

Waters
环境分析园地

固相萃取 高效液相色谱法测定 饮用水中酚类化合物

奚稼轩

(无锡市自来水总公司水质检测中心)

酚类化合物作为炼焦、造纸、化工等行业工业污水的主要污染物,在生活污水、天然水和饮用水中普遍存在。酚类化合物有毒,它使饮用水带有令人厌恶的气味和味道。长期饮用被酚类化合物污染的饮用水,可引起头昏、出疹和瘙痒等神经系统的症状,具有致癌、致畸和致突变的潜在毒性,因此,已被列入环境中优先检测的有机污染物。美国 EPA 颁布的 129 项优先检测物中有 11 项是酚类化合物,我国优先控制污染物黑名单 68 项中有 6 项是酚类化合物。根据国家建设部制定的城市供水行业 2000 年科技进步规划中水质目标 89 项有 6 项是酚类化合物。

本文运用固相萃取 高效液相色谱分析技术,对饮用水中的六种酚类化合物进行富集和分离,通过紫外检测器检测定性、定量。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

高压液相色谱仪 (Waters 公司 Alliance 四元梯度系统); 2487 可编程双波长紫外检测器 (Waters 公司); NovaPak C₁₈ 4.6×150mm 色谱柱 (Waters 公司); 富集柱 Oasis HLB 3cc/60mg (Waters 公司)。

恒流泵 HE-2 (上海沪分仪器厂), 纯水机 (EASYPURE), K-D 浓缩器, 溶剂过滤器, 超声波清洗机, 混合器。

四氢呋喃 (HPLC), 甲醇 (HPLC), 乙腈 (HPLC), 甲基叔丁基醚 (HPLC), 酚类标准品 (由国家标准物质中心提供)。

1.2 实验步骤

富集柱的活化和平衡 用 5ml 甲醇/甲基叔丁基醚 (10:90) 低流速润洗小柱,再分别用 5ml 甲醇和 5ml 纯水以低流速淋洗小柱,活化后的富集柱保存于纯水中待用。

水样富集 准确量取 500ml 水样,以磷酸调节水样 pH=2,以蠕动泵控制水样低流速通过活化后的富集柱,再用 5ml 的纯水淋洗小柱。经淋洗富集后的小柱用高纯氮气吹干,并保存于冰箱中待用。

富集柱的淋洗和浓缩 富集柱用甲醇/甲基叔丁基醚 (10:90) 淋洗两次,每次 2ml,并置于 K-D 浓缩器中,用高纯氮气低流速浓缩至 0.50ml 待测。

色谱条件 流动相: A 甲醇 (1% 醋酸), B 纯水 (1% 醋酸); 柱温: 20℃; 流速 1.0ml·min⁻¹ (梯度分离); 进样量: 10.00μl; 波长: 280—290nm (波长编程)。

计算 用 Millennium³² 色谱管理软件 (Waters 公司) 进行仪器控制、数据采集、处理和定量计算。

2 实验结果

2.1 标准曲线

六种酚类 (苯酚, 4-硝基酚, 3-甲基酚, 二氯酚, 三氯酚和五氯酚) 的混合标样以不同体积进样,得到标准曲线,相关系数在 0.9994 以上。

2.2 定性分析

六种酚类出峰顺序和相对保留时间如下:

名 称	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	二氯酚	三氯酚	五氯酚
保留时间/min	6.17	10.87	12.64	17.38	18.90	20.33
相对保留时间/min	1.00	1.76	2.05	2.81	3.06	3.29

2.3 最低检测限

取 500ml 样品, 固相萃取浓缩至 0.50ml, 进样 10.00 μ l, 六种酚类的最低检测限 ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) 如下:

名 称	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	二氯酚	三氯酚	五氯酚
最低检测限	0.488	0.096	0.448	0.280	0.432	0.216

2.4 方法回收率

取某清水样品, 按照实验方法进行加标回收实验, 结果如下 (回收率/相对标准偏差/%):

项 目	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	二氯酚	三氯酚	五氯酚
加标量	5	5	5.15	6.1	5	5
样品一	66.0/3.31	81.4/4.07	73.5/3.78	81.3/4.95	89.7/4.48	86.1/4.31
样品二	73.2/3.66	93.1/4.65	72.2/3.72	77.6/4.73	95.4/4.77	95.4/4.77
样品三	74.1/3.71	79.2/3.96	73.5/3.78	84.3/5.14	75.4/3.77	90.8/4.54
样品四	73.4/3.67	77.4/3.87	75.3/3.88	76.6/4.67	74.1/3.70	—
平均值	71.7/3.59	82.7/4.14	73.6/3.79	79.9/4.87	83.6/4.18	90.8/4.54

2.5 精密度实验

取纯水样品, 分别加入三种氯酚 (二氯酚, 三氯酚和五氯酚) 标样, 平行测定八次, 峰面积相对标准偏差优于 3%.

3 结论

(1) 本方法运用固相萃取-高效液相色谱联用技术, 对饮用水中的六种酚类化合物进行富集和分离, 通过可编程紫外检测器检测定性、定量, 达到了组分分离效果好, 方法线性、精密度和准确性好, 灵敏度高, 满足了饮用水卫生检测的要求.

(2) 本方法所采用的固相萃取 (SPE) 技术, 比常规通过液-液萃取法简便易行, 提高了劳动生产率.

(3) 本方法采用 Waters 公司的 Oasis HLB 固相萃取小柱. 实验表明, 此小柱符合检测要求, 而且其价格低于 Porapak R_{DX} Sep Pak 固相萃取小柱, 降低了检测费用, 具有较大的推广价值.

(4) 本方法采用可编程紫外检测器, 根据六种酚类化合物的不同特征波长建立波长变换表, 降低了可能存在的干扰, 大大提高了方法的检测灵敏度.