

Analysis and Discussion on the Condition of Determination of Chlorophenols in Water by Ultra Performance Liquid Chromatography

Yiting Wang Mingming Zhang

Beijing Water Group Water Quality Monitoring Center, Beijing, 100192, China

Abstract

In this study, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol in water were determined simultaneously by ultra-high performance liquid chromatography. The separation of chromatographic peaks was optimized by changing the chromatographic conditions, as well as the test and Discussion on the elution mode and gradient adjustment of mobile phase. The correlation coefficients of the standard curves of the three chlorophenols were higher than 0.999, and the relative standard deviation was 1.8%~3.0%, the recovery of standard addition is 92.8%~96.4%, which can better meet the detection requirements for the simultaneous determination of 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol in water.

Keywords

super efficient liquid chromatography; chlorophenol; equivalence; gradient; chromatographic peak

超高效液相色谱法测定水中氯酚物质的条件分析与探讨

王怿婷 张明明

北京市自来水集团水质监测中心, 中国·北京 100192

摘要

本研究采用超高效液相色谱法同时测定水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚, 通过改变色谱条件, 以及对流动相淋洗模式和梯度调节的试验与探讨, 使色谱峰的分离得到优化, 三种氯酚类物质标准曲线的相关系数均高于 0.999, 相对标准偏差为 1.8%~3.0%, 加标回收率为 92.8%~96.4%, 可较好的满足同时测定水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的检测要求。

关键词

超高效液相色谱; 氯酚; 等度; 梯度; 色谱峰

1 引言

氯酚类物质是环境中的重要污染物, 不但有毒, 而且它可使水带有讨厌的气味和颜色, 因而水中酚类物质测定具有重要意义^[1]。长期饮用被氯酚污染的饮用水, 可引起头昏、出疹、瘙痒等神经系统的症状, 而且氯酚具有致畸、致癌、致突变效应, 同时伴有强烈的刺激性气味, 影响用水安全^[2-4]。

氯酚类物质的测定方法主要有气相色谱法、液相色谱法和液质联用技术等, 其中, 液相色谱法凭借重现性好、准确度高、操作便捷等优点较广泛地应用于水中氯酚类物质的检测分析。与传统液相色谱 (HPLC) 相比较, 超高效液相色谱 (UPLC) 基于高压、高速、高灵敏度等特点, 可使目标化合物得到更快速更高效地分离。

对于氯酚类化合物来说, 影响其出峰因素较多, 特别

在分离度方面, 由于酚羟基的易电离性使生成的离子与分子在固定相中有双重保留机制, 导致拖尾严重, 使性质相似的酚分离性能不佳^[5]。论文在已有文献基础上, 利用超高效液相色谱 (UPLC) 和紫外检测器, 同时测定样品中的 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚三种氯酚, 通过调节流动相淋洗模式, 分别经等度及梯度分离试验, 从而找到最佳的测定条件。

2 实验

2.1 仪器和材料

美国 Waters 公司超高效液相色谱仪 (UPLC H-Class), 配有二极管阵列检测器 (PDA)、四元溶剂泵 (QSM) 和样品管理 (SM-FTN); Milli-Q 超纯水机; ENVI-chrom P 固相萃取小柱 (Supelco 公司); 实验中所用甲醇、乙腈、四氢呋喃、甲酸等均为色谱纯 (Fisher 公司); 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚标准溶液购于环保部, 浓度为 1000mg/L。

【作者简介】王怿婷 (1986-), 女, 中国北京人, 本科, 助理工程师, 从事水质检测分析及科研工作。

2.2 样品前处理

采用固相萃取法,依次用 10mL 甲醇和 10mL 纯水,对固相萃取柱进行活化。取 1000mL 水样,加入硫酸溶液使 pH 值达到 1.5~2,再以 5~10mL/min 的流速使水样通过活化的固相萃取小柱,萃取完成后用氮气吹干。用 2mL 四氢呋喃洗脱后置于浓缩瓶内,定容体积为 1mL,上机测定^[6]。

2.3 色谱条件和参数

色谱柱为: Waters BEH C18 (1.7 μ m, 2.1 \times 50mm); 色谱柱温度: 36 $^{\circ}$ C, 流动相: A 水(含 0.1% 甲酸), B 甲醇, C 乙腈。进样量: 5 μ L, 流速: 0.4mL/min, 检测器为二极管阵列检测器(PDA)。

3 结果与讨论

3.1 等度模式淋洗

分别以 0.1% 甲酸水、甲醇、乙腈为流动相,按不同比例进行等度淋洗分离,如表 1 所示。

表 1 不同等度模式出峰情况对比

流速	流动相 A (0.1% 甲酸水) 比例	流动相 B (甲醇) 比例	流动相 C (乙腈) 比例	三种氯酚出峰情况
0.4mL/min	60%	40%	—	未分离出色谱峰
0.4mL/min	40%	60%	—	如图 1 所示,三种氯酚中,五氯酚未分离,其他两种氯酚得到有效分离
0.4mL/min	30%	70%	—	如图 2 所示,三种氯酚都有效分离,基线平稳,但前两种氯酚出峰较快,五氯酚较拖后
0.4mL/min	30%	—	70%	如图 3 所示,响应值较高,峰形好,出峰紧凑,但出峰时间过快
0.4mL/min	40%	—	60%	如图 4 所示,出峰时间较图 3 有一些延迟,出峰效果好

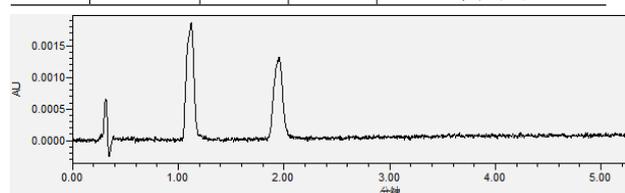


图 1 流动相条件为 (0.1% 甲酸) 水: 甲醇=40% : 60% 时

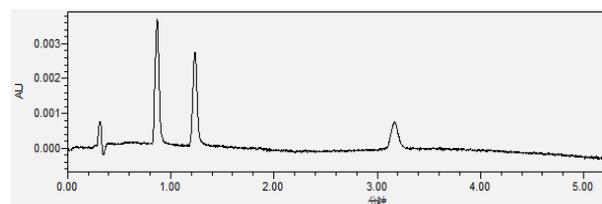


图 2 流动相条件为 (0.1% 甲酸) 水: 甲醇=30% : 70% 时

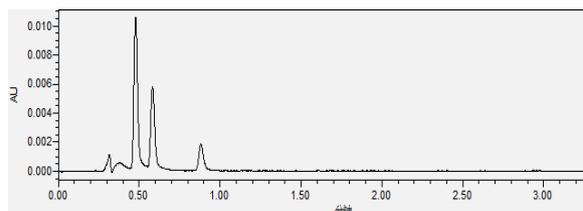


图 3 流动相条件为 (0.1% 甲酸) 水: 乙腈=30% : 70% 时

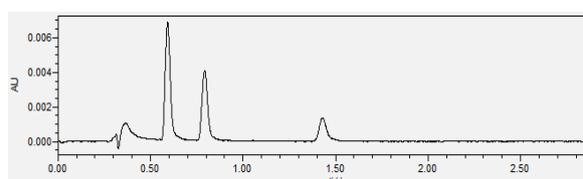


图 4 流动相条件为 (0.1% 甲酸) 水: 乙腈=40% : 60% 时

3.2 梯度淋洗

① A: 0.1% 甲酸水; B: 乙腈, 初始, 80%A, 20%B; 1.3min, 60%A, 40%B; 2.5min, 0%A, 100%B; 5min, 0%A, 100%B; 7min, 80%A, 20%B。色谱图见图 5。

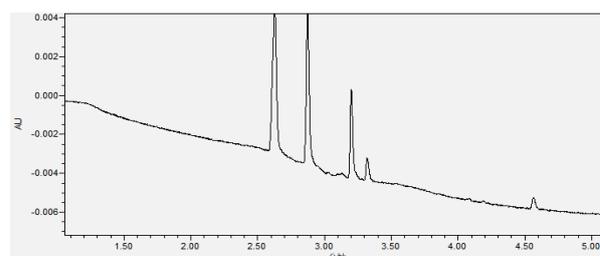


图 5 梯度淋洗 (一)

② A: 0.1% 甲酸水; B: 乙腈, 初始, 60%A, 40%B; 1min, 50%A, 50%B; 2min, 20%A, 80%B; 3min, 20%A, 80%B; 3.5min, 60%A, 40%B。色谱图见图 6。

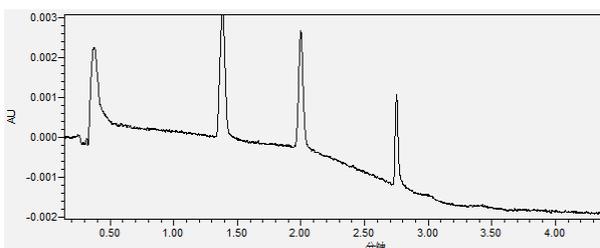


图 6 梯度淋洗 (二)

3.3 流动相选择及分离条件分析

从表 1 及图 1~图 6 可以看出,在等度条件下洗脱时,相对于甲醇来说,选用乙腈做流动相,响应值更高,出峰时间提前,峰形更加紧凑,有利于节约时间和流动相。经反复试验后结果表明,当流速为 0.4mL/min,流动相为水(含 0.1% 甲酸)40%,乙腈 60% 时(如图 4 所示),2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚三种氯酚的峰形和保留时间都较合适,基线平稳,分离效果最佳,分离过程只需 2min。在梯度条件下

洗脱时,如图5所示,色谱峰分离效果较好,但基线有漂移。在原有梯度条件下经优化后如图6所示,出峰时间提前,三种氯酚分离度更好,基线更平稳,因此在梯度洗脱下的流动相波动不宜过大,同时样品分离后的缓冲也较为重要,以保证更平稳的进入下一样品的梯度分离。

3.4 标准曲线及线性范围

将浓度为1000mg/L的2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚标准溶液,用甲醇逐级稀释成浓度为0mg/L、0.1mg/L、0.2mg/L、0.4mg/L、0.8mg/L、1.0mg/L的标准系列,上机测定,按图4的色谱条件:40%甲酸水,60%乙腈,等度模式淋洗。以浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标绘制标准曲线,相关系数分别为0.9995、0.9996、0.9994。

3.5 加标回收率及精密度实验

向某龙头水中加入2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚混标溶液,按等度模式分离,色谱条件同标准曲线进样条件,平行测定6次,结果如表2所示,回收率在92.8%~96.4%,相对标准偏差在1.8%~3.0%,满足检测要求。

表2 三种氯酚物质加标回收及精密度实验

氯酚类物质	加标量 (mg/L)	平均回收量 (mg/L)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
2,4-二氯酚	0.500	0.464	92.8	2.4
2,4,6-三氯酚	0.500	0.482	96.4	1.8
五氯酚	0.500	0.469	93.8	3.0

4 结语

通过调节流动相淋洗模式,分别经等度及梯度分离试验,对2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚三种酚类的分离效果进行分析比较,就这三种氯酚物质而言,在等度模式下,流速为0.4mL/min,选用水(含0.1%甲酸)40%,乙腈60%作为流动相时,三种氯酚物质分离效果最好,保留时间合适,基线平稳,进样时间短,分离效率较高。标准曲线的相关系数均高于0.999,相对标准偏差为1.8%~3.0%,加标回收率为92.8%~96.4%。若是对于多种氯酚类物质的分离测定,采用优化后的梯度色谱条件也可较好地满足测定要求,需要注意的是梯度洗脱时流动相的波动不宜过大,以保证基线更加稳定。

参考文献

- [1] 胡秋芬,杨光宇,黄章杰,等.固相萃取-高效液相色谱法测定水中酚类物质[J].分析化学研究简报,2002,5(5):560-563.
- [2] 史芳天,齐飞,徐冰冰,等.我国典型城市冬季龙头水中卤代酚类臭味污染特征[J].环境科学研究,2012,25(11):1257-1263.
- [3] Malleret L, Bruchet A. A taste and odor episode caused by 2,4,6-tribromoanisole[J]. Am Works Assn,2002,94(7):84-95.
- [4] 曲雨娟,鲜启鸣,邹惠仙.固相微萃取-气相色谱法测定饮用水及其水源水中的氯酚[J].环境污染与治理,2004,26(2):154-156.
- [5] 张丽,李楠,万延延.固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中酚类化合物[J].环境监测管理与技术,2010,22(1):49-51.
- [6] CJ/T 141—2018 城镇供水水质标准检验方法[S].