

气相色谱/质谱法测定水中五氯酚

范 苓, 夏豪刚

(苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

摘 要: 用 GC/MS 法测定环境水体和废水中的五氯酚, 选择乙酸酐作衍生化试剂, 二氯甲烷为萃取剂, 比较了不同的衍生 pH 条件, 以 m/z 为 266 的定量特征离子定量, 获得了较高的灵敏度和选择性。

关键词: 气相色谱/质谱; 五氯酚; 水质

中图分类号: O 657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2001)01-0033-02

Determination of Pentachlorophenol in Water Using GC/MS

FAN Ling, XIA Hao-gang

(Suzhou Environmental Monitoring Center, Shzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: To determine pentachlorophenol in water using GC/MS. Taking acetic anhydride as derivative reagent, methylene chloride as extracting agent, derivative pH conditions was compared, and the ion which m/z was 266 was selected for determination. The results were high-sensitive and selective.

Keywords: GC/MS; Pentachlorophenol; Water quality

五氯酚(PCP)是致突变物,广泛用作杀菌剂和木材防腐剂,在环境中的存在和归宿已引起环境科学家的重视。世界卫生组织建议饮用水中五氯酚的含量不超过 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[1]。对 PCP 的测定,一般采用 4-氨基比林法和 GC 法,前法不仅费时,且在其它酚存在下不能单独测出 PCP,测出的仅是总酚的含量,限制了它的应用^[2];后法易受多种物质干扰,如有机氯农药 666,特别是 γ -666 等。今采用乙酰化前处理,将五氯酚转化成相应的酯类,用二氯甲烷萃取,以 m/z 为 266 的定量特征离子定量,方法灵敏度高,重现性和选择性好。

1 试验

1.1 主要仪器和试剂

MD-800 GC/MS/DS 系统,英国 VG 公司; DB-5 ms 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.1 μm),美国 J&W 公司;五氯酚标准贮备液:称取五氯酚 0.100 0 g 用试剂水配制成 100.0 mg/L 标准贮备液;无水硫酸钠(400 °C 灼烧 4 h);试剂水:蒸馏水经 Millipore 纯水装置制得。

收稿日期:2000-03-27;修订日期:2000-10-29

第一作者简介:范 苓(1968-),女,浙江嘉兴人,高级工程师,大学,从事环境监测工作。

3.4 两种方法的对比

用此法与甲醛吸收-盐酸付玫瑰苯胺光度法(甲醛法)^[3]同时进行空气采样与测定,其结果列于表 1。

表 1 两种方法测定结果比较 mg/m^3

样品	1	2	3	4	5
还原-光度法	0.415	0.242	0.167	0.104	0.067
甲醛法	0.418	0.240	0.163	0.100	0.067

从表 1 可见,两种方法的测定结果较为一致。

[参考文献]

- [1] 刘汉初,倪桃英.三乙醇胺吸收对品红光度法测定空气中二氧化硫[J].理化检验 化学分册,1993,29(1):30.
- [2] 金米聪,董维明,符展明,等.萃取光度法测定空气中痕量二氧化硫[J].理化检验 化学分册,1999,35(9):390.
- [3] 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组.空气和废气监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1990.99~104.
- [4] 中国预防医学中心卫生研究所.大气污染监测方法[M].北京:化学工业出版社,1984.823.
- [5] 岩石矿物分析编写小组.岩石矿物分析[M].北京:地质出版社,1974.234.

1.2 操作步骤

1.2.1 水样预处理

取水样 100 mL (或 1 000 mL) 调 pH 至中性, 加 1 g 碳酸钾, 溶解后加入 25 mL 石油醚, 分离中性有机物, 弃去有机相, 加入 0.5 mL 乙酸酐, 在 40 °C 水浴中保持 30 min, 然后加入 10 mL 二氯甲烷萃取, 有机相经无水硫酸钠漏斗干燥后收集在试管中作色谱分析。工业废水可根据情况作适当稀释, 若水样浑浊, 须过滤。

1.2.2 分析条件

色谱条件: 柱温 150 °C (4 min), 以 10 °C/min 升温速率升至 220 °C (5 min); 进样口温度 250 °C; 载气压力 7 psig; 无分流进样, 进样量 1 μ L。采用外标法定量特征离子定量, 单点校正。

质谱条件: 离子源温度 250 °C; 接口温度 220 °C; 离子能量 70 eV; 光电倍增电压 380 V; 扫描范围 33 amu/0.9 s ~ 450 amu/0.9 s; 回扫时间 0.1 s; 溶剂延时 5 min; DFTPP 自动调谐。

1.3 结果计算

用五氯酚标准贮备液配制成 1.0 mg/L 标准工作液, 按上述步骤衍生和提取, 以单离子定量。五氯酚标液总离子流色谱图见图 1-a, m/z 为 266 的单离子色谱图见图 1-b; 五氯酚质谱图见图 2。

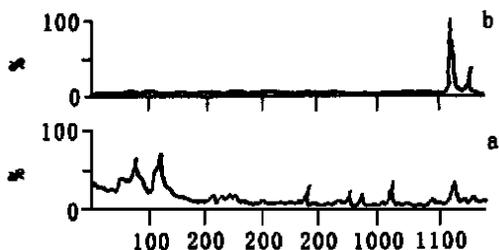


图 1 五氯酚标液单离子和总离子流色谱峰

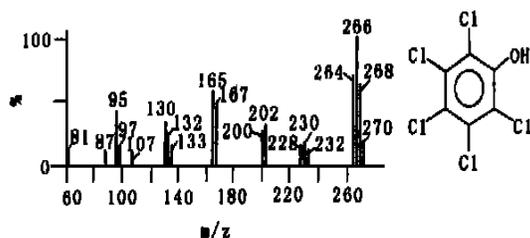


图 2 五氯酚质谱峰

2 结果与讨论

2.1 衍生化剂的选择

由于五氯酚具有较强的极性, 直接进样分析对

色谱柱及仪器系统要求很高, 故通常在分析前, 五氯酚应转化为非极性的衍生物。常用的衍生剂有五氟苯甲酰氯和乙酸酐。五氟苯甲酰氯最灵敏, 然而高浓度的衍生化剂会引起高本底, 需用碱溶液进行净化^[3], 同时酰化物也因水解而损失。用乙酸酐进行乙酰化, 不影响五氯酚的电亲合力, 从而有较高的选择, 且其本底低, 一般不需要净化。此外, 乙酸酐价廉易得。

2.2 衍生化反应条件 pH 的选择

当 pH > 11.5 时, 乙酸酐的水解快于乙酰化反应; 当 pH < 6 时, 酚离子尚未形成, 此两者均降低了乙酰化产率。文献^[3]报道最佳 pH 为 9, 但实验结果表明(见表 1)单独定量五氯酚, pH 为 5 时, PCP 的衍化率明显高于其他 pH 条件。这对于五氯酚来说可能未解离酚的乙酰化率高于其酚离子的衍化率。

表 1 不同 pH 条件下 PCP 衍生物的色谱响应值

pH	4	5	9	10
峰面积	23 743 375	28 196 132	21 083 486	17 581 984

2.3 干扰消除

由于采用 m/z 为 266 定量特征离子单离子定量, 不仅可以大大提高样品分析的灵敏度(可提高两个数量级以上), 且有效地消除了样品中共流出组分对五氯酚测定的干扰。

2.4 方法回收率及检测限

对不同水体进行了方法的回收率试验, 结果见表 2。由表 2 可知, 不同水体的平均回收率在 85% ~ 97% 之间, 相对标准差小于 5%。方法检测限为 0.08 μ g/L。

表 2 五氯酚的回收率* (n = 6)

样品类型	PCP 加入量 m/ng	平均回收 m/ng	回收率 /%	相对标准 差/%
雨水	20	18.2	91.5	4.3
自来水	50	48.3	96.6	2.8
运河水	50	46.5	93.0	3.6
化工废水	100	87.4	87.4	4.7

* 不包括本底值。

[参考文献]

- [1] 李 田, 仇雁翎. 水中六六六与五氯苯酚的光催化氧化[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 24~ 26.
- [2] 尚素芬, 蒋守规. 高效液相色谱法测定井水雨水中五氯酚[J]. 色谱, 1988, 6(6): 365~ 366.
- [3] 解天民. 水中氯代酚类化合物的直接测定[J]. 中国环境监测, 1987, 3(1): 147~ 152.