

# 固相萃取-气质检测水中酚类

## 1、前言

2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-Trichlorophenol) 主要用于农业杀菌剂、农药草枯醚的中间体, 保鲜剂咪鲜胺的原料, 五氯酚(Pentachlorophenol) 为毒性物质, 通常作为除草杀虫用剂。这两种酚类化合物是一种细胞原浆毒, 其毒性作用是和细胞原浆中蛋白质发生化学反应, 形成变性蛋白质, 使细胞失去活性。

环境中被酚污染的水, 被人体吸收后, 通过体内解毒功能, 可使其大部分丧失毒性, 并随尿排出体外, 若进入人体内的量超过正常人体解毒功能时, 超出部分可以蓄积在体内各脏器组织内, 造成慢性中毒, 出现不同程度的头昏、头痛、皮疹、皮肤瘙痒、精神不安、贫血及各种神经系统症状和食欲不振、吞咽困难、流涎、呕吐和腹泻等慢性消化道症状。

本方法应用于城市自来水, 包括了 2,4,6-三氯苯酚和五氯酚两种酚类化合物的萃取和检测。采用 C18 萃取柱固相萃取, 和气相色谱——质谱联用仪检测。

## 2、仪器

- 2.1 Sepaths 全自动固相萃取仪 (莱伯泰科仪器有限公司, 美国)
- 2.2 GCMS QP2010SE 气相色谱——质谱联用仪 (岛津公司, 日本)
- 2.3 MultiVap-8 平行浓缩仪 (北京莱伯泰科仪器有限公司, 北京)

## 3、试剂和材料

- 3.1 水: (市售实验室的纯净水, 要求在被检测化合物检出限内无干扰物)
- 3.2 甲醇: (色谱纯)
- 3.3 乙酸乙酯: (色谱纯)
- 3.4 二氯甲烷: (色谱纯)
- 3.7 C18 固相萃取柱: (6mL 莱伯泰科仪器有限公司, 美国)
- 3.8 标准溶液: 购买市售有证的标准储备液。

## 4、实验部分

### 4.1 样品处理

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址: 北京空港工业区

电 话: 010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真: 010-80486354(总部)/64974268(市场)

样品制备: 用已洗净的 1L 玻璃样品瓶取水 500mL, 加入 2mL 甲醇, 对水样进行预处理, 避免样品粘附在瓶壁上, 同时避免因样品量太大而引起的萃取柱活性下降。

#### 4.2 固相萃取

将样品装好, 连接好全自动固相萃取仪, 检查溶剂和气路完好。将 C18 萃取柱装入适配器, 密封好。

采用 C18 萃取膜固相萃取, 如表 1;

表 1 自动固相萃取仪固相萃取流程

步骤	溶剂	压力	浸泡时间	干燥时间
活化 1	二氯甲烷 5 mL	15 Psi	2min30 sec	0 sec
活化 2	二氯甲烷 5 mL	15 Psi	2min30 sec	0 sec
活化 3	乙酸乙酯 5mL	15 Psi	2min30 sec	0 sec
活化 4	甲醇 10 mL	15 Psi	2min30 sec	0 sec
活化 5	水 10 mL	15 Psi	30 sec	0 sec
上样	自来水 500 mL	10 Psi	0 sec	5min
洗脱 1	乙酸乙酯 8 mL	15 Psi	1min30 sec	0 sec
洗脱 2	二氯甲烷 8 mL	15 Psi	2min30 sec	0 sec
洗脱 3	二氯甲烷 8 mL	15Psi	2min30 sec	30 sec

洗脱液于平行浓缩仪上, 30°C 吹扫至 1mL, 进气相色谱——质谱联用仪分析。

#### 4.3 仪器分析

气相色谱条件

色谱柱: Rtx-5MS (30m\*0.32mm\*0.25um) 毛细管柱

流速: 2.86 mL/min

进样量: 1  $\mu$ L

柱温: 70°C

进样口温度: 250°C

程序升温: 70°C 保持 1min, 20°C/min 升温至 150°C, 10°C/min 升温至 280°C

质谱条件:

离子源温度 250°C

接口温度 260°C

北京莱伯泰科仪器有限公司

地址: 北京空港工业区

电话: 010-80486450(总部)/64973119(市场)

传真: 010-80486354(总部)/64974268(市场)

采集方式: SIM

2,4,6-三氯苯酚定量离子 196, 参考离子 198-97

五氯酚定量离子 266, 参考离子 268-264

## 5、结果和讨论

5.1 2,4,6-三氯苯酚和五氯酚标样进 GC-MS 得到色谱图见图 1。196 为 2,4,6-三氯苯酚定量离子, 266 为五氯酚定量离子。

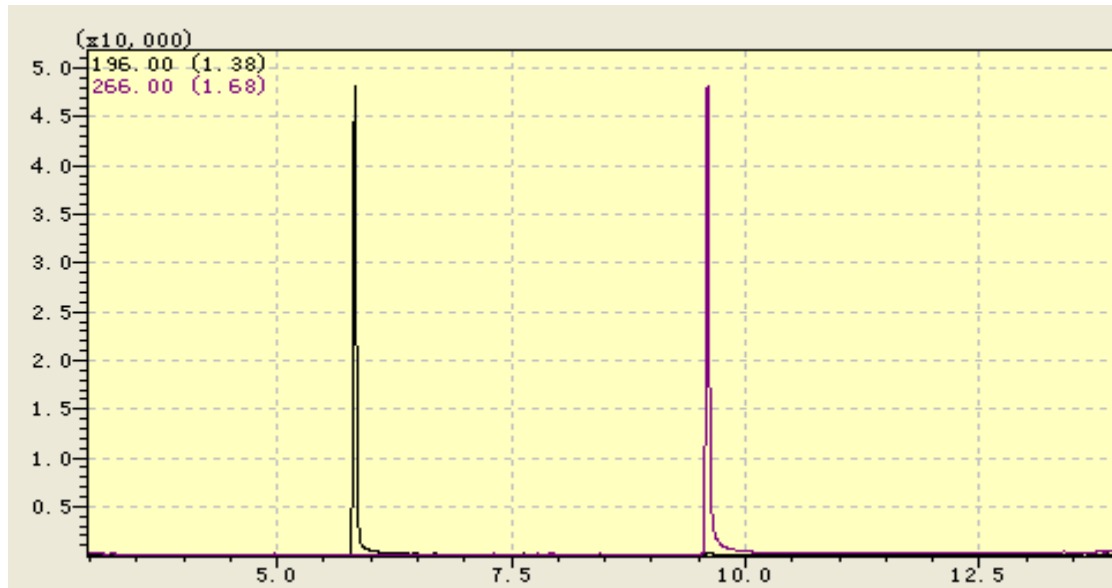
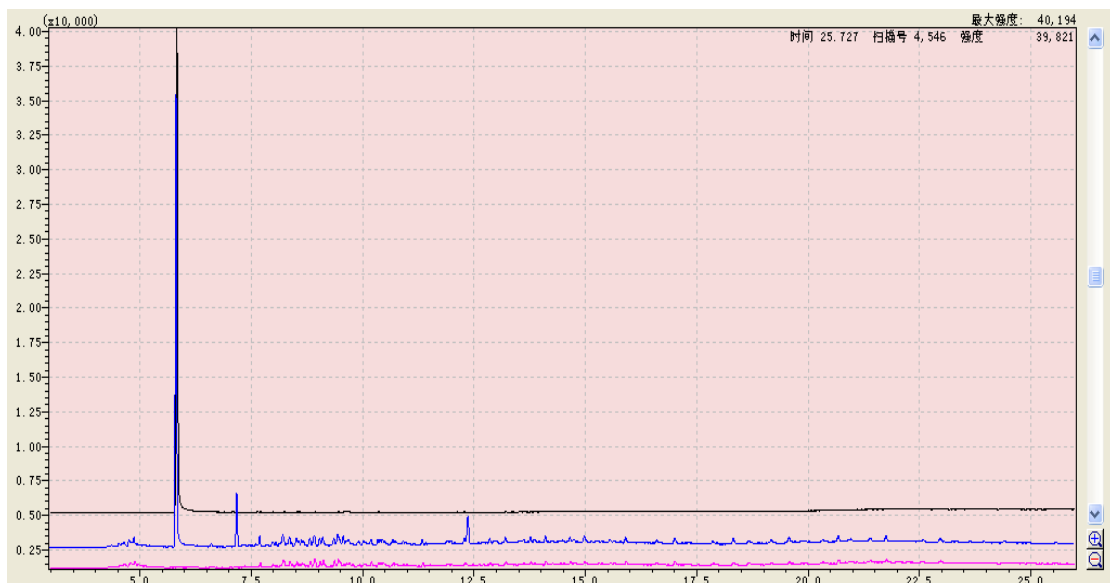


图 1 2,4,6-三氯苯酚和五氯酚的标准品色谱图

5.2 2,4,6-三氯苯酚标样和加标回收以及空白的定量离子 (196) 叠加对比图, 加标后的 500mL 自来水样品中 2,4,6-三氯苯酚浓度为 2 $\mu$ g/L, 如图 2。



北京莱伯泰科仪器有限公司

地址: 北京空港工业区

电话: 010-80486450(总部)/64973119(市场)

传真: 010-80486354(总部)/64974268(市场)

图2 2,4,6-三氯苯酚标准品(黑色),自来水样品加标回收(蓝色)以及空白样品(粉色)定量离子(196)叠加色谱图

5.3 五氯酚标样和加标回收以及空白的定量离子(266)叠加对比图,加标后的500mL自来水样品中五氯酚浓度为2 $\mu$ g/L,如图3。

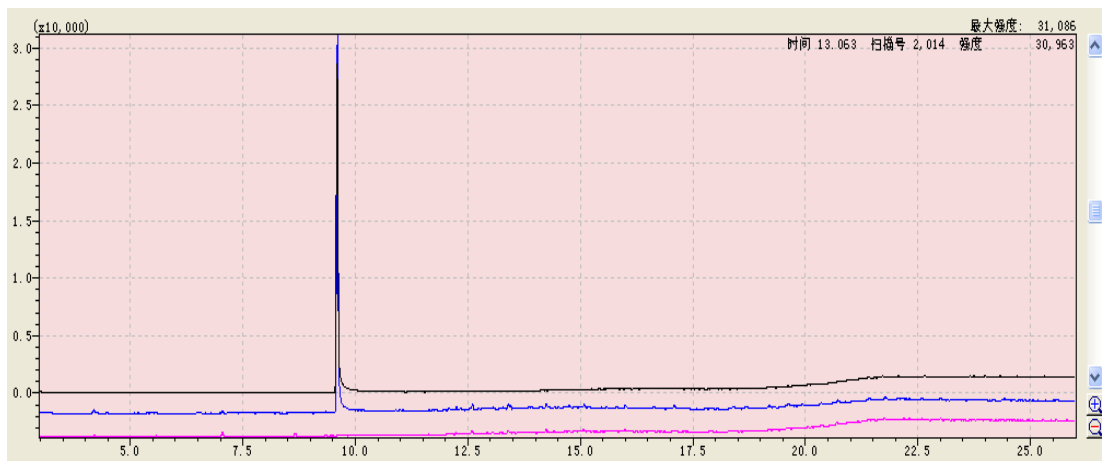


图3 五氯酚标准品(黑色),自来水样品加标回收(蓝色)以及空白样品(粉色)定量离子(266)叠加色谱图

#### 5.4 自来水样品过 C18 萃取柱净化后的回收率

加标后自来水样品经固相萃取处理,并用 GC-MS 分析,计算加标回收率及相对标准偏差,结果见表2。

回收率(%)	1	2	3	4	5	6	平均	RSD(%)
2,4,6-三氯苯酚	94	85	91	94	96	89	92	4.4
五氯酚	91	109	88	92	93	95	95	7.8

表2 自来水中加标过 C18 萃取柱 2,4,6-三氯苯酚和五氯酚的回收率及 RSD(n = 6)

## 6、结论

本文采用 Sepsths 全自动固相萃取仪装置、Lab C18 固相萃取柱、岛津 2010SE 气相色谱

北京莱伯泰科仪器有限公司

地址:北京空港工业区

电话:010-80486450(总部)/64973119(市场)

传真:010-80486354(总部)/64974268(市场)

谱——质谱联用仪和 Labtech 平行浓缩仪测定水中 2,4,6-三氯苯酚和五氯酚回收率在 85%~109%，六组重复性 RSD 低于 8.0%，方法可行。



MultiVap-8 平行浓缩仪（北京莱伯泰科仪器股份有限公司，北京）

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)



Sepaths 全自动固相萃取仪（莱伯泰科公司，Labtech inc., Hopkinton, MA, 美国）

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)



GCMS QP2010SE 气相色谱—质谱联用仪（岛津公司，日本）

报告来源：张家口市用户提供

2014-12-10

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)