

**F-HZ-HJ-SZ-0033**

水质—五氯酚的测定—气相色谱法

**1 范围**

本方法规定了测定水中五氯酚及其钠盐的气相色谱法。适用于地面水中五氯酚的分析测定。水样为 50mL 时, 最小检出浓度为 0.04 $\mu$ g/L。气相色谱仪在灵敏度最大时, 按噪音的 2 倍估计方法检测限, 或按公式计算求得。本方法最小检测限为 10<sup>-12</sup>g。

**2 原理**

在酸性条件下, 将水样中的五氯酚钠转化为五氯酚, 用正己烷萃取, 再用 0.1mol/L 的碳酸钾溶液反萃取, 使五氯酚再转化为五氯酚盐进入碱性水溶液中, 使五氯酚与水样中的氯代烃类(如六六六, DDT 等)、多氯联苯类(PCB)分离, 消除干扰。然后进行衍生反应, 在碱性溶液中加入乙酸酐与五氯酚盐进行乙酰化反应。最后用正己烷萃取生成的五氯苯乙酸酯。用备有电子捕获检测器的气相色谱仪进行分析测定。

**3 试剂**

**3.1 载气**

氮气, 高纯(99.999%), 用 5Å 分子筛净化管净化。

**3.2 试剂**

本法所用试剂除指明者外, 均为分析纯。

3.2.1 五氯酚 C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>OH, 化学纯。

3.2.2 五氯苯乙酸酯, 色谱纯。

3.2.3 正己烷, 正己烷经色谱测定无干扰峰, 如有干扰峰存在, 用全玻璃蒸馏器重新蒸馏, 收集 67.8~69.8℃的馏分。

3.2.4 乙酸酐(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O。

3.2.5 浓硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d = 1.84。

3.2.6 碳酸钾 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 使用时配制成 0.1mol/L 的溶液。

3.2.7 氢氧化钾 KOH。

3.2.8 二氯甲烷 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。

**4 仪器**

4.1 气相色谱仪, 备有电子捕获检测器, 放射源 <sup>63</sup>Ni 或 <sup>3</sup>H。

4.2 进样器, 10 $\mu$ L 微量注射器。

4.3 色谱柱。

4.3.1 色谱柱类型:

硬质玻璃填充柱, 长 1.5~2.5m, 内径 3~4mm。

4.3.3 填充物

4.3.2.1 载体 chromosorb W.HP, 80~100 目。

4.3.2.2 固定液

OV—17(含苯基的聚甲基硅氧烷)最高使用温度 300℃

OF—1(聚氯代烷基硅氧烷)最高使用温度 250℃。

4.3.2.3 液相载荷量

1.5%OV-17+2%QF-1

4.3.2.4 涂渍固定液的方法

在千分之一天平上称量占涂渍好担体重量 1.5% 的 OV—17 和占涂渍好担体重量 2% 的 QF—1 置于小烧杯中, 用二氯甲烷溶解, 其量需足够浸没担体, 将溶液转移至 250mL 的圆底烧瓶中, 加入称量好的欲涂渍的担体, 接上冷凝管, 用电热套加热回流 2h。然后, 将烧瓶置

温水浴上,用水泵减压,使溶剂慢慢挥发。最后,将担体放在培养皿中,用红外灯烤干备用。

#### 4.3.3 填充色谱柱

#### 4.3.4 柱子的老化

将填好的色谱柱接在仪器进样口上,另一端不接,用较小载气流通气,柱烘箱维持 240℃,老化 48h。使用前检查,以基线走直为止。

#### 4.4 检测器

电子捕获检测器,具有  $^{63}\text{Ni}$  或  $^3\text{H}$  放射源。

#### 4.5 记录器

能与气相色谱仪匹配的记录仪。

### 5 试样制备

#### 5.1 采样方法和贮存方法。

所采样品为地面水。待测物五氯酚不稳定,在阳光直接照射下易分解。因此,应用棕色玻璃瓶收集水样,每 100mL 水样中加入 1mL10% 的硫酸溶液和 0.5g 硫酸铜,放在暗处,4℃ 下保存。保存时间如超过 24h,可将五氯酚萃取到正己烷中,置于暗处,4℃ 下存放。

#### 5.2 试样的预处理

取均匀水样 50mL 置于 125mL 分液漏斗中,加入 1mL 浓硫酸,分别各用 5mL 正己烷萃取水样两次,合并正己烷相,弃去水相。再用 0.1mol/L 碳酸钾溶液 10mL,分为 5mL、3mL、2mL 提取正己烷相三次,合并水相于 50mL 分液漏斗中,加入 0.5mL 乙酸酐,振摇 2min 后再用 2mL 正己烷萃取生成的五氯苯乙酸酯,有机相收集在 5mL 离心管中待分析测定。

### 6 操作步骤

#### 6.1 测定条件

汽化室温度: 220℃;

校烘箱温度 180℃, 不超过 240℃;

检测器温度: 220℃, 250℃, 根据不同放射源决定使用温度, 检测器出口导出室外。

载气流速: 40~60mL/min;

记录仪纸速: 5mm/min;

记录仪衰减: 根据基线和样品中被测物含量调节衰减。

#### 6.2 校准

##### 6.2.1 标准样品的制备

配制五氯苯乙酸酯(PCP—OAC)标准储备液,称取 0.1157g 五氯苯乙酸酯标准物,用正己烷溶解并稀释至 100mL。该溶液浓度相当含五氯酚 1mg/mL。使用时根据测定的线性范围,用正己烷稀释,配制成系列浓度的标准溶液。

##### 6.2.2 标准样品的使用

6.2.2.1 色谱测定使用的标准样品,进样后出单一峰,没有其他物质干扰。

6.2.2.2 每次分析样品时,都要对标准样品进行校准。

6.2.2.3 标准样品进样体积与被测样品进样体积相同,并要在同一次分析中进行。

6.2.2.4 在使用外标法时,标准样品的响应值应与被测物的响应值接近。

##### 6.2.3 方法校准与计算

采用标准曲线法或外标法。

###### 6.2.3.1 标准曲线法

###### a. 标准曲线的绘制

用五氯苯乙酸酯标准储备溶液,按标准曲线的线性范围( $10^2$ ),用正己烷配一系列浓度的标准溶液、用微量注射器进样 1 $\mu$ L 或 2 $\mu$ L。以测得的峰高或峰面积为纵坐标,五氯酚浓度为横坐标,绘制标准曲线。

###### b. 计算

$$C_{\text{样}} = \frac{1}{K} \cdot C_{\text{标}}$$

$C_{\text{样}}$ ——水样五氯酚浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$C_{\text{标}}$ ——由标准曲线查出对应的五氯酚浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$K$ ——水样浓缩倍数(所取水样与水样衍生萃取后体积之比, 本方法  $K=25$ )。

### 6.2.3.2 外标法

$$C_{\text{样}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{H_{\text{样}} \cdot C_{\text{标}}}{H_{\text{标}}}$$

$C_{\text{样}}$ ——水样五氯酚浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$C_{\text{标}}$ ——标准样品五氯酚浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$H_{\text{样}}$ ——水样测得峰值(峰高或峰面积),

$H_{\text{标}}$ ——标准样品测得峰值(峰高或峰面积);

$K$ ——水样浓缩倍数(所取水样与水样衍生萃取后体积之比, 本方法  $K=25$ )。

## 6.3 试验

6.3.1 进样: 按测定条件, 将经过预处理的样品用微量注射器进样。

6.3.2 进样量:  $1 \sim 2 \mu\text{L}$ 。

6.3.3 色谱图的考察

标准色谱图如下:



五氯酚标准溶液色谱图

## 7 结果计算

### 7.1 定性结果

7.1.1 根据标准溶液色谱图保留时间值确定水样中的五氯酚。

7.1.2 鉴定的辅助方法, 用另一根不同的色谱柱进行分析, 可以辅助鉴定被测成分。

### 7.2 定量结果

7.2.1 按计算公式计算出水样中五氯酚浓度, 用浓度表示定量结果。单位为  $\mu\text{g/L}$ 。

## 8 精密度和准确度

样品中五氯酚浓度小于  $2 \mu\text{g/L}$ , 再现性变异系数小于  $9\%$ , 重复性变异系数小于  $6\%$ 。样品中五氯酚浓度小于  $2 \mu\text{g/L}$  时, 回收率大于  $90\%$ , 准确度变异系数小于  $12\%$ 。

## 9 参考文献

GB8972-88。