

水(自来水)中氯酚类化合物的气相色谱测定

施梅儿 朱秀月 陶凤群 胡振元

(中国科学院上海有机化学研究所)

含酚废水是当今世界上危害大污染范围广的一种工业污染。被酚污染的江河水体一旦被用为饮用水的水源,经氯气消毒时,会生成氯酚化合物。此外,作为杀菌剂、除草剂、防腐剂(或其中间体和杂质)的氯酚也可随工业废水的排放而进入水体。自来水中只要含有若干微克/升的邻氯苯酚和二氯苯酚就会导致明显的异臭味^[1],同时氯酚也是致癌、致突、致畸的潜在有害物质,因此对它的检测已引起国际上的关注^[2,3],国内也已有人初步进行了一些研究^[4,5]。

由于我国目前尚无水中氯酚类化合物的允许浓度指标,我们参考美国环境保护局(EPA)对水中优先分析污染物的规定,把工作重点放在邻(对)氯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,5(或2,4,6)-三氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚和五氯苯酚的测定方法研究上。在富集方面,采用疏水性吸附的办法,结果已有另文报道^[6]。本文提出从富集、洗脱、浓缩、衍生化到气相色谱分析的整套分析步骤。经实践证明,本分析方案可适用于水中0.01—1.0 ppb水平氯酚类化合物的检测(水样量1—5升)。

实 验 部 份

一、主要仪器和试剂

1. 带⁶³Ni电子捕获检测器的气相色谱仪(SC-7 四川分析仪器厂或 Varian 6000)。

2. 色谱柱

(1) 玻璃毛细柱 OV-101 SCOT 玻璃毛细柱,柱长25米,内径0.3毫米(天津试剂

二厂)。

(2) 石英毛细柱 OV-101 WCOT 石英毛细柱,柱长25米,内径0.25毫米; SE-52 WCOT 石英毛细柱,柱长柱径同上(Quadrex Corp.)

3. 富集装置 见图1。

水样贮于上端圆形蓄水瓶内,用纯氮气加压,使水样通过富集柱。

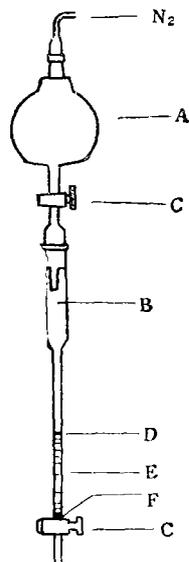


图1 富集装置

A 蓄水瓶(2l); B 富集柱(长20cm,内径1cm);
C 聚四氟乙烯活塞; D 玻璃棉; E 富集剂(约4g); F 砂蕊或玻璃棉

4. 纯水 去离子水(或蒸馏水)流经活性炭粒(400 × 40 mm 内径),现制现用。

5. 富集剂 上海试剂厂上试402有机担

体,20—40 目,纯化方法参见文献 [6].

6. 标准样品及其乙酸酯 所用氯酚样品均系分析纯. 分别取各种氯酚,经乙酸酐-吡啶反应,纯化后得相应的氯酚乙酸酯,经元素分析确定其纯度不低于 99%. 准确称取各氯酚乙酸酯,使溶于正己烷中,配制成相应浓度为 1 μg/μl 的标准母液.

7. 乙酸酐 重蒸,取 139.5℃沸点部份的馏份. 其他试剂均为分析纯

二、分析步骤

分析流程图示于图 2.

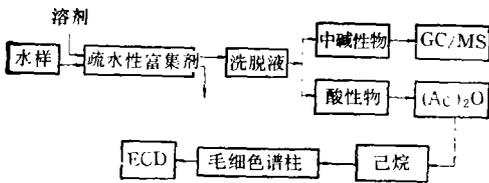


图 2 水中氯酚类化合物的分析流程图

水样量根据氯酚含量而异,一般为 1—5 L,先用盐酸调节到 pH 4,以 30 ml/min 的流速流经富集柱. 流毕后,用纯氮气将富集柱上的残留水样压尽,然后用 50 ml 乙醚分五次洗脱被富集物. 此乙醚洗脱液用 10 ml 0.1 mol 氢氧化钠萃取. 乙醚相中为水样中的中性和碱性有机污染物的富集物,水相中即为含有氯酚等酸性有机污染物的富集物. 取水相部份,在温水浴 (50℃) 上,除去残留乙醚. 冷却后,加入 0.3 ml 乙酸酐,振摇 1 min,放置 30 min,再加入 1 ml 正己烷萃取. 可根据检测要求直接取样或经分层、浓缩到 100 μl 后,取 0.5—1.0 μl 己烷溶液进行气相色谱分析.

三、结果和讨论

1. 富集方法的研究

曾试验了若干国产多孔高分子材料对氯酚类化合物的富集效果,并与 Amberlite XAD-2, XAD-7, Tenax GC 作了比较,认为 402 有机担体比较适宜用为实际分析,的富集剂^[6].

由于水样中的组份比较复杂,除存在酸性的氯酚类化合物外,还存在较多的中性和碱性有机污染物,因此对洗脱条件的选择既要考虑洗脱效率高,又要考虑较多量共存物的去除. 乙醚、正己烷、苯对被富集的氯酚物质均有定量的洗脱回收率. 曾试验了氯酚类化合物在碱性水相 (氢氧化钠或碳酸盐) 和有机相 (乙醚、正己烷、苯) 中的分配比 (表 1),发现除碳酸钾-乙醚系统的效果较差外,其余均能满足痕量分析的要求. 为兼顾洗脱和浓缩效果因此在实际分析中建议采用乙醚为洗脱剂,用氢氧化钠溶液为萃取分离剂.

表 1 碱性水溶液对氯酚类化合物的萃取效率*

体系	萃取效率 (%)	
	对氯苯酚	五氯苯酚
氢氧化钠-乙醚	97	95
氢氧化钠-正己烷	99	99
氢氧化钠-苯	99	96
碳酸钾-乙醚	10	78
碳酸钾-正己烷	98	96
碳酸钾-苯	80	95

* 氯酚浓度为 40 ppm;碱性水溶液浓度为 0.1 mol;有机相与水相等体积; 萃取效率用分光光度法测定,对氯苯酚: 波长 298 nm,五氯苯酚: 波长 319nm.

2. 乙酰衍生化反应

氯酚类化合物直接用气相色谱进行定量分析有一定的困难,因此需将其衍生转化成酯或醚,再进行分析. 衍生化试剂有乙酸酐^[2]和对电子捕获检测器有高响应的五氟苄溴^[7]及七氟丁酸酐^[8]等. 目前,在国内,后二种试剂尚无正常供应,为便于方法的推广应用,我们着重试验了乙酰衍生化方法. 用上述分析步骤的衍生化方法,各氯酚的反应得率是定量的 (表 2).

为了提高检测灵敏度,有时需要把氯酚乙酸酯的己烷溶液 (1ml) 浓缩到 100 μl. 此时宜采用吹气浓缩 (氮气流速约 10 ml/min) 或减压浓缩 (减压到 20 mm 汞柱) 法,回收率均可大于 95%.

表 2 氯酚的乙酰衍生化得率

名 称	样品量 (μg)	相应乙酰酯 的量(μg)		得率 (%)
		计算值	实测值	
对氯苯酚	109	145	143	99
2,4-二氯苯酚	103	130	130	100
2,4,5-三氯苯酚	215	260	253	97
2,3,4,6-四氯苯酚	86	102	103	101
五氯苯酚	80	93	88	95

3. 色谱条件

以上述氯酚乙酸酯为对象,采用毛细柱气相色谱法,以电子捕获检测器检测,并根据不同分流比、尾吹流速、柱温、检测器温度等对检测灵敏度的影响,选择了下列色谱条件,

其相对保留值和最小检知量列于表 3.

色谱条件 柱: OV-101 SCOT 玻璃毛细柱,长 25 m, 内径 0.3 mm; 柱温: 150°C, 检测室温度: 200°C, 汽化室温度: 210°C; 分流比: 20:1; 尾吹: 50 ml/min; 检测器脉冲间隔: 50 μs .

在鉴定组分时,可采用 OV-101 和 SE-52 石英毛细柱的串联柱,用已知样品进行校核,其他色谱条件同上.

4. 实样分析

按照上述分析步骤对江南若干城市的自来水和地面水中的氯酚类化合物进行多次测定一些典型结果列于表 4.

表 3 氯酚乙酸酯的相对保留值和最小检测量

	对氯苯酚 乙酸酯	2,4-二氯苯 酚乙酸酯	2,4,6-三氯苯 酚乙酸酯	2,3,4,6-四氯 苯酚乙酸酯	五氯苯酚 乙酸酯
相对保留值	0.12	0.18	0.25	0.49	1.00
最小检测量 ($\times 10^{-12}\text{g}$)	300	30	9	4	2

表 4 水(自来水)中氯酚化合物的典型结果*

试样名称	取样日期	浓度($\mu\text{g/L}$)				
		一氯苯酚	二氯苯酚	三氯苯酚	四氯苯酚	五氯苯酚
S-Y——江水	1983—1985 年*	5.70	2.30	1.72	0.24	0.27
S-Y——自来水	1983—1985 年*	5.15	1.81	2.13	0.28	0.09
S-Z——江水	1983—1985 年*	4.81	0.56	0.64	0.14	1.32
S-D——江水	1983—1985 年*	4.60	0.50	0.33	0.08	0.11
S——大运河水	2/5/84	0.51	0.20	1.41	0.05	0.05
C-X——河水	25/4/84	1.80	1.92	0.42	0.10	0.02
C——湖圩水	25/4/84	0.62	0.91	0.60	0.10	0.02

* 十一次平均值.

参 考 文 献

- [1] Deinzer, M., Schaumburg, F., Klein, E., *Environmental Health Perspectives*, 24, 209(1978).
 [2] Krijgsman, W., Van de Kamp, C. G., *J. Chromatogr.* 131, 412(1977).
 [3] Wegman, R. C. C., Hofstee, A. W. M., *Water Re-*

- search*, 13, 651(1979).
 [4] 赵倩雪, 包志成, *环境化学*, 3, 28(1984).
 [5] 李秀梅, 曹淑英, *色谱*, 3, 139(1985).
 [6] 施梅儿, 干科达, 陶凤群, 朱秀月, 胡振元, *色谱*, 4, 163(1986).
 [7] Kawahara, F. K., *Anal. Chem.*, 40, 1009(1968).
 [8] McKague, A. B., *J. Chromatogr.*, 208, 287(1981).