

工作简报

气相色谱内标法测定水产品中五氯酚

端礼钦¹, 王 静¹, 刘孝德², 顾文龙¹, 张亚南¹

(1. 徐州市畜禽水产品质量检测中心, 徐州 221006; 2. 徐州市农业委员会, 徐州 221018)

摘要: 水产品经正己烷提取及碳酸钾反萃取, 再经乙酸酐衍生后用于气相色谱法测定其中五氯酚的含量。选择三溴苯酚作为内标物。五氯酚的质量浓度在 $0.5\sim50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性, 方法的检出限($3S/N$)为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。方法用于水产品分析, 回收率在 $81.0\%\sim96.4\%$ 之间, 相对标准偏差($n=6$)在 $3.7\%\sim9.3\%$ 之间。

关键词: 气相色谱法; 内标法; 水产品; 五氯酚; 三溴苯酚

中图分类号: O652.63

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)11-1307-03

GC Determination of Pentachlorophenol in Aquatic Products with Internal Standard Method

DUAN Li-qin¹, WANG Jing¹, LIU Xiao-de², GU Wen-long¹, ZHANG Ya-nan¹

(1. Xuzhou Municipal Quality Inspection Center of Livestock and Aquatic Products, Xuzhou 221006, China;

2. Xuzhou Municipal Agricultural Commission, Xuzhou 221018, China)

Abstract: A method of GC with internal standard method for the determination of pentachlorophenol (PCP) in aquatic products was proposed. The sample of aquatic product was extracted with *n*-hexane, and the extract obtained was back extracted with K_2CO_3 solution. The pentachlorophenol in the K_2CO_3 solution was then derivatized with acetic anhydride, and the derivatized product was determined by GC. The tribromophenol was selected as internal standard. Linear relationship of pentachlorophenol was kept in the range of $0.5\sim50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, with detection limit ($3S/N$) of $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. The proposed method was applied to the analysis of aquatic products, giving values of recovery and RSD's ($n=6$) in the ranges of $81.0\%\sim96.4\%$ and $3.7\%\sim9.3\%$ respectively.

Keywords: GC; Internal standard method; Aquatic products; Pentachlorophenol; Tribromophenol

五氯酚(PCP)对生物体具有广谱毒性和致突变性, 可经由呼吸、皮肤接触或误食导致人员严重伤害或死亡^[1]。国际癌症研究机构(IARC)将五氯酚列为2B类致癌物, 即疑似人体致癌, 确定动物致癌物^[2]。五氯酚曾被用作除草剂、杀虫剂等, 还有一部分作为溶剂、热交换工业生产废弃物被释放到自然环境中^[3]。我国曾大量使用五氯酚杀灭血吸虫的中间宿主钉螺^[4], 虽然包括中国在内的许多国家已禁

止了五氯酚的继续使用, 但其残余效应将维持数年甚至数十年^[5-6]。我国、欧盟、美国、日本等均对农产品、水质和纺织品中五氯酚作了限量规定。

气相色谱外标法测定五氯酚需要进行衍生化处理, 重现性差, 回收率低^[7]。本工作建立了以三溴苯酚为内标记物的气相色谱法测定水产品中五氯酚的方法, 具有良好的稳定性和回收率。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

GC 2010 气相色谱仪, 带电子捕获检测器(ECD); RX II series 高速冷冻离心机; Am-6 Homogenizer 高速匀浆机; MS3 basic 涡旋混合器。

收稿日期: 2010-11-04

基金项目: 徐州市科技基金项目(xj09117)

作者简介: 端礼钦(1981—), 男, 江苏溧水人, 硕士, 主要从事农产品质量安全监测工作。

五氯酚标准储备溶液:取适量五氯酚及三溴苯酚标准品,分别用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸钾溶液配制,含 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 三溴苯酚内标的 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 五氯酚标准储备溶液,4℃冷藏避光保存。

正己烷为色谱纯,硫酸、碳酸钾、无水硫酸钠为优级纯,其余试剂为分析纯;试验用水为超纯水(电阻率为 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 仪器工作条件

DB-35毛细管色谱柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$);柱流量为 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,载气为高纯氮气(纯度为99.999%);扫吹气流量为 $45.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样口温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$,不分流进样,不分流时间为 0.75 min ,电子捕获检测器温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。柱升温程序:初始温度 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min ;以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 8 min ;以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 3 min 。

1.3 试验方法

称取鱼糜试样 1.000 g 于 50 mL 具塞离心管中,加入硫酸(1+1)溶液 8 mL ,用匀浆机分散成浊液后,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 30 min 。冷却后加入正己烷 10 mL ,涡旋混匀 2 min ,以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速离心 5 min ,移取上层正己烷置于另一离心管中,再加正己烷 10 mL 抽提一次,合并提取液。向提取液中加入 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸钾溶液 4 mL ,涡旋混匀 2 min ,以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速离心 3 min ,移取碳酸钾提取液于另一离心管中,再加入 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸钾溶液 4 mL 提取一次,合并碳酸钾提取液。向碳酸钾提取液中加入乙酸酐 0.3 mL ,振摇 3 min ,并不断放气,室温条件下衍生 5 min ,加两次正己烷,每次 2.5 mL 振摇萃取,合并萃取液,加无水硫酸钠 2 g 脱水,脱水后,按仪器工作条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的选择

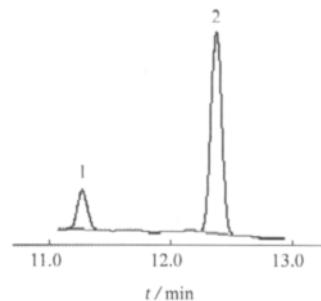
五氯酚提取方法有硫酸溶液提取法和碳酸钾溶液提取法^[8]。试验用硫酸溶液和碳酸钾溶液对水产品中五氯酚及内标记物三溴苯酚进行提取净化,用乙酸酐进行衍生,为保证衍生化效果,同时防止衍生化试剂过多对峰形造成拖尾^[3],衍生化试剂乙酸酐的用量为 0.3 mL 。选用中等极性DB-35毛细管色谱柱对目标物质进行分离,五氯酚乙酸酯与三溴酚乙酸酯能达到基线完全分离,且分离度符合要求。

2.2 内标记物的选择

从结构上来看,三溴苯酚具有与五氯酚相似的化学结构,是水产品样品中不存在的纯物质,可溶于进样溶剂,不与五氯酚发生化学反应,并适合乙酸酐酰化衍生,衍生化产物三溴酚乙酸酯保留时间与五氯酚乙酸酯接近,分离度符合要求,并且三溴苯酚也具有毒性较低等优点。试验选择三溴苯酚作为内标记物。

2.3 典型色谱图

经衍生化的五氯酚标准溶液及内标溶液的色谱图见图1。



1——三溴酚乙酸酯;2——五氯酚乙酸酯

图1 衍生化后的五氯酚标准及内标的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of derivatized standard pentachlorophenol and internal standard

2.4 标准曲线和检出限

移取适量的五氯酚标准储备溶液和三溴苯酚内标储备溶液,配制成 $0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 五氯酚标准工作溶液,其中内标物三溴苯酚的质量浓度均为 $10.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

取标准溶液系列各 5.00 mL ,加 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸钾溶液 3 mL ,加入乙酸酐 0.3 mL ,振摇 3 min ,并不断放气,室温条件下衍生 5 min ,加两次正己烷,每次 2.5 mL 振摇萃取,合并萃取液,加入 2 g 无水硫酸钠脱水后,按仪器工作条件进行测定。以五氯酚标准溶液的质量浓度为横坐标,以五氯酚乙酸酯与三溴酚乙酸酯的峰面积比为纵坐标,经最小二乘法线性拟合,线性范围为 $0.5\sim 50.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,线性回归方程为 $y=0.3062x+0.7463$,相关系数为 0.9990 。水产品中五氯酚的检出限($3S/N$)为 $1.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.5 精密度及回收试验

按试验方法对鳕鱼、鲤鱼、鲢鱼样品进行测定,样品中均未检出五氯酚,同时做加标回收试验,测定结果及相对标准偏差见表1。

表 1 精密度及回收试验结果($n=6$)

Tab. 1 Results of tests for precision and recovery

样品	标准加入量 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收量 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
鳕鱼	1.0	0.88	88.0	8.2
	5.0	4.65	93.0	5.2
	20.0	19.28	96.4	4.2
鲤鱼	1.0	0.82	82.0	9.2
	5.0	4.76	95.2	4.9
	20.0	19.12	95.6	4.2
鲢鱼	1.0	0.81	81.0	9.3
	5.0	4.69	93.8	5.4
	20.0	19.12	95.6	3.7

试验结果表明:三溴苯酚符合内标记物条件,用其作为内标记物对水产品中五氯酚残留进行测定,有着较好的回收率和精密度,满足农业部第235号公告中对水产品中五氯酚的检测需求。

参考文献:

[1] 张萍,梁高道.环境激素对人类健康的危害及监测方法

(上接第1306页)

2.4 标准曲线与检出限

在试验条件下对砷标准溶液系列进行测定。砷的质量浓度在 $0.05\sim10\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与其荧光强度呈线性关系,线性回归方程为 $y=267.7x-10.85$,相关系数为0.9999。平行测定11次空白溶液,以测定结果的3倍标准偏差计算方法的检出限为 $0.032\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 方法的精密度及回收率

按试验方法对菠菜标准物质(GBW 10015)中砷进行测定,测得平均值为 $0.22\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与认定值(0.23 ± 0.03) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 吻合。对枸杞样品做加标回收试验,测得枸杞样品中含 $0.0522\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 砷,加入 $0.0418, 0.0522, 0.0626\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 砷标准溶液,测得总量分别为 $0.0920, 0.1021, 0.1138\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,回收率分别为95.2%,95.6%,98.4%。

采用微波消解样品-氢化物发生-原子荧光光谱法测定枸杞中砷,方法操作简单、灵敏度和回收率较高。

参考文献:

[1] 白寿宁.宁夏枸杞研究[M].银川:宁夏人民出版社,

[J].公共卫生与预防医学,2005,16:63-64.

- [2] GROUP I W. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol. 53: Occupational exposures in insecticide application, and some pesticides[R]. Lyon: IARC Press, 1991.
- [3] 王学东,熊珺,李爱民,等.环境中五氯酚残留检测方法的优化研究[J].华中师范大学学报:自然科学版,2006,40(4):540-543.
- [4] 张兵,郑明辉,刘儿岩,等.五氯酚在洞庭湖环境介质中的分布[J].中国环境科学,2001,21:165-167.
- [5] 郭平,陈薇薇,康春莉,等.土壤悬浮液中五氯酚(PCP)分析方法研究[J].科学技术与工程,2008,8(7):1933-1935.
- [6] 常浩.五氯酚的内分泌干扰作用研究进展[J].环境与健康杂志,2002,19(3):279-281.
- [7] MORENO R C. Extraction of 2,4-DCP from aqueous solutions[J]. Anal Chim Acta, 1994, 288 (3): 255-264.
- [8] 孙磊,蒋欣,周建民,等.红壤中痕量五氯酚的气相色谱法测定[J].分析化学,2003,31(6):716-719.
- [9] 1998,391-395.
- [10] NY 5248-2004 农业部无公害食品行业标准[S].
- [11] NY/T 1051-2006 农业部绿色食品行业标准[S].
- [12] GB/T 18672-2002 枸杞国家标准[S].
- [13] GB/T 5009.11-1996 食品检验方法(理化部分)食品中总砷的测定方法[S].
- [14] 许春向.现代卫生化学[M].北京:人民卫生出版社,2000,760-763.
- [15] 舒永红,何华焜.原子吸收和原子荧光光谱分析[J].分析试验室,2005,24(2):81-92.
- [16] GB/T 5009.11-2003 食品卫生检验方法(理化部分)食品中总砷的测定方法[S].
- [17] 陈新焕,傅明,袁智能.氢化物发生-原子荧光光谱法测定茶叶中的微量[J].食品科学,2001,22(1):67-70.
- [18] 易国庆,陈庆胜,余泳红,等.氢化物发生-原子荧光光度法测定方便面中微量砷[J].理化检验-化学分册,2002,38,(3):145-147.
- [19] 卞仁祥,陈铭学,应兴华,等.微波消解-HG-AFS测定大米中痕量砷[J].光谱实验室,2003,20(6):852-855.
- [20] 江志刚.氢化物-原子荧光法测定粮食中的砷[J].分析测试学报,1999,18(1):58-60.