

关键词

水质；酚类化合物；GC/MS；Fotector plus；Auto EVA-20Plus

介绍

酚（phenol），通式为ArOH，是芳香烃环上的氢被羟基（-OH）取代的一类芳香族化合物，最简单的酚为苯酚。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。环境中的酚污染主要指酚类化合物对水体的污染，含酚废水是当今世界上危害大、污染范围广的工业废水之一，是环境中水污染的重要来源。在许多工业领域诸如煤气、焦化、炼油、冶金、机械制造、玻璃、石油化工、木材纤维、化学有机合成工业、塑料、医药、农药、油漆等工业排出的废水中均含有酚。这些废水若不经处理，直接排放、灌溉农田则可污染大气、水、土壤和食品。

本实验参考方法《HJ 744-2015水质 酚类化合物的测定气相色谱-质谱法》，简要介绍了利用睿科全自动固相萃取提取水质中的酚类化合物，并对萃取液进行衍生，结合气相色谱串联质谱联用法检测水质中的酚类化合物的解决方案。该方法简便、回收率较高且平行性良好，适用于水质中14种酚类化合物的检测。

1. 仪器与试剂

Raykol Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站

Raykol Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

Raykol Auto EVA-20Plus 全自动平行浓缩仪

Agilent 7890B 气相色谱-5977B 质谱联用仪

HLB 固相萃取柱 (RayCure HLB, 500 mg/6 mL, RC-204-36477)

乙酸乙酯、正己烷、丙酮、丙酮、二氯甲烷均为色谱纯

硫酸 (H_2SO_4): $\rho (H_2SO_4) = 1.84 \text{ g/mL}$

盐酸 (HCl): $\rho (HCl) = 1.19 \text{ g/mL}$

无水硫酸钠: 使用前在马弗炉中 400°C 烘烤 4 h

盐酸溶液: $C(HCl) = 0.05 \text{ mol/L}$;

五氟苯基溴衍生化试剂: 称取 0.500 g 五氟苯基溴, 溶于 9.5 mL 丙酮中;

0.1g/mL K_2CO_3 溶液: 称取 1.0g K_2CO_3 溶于水中, 定容至 10.0mL;

酚类化合物标准贮备液: $\rho = 1000 \text{ mg/L}$;

替代物标准储备液: $\rho = 2000 \text{ mg/L}$, 可选用 2-氟酚、2,4,6-三溴酚作为替代物, 丙酮作为溶剂;

内标标准贮备液: $\rho = 1000 \text{ mg/L}$, 可选用 2,5-二溴甲苯作为测定甲基酚、二甲基酚、一氯代酚及二氯代酚等相对沸点较低的酚类化合物的内标, 2,2',5,5'-四溴联苯作为测定三氯代酚、四氯代酚及硝基酚等沸点较高的酚类化合物, 正己烷作溶剂。

2. 标准溶液的配制

2.1 标准系列的配制

使用 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站进行标准工作曲线的配制。分别取酚类化合物标准使用液 (10 ppm) 10 μL 、20 μL 、40 μL 、100 μL 、200 μL , 如样品分析时采用了替代物指示全程回收效率, 则在上述系列标准溶液中均应同步加

入与酚类标准使用液相同体积的替代物标准使用液 (10 ppm), 再用丙酮定容至 8.0 mL 的混合标准工作曲线。

2.1 标准系列的衍生化

上述标准系列溶液按照 1.3.2 步骤衍生化后, 更换溶剂并浓缩定容至 1.0 mL, 待测。此时所得 1.0 mL 浓缩液中酚类化合物和替代物衍生化物的浓度均为 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。如需采用内标法定量, 在上述定容后的溶液中均准确加入 50 μL 内标标准使用液 (10 ppm), 使内标物在溶液中浓度为 500 $\mu\text{g/L}$, 待测。

3. 样品前处理

3.1 净化

量取 250mL 水样, 如需用替代物指示全程样品回收效率, 则可在水样中加入 50.0 μL (10ppm) 的替代物标准使用液 (2-氟酚或者 2,4,6-三溴酚), 使替代物浓度在标准曲线中间浓度点附近。

用 5mL 二氯甲烷 (色谱纯) 淋洗固相萃取小柱, 再分别用 5mL 甲醇 (色谱纯) 和 5mL 的盐酸溶液 (0.05 g/L) 淋洗小柱, 均保持小柱柱头浸润。水样以约 15 mL/min 的流速通过小柱富集后, 用氮气吹扫、干燥萃取小柱。再用 8~10 mL 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液 (1:1) 以约 1 mL/min 洗脱小柱, 洗脱液收集于接收管中, 用 Auto EVA-60 全自动平行浓缩仪浓缩并更换到丙酮溶剂中, 定容至约 8 mL。

3.2 衍生化反应并定容

在 8mL 上述丙酮萃取浓缩液中依次加入 100 μL 五氟苯基溴衍生化试剂和 100 μL K_2CO_3 溶液 (0.1 g/mL)。盖好瓶塞, 轻轻振摇、混匀。置于 60°C 下衍生 60min 后, 冷却至室温。用 Auto EVA-20Plus 全自动平行浓缩仪溶剂体系更换至正己烷, 浓缩定容至 1.0 mL, 待测。

如需采用内标法定量, 在上述定容后的溶液中准确加入 50 μL 内标标准使用液 (2,5-二溴甲苯或 2,2',5,5'-四溴联苯), 使内标物在溶液中浓度

为 500 μg/L，待测。

详细的净化步骤如下：

序号	命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
1	活化	CH ₂ Cl ₂	有机废液	3	5	2.5
2	活化	CH ₃ OH	有机废液	3	5	2.1
3	活化	盐酸	废水	3	5	2.1
4	大体积上样		废水	15	285	33.6
5	淋洗	H ₂ O	废水	6	10	2.2
6	气推		废水	80	10	0.9
7	清洗注射泵	CH ₃ OH		80	3	0.4
8	清洗注射泵	乙酸乙酯：二氯甲烷 (1:1)		80	3	0.5
9	吹干					20
10	洗脱	乙酸乙酯：二氯甲烷 (1:1)	收集	1	5	5.6
11	暂停					3
12	洗脱	乙酸乙酯：二氯甲烷 (1:1)	收集	1	5	5.6
13	气推		收集	30	10	1.1
14	结束					

图 1. 固相萃取过程

4. 样品加标处理

在水质样品中加入 20 μL、50 μL、100 μL 的 10 ppm 的酚类化合物标准使用液，然后按照 2.1~2.2 方法进行实验，加入内标，最后用正己烷定容至 1mL，用来测定加标回收率。

5. 气相色谱-质谱联用仪条件

色谱柱：30m*0.25mm*0.25 μm；进样口温度：280℃；不分流进样；柱流速：1.0mL/min；恒流模

式；进样量：1.0 μL；柱温：初始温度 50℃，以 8℃/min 升至 250℃，保持 10 min。

电子轰击源 (EI)；四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；辅助加热温度：290℃；扫描模式：全扫描；扫描范围：45amu~450amu；溶剂延迟时间：10min。

6. 结果与结论

6.1 14 种酚类标样衍生化合物 SIM 图

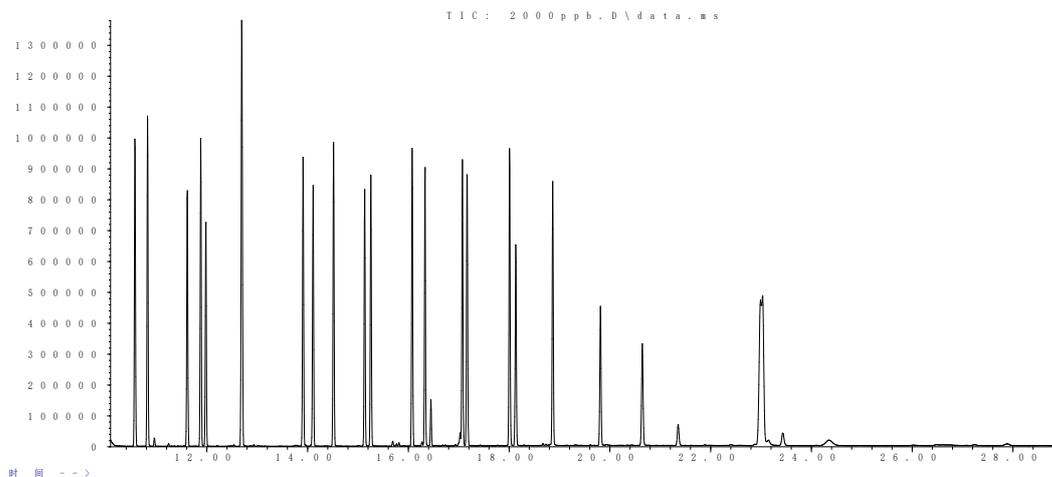


图 2. 14 种酚类标样衍生化合物 SIM 图

6.2 空白样品 SIM 图

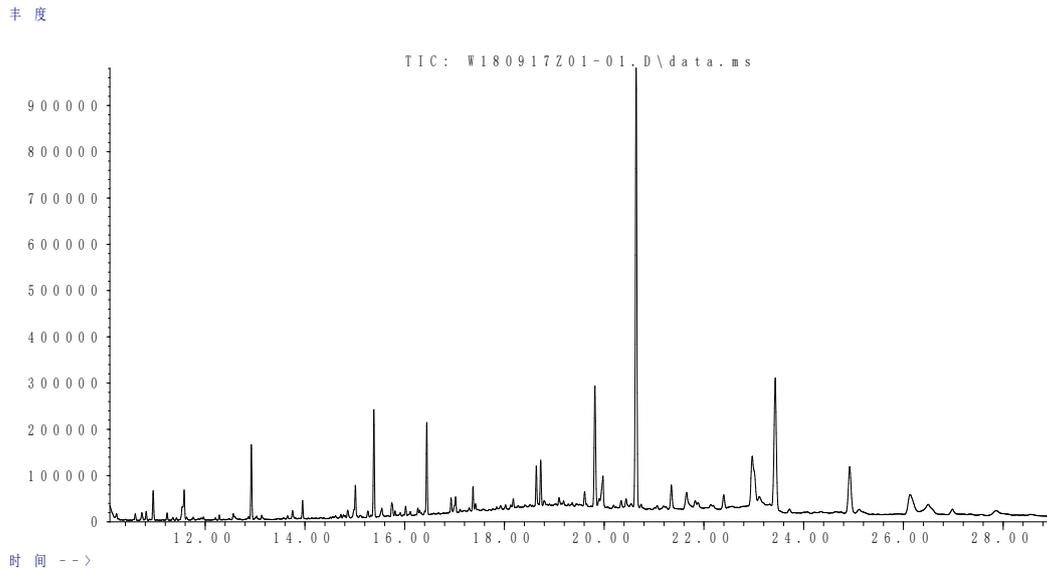


图 3. 空白样品 SIM 图

6.3 加标样品 SIM 色谱图

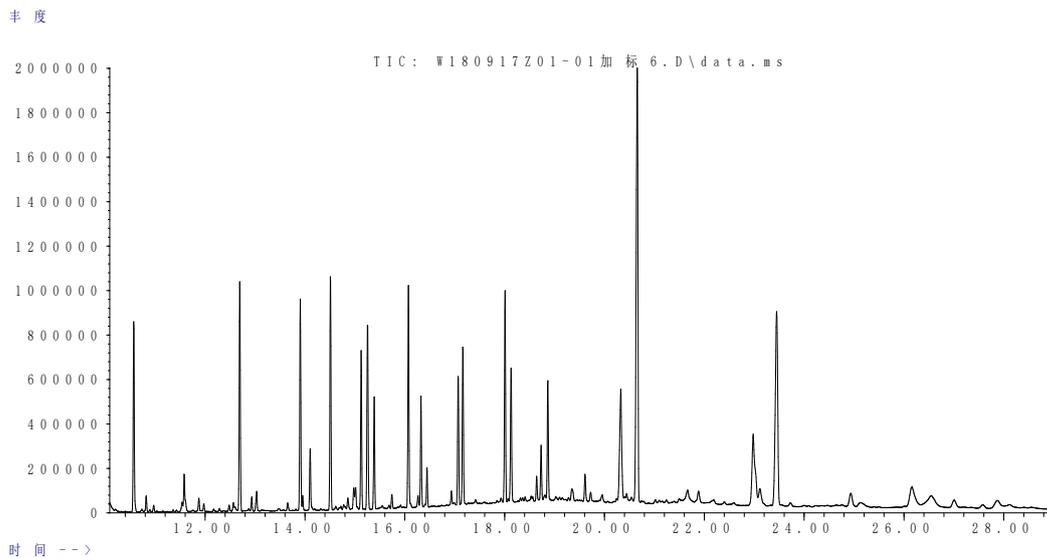


图 4. 加标样品 SIM 图

6.4 加标回收率结果

平行样的平均回收率在 77.7%~105.8%，RSD

下表为加标回收率结果，3 个加标水平，3 个

1.0%~4.6%。

序号	名称简写	回收率 (%)				
		1	2	3	Avg.	RSD (%)
1	2-氟酚	85.9	84.1	82.9	84.3	1.1
2	苯酚	110.1	108.3	98.9	105.8	4.6
3	3-甲酚	100.3	93.9	97.3	97.7	2.5
4	2-甲酚	91.4	94.8	90.6	92.3	1.5
5	4-甲酚	92.5	90.6	86.9	90.0	2.1
6	2-氯苯酚	92.4	91.6	93.0	92.3	1.0
7	4-氯苯酚	95.4	94.5	92.3	94.1	1.1

8	2,4-二甲酚	77.2	79.6	76.6	77.8	1.6
9	2,6-二氯苯酚	93.3	90.5	91.3	91.7	1.5
10	2,4-二氯苯酚	91.8	87.6	90.3	89.9	1.3
11	2,4,6-三氯苯酚	94.5	88.0	81.3	87.9	4.6
12	2,4,5-三氯苯酚	87.1	75.8	86	82.9	4.5
13	4-硝基酚	90.1	87.6	91.3	89.7	1.5
14	2,3,4,6-四氯苯酚	87.5	81.3	85.0	84.6	2.2
15	2,4,6-三溴酚	81.6	82.3	87.7	83.9	2.6
16	五氯酚	79.3	75.8	77.9	77.7	1.3

6.5 结论

通过全自动固相萃取气质联用法测定水质中的 14 种酚类化合物，加标回收率为 60%~90%，RSD 为 2%~4%。

7. 解决方案的优势

睿科 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站可实现标准品的全自动化配制，协助实验员轻松地配制混合标准工作曲线。

Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪能同

步进行 6 个样品处理，自动连续处理 60 个样品，从活化、上样、淋洗到洗脱等多种基础命令全部实现自动化，大大提高了仪器精度和可靠性，保证了回收率。

AutoEVA-20Plus 全自动平行浓缩仪可自动完成对小体积样品的快速，平行浓缩。

全自动固相萃取气质联用法测定水质中的 14 种酚类化合物实验中，睿科 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站，Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪和 AutoEVA-20Plus 全自动平行浓缩仪能够高效、稳定地达到实验的要求，可以提供领域范围内的良好应用。



全自动液体样品处理工作站
标曲配制



全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

自动化样品前处理解决方案领先供应商

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2020年5月版