

采用气相色谱-质谱法分析

水质中 14 种酚类化合物

吴嘉雪

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 使用禾信 GCMS 1000 气相色谱-质谱联用仪, 按照 HJ 744-2015 《水质酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》方法对地表水进行加标实验。实验结果表明, 在 0.1mg/L-2.5mg/L 浓度范围内, 14 种酚类化合物的标准曲线相关系数 R^2 均大于 0.995, 精密度为 4.39%-14.93%, 加标回收率为 81.2%-123.5%, 方法检出限在 0.06 μ g/L -0.14 μ g/L 范围内, 均满足标准要求。

关键词: 地表水; 酚类

酚类化合物是指芳香烃中苯环上的氢原子被羟基取代所生成的化合物, 根据其分子所含的羟基数目可分为一元酚和多元酚。酚类化合物分布广泛, 种类繁多, 危害性高, 因此酚类化合物是当前被广泛关注的水体污染物之一。酚类化合物不仅可通过生活饮用水直接进入人体, 也可经水体及水体微生物转移到水产品中, 在水产品中富集, 并通过食物链对人体造成潜在的危害, 因此水产品中酚类化合物的研究具有极其重要的意义。

本文参考 HJ 744-2015 《水质酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》, 使用气相色谱-质谱联用仪对地表水中 14 种酚类化合物进行检测分析, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

量取 250mL 地表水于分液漏斗中, 加入 10 μ L 浓度为 10mg/L 的替代物, 混匀。向水样中加入 15g 氯化钠振荡至完全溶解, 加入 25mL 二氯甲烷-乙酸乙酯 (4:1) 混合溶液, 震荡萃取 10min。静置分层, 将萃取液转移至锥形瓶中, 重复萃取 3 次, 合并萃取液。萃取液经无水硫酸钠脱水收集于浓缩瓶中, 浓缩并更换到丙酮溶液中, 定容至约 8mL。在 8mL 上述丙酮萃取浓缩液中依次加入 100 μ L 五氟苯基溴衍生化试剂和 100 μ L K_2CO_3 溶液, 盖好瓶塞, 轻轻振荡、混匀。置于 60 $^{\circ}$ C 下衍生 60min, 冷却至室温, 采用氮吹浓缩, 并更换至正己烷溶液中, 浓缩定容至 1.0mL, 加入内标, 待测。

1.2 仪器条件

表 1 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温度	270°C
	进样方式	不分流
	色谱柱系统	DB-5MS (30m×0.25mm×0.25μm)
	升温程序	起始温度50°C, 以8°C/min升至250°C, 保持10min
	载气	氦气
	柱流量	1mL/min恒流模式
	离子源	EI, 70eV
质谱	离子源温度	230°C
	接口温度	280°C
	检测器电压	-880V
	采集速率	1000amu/s
	溶剂延迟	10min
	采集模式	选择离子 (SIM)
	10-16.2min	88.0,168.9,181.0,249.9,274.1,275.0,288.0,289.0,292.0,293.0
	16.2-18.6min	121.0,133.0,181.0,302.1,308.0,310.0,342.0
	18.6-21min	133.0,181.0,342.0,375.9,377.9,378.0
	21-35min	150.0,181.0,182.0,202.9,300.8,319.1,388.8,412.0,443.9,446.0,469.6,470.0,511.7

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过微量注射器移取1μL 浓度为50 mg/L 十氟三苯基膦 (DFTPP) 的溶液, 得到DFTPP 质谱图, 对质谱图进行离子丰度评价。评价结果见图1, DFTPP各离子丰度比均符合标准要求。

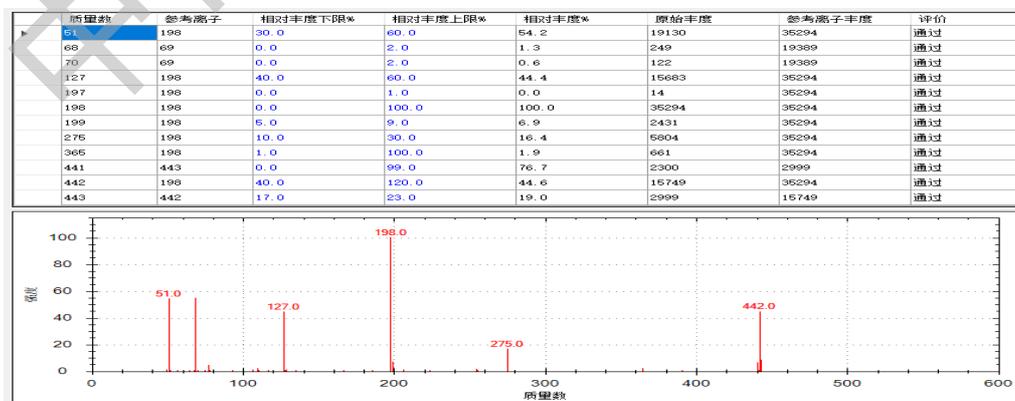


图 1 DFTPP 性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

目标物总离子流图见图2，目标物和替代物浓度均为2.5mg/L，内标浓度为2.5mg/L。各目标物和内标出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

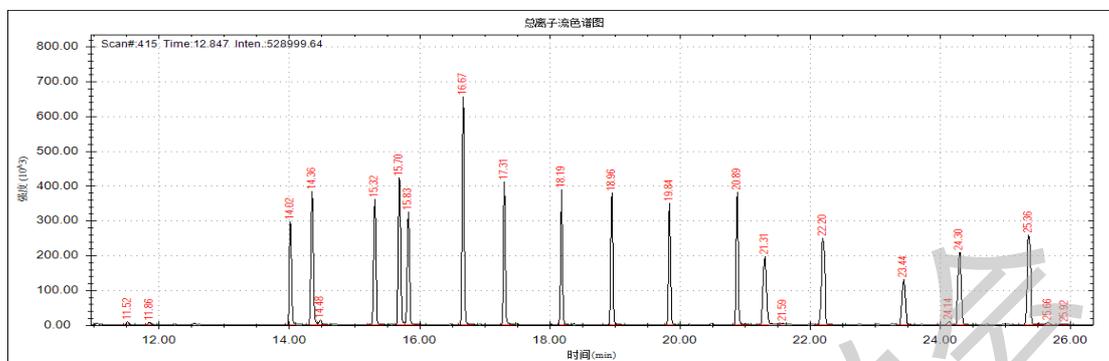


图2 14种酚类化合物五氟苯基溴衍生物总离子流图

表2 14种酚类化合物、2种替代物和2种内标物的保留时间和特征离子信息表

序号	名称	RT, min	定量离子m/z	定性离子m/z
1	2,5-二溴甲苯 (IS-1)	11.86	249.9	168.9、88.0
2	2-氟酚-PFB (SS-1)	14.02	292.0	181.0、293.0
3	苯酚-PFB	14.36	274.1	181.0、275.0
4	3-甲酚-PFB	15.32	288.0	181.0、289.0
5	2-甲酚-PFB	15.70	288.1	181.0、289.0
6	4-甲酚-PFB	15.83	288.1	181.0、289.0
7	2-氯苯酚-PFB	16.67	308.0	310.0、181.0
8	2,4-二甲苯-PFB	16.67	302.1	181.0、121.1
9	4-氯苯酚-PFB	17.31	308.0	181.0、310.0
10	2,6-二氯苯酚-PFB	18.19	342.0	181.0、133.0
11	2,4-二氯苯酚-PFB	18.96	342.0	181.0、133.0
12	2,4,6-三氯苯酚-PFB	19.84	375.9	181.0、378.0
13	2,4,5-三氯苯酚-PFB	20.89	375.9	181.0、377.9
14	4-硝基酚-PFB	21.31	319.1	181.0、182.0
15	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	22.20	412.0	181.0、202.9
16	2,4,6-三溴酚-PFB (SS-2)	23.44	300.8	181.0、511.7
17	五氯酚-PFB	24.30	446.0	181.0、443.9
18	2,2',5,5'-四溴联苯 (IS-2)	25.66	469.6	150.0、388.8

2.3 标准曲线

根据标准的衍生步骤衍生后，更换溶剂体系并浓缩定容至 1.0mL，配制目标物和替代物浓度均为 0.1mg/L、0.2mg/L、0.5mg/L、1mg/L、2.5mg/L，内标浓度为 2.5mg/L 的混合标准曲线溶液进行分析。14种酚类化合物和2种替代物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，详见表3。

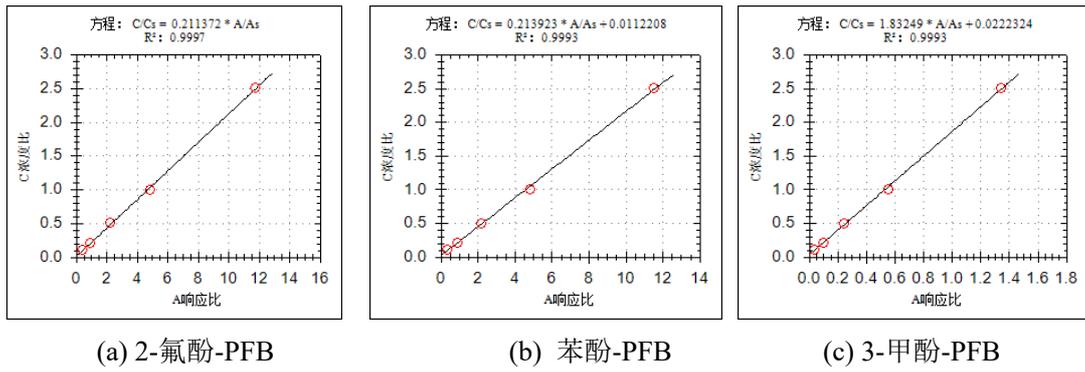


图3 三种代表性物质标准曲线图

表3 14种酚类化合物和2种替代物标准曲线的线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 R ²	序号	化合物	线性相关系数 R ²
1	2-氟酚-PFB (SS-1)	0.9997	9	2,6-二氯苯酚-PFB	0.9992
2	苯酚-PFB	0.9994	10	2,4-二氯苯酚-PFB	0.9991
3	3-甲酚-PFB	0.9994	11	2,4,6-三氯苯酚-PFB	0.9991
4	2-甲酚-PFB	0.9995	12	2,4,5-三氯苯酚-PFB	0.9992
5	4-甲酚-PFB	0.9986	13	4-硝基酚-PFB	0.9981
6	2-氯苯酚-PFB	0.9994	14	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	0.9991
7	2,4-二甲苯-PFB	0.9975	15	2,4,6-三溴酚-PFB (SS-2)	0.9988
8	4-氯苯酚-PFB	0.9993	16	五氯酚-PFB	0.9993

2.4 地表水基质加标回收实验

1) 精密度

对地表水进行三个水平加标（浓度为 0.2mg/L、0.5mg/L、2.5mg/L），各六次平行实验，对精密度进行评估，具体结果详见下表 4。浓度为 0.2mg/L 的目标物的相对标准偏差（RSD）在 7.03%-11.52%范围内，浓度为 0.5mg/L 和 2.5mg/L 时，RSD 分别在 6.46%-14.93%和 4.39%-7.50%范围内。

表4 14种酚类化合物和2种替代物地表水基质加标精密度

序号	化合物	加标浓度 (mg/L)			序号	化合物	加标浓度 (mg/L)		
		0.2	0.5	2.5			0.2	0.5	2.5
1	2-氟酚-PFB (SS-1)	9.99%	10.21%	7.38%	9	2,6-二氯苯酚 -PFB	10.28%	5.74%	6.60%
2	苯酚-PFB	8.32%	9.22%	7.42%	10	2,4-二氯苯酚 -PFB	9.19%	14.93%	6.66%
3	3-甲酚-PFB	7.03%	7.55%	7.50%	11	2,4,6-三氯苯 酚-PFB	8.00%	8.39%	6.75%
4	2-甲酚-PFB	7.76%	8.24%	4.50%	12	2,4,5-三氯苯 酚-PFB	11.52%	9.72%	6.28%

5	4-甲酚-PFB	7.96%	9.76%	7.08%	13	4-硝基酚-PFB	7.05%	8.80%	6.61%
6	2-氯苯酚-PFB	7.57%	9.25%	7.11%	14	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	7.55%	6.54%	6.43%
7	2,4-二甲苯-PFB	7.79%	6.46%	4.39%	15	2,4,6-三溴酚-PFB (SS-2)	10.35%	9.73%	6.40%
8	4-氯苯酚-PFB	7.86%	7.75%	6.85%	16	五氯酚-PFB	8.67%	8.17%	5.56%

2) 准确度

分析250mL地表水样品加标（浓度分别为0.2mg/L、0.5mg/L、2.5mg/L），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表5。加标浓度为0.2mg/L、0.5mg/L、2.5mg/L地表水基质的回收率分别为89.0%-123.5%、90.6%-120.6%、81.2%-112.0%，均符合标准加标回收率在60.0%-130.0%的水平。

表5 14种酚类化合物和2种替代物地表水基质加标回收率

序号	化合物	加标浓度 (mg/L)			序号	化合物	加标浓度 (mg/L)		
		0.2	0.5	2.5			0.2	0.5	2.5
1	2-氟酚-PFB (SS-1)	108.0%	101.0%	88.4%	9	2,6-二氯苯酚-PFB	110.0%	108.0%	88.0%
2	苯酚-PFB	123.5%	120.6%	91.6%	10	2,4-二氯苯酚-PFB	117.5%	107.2%	105.2%
3	3-甲酚-PFB	122.0%	111.0%	81.6%	11	2,4,6-三氯苯酚-PFB	108.0%	104.4%	112.0%
4	2-甲酚-PFB	122.5%	112.0%	98.0%	12	2,4,5-三氯苯酚-PFB	115.0%	104.6%	91.6%
5	4-甲酚-PFB	118.5%	104.0%	81.2%	13	4-硝基酚-PFB	89.0%	92.0%	112.0%
6	2-氯苯酚-PFB	115.5%	109.4%	83.2%	14	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	100.5%	96.6%	110.4%
7	2,4-二甲苯-PFB	100.5%	91.8%	106.4%	15	2,4,6-三溴酚-PFB (SS-2)	94.5%	90.6%	118.8%
8	4-氯苯酚-PFB	117.5%	113.2%	111.2%	16	五氯酚-PFB	90.5%	88.6%	108.8%

3) 检出限

方法 HJ 744-2015 建议对 250mL 地表水进行提取，并浓缩到 1mL 正己烷溶液中。计算的仪器检出限 (0.1mg/L) 可转换为方法检出限 (0.4μg/L, 250mL 样品)。从下表 6 可知，方法检出限范围 0.06μg/L-0.14μg/L，全部物质检出限均符合 HJ 744-2015 标准要求的

0.10 $\mu\text{g/L}$ -0.20 $\mu\text{g/L}$ 。

表 6 14 种酚类化合物 SIM 模式方法检出限与标准限值信息表

序号	化合物	方法检出限 $\mu\text{g/L}$	标准检出限 $\mu\text{g/L}$	序号	化合物	方法检出限 $\mu\text{g/L}$	标准检出限 $\mu\text{g/L}$
1	苯酚-PFB	0.10	0.10	10	2,6-二氯苯酚-PFB	0.12	0.20
2	3-甲酚-PFB	0.14	0.20	11	2,4-二氯苯酚-PFB	0.07	0.20
3	2-甲酚-PFB	0.13	0.20	12	2,4,6-三氯苯酚-PFB	0.07	0.10
4	4-甲酚-PFB	0.11	0.20	13	2,4,5-三氯苯酚-PFB	0.09	0.20
5	2-氯苯酚-PFB	0.10	0.10	14	4-硝基酚-PFB	0.08	0.20
6	2,4-二甲苯-PFB	0.11	0.20	20	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	0.06	0.20
7	4-氯苯酚-PFB	0.07	0.10	21	五氯酚-PFB	0.08	0.10

2.5 结论

本文依据标准 HJ 744-2015《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》，采用禾信 GCMS 1000 分析了地表水中 14 种酚类化合物。实验结果：14 种酚类化合物和 2 种替代物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，符合标准要求；加标精密密度 RSD 在 4.39%-14.93% 范围；地表水基质加标回收率在 81.2%-123.5% 范围，符合标准地表水加标回收率水平（60.0%-130.0%）。目标物方法检出限在 0.06 $\mu\text{g/L}$ -0.14 $\mu\text{g/L}$ 范围内，显著优于 HJ 744-2015 标准要求的 0.10 $\mu\text{g/L}$ -0.20 $\mu\text{g/L}$ 。上述结果表明禾信 GC-MS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 HJ 744-2015 标准要求。

参考文献

[1] HJ 744-2015 水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法