(MRM);离子源温度为230℃;传输线温度为280℃;色谱过滤峰宽为0.8 s;碰撞气为高纯氮气,流量为1.5 mL/min;溶剂延迟5 min;试验选择离子对(m/z)265.9和167为定量离子对,碰撞能量25 eV,驻留时间0.01 s;选择离子对(m/z)265.9和165为定性离子对,碰撞能量25 eV,驻留时间0.01 s。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

水样的基质较为均匀,试验准确移取3份5 mL空白水样分别置于50 mL具塞比色管中,分

别加入添加水平为20 μg/L的五氯酚碳酸钠溶液,选择分析纯石油醚、正己烷、乙酸乙酯3种萃取剂按照1.2所述处理。对于基质较杂、易乳化的水样加入适量的氯化钠或硫酸钠固体促进分层。为了确保提取完全,试验采取二次提取的方式,合并有机相后浓缩,用色谱纯正己烷1 mL定容,直接供气相色谱-串联质谱分析,外标法定量。经过5次平行试验,发现石油醚、正己烷、乙酸乙酯对加标水样的平均回收率分别为101%、98.0%、72.0%,表明石油醚和正己烷对目标化合物的提取效果较好。从5组平行试验结果看,石油醚提取的回收率波动性较大,正己烷较石油醚的添加回收率稳定。乙酸乙酯作为提取试剂,在混匀时容易乳化且部分溶于水致使其提取效率不高。考察正己烷分析纯和色谱纯两种级别试剂作为萃取试剂,发现效果相差不大,最终确定分析纯正己烷为萃取试剂。

2.2 仪器条件优化

仪器为气相色谱-串联质谱仪,选择122-5532UI DB-5MS型色谱柱,该柱的分离效果好,仪器响应高,适合该检测项目的定量分析。为减少进样损失,提高仪器响应,选择不分流进样方式。进样体积1 μL,进样载气选择高纯氮。进样口温度选择280℃。不断改变载气流量和程序升温来观察目标化合物与基质干扰峰的分离效果,在保证良好分离效果的前提下,尽量减少分析时间,最后优化的色谱升温程序为:在70℃保持1 min,然后以30℃/min升温速率升至300℃,而后保持9 min。氮气流量为1.0 mL/min。

由于串联质谱对比单质谱有抗干扰能力强、响应高的特点,试验选择多反应检测扫描模式。首先对目标化合物做Q1 SCAN全扫描,得到五氯苯酚的质谱图,然后从全扫的质谱图中选择二三个质荷比较大、相对丰度较高的离子作为母离子,再将选择的离子进行产物离子扫描,最后根据丰度的高低选择出2个离子,从而得到定量和定性离子对。经过对碰撞能量的不断优化,选择出合适的碰撞能量,得到1.3中的MRM质谱参数。

2.3 方法效能验证

为了减少基质效应对试验的影响,采用基质空白配制标准曲线溶液,配制1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、500 μg/L的标准溶液,分别在1.3条件下测定,以五氯酚的质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标

准工作曲线,得到回归方程为 $Y = 279X - 8488$, 相关系数为 0.996。

空白水样加标液中,以信噪比 $S/N \geq 3$ 确定方法的检出限为 $1.00 \mu\text{g/L}$,以信噪比 $S/N \geq 10$ 确定方法的定量限为 $5.00 \mu\text{g/L}$ 。 $10.0 \mu\text{g/L}$ 的标准溶液 MRM 总离子流见图 1。

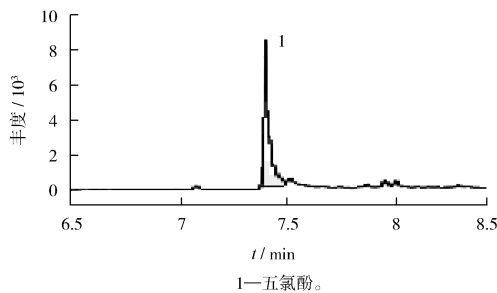


图 1 五氯酚标准溶液总离子流

Fig. 1 Total ion current of pentachlorophenol standard solution

2.4 准确度与精密度

准确量取空白水样 5 mL(精确至 0.01 mL)若干份分别置于 50 mL 具塞比色管中,做 3 个质量浓度水平的加标回收试验,加标量分别为 $5 \mu\text{g/L}$ 、 $10 \mu\text{g/L}$ 、 $20 \mu\text{g/L}$,各做 5 份平行。按 1.2 所述处理,在 1.3 条件下测定,得到五氯酚的回收率分别为 98.4%、89.8% 和 98.1%,5 次平行样测定结果的 RSD 分别为 10.7%、9.9% 和 5.5%。说明该方法准确度与精密度较好,可以用于测定水样中五氯酚及其钠盐。

2.5 实际样品测定

将上述方法用于某小区附近河水、小区内流水、附近养殖水、自家自来水、单位自来水及超市纯净水各 5 份水质的测定,结果均未检出五氯酚及其钠盐。

3 结语

采用液液萃取-气相色谱/串联质谱法测定水中的五氯酚及其钠盐,该方法较以往的方法快速、高效。待测水样不用衍生试剂衍生化提取,直接经过正己烷萃取、浓缩、色谱纯正己烷定容供气相色谱-串联质谱分析,整个前处理在 20 min 之内就能完成。方法的准确度和精密度良好,可用于水体中五氯酚及其钠盐的快速测定,为今后五氯酚及其钠盐的测定研究提供文献参考。

[参考文献]

- [1] 张彤晴,蒋丽娟,葛家春,等.五氯苯酚对渔业环境的危害与对策研究进展[J].江苏农业科学,2007(4):256-259.
- [2] 张兵,郑明辉,刘帆岩,等.五氯酚在洞庭湖环境介质中的分布[J].中国环境科学,2001,21(2):165-167.
- [3] World Health Organization. IPC international programme on chemical safety: Health and safety guid No. 19, pentachlorophenol [EB/OL]. (2014-05-25) [2019-04-18]. <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg019.htm>.
- [4] 环境保护部. HJ 591—2010 水质 五氯酚的测定 气相色谱法[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [5] 陈祥国,姜兆林,王淑真,等.气相色谱法测定鱼塘水中 2,4-二氯-6-硝基苯酚和五氯酚含量[J].理化检验(化学分册),2012,48(5):587-589.
- [6] 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.
- [7] 武开业.气相色谱-质谱法测定地表水中的五氯酚[J].科技视界,2013(31):318,348.
- [8] 李荣,甘金华,徐进,等.气相色谱-电子捕获法直接测定水体中的五氯酚钠[J].中国环境监测,2012,28(1):44-46.
- [9] 金连.液液微萃取-气相色谱法测定地表水中五氯酚[J].化学分析计量,2018,27(5):84-87.
- [10] 张妮娜.固相萃取-气相色谱法测定地表水中五氯酚[J].化学工程师,2018,32(8):36-38.
- [11] 刘桂明,邓义敏.水中苯酚、五氯酚、2,4,6-三氯酚的高效液相色谱法[J].云南环境科学,2000(4):59-61.
- [12] 郑晓峰,李鹏鹏,张晓霞,等.液液萃取-液相色谱法测定饮用水中的 2,4,6-三氯酚和五氯酚[J].城镇供水,2019(2):27-29,69.
- [13] 马飞攀,穆乃花,王恒路,等.液液萃取高效液相色谱法分析水源水中酚类和苦味酸[J].工业水处理,2018,38(10):95-97,101.
- [14] 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.
- [15] 陈砚朦,钟淑婷,甘凤娟,等.超高效液相色谱/串联质谱分析生活饮用水中 2,4-滴、2,4,6-三氯酚和五氯酚的方法研究[J].中国卫生检验杂志,2008,18(12):2463-2466.
- [16] 李淑红,赵仕沛,李迎芳.直接进样超高效液相色谱-串联质谱法测定水中五氯酚[J].河南科学,2014,32(2):169-171.
- [17] 张沪文,余婉松,夏苏捷,等.基于表面增强拉曼光谱的养殖水中五氯酚残留检测[J].食品与机械,2019,35(12):82-86,157.
- [18] 张竹青,汪玉花. SPE-GC-MS/MS 法测定水源水中多种有机氯 EDCs[J].环境监测管理与技术,2020,32(2):49-51,64.
- [19] 张付海,胡雅琴,田丙正,等.全自动固相萃取-GC-MS/MS 法测定水中多氯联苯[J].环境监测管理与技术,2019,31(4):49-52.