

水中五氯酚测定方法的研究

周颖 吴显芳 屈卫东¹ 王霞 郑唯¹ 陈国光² 蒋颂辉 姜庆五¹

复旦大学公共卫生学院 公共卫生安全教育部重点实验室,上海 200032

摘要:目的 建立灵敏、快速的水中五氯酚的测定方法。方法 在色谱柱、色谱条件和定量方法等方面对现行的国家标准检测方法进行改进和优化,并对实际水样进行分析。结果 建立以毛细管柱替代填充柱,以三溴苯酚(TBP)作为内标物的水中五氯酚的气相色谱分析方法。方法线性范围为0.1~10 $\mu\text{g/L}$, $r=0.9999$;方法检出限为4.5 ng/L ;样品加标回收率为90.1%~98.4%,相对标准偏差(RSD)小于4.1%。结论 本法灵敏度高、准确度好,适用于环境水样中五氯酚的痕量分析。

关键词:五氯酚 毛细管气相色谱法 水

中图分类号:R123.1 Q-331

文献标识码:B

Study on the method for determination of pentachlorophenol in water

ZHOU Ying, WU Xianfang, QU Weidong, WANG Xia, et al.

Key Laboratory of Public Health Safety, Ministry of Education School of Public Health, Fudan University, Shanghai 200032, China

Abstract: **Objective** To establish a method for sensitive and rapid determination of pentachlorophenol (PCP) in different water. **Methods** Based on the actual national standard detection method of PCP, gas chromatographic conditions and quantitative method were modified and optimized. The modified method was used for the determination of pentachlorophenol in samples from natural water, output water and tap water. **Results** A modified method for the detection of PCP in drinking water samples was developed with the conditions of gas chromatography as follows: the capillary column was used for separation and tribromophenol (TBP) as internal standard for quantification. the linear range were 0.1 - 10 $\mu\text{g/L}$, and the correlation coefficient was 0.9999. The limit of detection was 4.5 ng/L . Recoveries were between 90.1 % and 98.4 %, and RSD was less than 4.1 %. **Conclusion** The proposed method is a sensitive and accurate method for trace analysis of PCP in different water.

Key words: pentachlorophenol, capillary gas chromatography, water

国际癌症研究机构(IARC)将五氯酚(pentachlorophenol, PCP)及其钠盐(Na-PCP)列为2B类致癌物。美国EPA和欧盟已将PCP列为优先控制的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)之一^[1]。中国曾大量使用Na-PCP杀灭血吸虫的中间宿主——钉螺,五氯酚已经被广泛释放于环境中,尤其对水环境造成污染^[2]。水中五氯酚易富集于动植物体内,对人群健康存在着潜在的危害。中国的“生活饮用水卫生标准”(GB5749-06)已将五氯酚列为水质监测项目。近期研究发现:五氯酚具有环境内分泌干扰物的活性,微克级就能引起人体生殖和发育毒性^[3,4]。因此,建立快速、灵敏的水中五氯酚检测方法,有助于对饮用水中五氯酚进行有效的监测,保障公众饮水安全,同时对于研究水体中五氯酚暴露对人群健康的影响也具有重要意义。

本研究采用毛细管气相色谱柱代替传统的填充柱,可提高方法的检测灵敏度,减少分析时间,而使用内标标准曲线法进行定量分析,可使定量检测结果更为准确。

1 材料与方法

1.1 试剂

五氯酚、三溴苯酚标准品均为色谱纯级,购于Sigma公司;甲醇、正己烷为色谱纯(DIMA Technology INC USA);碳酸钾、乙酸酐、浓硫酸、硫酸铜、无水硫酸钠均为分析纯,购于国药集团上海化学试剂公司。实验用水为Mini-Q超纯水,煮沸30min,用前检查无色谱干扰峰,确保不含五氯酚。

1.2 仪器

Agilent-6890气相色谱仪/电子捕获检测器(GC/ECD),HP-5毛细管柱(30m \times 0.25mm i. d; film thickness, 0.25 μm) (Agilent, 美国)。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件 色谱柱:HP-5毛细管柱;气化室温度:250;检测器(ECD)温度:300;柱温(程序升温):60(2min),以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至210,以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至250(3min);载

基金项目:上海市科学技术委员会科研项目(No. 05DZ05043);国家863计划项目(No. 2002AA601130);卫生部标准专项

作者简介:周颖,男,博士后

1 通讯作者

2 国家水质监测网上海水质监测中心站

气:99.999%高纯氮气,流量1.5ml/min;尾气气:60ml/min;进样量:1.0 μ l;进样方式:不分流进样,分流时间0.75min。

1.3.2 采样方法 所采样品为上海市 YSP 自来水厂的原水、出厂水和管网水。水样用棕色玻璃瓶收集,每100ml水样加入1ml10%的硫酸溶液和0.5g的硫酸铜,置暗处,4℃保存。

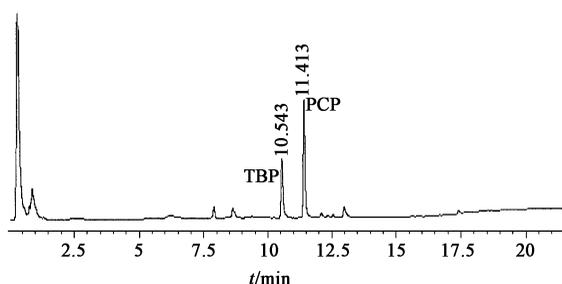
1.3.3 样品处理方法 取均匀水样50ml置于125ml分液漏斗中,加入1ml浓硫酸,再加入10 μ g/L三溴苯酚溶液500 μ l,振荡后分别用5ml正己烷萃取水样2次,合并正己烷相,弃去水相。0.2mol/L碳酸钾溶液10ml,分为5ml、3ml、2ml三次提取正己烷相,合并水相于50ml分液漏斗中,加入0.2ml乙酸酐,充分振荡2min后以2ml正己烷萃取生成的五氯酚苯乙酸酯和三溴苯酚乙酸酯;加入0.2g无水硫酸钠脱水后将有机相收集在5ml离心管中, N_2 吹扫定容至1.0ml,混匀后待分析,相对保留时间定性,相对峰面积定量。

1.3.4 标准曲线 分别取10 μ g/L五氯酚标准溶液10、50、100、500和1000 μ l,均加入10 μ g/L内标物三溴苯酚500 μ l,在10ml0.2mol/L碳酸钾介质中用0.2ml乙酸酐衍生化后,加入2ml正己烷萃取衍生化产物五氯酚苯乙酸酯和三溴苯酚乙酸酯,无水硫酸钠脱水,最后 N_2 吹扫定容至1.0ml,GC/ECD检测。以五氯酚与三溴苯酚的峰面积比值作为横坐标,以五氯酚浓度作为纵坐标进行回归分析,得相应的标准曲线。

2 结果

2.1 色谱条件的选择

本研究以毛细管柱代替现行国家标准方法中的硬质玻璃填充柱,观察不同升温速率对检测结果的影响。实验中发现:升温速率为5 $^{\circ}$ C/min和10 $^{\circ}$ C/min时,对分离效果影响小,但分离时间差异较大;而升温速率为20 $^{\circ}$ C/min时,五氯酚和三溴苯酚的分离效果差。综合考虑分离效果和分离时间,本研究先采用10 $^{\circ}$ C/min的升温速率,当待测物完全分离后,提高升温速率至20 $^{\circ}$ C/min,整个色谱分离时间仅为22min(如附图所示),便于进行大规模的样品检测。



附图 标准色谱图

Figure Chromatogram of PCP standard solution

2.2 标准曲线的绘制

本研究采用内标标准曲线法定量。用三溴苯酚(TBP)作

内标,实验中将TBP加到样品溶液中共同衍生化,可有效扣除样品前处理对测定的影响,同时克服因进样量及操作条件波动引起的偶然误差。在实验研究最佳条件下,作方法的标准曲线,结果显示:在0.1~10 μ g/L范围内,标准曲线呈很好的线性关系,相关系数 $r=0.9999$,曲线拟合方程为 $Y=0.12X+0.0186$ 。

2.3 精密度、回收率和方法检出限

向饮用水样中分别加入低、中、高不同浓度的五氯酚标准溶液,分别进行6次加标回收测定。结果见附表。方法的平均加标回收率在90.1%~98.4%之间,相对标准偏差(RSD)小于4.1%,符合美国EPA515.1方法的分析质量控制要求。

连续测定接近于空白的低浓度标准溶液6次,计算其3倍的标准偏差。本方法的检出限为4.5ng/L。

2.4 实际水样分析

应用本研究的检测方法,对上海市YSP自来水厂的原水、出厂水和管网水样品各3份,进行分析。YSP水厂的原水、出厂水和管网水中五氯酚含量分别为:1.132、0.195和0.120 μ g/L。

附表 方法的回收率和精密度

Table The results of recovery and precision test of the proposed method($n=6$)

加标量 (μ g/L)	$\bar{x} \pm s$ (μ g/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)
0.5	0.450 \pm 0.006	90.1	1.40
2	1.962 \pm 0.068	98.1	3.47
5	4.955 \pm 0.163	98.4	4.10

3 结论

本研究参照国家标准方法,对其色谱条件和定量方法进行了改进。利用气相色谱毛细管柱分离效率高,分析速度快、检测限低等特点,结合程序升温使各组分获得了较好的分离效果,同时缩短了整个色谱分离时间。采用内标标准曲线法定量,提高了方法定量检测的准确度。同原有国家标准方法相比,本方法具有快速、灵敏、准确的特点,适合于环境水样中五氯酚的监测和痕量分析,具有一定的推广应用价值。

参考文献

- 史雅娟,吕永龙,任鸿昌,等.持久性有机污染物研究国际发展动态[J].世界科技研究与发展,2003,25(2):73-78.
- 张兵,郑明辉,刘凡岩,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.
- 常浩,金泰.五氯酚的内分泌干扰作用研究进展[J].环境与健康杂志,2002,19(3):279-281.
- 杨淑贞,韩晓冬,陈伟.五氯酚对生物体的毒性研究进展[J].环境与健康杂志,2005,22(5):396-398.

收稿日期:2006-10-26