

文章编号: 0254-5357(2007)02-0101-04

国土资源地质大调查分析测试技术专刊

GDX-502 树脂富集高效液相色谱法测定 地表水中酚类化合物

何森¹, 饶竹¹, 苏劲², 黄毅¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国矿业大学, 北京 100083)

摘要: 采用自制 GDX-502 固相萃取小柱萃取水中苯酚、对硝基酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等 6 种酚类化合物, 以乙腈作为洗脱剂, 选择 280 nm 和 290 nm 双波长紫外高效液相色谱进行检测。结果表明, 方法检出限为 0.01~0.05 mg/L, 1 L 水的平均加标回收率为 82.5%~95.0%, 精密度(RSD, $n=7$)为 3.6%~9.2%。方法用于实际地表水中痕量酚类化合物的检测, 操作简单, 有机溶剂用量少, 分析效率高; 萃取小柱可多次重复使用, 分析成本低。

关键词: GDX-502 树脂; 固相萃取; 高效液相色谱法; 酚类化合物; 地表水
中图分类号: O657.22; O625.31 **文献标识码:** A

High Performance Liquid Chromatographic Determination of Phenol Compounds in Ground Surface Water Samples with GDX-502 Resin Concentration

HE Miao¹, RAO Zhu¹, SU Jin², HUANG Yi¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A method for the determination of phenol compounds in ground surface water samples by high performance liquid chromatography (HPLC) was developed. The phenol compounds including phenol, paranitrophenol, metacresol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol are extracted with GDX-502 resin as solid phase extraction column and eluted with acetonitrile and then determined by HPLC with double-wavelength (at wavelength of 280 nm and 290 nm) ultraviolet detector. The results show that the detection limit of the method is 0.01~0.05 mg/L for these phenol compounds, the average recovery for 1 L water samples is 82.5%~95.0% with precision of 3.6%~9.2% RSD ($n=7$). The method has been applied to the determination of trace phenol compounds in practical ground surface water samples with the advantages of simplicity, less organic solvent consumption, high efficiency and low cost.

Key words: GDX-502 resin; solid phase extraction; high performance liquid chromatography; phenol compound; ground surface water

酚类化合物是炼焦、造纸、化工等工业废水的主要污染物质, 在生活污水、天然水和饮用水中普遍存

在。酚类化合物具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性, 已被列入环境中优先监测的有机污染物。我国

收稿日期: 2006-10-12; 修订日期: 2006-11-20

基金项目: 国土资源部地质大调查项目(200120190107-05)

作者简介: 何森(1982-), 女, 宁夏石嘴山市人, 在读硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: miaohe_82@yahoo.com.cn。

于1990年提出了符合我国国情的水中优先控制污染物黑名单共68种,其中6种是酚类化合物^[1]。

酚类是芳香烃的羟基衍生物,水中酚类化合物按其能否随水蒸气一起蒸出分为挥发酚和不挥发酚两类。测定水中酚类化合物的分析方法有溴化滴定法^[2]、4-氨基安替比林萃取光度法^[3]、流动注射-分光光度法^[4]、气相色谱法^[5-6]、气相色谱-质谱法^[7]、液相色谱法^[8-9]等。溴化滴定法和4-氨基安替比林萃取光度法适用于高含量挥发酚的测定;低浓度酚类物质进行气相色谱法分析,有拖尾峰和不对称峰出现,需要选择合适的衍生化试剂进行处理,才能满足气相色谱分析的要求^[10]。液相色谱法适合不稳定、不易衍生化、不易挥发和分子量较大的化合物,是分析酚类化合物的理想检测手段。

液-液萃取是经典的前处理方法,但有很多弊病,如:操作比较复杂,费时;有机溶剂使用量大,污染环境。另外有机溶剂提取时容易产生乳化使测定结果发生误差。固相萃取是近几十年出现的一类固-液提取方法,由于方法简单、快速、经济,取样量小,对环境无污染,被越来越多的实验室采用。国产GDX-502树脂对萃取酚类有较强的吸附^[11],优于目前常用的C₁₈柱,同时GDX-502树脂与固相萃取相结合萃取酚类的研究报道较少。本文采用GDX-502树脂填充成固相萃取柱,并与自动萃取装置联用,萃取环境水样中的酚类化合物,采用高效液相色谱法(HPLC)测定,取得较好效果。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

岛津LC-10Avp高效液相色谱仪(日本岛津公司),配紫外检测器。

12管固相萃取装置:购自美国Supelco公司。

GDX-502树脂(60~80目,天津市化学试剂二厂):使用前用丙酮浸泡数日,多次更换新溶剂至丙酮无色,再用乙腈回流提取6h以上。纯化后的树脂密封保存在甲醇中备用。

酚类标样购自国家标准物质研究中心,乙腈作溶剂,稀释成不同浓度的混合标准使用液。

Millipore水,乙腈(HPLC级)、甲醇(HPLC级)、丙酮(农残级)、乙酸(分析纯)。

1.2 实验方法

用10 mL乙腈和10 mL水淋洗自制的GDX-502树脂固相萃取柱,每次淋洗时尽量不要使液面低于树脂床,使其处于活化状态备用。将混合标样加入1 L

水中,振荡混匀,配成一定质量浓度的模拟水样。调节pH为2后,水样以20 mL/min的流速抽滤过固相萃取(SPE)柱。用乙腈洗脱柱上吸附的酚类化合物,采用N₂流将洗脱液吹至1 mL,用HPLC测定。

1.3 高效液相色谱条件

色谱柱:Waters Symmetry[®] C₈, 4.6 mm × 250 mm, 粒径5 μm。流动相A:Millipore水+1%(体积分数)醋酸;流动相B:乙腈。流动相流速1 mL/min。线性梯度:A:B=70:30;7 min以后改为A:B=30:70,保持2 min;15 min时改为A:B=20:80;22 min时改为A:B=70:30,保持8 min。柱温35℃,进样量20 μL,以外标法定量。紫外检测波长280 nm和290 nm。

2 结果与讨论

2.1 双波长检测

不同物质最大吸收波长不同。苯酚、对硝基酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚的最大吸收波长分别为275、320、275、295、295、305 nm。为提高分析灵敏度,选择280 nm和290 nm作为检测波长。用双波长检测器可同时得到两张色谱图。如图1所示,苯酚、间甲酚在280 nm检测波长谱图中的峰较高;对硝基酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚在290 nm检测波长谱图中的峰较高。因此,苯酚、间甲酚采用280 nm波长定量;对硝基酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚采用290 nm波长定量。

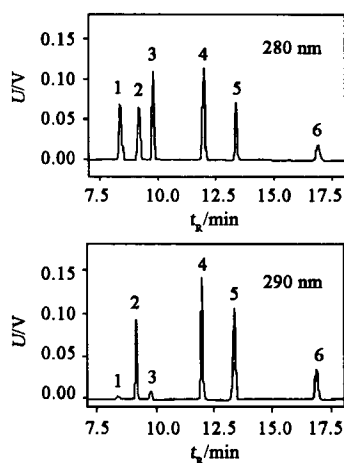


图1 6种酚类标准样品紫外检测色谱图

Fig. 1 Ultraviolet Chromatograms of 6 phenol compounds standard samples

1—苯酚; 2—对硝基酚; 3—间甲酚; 4—2,4-二氯酚;
5—2,4,6-三氯酚; 6—五氯酚。

2.2 自动化萃取

目前文献采用 GDX-502 树脂富集水中酚类化合物,多数是将树脂装在玻璃柱中,使得水样上柱难以实现自动化,且流速不易控制,增添了人为因素,样品分析精度受到影响。本文将使用过的 SPE 小柱去掉原填充物,湿法加入纯化后的 GDX-502 树脂,与自动萃取装置联用,实现了自动化萃取和批量处理环境水样中的酚类化合物(可同时处理 12 个水样),且该方法树脂用量大大减少,降低了成本。

2.3 固相萃取相优化

C₁₈小柱是目前常用的固相萃取吸附剂,在有机样品前处理中广泛应用;GDX-502 树脂是国产的苯乙烯型大孔吸附树脂,既具有较大的比表面和适当的孔径结构,又因含有极性基团氰基(—CN)而具有中强极性,有利于以范德华力和较氢键弱的作用力从水中富集微极性的酚类化合物^[11]。选择两种型号的 C₁₈小柱(LC-C₁₈和 ENVI-C₁₈)与国产的 GDX-502 树脂作对比研究。用模拟水样按样品处理方法过柱,分别测定回收率。由表 1 可以看出,用 GDX-502 树脂对 6 种酚类的总体回收率最高;LC-C₁₈和 ENVI-C₁₈小柱对苯酚、对硝基酚、间甲酚、2,4-二氯酚的富集效果不佳。用 GDX-502 树脂自行填充的 SPE 小柱每根成本是 C₁₈小柱成本的 50%,并且可重复使用。故采用 GDX-502 树脂填充的 SPE 小柱富集酚类化合物即可获得较高回收率,又能降低成本。

表 1 吸附剂对酚类化合物回收率的影响^①
Table 1 Effect of adsorbents on recoveries of phenol compounds

吸附剂	回收率 R/%							
	苯酚	2-氟苯酚	对硝基酚	间甲酚	2,4-二氯酚	三氯酚	2,4,6-三溴苯酚	五氯酚
LC-C ₁₈	ND	ND	2.5	11.6	79.5	87.9	81.5	82.1
ENVI-C ₁₈	ND	ND	4.1	4.5	42.6	96.1	95.7	88.1
GDX-502 树脂	83.7	77.4	95.0	82.5	91.7	92.0	89.8	94.2

① 2-氟苯酚、2,4,6-三溴苯酚为替代物;ND 表示未检出。

2.4 洗脱剂的选择

洗脱剂极性不同,洗脱效率也不同,需要选择适宜的洗脱剂获得较高回收率。实验考察了乙腈、甲醇、二氯甲烷对酚类化合物的洗脱能力。由表 2 可知,甲醇的洗脱能力最弱,6 种酚的回收率都不高;二氯甲烷对五氯酚的洗脱能力较差,而且需要换相后才能用液相色谱测定;乙腈的洗脱能力最

强,可将树脂上吸附的 6 种酚充分洗脱。故选择乙腈作为洗脱剂。

表 2 洗脱剂对酚类化合物回收率的影响
Table 2 Effect of eluting solutions on recoveries of phenol compounds

吸附剂	回收率 R/%					
	苯酚	对硝基酚	间甲酚	2,4-二氯酚	三氯酚	五氯酚
乙腈	83.7	95.0	82.5	91.7	92.0	94.2
甲醇	60.0	68.9	58.6	65.8	64.1	59.2
二氯甲烷	85.8	86.0	87.8	94.1	89.2	59.5

2.5 检出限和线性范围

配制酚浓度为 0.01~100 mg/L 的标准系列溶液,进样后对不同浓度下各种酚的峰面积进行积分,计算出回归方程,以各待测酚保留时间处基线噪声的 3 倍所对应的浓度为方法的检测限。表 3 结果表明,在选定的色谱条件下,测定 6 种酚类化合物的线性相关系数均大于 0.999 0,方法检出限(L_D)为 0.01~0.05 mg/L。

表 3 酚类化合物的线性方程及方法检出限
Table 3 The linear equations of phenol compounds and detection limits of the method

酚类化合物	线性回归方程	相关系数	L _D /(mg·L ⁻¹)
苯酚	y = 11768x + 8040	0.9990	0.05
对硝基酚	y = 14740x - 311.77	1.0000	0.01
间甲酚	y = 14763x + 4871.6	0.9999	0.05
2,4-二氯酚	y = 17696x - 747.3	1.0000	0.02
三氯酚	y = 15922x - 1016	1.0000	0.02
五氯酚	y = 7820x - 629.23	1.0000	0.05

2.6 方法的准确度和精密度

采用本方法进行 7 次平行回收率试验,1 L 模拟水样加标量为 2 μg/L,过柱富集后萃取,定容至 1 mL。表 4 结果表明,方法的平均加标回收率($\bar{R}$)为 82.5%~95.0%,精密度(RSD,n=7)为 3.6%~9.2%。

2.7 不同来源水样的加标回收试验

从北京不同地区取护城河水过滤后,分别取 1 L 水加入 2 mg/L 标准样品,和未加入标准样品的 1 L 水,经水样预处理,用 HPLC 检测,加标回收率结果见表 5。由表 5 可以看出,本方法符合实际样品检测的要求,可用于地下水与地表水的检测。

表 4 方法的准确度和精密度试验^①

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

酚类化合物	$\bar{R}/\%$	RSD/%	酚类化合物	$\bar{R}/\%$	RSD/%
苯酚	83.7	4.0	2,4-二氯酚	91.7	6.0
对硝基酚	95.0	3.6	2,4,6-三氯酚	92.0	7.2
间甲酚	82.5	9.2	五氯酚	94.2	5.0

① $\bar{R}$ 为平均回收率,测定次数 $n=7$ 。

表 5 不同地点所采地表污水的加标回收率^①

Table 5 Recoveries by standard addition for ground surface water samples from different sites

酚类化合物	加标量 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	护城河水 1			护城河水 2		
		基体值 ($\mu\text{g/L}$)	检测值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 $R/\%$	基体值 ($\mu\text{g/L}$)	检测值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 $R/\%$
苯酚	2.00	0.63	2.45	91.0	1.37	2.93	78.0
2-氟苯酚	20.0	ND	16.0	80.0	ND	15.9	79.5
对硝基酚	0.50	0.49	0.90	82.0	0.90	1.30	80.0
间甲酚	2.19	ND	2.39	109.1	ND	2.11	96.3
2,4-二氯酚	2.00	ND	1.85	92.5	ND	1.72	86.0
2,4,6-三氯酚	2.00	0.16	1.65	74.5	0.28	2.26	99.0
2,4,6-三溴苯酚	20.0	ND	16.2	81.0	ND	17.1	85.5
五氯酚	2.00	ND	1.54	77.0	ND	1.51	75.5

① 2-氟苯酚、2,4,6-三溴苯酚为替代物,回收率均符合控制限要求;ND 表示未检出,计算回收率时将其近似为 0。

3 结 语

采用实验室装填的 GDX-502 树脂作为固相萃取吸附剂萃取地下水中的痕量酚类化合物,与传统的液-液萃取法和 C_{18} 小柱相比,GDX-502 树脂可重复使用,使前处理成本远远低于进口的商品吸附柱。方法操作简单、安全、有机溶剂用量少、吸附和解吸速度快、回收率高、成本低,是环境友好的前处理方式。

4 参考文献

[1] 周文敏,傅得黔,孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测,1990,6(4):1.

[2] GB 7491—87,水质;挥发酚的测定;蒸馏后溴化容量法[S].

[3] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境监测出版社,2002:13-57.

[4] 郭伟,林守麟,胡圣虹. 在线膜过滤流动注射-分光光度法直接测定废水中酚[J]. 岩矿测试,2005,24(4):245-248.

[5] 郑明辉,包志成,张兵. 大同市地表水及工业废水中氯苯和酚类化合物的监测[J]. 中国环境监测,2000,16(4):35-38.

[6] 佟柏龄,李新纪,徐维并. 衍生化预处理-气相色谱法测定水中酚类污染物[J]. 岩矿测试,1994,13(4):293-296.

[7] 王玲玲,申剑. 固相萃取/GC-MS 法测定水中半挥发性有机物[J]. 现代科学仪器,2003(3):53-55.

[8] 周晓珍,肖嫒. 高效液相色谱法测定水中六种酚类化合物[J]. 南昌高专学报,2005(1):103-105.

[9] 辛梅华,徐金瑞,陈东. 反向高效液相色谱分离-安培法检测酚类化合物[J]. 分析化学,1994,22(5):505-508.

[10] Heberer T H. Identification and Quantification of Pesticide Residues and Environmental Contaminants in Ground and Surface Water Applying Capillary Gas Chromatography Mass Spectrometry [D]. TU Berlin Thesis (in German), Berlin: Wiissenschaft and Technik Verlag,1995:437.

[11] 包南,高连存,王吉顺,等. GDX 树脂和二氧六环的理化性质对水中酚类污染物富集洗脱性能的影响[J]. 高等学校化学学报,1994,16(12):1761-1765.