

GCMS 法测定土壤中 9 种酚类化合物含量

GCMS-170

摘要： 本文利用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了环境土壤中 9 种酚类物质的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性关系良好，相关系数 R 大于 0.999；峰面积重复性良好。该方法可用于土壤中酚类物质的定性定量测定。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 土壤 酚类物质

酚类化合物是一类典型的工业污染物，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。所以土壤中酚类物质的污染也越来越受到人们的关注。通常含酚废水中又以苯酚和甲酚的含量最高，土壤中只要含有若干 $\mu\text{g/L}$ 的氯酚就会产生明显的臭味。目前环境监测常以苯酚和甲酚等酚作为污染指标。

土壤中的有机酚主要来源于炼焦、石油化工、煤气等行业，主要通过废水排入导致土壤污染。目前水体中普遍采用 4-氨基安替比林分光光度法测定水中的挥发酚。但土壤中的基质相当复杂，测定过程基质干扰、固体颗粒的吸附、土样保存、蒸馏、萃取等因素直接影响检测结果的准确性。

本文建立了一种新的测定环境土壤中有机酚类物质含量的方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 条件：

色谱柱：Rtx-5 Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 1.0 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_{10 $^{\circ}\text{C}$ /min} 230 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

进样方式：不分流

高压进样：250 kPa(1 min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

线速度：36.8 cm/sec

柱流量：1.02 ml/min

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：相对调谐结果 +0.1 KV

离子化方式：EI

采集方式：SIM

1.3 样品前处理

精密称取晾干磨细过筛的土样 2.0 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管，加入 15 mL 甲醇，超声萃取 30 min，6000 r/min 离心 10 min，取上层清液用 C18 SPE 小柱净化后，将溶液转移至梨形烧瓶，在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴旋转蒸发浓缩至 0.5 mL，用甲醇定容至 1 mL，待测。

结果讨论

2.1 标准谱图

取 1 μL 标准样品进样分析，9 种酚类化合物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

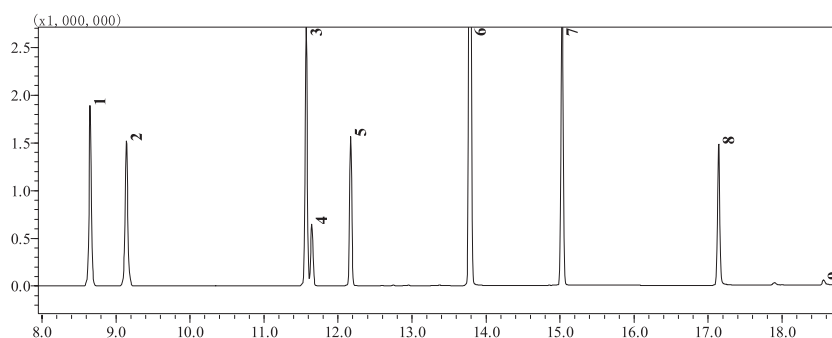


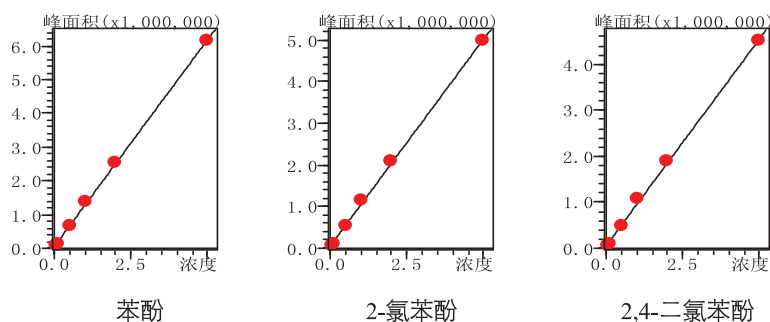
图1 标准溶液色谱图(1.0 mg/L)

表1 组分保留时间、中英文名称、CAS号及定性定量离子

No.	名称	英文名称	CAS号	保留时间(min)	定量离子	定性离子
1	苯酚	Phenol	108 - 95 - 2	8.65	94	66,65
2	2-氯苯酚	Phenol, 2-chloro-	95 - 57 - 8	9.133	128	64,92
3	2,4-二甲基苯酚	Phenol, 2,4-dimethyl-	105 - 67 - 9	11.567	107	122,121
4	2-硝基苯酚	Phenol, 2-nitro-	88 - 75 - 5	11.642	139	63,65
5	2,4-二氯苯酚	Phenol, 2,4-dichloro-	120 - 83 - 2	12.167	162	164,63
6	4-氯-3-甲基苯酚	Phenol, 4-chloro-3-methyl-	59 - 50 - 7	13.783	107	142,77
7	2,3,6-三氯苯酚	Phenol, 2,3,6-trichloro-	933 - 75 - 5	15.025	196	198,132
8	4-硝基苯酚	Phenol, 4-nitro-	100 - 02 - 7	17.15	139	65,109
9	2-甲基-3,5-二硝基苯酚	Phenol, 2-methyl-3,5-dinitro-	497 - 56 - 3	18.558	198	51,105

2.2 标准曲线

用甲醇配制9种酚的混标,浓度分别为0.05、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L,制作标准曲线。部分组分标准曲线如下图2所示,各组分标准曲线相关系数如表2所示。



2.3 检出限及重复性

根据0.1 mg/L标准溶液数据,计算仪器检出限(3倍信噪比计算)。各组分检出限见表2。1.0 mg/L标准溶液连续进样6针,计算面积RSD%以考察仪器重复性,结果如表2所示。

表2 各组分检出限及面积重复性

No.	化合物	相关系数	检出限(mg/L)	%RSD(n=6)
1	苯酚	0.9996	0.01	3.20
2	2-氯苯酚	0.9995	0.01	3.04
3	2,4-二甲基苯酚	0.9993	0.01	3.17
4	2-硝基苯酚	0.999	0.02	3.69
5	2,4-二氯苯酚	0.9995	0.01	3.34
6	4-氯-3-甲基苯酚	0.996	0.005	3.27
7	2,3,6-三氯苯酚	0.9996	0.005	6.82
8	4-硝基苯酚	0.999	0.005	6.76
9	2-甲基-3,5-二硝基苯酚	0.994	0.02	12.27

2.4 实际样品检测和回收率

平行取6份样品,向其中的3份加入酚类化合物混标,按照样品前处理方法制备,样品中加标浓度分别为0.1 mg/L。土壤样品和加标样品回收率结果见表3。

表3 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	加标样品		
		检测结果(mg/L)	回收率%	RSD%(n=3)
1	苯酚	N.D.	82.2	6.16
2	2-氯苯酚	N.D.	96.2	7.89
3	2,4-二甲基苯酚	N.D.	97.8	2.04
4	2-硝基苯酚	N.D.	82.5	8.87
5	2,4-二氯苯酚	N.D.	100.7	3.96
6	4-氯-3-甲基苯酚	N.D.	92.30	6.43
7	2,3,6-三氯苯酚	N.D.	83.70	4.95
8	4-硝基苯酚	0.017	115.6	8.50
9	2-甲基-3,5-二硝基苯酚	0.064	74.80	10.45

结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪(GCMS-QP2010 Ultra)检测环境土壤中的9种酚类化合物,方法操作简单,在0.05~5.0 mg/L范围内标准曲线线性良好,样品加标回收率为74.8~115.6%。本方法可以用于土壤中酚类化合物的定性定量检测。