



【学者讲坛】

氯苯类化合物测定方法的研究现状

王 硕, 戴炳业, 张 岩

(天津市食品营养与安全重点实验室, 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘 要: 介绍了生活环境中氯苯类化合物的来源、危害, 并对环境水中氯苯类化合物检测的前处理方法以及测定方法进行了阐述, 对于改进实验方法以及提高环境安全质量都有一定的借鉴作用.

关键词: 氯苯类化合物; 测定; 固相微萃取; 气相色谱

中图分类号: S859.84; TS2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2008) 01-0083-04

Research Status on the Determination of Chlorobenzenes

WANG Shuo, DAI Bing-ye, ZHANG Yan

(Tianjin Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, College of Food Engineer and Biotechnology,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: This article concentrates on introducing methods of pretreatment and determination of chlorobenzenes in water, as well as their sources and harm, which will be referred to improve determination method of chlorobenzenes and quality of environment.

Keywords: chlorobenzenes; determination; SPME; GC

卤代烃是当今世界各国广泛使用的化工原料, 大多数卤代烃均有特殊气味和较强毒性, 国内外均把它们作为重点污染物加以控制. 而卤代烃当中的氯苯类有机物更是染料、制药、农药、油漆等有机化工的重要原料, 它们通常具有较强的气味, 其理化性质稳定, 不易分解, 在水中溶解度小, 可溶于醇、醚、苯等多种有机溶剂; 还具有强烈刺激作用, 对人体的皮肤、结膜和呼吸器官产生刺激, 并可引起急性或慢性神经障碍, 因而具有较高的毒性. 在以氯苯类化合物作为原料的企业所排放的废水中, 常可检测出高浓度氯苯类化合物^[1], 而施在耕地、农作物上的氯苯类杀虫剂、除草剂农药经雨水冲刷, 则会最后迁移进入水体. 目前饮用水大多仍采用液氯消毒, 因此在自来水中含有相当数量的氯代烃, 并且在水的氯化处理过程中, 水中某些有机物与氯作用也会形成氯苯类化合物^[2].

氯苯类化合物对人体的危害主要是二氯苯、三氯

苯、四氯苯和六氯苯. 二氯苯吸入后会引起人体的头痛、倦睡、不安和呼吸道黏膜刺激, 对眼和皮肤有强烈刺激性, 口服则会出现胃黏膜刺激、恶心、呕吐、腹泻、腹绞痛, 并可能引起肝肾损害; 三氯苯可引起结膜炎、鼻炎, 对中枢神经系统有抑制作用, 可能引起肝肾损害, 皮肤长时接触可致灼伤; 四氯苯对眼、上呼吸道、皮肤、黏膜有刺激性, 吸入其粉尘可以引起红细胞、血红蛋白降低, 淋巴细胞增高, 接触皮肤会引起局部变红, 且有全身毒作用; 六氯苯对动物和人体来说是致癌物质. 二氯苯、三氯苯和六氯苯均被列为美国环境保护局优先监测物, 它们也是我国优先监测物. 我国制定并于 2000 年 1 月 1 日开始实施的 GHZB121999《地面水环境质量标准》中对氯苯在三类以上的地面水中最高允许质量浓度限定在 0.03 mg/L 以内^[3]. 国家环境保护总局已把氯苯类化合物列入 68 种重点控制的污染物名单^[2]. 鉴于氯苯化合物对人们日常生活以及健康存在潜在的危害, 对氯苯

收稿日期: 2007-10-11

基金项目: 科技部“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD05A06)

作者简介: 王 硕 (1969—), 男, 天津人, 教授, 博士生导师, 主要从事食品安全和免疫学分析方面的研究工作, S.wang@tust.edu.cn.

类化合物的检测具有非常重要的意义。

对于氯苯类化合物的监测主要包括两个部分：一是样品的前处理，二是各种氯苯类化合物的检测。

1 含有氯苯类化合物样品的前处理方法

1.1 液液萃取

液液萃取 (LLE) 是传统的样品前处理方法。在 1994 年, 姜光增^[4]等人使用液液萃取的前处理方法对水中氯苯类化合物进行检测。其方法是取 250 mL 水样于分液漏斗中, 加入 5 mL 二硫化碳, 振摇 5 min, 静止分层, 分出二硫化碳层, 用 KD 浓缩器浓缩至 1 mL, 供气相色谱分析。2002 年, 杨丽香^[5]等人使用同样的液液萃取方法对不同环境的水样进行测定。

1.2 固相萃取

固相萃取 (SPE) 是 80 年代后期发展起来的样品预处理方法。是一种建立在传统的液液萃取基础之上的前处理方法, 该方法利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附, 与样品的基体和干扰化合物分离, 然后再用洗脱液洗脱或者加热解吸附, 达到分离和富集目标化合物的目的。严衍珠^[6]等人采用了 Seppak-C₁₈ 对水中的氯苯类化合物进行了富集, 依次使用 4 mL 乙醚、2 mL 异丙醇、5 mL 纯水对富集柱进行活化。量取 0.25~0.5 L 水样, 流过两支串联的 Seppak-C₁₈ 富集柱, 流量约为 10 mL/min; 再用 4 mL 乙醚、4 mL 异丙醇进行洗脱, 洗脱液用氮气吹扫至体积为 1~2 mL, 然后进行色谱分析。

1.3 固相微萃取

固相微萃取 (SPME) 是在固相萃取 (SPE) 的基础上结合顶空分析 (Headspace) 建立起来的一种新的样品预处理方法。它是由 J. Pawliszyn 于 1990 年首先提出来的^[7]。固相微萃取装置既可用于液态样品的测定 (通过浸渍萃取或顶空萃取), 又可用于固态样品 (顶空萃取) 和气体样品的预处理。这是一种可以直接在水中萃取有机物的装置, 它形如微量进样器, 在一根熔融的石英纤维表面涂一层相当于 GC 固定液的物质构成纤维头, 通过萃取头萃取浓缩有机物, 然后插入气相色谱仪进样口, 在加热、脱附后被提取物质进入色谱柱进行分析。张晓永^[8]采用 SPME 作为前处理方法, 使用 GC57300 萃取头作为萃取材料对水中的六氯苯进行痕量检测。Sarrion^[9]等人在实验中采用 PDMS 作为萃取材料, 对土壤中的 1, 2, 3-三氯苯进行检测。霍任锋^[10]等人在实验中使用 PDMS 与 PA 作为萃取材料对环境水中的六氯苯进

行检测。此外, 复旦大学的研究者^[11]还使用聚苯胺 (PANI) 作为萃取材料, 对水中的 1, 2, 3, 4-四氯苯的检测进行了实验。

1.4 吹扫捕集

自 1974 年 Bellar 和 Lichtenberg^[12]首次发表有关吹扫捕集法测定水中挥发性有机物以来, 被广泛用于地表水、地下水、饮用水和废水中挥发性、半挥发性有机物的检测。吹扫捕集技术作为样品的无有机溶剂的前处理方式, 对环境不造成二次污染, 而且具有取样量少、富集效率高、受基体干扰小及方法简单、快速准确的特点, 越来越受到分析工作者的青睐。它适用于萃取从液体到固体样品中沸点低于 200 °C, 溶解度小于 2% 的挥发性或半挥发性有机物, 广泛用于食品和环境监测等部门。2002 年, 顾海东^[1]应用此处理方法对环境水中的挥发性卤代烃与氯苯类化合物进行了检测, 结果表明此种前处理方法适合饮用水及地表水中低含量卤代烃和氯苯类污染物的测定。张月琴^[13]等人用吹扫捕集气相色谱法对水体中 7 种氯苯类化合物进行分析, 优化了吹扫捕集的主要工作条件, 实验结果表明, 吹扫捕集比液液萃取灵敏度提高了至少 50 倍。

1.5 其他新型前处理方法

最近国外研究者 Kozani^[14]等人使用分散液液微萃取 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) 方法对水中的氯苯类化合物进行前处理。2006 年 Tor^[15]开始尝试一种名为液相微萃取 (liquid-phase microextraction, LPME) 的方法, 对水中 1, 3-二氯苯的检测进行了实验。这种新型的前处理方法具有节省时间、不必用特定装置、萃取效率高、成本较低等优点。此外, Khajeh^[16]使用了一种与 LPME 相似的前处理方法, headspace solvent microextraction (HSME), 称之为顶空溶剂微萃取技术, 对水中的 1, 3-二氯苯进行了检测, 同样取得了很好的结果。

2 氯苯类化合物的检测方法

2.1 气相色谱法

氯苯类化合物在色谱法中的定性多是在同一色谱条件下分别分析标样和样品, 比较两个色谱图中的保留时间, 以确定各个保留峰。其定量常采用内标法、外标法、归一化法等方法。

气相色谱的分离系统分为填充柱和毛细管色谱柱。前者容量较大, 制备简单, 但其精确度及灵敏度

等诸多方面不如后者。早期的测定采用填充柱气相色谱法^[3,4],但随着分析方法的进展,毛细管色谱柱气相色谱法为氯苯类化合物的定性、定量提供了快速、极为有效的方法^[1,2,9,11-16]。而毛细管色谱柱也经历了由不锈钢以及玻璃作为材料到以熔融石英为材料的技术进步的转变,分离效果大大提高。

现在检测水中氯苯化合物含量的研究绝大部分使用气相色谱法,主要以 FID 检测器与 ECD (包括 μ ECD 检测器)检测器为主。朱仁康^[3]等人使用 FID 作为检测器,其检测水及废水中氯苯类化合物的最低检出限只有 0.01 mg/L;姜光增^[4]等人使用 FID 作为检测器,检测水中氯苯化合物最低检出限为 0.008 mg/L。杨红斌^[17]等人使用 ECD 作为检测器,对水中 1,2,3,4-四氯苯进行检测,最低检出限为 0.01 μ g/L;而向红^[2]在使用 ECD 检测水中 1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯、六氯苯时得出了与杨红斌同样的结论。可见,相对 FID 而言,使用 ECD 检测器可以得到更好的实验结果。

2.2 气相色谱-质谱联用方法

相对于传统的 ECD 与 FID 检测器,MS 具有灵敏度高,无需标样,可通过谱库检索来定性,也可根据目标化合物质谱的特征峰来进行监测等优点。目前常用的检测器有离子阱检测器、四极杆检测器以及飞行时间检测器。Sarrion^[9]等人使用带有离子阱质量分析器的气相质谱联用仪对氯苯类化合物进行检测,其最低检出限为 30 pg/g。气相色谱-质谱联用方法是一种检测氯苯类化合物的高效方法。

2.3 高效液相色谱法

高效液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 的主要优点是:(1)分辨率高于其他色谱法;(2)速度快,十几分钟到几十分钟可完成;(3)重复性高;(4)高效相色谱柱可反复使用;(5)自动化操作,分析精确度高;(6)不需要衍生化。因此,高效液相色谱法在分析氯苯类化合物时有很大的优势。刘玉林^[18]等人使用高效液相色谱法对百菌清中的六氯苯含量进行了测定。本实验采用 5 μ m BOS (C_{18}) 为填料的 150 mm \times 4.6 mm 不锈钢柱和紫外检测器 (波长 254 nm),以甲醇为流动相,对百菌清试样中的六氯苯 (HCB) 进行分离和测定,使用外标法进行定量。方法的最低检出限达 20 mg/L 左右,回收率 96%~108%,变异系数为 0.388%,室间相对误差小于10%。严衍珠^[6]等人建立了高效液相色谱法对水中的含量进行了实验:流动相为异丙醇:水 (60:40),使用紫外检测器 (268 nm),

氯苯、邻二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯以及六氯苯的最低检出浓度分别为 9.0、9.3、7.8、9.3、19.3、9.3 ng/mL,回收率在 80%以上。

3 测定方法的比较与研究方向的展望

综上所述,氯苯类化合物大多对人体存在着巨大的危害,因此,及时、准确、有效地检测出人类日常所处的环境中以及饮用水中的氯苯类化合物是一项重要而艰巨的工作。在含氯苯类化合物样品的前处理方面,传统的液液萃取方法由于具有耗时长、容易乳化影响实验重现性、使用大量溶剂、高成本、回收率不稳定等缺点逐渐被淘汰^[19];与传统的液液萃取 (LLE)相比,固相萃取 (SPE) 具有节省时间、选择性强、溶剂用量少、不易乳化、重现性好、方法容易标准化、低成本等优点,被普遍使用。吹扫捕集法由于其操作简便、快速、灵敏、受水样基体干扰小,具有较高的准确性和重现性等特点也被一些研究者接受;而固相微萃取 (SPME) 是一种快速、简便,集萃取、浓缩、进样于一体的样品前处理技术,具有分析时间短、灵敏度高、无需有机溶剂的优点,因此,该法对检测水中痕量氯苯类化合物具有很大的适用性,并应在此方法条件基础上推广对于其他有机物的检测^[14]。此外,国外文献中,SPME 方法不仅可以很好地作为水中痕量氯苯类化合物测定的前处理方法^[20],还可以测定土壤中的氯苯类有机物,而且顶空-固相微萃取 (HS-SPME) 在土壤中的应用前景非常广泛^[9]。其中常用的萃取头有聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 萃取头与聚丙烯酸酯 (PA) 萃取头。目前,又有三种新型的前处理方法,即分散液液微萃取 (DLLME)、液相微萃取 (LPME) 以及顶空溶剂微萃取 (HSME) 应用于氯苯类化合物的检测,此方面的前处理方法正向多元化发展。在氯苯类化合物的检测方面,气相色谱检测方法由普遍使用的 FID 检测器逐渐转变为 ECD 检测器,并且有的国外研究者开始使用质谱作为检测器对氯苯类化合物进行了测定,取得了很好的效果。此外,高效液相色谱法以其前处理方法简单,分析速度快,样品不需要衍生等优点,也使得其在氯苯类化合物的测定中的使用范围逐渐广泛。

鉴于环境中氯苯类化合物是涉及人类健康的公共卫生问题,科研和检测工作者们应重视和加强对此类物质检测方法的改进和研究,努力研究出一些更加高效、快速和准确的分析技术,提高检验效率,将氯

苯类化合物对和人体的危害降低到最低。

前处理工作正向着省时、省力、低廉、减少溶剂、减少对环境的污染、系统化、规范化、微型化和自动化方向发展;各种在线联用技术可避免样品转移的损失,减少各种人为的偶然误差,将是测定环境中氯苯类化合物研究的重点。

参 考 文 献:

- [1] 顾海东. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中挥发性卤代烃和氯苯 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14 (6): 23—25.
- [2] 向红, 吴文辉. 气相色谱法检测水中氯苯类化合物 [J]. 净水技术, 2002, 21 (1): 43—45.
- [3] 朱仁康, 程萍, 王逸虹, 等. 顶空气相色谱法分析水和废水中的氯苯 [J]. 甘肃环境研究与监测, 2001, 14 (4): 221.
- [4] 姜光增, 王健, 程岩, 等. 气相色谱分析法测定水中氯苯 [J]. 中华预防医学杂志, 1994, 28 (1): 59—60.
- [5] 杨丽香, 宋健男, 刘朝晖. 气相色谱法测定松花江水源水中氯苯 [J]. 中国公共卫生, 2002, 18 (5): 614—615.
- [6] 严衍珠, 李仙英, 胡丽芝. 用高效液相色谱法测定饮用水中痕量氯苯类化合物 [J]. 化学世界, 1991 (1): 24—27.
- [7] 张祖麟, 陈伟琪, 洪华生. 固相微萃取法的应用及其进展 [J]. 环境科学进展, 1998, 7 (5): 52—59.
- [8] 张晓永, 李岩, 蔡文君, 等. 水中氯苯系化合物的固相微萃取 [J]. 分析测试学报, 2000, 19 (4): 79—80.
- [9] Sarrión MN, Santos FJ, Galceran MT. Strategies for the analysis of chlorobenzenes in soils using solidphase microextraction coupled with gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 819(1-2): 197—209.
- [10] 霍任锋, 沈韞芬, 徐盈. 利用 HS-SPME-GC 技术分析环境水样中超痕量的六氯苯, DDT 及其代谢产物 [J]. 环境化学, 2004, 23 (6): 695—699.
- [11] Li X, Chen J, Du L. Analysis of chloro- and nitrobenzenes in water by a simple polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1140 (1-2): 21—28.
- [12] Bellar T A, Lichtenberg J J. Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography [J]. J Am Water Work Assoc, 1974, 66: 739.
- [13] 张月琴, 吴淑琪, 张淑芬. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中七种氯苯类化合物 [J]. 岩矿测试, 2005, 24 (3): 189—192.
- [14] Kozani R R, Assad Y, Shemirani F, et al. Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid-liquid microextraction combined gas chromatography-electron capture detection [J]. Talanta, 2007, 72 (2): 387—393.
- [15] Tor A. Determination of chlorobenzenes in water by drop-based liquid-phase microextraction and gas chromatography-electron capture detection [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1125 (1): 129—132.
- [16] Khajeh M, Yamini Y, Hassan M. Trace analysis of chlorobenzenes in water samples using headspace solvent microextraction and gas chromatography/electron capture detection [J]. Talanta, 2006, 69 (5): 1088—1094.
- [17] 杨红斌, 王若苹. 固相微萃取-毛细管气相色谱法快速同步分析水中挥发性卤代烃及氯苯类化合物 [J]. 中国环境监测, 2000, 16 (4): 23—26.
- [18] 刘玉林, 杨昀. 高效液相色谱法测定百菌清中六氯苯含量 [J]. 广西化工, 2000 (增刊): 119—120.
- [19] 唐英章. 现代食品安全检测技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 14—19.
- [20] He Y, Wang Y, Lee HK. Trace analysis of ten chlorinated benzenes in water by headspace solid-phase microextraction [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 874 (1): 149—154.