

环境水体中痕量酚类化合物气相色谱-质谱联用测定法研究

环境监测常以苯酚和甲酚等挥发性酚作为污染指标。挥发酚的经典检测是 4-氨基安替吡啉分光光度法,虽然操作方便,但是各种酚类化合物的吸光度有差异,测定中以苯酚为基准,不能反映真实的水污染状况,特别对污染排查不利;传统的气相色谱检测法填充柱分离效果差,有些为了改善色谱行为,还要将酚类化合物进行衍生化反应,虽然可以改善峰形和提高灵敏度,但是操作繁琐费时,反应效率波动也会带来定量误差;近年来对酚类化合物的测定大多采用高效液相色谱法,由于紫外检测法灵敏度相对较低,要检测痕量酚类化合物,有的会用柱前衍生-荧光检测法来提高检测灵敏度。本文采用液-液萃取法对环境水样中的苯酚、甲酚和二甲酚等进行提取浓缩,利用气相色谱-质谱联用仪选择离子监测方式(SIM)对目标化合物进行检测分析,内标法定量,结果令人满意。应用本方法对化工污染厂区地表水和废水进行监测,采样便捷,操作简单,灵敏度高,准确度高,完全能满足环境水样中痕量酚类化合物的监测。

1 实验部分

仪器和试剂

仪器: 6890-59731 气相色谱-质谱联用仪, EI 离子源(美国安捷伦公司); HP-5ms 30m × 0.25mm × 0.25μm 毛细管色谱柱。

试剂: 苯酚、邻-甲酚、对-甲酚、2,6-二甲酚、2,4-二甲酚、3,5-二甲酚、3,4-二甲酚标准物质(纯度 99%); 内标: 萘-d₈(纯度 99%, 美国 Chem Service 公司)。甲醇和乙酸乙酯均为色谱纯试剂。硫酸溶液: 浓度为 2mol/L。

标准储备液: 精确称取适量酚类化合物标准品,用甲醇配制成 2.00mg/ml 的储备液,4℃ 冰箱避光保存,使用时用甲醇稀释成 50.0mg/L 的混合标准溶液。

内标使用液: 精确称取适量内标标准品,用甲醇配制成 1.0mg/ml 的标准溶液。

色谱、质谱条件

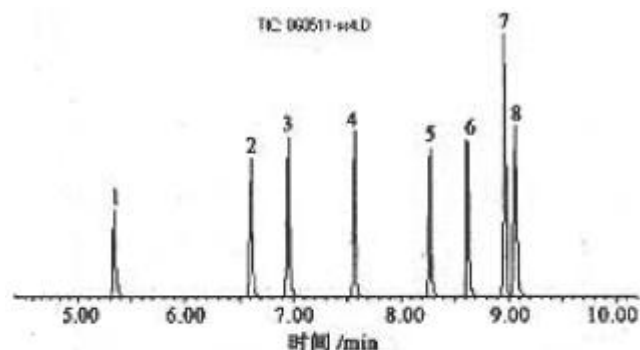
进样口温度 230℃, 柱温: 60℃ (1min) $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150℃ (2min); 传输线 280℃, 四极杆温度: 150℃, 离子源(EI): 70eV, 温度 230℃。

载气: 高纯氮(99.999%), 柱内流量采用恒流控制: 1.0ml/min;

进样方式: 分流进样, 分流比 5: 1, 溶剂延迟时间 4min; 进样量 1.0μl。

选择离子监测(SIM)

为了提高检测灵敏度,对酚类化合物的检测采用选择离子(SIM)方式进行,每种化合物选择一个特征离子作为定量离子,选择 2~3 个离子作为辅助定型离子,内标萘-d₈选择 m/z=136 为定量离子。根据各化合物出峰顺序选择合适的监测时间窗,目标化合物的选择监测离子和监测时间窗见表 1,在选定的条件下,酚类化合物的标准总离子流图见图 1。



1. 苯酚, 2. 邻-甲酚, 3. 对-甲酚, 4. 2,6-二甲酚, 5. 2,4-二甲酚, 6. 3,5-二甲酚, 7. 内标, 8. 3,4-二甲酚

图 1 酚类化合物标准总离子流图

表 1 酚类化合物的监测离子和监测时间窗

化合物	时间窗 (min)	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
苯酚	4.00~6.00	94	95, 66
邻-甲酚、对-甲酚	6.01~7.20	108	107, 77, 90
2, 6-二甲酚、2, 4-二甲酚、3, 4-二甲酚	7.21~	122	121, 107, 77
内标 (蔡-d ₈)	7.21~	136	

样品处理

取 50ml 水样, 用 2mol/L 硫酸调节 PH<2, 加入 10ml 乙酸乙酯, 充分振摇, 静置, 分离出有机相, 定绒至 10ml, 加入 20μ l 内标溶液, 供气相色谱-质谱分析, 进样量 1.0μ l。

2 结果与讨论

标准曲线

将酚类化合物混合标准溶液用乙酸乙酯配制成系列标准工作溶液, 各组分浓度分别为 0.25, 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, 10.0mg/L, 各含内标蔡 d₈ 2.00mg/L, 分别进样分析, 用各组分特征定量离子的峰面积与内标的峰面积比值 Y (As/Ais) 对各组分浓度 X 作标准曲线, 各回归方程和相关系数见表 2, 结果表明在选定的条件下各组分线性关系良好。

表 2 酚类化合物标准曲线

化合物	回归方程	r
苯酚	Y=0.1302x-0.0182	0.9995
邻-甲酚	Y=0.1161x-0.0154	0.9993
对-甲酚	Y=0.1304x-0.0189	0.9991
2, 6-二甲酚	Y=0.1325x-0.0153	0.9996
2, 4-二甲酚	Y=0.1228x-0.0154	0.9997
3, 5-二甲酚	Y=0.1473x-0.0241	0.9992
3, 4-二甲酚	Y=0.1241x-0.0214	0.9991

精密度和回收率

取空白实验用水 50ml, 分别添加 10.0、40.0 和 100μ l 的酚混合标准溶液, 然后按样品操作方法进行测定, 考察各组分回收率; 每种浓度的添加实验平行处理 5 份, 考察试验方法的精密度, 结果见表 3。回收率数据显示, 本方法对酚类化合物的平均回收率较高, 而且三种浓度的添加回收稳定性好, 表明本方法准确度高, 精密度好, 完全能满足环境水体中酚类化合物的测定需要。

检出限

在 50ml 空白水样中加 0.25μ g 的各酚类化合物标准, 使水中各组分浓度为 0.005mg/L, 按照样品处理方法平行分析 7 份加标样品, 根据实验室检出限 (MDL) 的规定, 连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差 S。MDL=St_(n-1,0.99), 其中 t_(n-1,0.99) 为 99% 置信度、自由度为 (n-1) 时的 t 值, n 为重复分析的样品数 (若连续分析 7 个样品, 在 99% 的置信区间, t_{6, 0.99}=3.143), 以 10s 为定量下限, 结果见表 4。

表 3 酚类化合物回收率精密度试验 (n=5)

化合物	添加浓度					
	0.01mg/L		0.04mg/L		0.10mg/L	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
苯酚	94.9	6.4	90.8	4.4	89.4	3.4
邻-甲酚	103	6.5	101	4.3	99.3	3.2
对-甲酚	102	4.3	99.5	4.5	99.9	3.7

2,6-二甲酚	98	7.6	103	3.3	103	4.2
2,4-二甲酚	102	5.5	102	2.0	98.6	3.1
3,5-二甲酚	103	5.5	98.9	4.2	104	3.7
3,4-二甲酚	102	7.3	97.9	4.7	102	3.1

表4 水中酚类化合物方法检出限和定量限

$\mu\text{g/L}$

化合物	添加量	测得量	s	检出限 3s	定量限 10s
苯酚	5.0	5.1	0.27	0.81	2.7
邻-甲酚	5.0	5.5	0.28	0.85	2.8
对-甲酚	5.0	5.7	0.18	0.53	1.8
2,6-二甲酚	5.0	5.5	0.33	0.99	3.3
2,4-二甲酚	5.0	5.4	0.25	0.74	2.5
3,5-二甲酚	5.0	5.8	0.23	0.69	2.3
3,4-二甲酚	5.0	5.7	0.32	0.96	3.2

结果表明,本方法选择性好、灵敏度高;《水和废水监测分析方法》中推荐的高效液相色谱法,要取1L水样进行富集浓缩,检测限才可达到 $1\mu\text{g/L}$ 。

选择离子监测 (SIM)

文献报道的酚类化合物气相色谱检测法,多为填充柱分离,由于受到色谱柱效的影响,色谱行为和分离效果较差,容易受到其他化合物的干扰,有的方法要将化合物进行衍生化,操作繁琐。本方法选用常用的非极性毛细管柱分离7种酚类化合物,效果良好。传统的气相色谱法测定酚类化合物用氢火焰离子化检测器(FID)检测,灵敏度不高,不适合环境中痕量酚类化合物的检测;同样用高效液相色谱法测定痕量酚类化合物,要增加样品富集或进行柱前衍生化再经荧光检测器检测,才可满足监测要求。

气相色谱-质谱联用的选择离子监测(SIM)的方式,可以针对性地选择目标化合物的特征离子进行监测,避免了非目标化合物的干扰,又由于增加了扫描频率,可以大幅度提高灵敏度。本文根据苯酚、甲酚、二甲酚和内标的质谱图(见图2~图5),选择其特征离子(苯酚 m/z :94,95,66;甲酚 108,107,77,90;二甲酚 122,121,107,77;内标 136)作为检测离子,选取丰度较大,特征离子强的离子(m/z :苯酚 108,二甲酚 122,内标 136)作为定量离子,排除了背景干扰,实验表明线性响应、精密度良好,准确度、灵敏度高。通过总离子流图中目标化合物的保留时间、定量离子和辅助定性离子之间的比例对化合物进行定性,使得对目标化合物的判断更准确可靠。由于提高了灵敏度,可以相对减少取样量,简化操作步骤,本方法仅用50ml水样,用10ml乙酸乙酯萃取,不再需要进行浓缩,方法简单、快速,更有利于保护环境和操作人员身体健康。

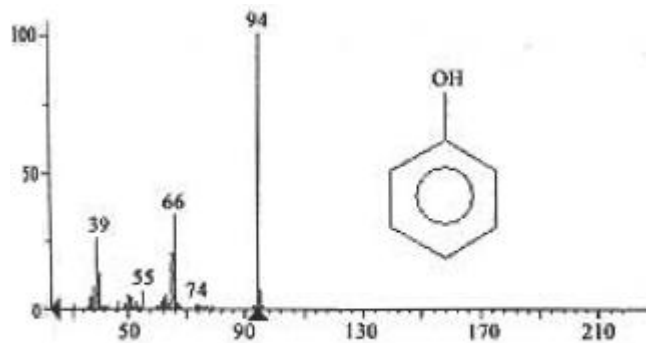


图2 苯酚质谱图

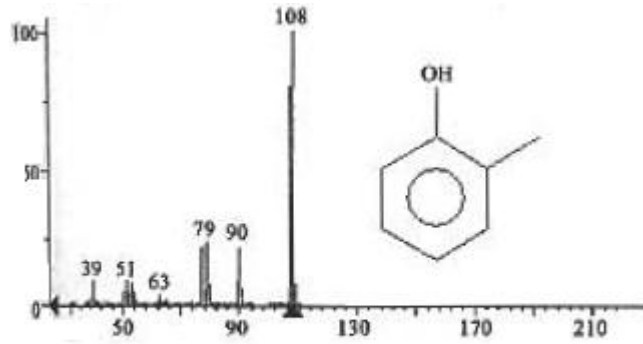


图3 甲酚质谱图

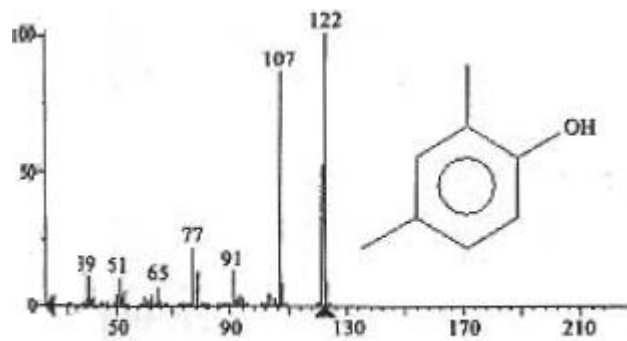


图4 二甲酚质谱图

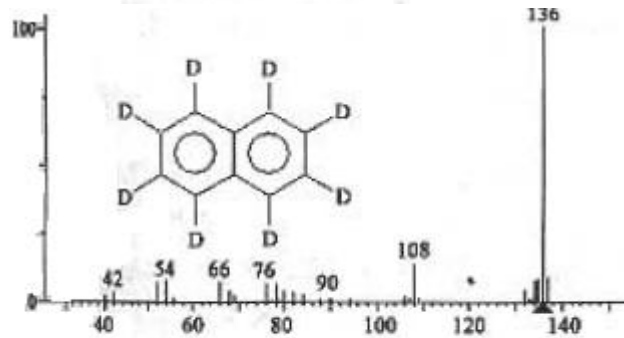


图5 内标萘-d₄ 质谱图

样品处理方法

经典的 4-氨基安替吡啉分光光度法测定挥发酚，虽然灵敏度较高，但是容易受到水中各种物质（如硫化物、还原性化合物等）的干扰，对水样的预处理较为繁琐，而且对酚类化合物的检测是以苯酚为基准，不能反映真实的水污染状况，特别对污染排查不利。《水和废水监测分析方法》（第四版）推荐的高效液相色谱法，采用自制 GDX-502 树脂柱，操作繁琐，填充量和紧密程度都不容易控制一致。EPA 方法 8270C 方法，酸性物质的目标化合物中含有苯酚和对-甲酚推荐的液-液萃取法采用的萃取溶剂为二氯甲烷，但是二氯甲烷对苯酚的萃取效率不高，该方法对苯酚的加标回收率要在 12%~110%，波动范围大，存在一定的缺陷。通过对常用有机溶剂进行筛选，乙酸乙酯对水中酚类化合物的提取效率最高，每种酚类化合物的添加回收率都大于 90%，而且稳定性好。

样品分析

应用本方法对某化工园区地表水和不同企业的废水进行采集监测，按照上述方法对水样中的 7 种酚类化合物进行了测定，结果见表 5。

表5 样品分析结果 mg/L

化合物	采样点				
	地表水	化工厂 1	化工厂 2	污水处理厂	齿轮厂
苯酚	-	39.2	76.6	1.52	-
邻甲酚	-	27.0	54.8	1.05	-
对甲酚	0.010	0.002	0.002	11.7	0.001
2,6-二甲酚	-	0.09	0.178	0.03	-
2,4-二甲酚	-	4.34	9.24	0.168	-
3,5-二甲酚	-	0	0.208	0.01	-
3,4-二甲酚	-	0	1.13	0.002	-
总量	0.010	70.6	142	14.4	0.001

结果显示,不同企业排出废水中酚类化合物的种类和含量各不相同,对企业废水进行监测,可以排查污染源,比监测挥发酚含量更具有说服力。

3 结论

用本方法测定环境水体中的痕量酚类化合物,样品处理步骤简单,取样量和有机溶剂使用量少,有利于环境保护;利用气相色谱-质谱联用仪选择离子监测(SIM)的方式进行检测,内标法定量,定性、定量准确,干扰少,检测灵敏度高,经实验和实际样品监测表明完全能满足环境水体中痕量酚类化合物的要求。