

# 固相微萃取 - GC /MS 法测定水中 18 种酚类化合物

戴玄吏, 李春玉, 余益军

(常州市环境监测中心站, 江苏 常州 213001)

**摘要:** 采用固相微萃取 - 气相色谱 /质谱联用法测定水中 18 种酚类化合物, 优化了溶液 pH 值、萃取时间、萃取温度、搅拌速率等萃取条件。方法在 0.110 mg/L ~ 1.61 mg/L 范围内线性良好, 18 种酚类化合物的检出限为 0.001 mg/L ~ 0.015 mg/L (SM) 和 0.003 mg/L ~ 0.035 mg/L (SCAN), 污水样品加标回收率为 88.4% ~ 97.4%。

**关键词:** 酚类化合物; 固相微萃取; 气相色谱 /质谱联用法; 水质

中图分类号: 657.7<sup>+</sup>1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)03-0050-03

酚类化合物广泛应用于石化、印染、农药等行业<sup>[1]</sup>, 包括甲酚类、氯酚类、硝基酚类、苯酚类等, 为原生质毒, 属高毒物质。水中含低浓度酚类时, 可使鱼肉有异味, 高浓度则会造成鱼中毒死亡<sup>[2]</sup>。酚类化合物被列入我国和欧美等国优先监测污染物及相关饮用水水质标准。目前, 水中酚类化合物分析的前处理方法主要为液液萃取和固相萃取, 繁琐费时, 有机溶剂用量大。固相微萃取 (SPME) 通过熔融石英纤维吸附样品中的有机物, 实现待测组分的富集萃取, 耗时短, 不需要溶剂, 操作简便<sup>[3-6]</sup>。今采用固相微萃取 - 气相色谱 /质谱联用法 (GC/MS) 测定水中 18 种酚类化合物, 获得了满意结果。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

HP 7890GC-5975MSD 气质联用仪, HP-5MS 色谱柱, 5% 苯甲基聚硅氧烷弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 美国安捷伦公司; SPME 装置, 涂层为 85 μm 聚丙烯酸酯 (PA), 微型磁转子, 美国 Supelco 公司; MSH-20D 型 SPME 萃取操作平台。

1.000 mg/L 3-甲酚、2.6-二甲酚、3.5-二甲酚、2.3-二甲酚、3.4-二甲酚、2.4-二甲酚、2.5-二甲酚、2-氯酚、4-氯酚、3-氯酚、2.4-二氯酚、2.4.6-三氯酚、2-硝基酚、3-硝基酚、4-硝基酚、苯酚、对苯二酚、间苯二酚标准溶液 (溶剂为甲醇), 购自原国家环境保护总局标准样品研究所; 无酚水制备: 在 1 L 水中加入 5 mL 100 g/L NaOH 溶液及少量 KMnO<sub>4</sub>, 加热蒸馏。

### 1.2 GC/MS 条件

载气为高纯氮 (99.999%), 流量 1 mL/min; 进样口温度 260 °C; 进样方式为不分流进样; 柱温: 初温 100 °C, 保持 1 min, 以 2 °C/min 升至 120 °C, 保持 5 min, 再以 10 °C/min 升至 140 °C, 保持 10 min; 传输线温度 280 °C; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 电子能量 70 eV。18 种酚类化合物总离子流见图 1。

### 1.3 试验方法

在萃取瓶中加入 10 mL 样品和一个微型磁转子, 立即用带硅橡胶垫的瓶盖封闭。将固相微萃取装置的不锈钢针管插入瓶中, 推出萃取头, 使其浸入溶液, 同时保持不锈钢针管不触及溶液。萃取完成, 收回萃取头, 拔出针管, 迅速插入气相色谱汽化室内热解析, 进行 GC/MS 分析<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线与方法检出限

配制 0.110 mg/L ~ 1.61 mg/L 18 种酚类化合物标准溶液系列, 分别用全扫描 (SCAN) 和选择离子扫描 (SIM) 两种方式分析, 以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 见表 1。

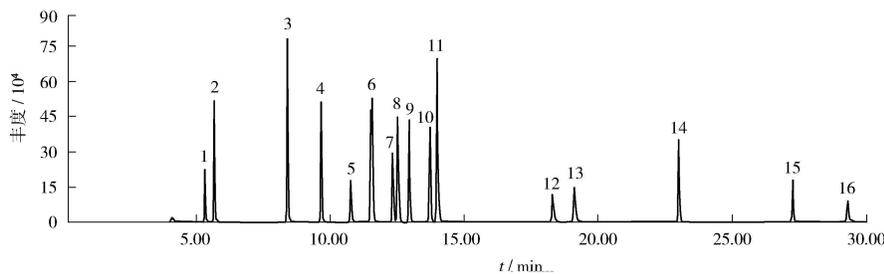
按  $MDL = st_{(n-1, 0.99)}$  计算 18 种酚类化合物的方法检出限, 见表 1。式中  $t_{(n-1, 0.99)}$  为置信度 99%、自由度 (n-1) 时的 t 值; n 为重复样品数。

### 2.2 萃取条件优化

根据酚类化合物的基本性质与文献 [7] 优化

收稿日期: 2009-10-30 修订日期: 2010-02-26

作者简介: 戴玄吏 (1976-), 男, 江苏溧阳人, 工程师, 研究生, 从事环境监测工作。



1—苯酚 (5.32 min); 2—2-氯酚(5.70 min); 3—3-甲酚 (8.49 min); 4—2,6-二甲酚 (9.71 min); 5—2-硝基酚 (10.78 min); 6—2,4-二甲酚, 2,5-二甲酚 (11.66 min); 7—2,4-二氯酚 (12.55 min); 8—3,5-二甲酚 (12.62 min); 9—2,3-二甲酚 (13.03 min); 10—3,4-二甲酚 (13.81 min); 11—4-氯酚, 3-氯酚 (14.16 min); 12—对苯二酚 (18.54 min); 13—间苯二酚 (19.35 min); 14—2,4,6-三氯酚 (23.07 min); 15—3-硝基酚 (27.32 min); 16—4-硝基酚 (29.43 min)。

图 1 18 种酚类化合物总离子流

Fig 1 TIC chromatogram of 18 phenolic compounds

表 1 18 种酚类化合物的标准曲线与方法检出限

Table 1 Standard curves and detection limits of 18 phenolic compounds

化合物	SM				SCAN			
	回归方程	相关系数 <i>r</i>	定量离子	检出限 $\rho$ $/(mg \cdot L^{-1})$	回归方程	相关系数 <i>r</i>	检出限 $\rho$ $/(mg \cdot L^{-1})$	
3-甲酚	$y = 1.46 \times 10^5 x + 2.04 \times 10^4$	0.994 7	79, 108, 107, 77	0.005	$y = 2.91 \times 10^7 x - 2.36 \times 10^6$	0.991 5	0.008	
2,6-二甲酚	$y = 2.36 \times 10^7 x - 5.42 \times 10^6$	0.995 0	107, 122, 77, 121	0.003	$y = 3.01 \times 10^7 x - 5.18 \times 10^6$	0.997 8	0.007	
3,5-二甲酚	$y = 2.52 \times 10^7 x - 6.00 \times 10^6$	0.997 6	107, 122, 77, 121	0.003	$y = 3.24 \times 10^7 x - 4.48 \times 10^6$	0.991 5	0.007	
2,3-二甲酚	$y = 2.54 \times 10^7 x - 6.10 \times 10^6$	0.992 1	107, 122, 77, 121	0.003	$y = 3.16 \times 10^7 x + 7.92 \times 10^5$	0.997 8	0.007	
3,4-二甲酚	$y = 1.69 \times 10^7 x - 1.26 \times 10^6$	0.994 3	107, 122, 77, 121	0.003	$y = 3.63 \times 10^7 x - 1.94 \times 10^6$	0.994 1	0.007	
2,4-二甲酚	$y = 6.35 \times 10^7 x - 4.12 \times 10^6$	0.990 1	107, 122, 77, 121	0.003	$y = 1.25 \times 10^8 x - 7.76 \times 10^6$	0.998 1	0.007	
2,5-二甲酚								
2-氯酚	$y = 7.16 \times 10^7 x - 4.92 \times 10^6$	0.990 6	64, 128, 130, 63	0.001	$y = 1.21 \times 10^8 x + 1.59 \times 10^6$	0.990 1	0.003	
4-氯酚	$y = 9.18 \times 10^7 x - 5.21 \times 10^6$	0.991 5	65, 128, 130, 39	0.001	$y = 1.44 \times 10^8 x + 2.29 \times 10^6$	0.999 2	0.003	
3-氯酚								
2,4-二氯酚	$y = 2.37 \times 10^7 x + 1.92 \times 10^6$	0.994 1	63, 162, 164, 98	0.001	$y = 1.30 \times 10^8 x - 4.21 \times 10^6$	0.996 7	0.003	
2,4,6-三氯酚	$y = 7.48 \times 10^7 x - 9.85 \times 10^6$	0.997 6	97, 196, 198, 200	0.001	$y = 2.67 \times 10^8 x - 1.62 \times 10^6$	0.999 4	0.003	
2-硝基酚	$y = 6.79 \times 10^6 x - 5.92 \times 10^5$	0.992 2	65, 139, 39, 63	0.003	$y = 2.09 \times 10^7 x - 4.27 \times 10^6$	0.991 5	0.008	
3-硝基酚	$y = 8.29 \times 10^6 x - 8.57 \times 10^5$	0.993 5	65, 139, 93, 39	0.003	$y = 1.79 \times 10^7 x - 1.96 \times 10^6$	0.991 8	0.008	
4-硝基酚	$y = 6.09 \times 10^6 x - 8.06 \times 10^5$	0.993 3	65, 139, 39, 109	0.003	$y = 4.81 \times 10^6 x + 4.52 \times 10^4$	0.992 5	0.008	
苯酚	$y = 7.97 \times 10^4 x + 8.10 \times 10^3$	0.990 4	66, 94, 39, 65	0.015	$y = 5.36 \times 10^4 x + 6.53 \times 10^3$	0.990 1	0.035	
对苯二酚	$y = 8.94 \times 10^3 x + 3.20 \times 10^3$	0.990 1	81, 110, 55, 53	0.015	$y = 3.79 \times 10^4 x + 3.85 \times 10^3$	0.990 2	0.035	
间苯二酚	$y = 2.35 \times 10^3 x + 2.11 \times 10^3$	0.990 2	81, 110, 82, 39	0.015	$y = 5.94 \times 10^4 x + 3.84 \times 10^3$	0.990 1	0.035	

萃取条件。试验基础条件为: 溶液 pH 值 = 3 萃取时间 30 min, 萃取温度 60 °C; 搅拌速率 400 r/min, 解吸时间 3 min, 各酚类化合物质量浓度为 1.11 mg/L。

### 2.2.1 溶液 pH 值

酚类化合物在水中发生电离, 呈弱酸性, 溶液 pH 值会改变其在水中的存在形态, 进而影响萃取效率。分别考察溶液 pH 值为 3, 5, 7, 10 时对 18 种酚类化合物萃取效率的影响, 结果表明, pH 值对

氯酚类和硝基酚类的影响最大, 苯酚类其次, 对甲酚类的影响最小, 可能与 4 类酚化合物的 pKa 值有关; 当 pH 值 = 5 时, 综合萃取效率最高。

### 2.2.2 萃取时间

固相微萃取是一个吸附与解吸附的过程。分别考察萃取时间为 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 60 min, 90 min 时对 18 种酚类化合物萃取效率的影响, 结果表明, PA 萃取头对 4 类酚化合物的吸附过程相似; 当萃取时间为 60 min 时, 4 类酚化合物

的萃取均达到平衡,可能是由于萃取膜较厚,吸附平衡过程较慢。

### 2.2.3 萃取温度

萃取温度会影响酚类化合物在萃取头吸附与解吸附的速率,以及在气液两相之间的分配。分别考察萃取温度为 30℃、60℃、80℃时对 18 种酚类化合物萃取效率的影响,结果表明,当萃取温度为 60℃时,4 类酚类化合物的萃取效率最高,可能与其气液分配比及吸附率相关。

### 2.2.4 搅拌速率

搅拌速率会影响酚类化合物在萃取头吸附与解吸附的速率,以及在液气两相之间的分配速率。分别考察搅拌速率为 200 r/min、400 r/min、600 r/min 时对 18 种酚类化合物萃取效率的影响,结果表明,搅拌速率增加有利于增强苯酚的萃取效果,可能与苯酚在萃取涂层的扩散速率有关;当搅拌速率为 400 r/min 时,4 类酚类化合物(苯酚除外)的萃取效率最高,可能与液气分配比及吸附速率有关。

### 2.3 实际样品测定与加标回收试验

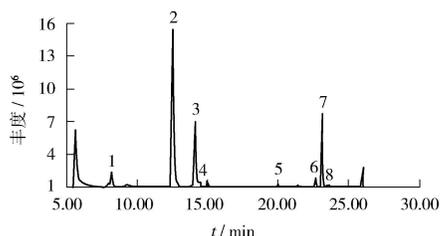
采集某化工厂污水样品,用该方法(SCAN)分析,同时做加标回收试验(在 10 mL 样品中加入 2.70 μg 酚类化合物),结果见表 2。

表 2 实际样品测定与加标回收试验结果

Table 2 Results of sample tests and spiked recovery

化合物	污水样 A		污水样 B	
	测定值 $\rho$ $/(mg \cdot L^{-1})$	回收率 /%	测定值 $\rho$ $/(mg \cdot L^{-1})$	回收率 /%
3-甲酚	—	96.1	—	94.3
2,6-二甲酚	—	94.6	—	91.5
3,5-二甲酚	—	92.6	—	93.2
2,3-二甲酚	—	93.7	—	91.7
3,4-二甲酚	—	96.1	—	91.2
2,4-二甲酚	—	97.4	—	92.7
2,5-二甲酚	—	—	—	—
2-氯酚	0.241	97.2	—	93.7
4-氯酚	—	94.1	0.275	93.7
3-氯酚	—	—	—	—
2,4-二氯酚	0.231	97.1	0.354	95.3
2,4,6-三氯酚	0.251	96.4	0.198	97.3
2-硝基酚	—	95.3	—	94.7
3-硝基酚	—	94.8	—	93.5
4-硝基酚	—	93.5	—	97.0
苯酚	—	90.1	—	89.2
对苯二酚	—	90.6	—	88.4
间苯二酚	—	90.7	—	91.3

污水样品总离子流见图 2,经与标准色谱图与标准质谱图对比,确定水中存在 2,4-二氯酚、4-氯酚和 2,4,6-三氯酚,且水中 2-溴酚、4-溴酚、2,4-二溴酚和 2,6-二溴酚不干扰测定。



1—2-溴酚(8.19 min); 2—2,4-二氯酚(12.57 min); 3—2,6-二氯酚(14.09 min); 4—4-氯酚(14.19 min); 5—4-溴酚(20.01 min); 6—2,4-二溴酚(22.66 min); 7—2,4,6-三氯酚(23.11 min); 8—2,6-二溴酚(23.80 min)。

图 2 污水样品总离子流

Fig 2 TIC chromatogram of sewage sample

### 3 结语

采用固相微萃取-气相色谱/质谱联用法测定水中 18 种酚类化合物,最佳萃取条件为:溶液 pH 值 = 5,萃取时间为 60 min,萃取温度为 60℃;搅拌速率为 400 r/min,方法线性良好,检出限低,回收率高,能够满足环境日常监测与应急监测的要求。

#### [参考文献]

- [1] 李新纪. 环境水质中酚类优先监测物的气相色谱法测定[J]. 色谱, 1996, 14(1): 37-40
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 458
- [3] 杨通在. 固相微萃取技术的现状与进展[J]. 环境监测与研究, 2006, 19(1): 1-7
- [4] BARTAK P. Determination of phenols by solid-phase microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 1997(767): 171-175.
- [5] 赵铨铨, 王欣泽, 鲁佳铭, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定生活污水中壬基酚[J]. 环境监测管理和技术, 2009, 21(5): 39-41
- [6] 邵超, 齐永安, 庞玉娟, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定水中痕量有机氯农药[J]. 环境监测管理和技术, 2007, 19(5): 26-29
- [7] 赵汝松, 柳仁民, 崔庆新. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定水中酚类化合物[J]. 分析化学, 2002, 30(10): 1240-1242