

水中多种酚类化合物衍生化方法研究

李娟,王荟

(江苏省环境监测中心,江苏 南京 210036)

摘要:对水中14种酚类化合物的衍生化过程进行研究,选取不同衍生化试剂、衍生温度和衍生时间、最大衍生量等多个对衍生效率有决定性影响的参数进行优化。通过上述条件的优化选择,实现了对苯酚、氯代酚、甲基酚和硝基酚等14种不同类型酚类化合物最优的衍生化,衍生效率达到75.5%~119%。

关键词:酚类化合物;衍生化;水质

中图分类号:X832

文献标识码:B

文章编号:1674-6732(2014)05-0023-04

Derivative Methods of Phenolic Compounds in Water

LI Juan, WANG Hui

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: This paper studied on derivative process of 14 kinds of phenolic compounds in water, and optimized the parameters which effected the derivative efficiency, such as different derivative reagents, derivative temperature and time, the maximum amount of derivative reagent. Through optimization, we realized the synchronous derivative of phenols, including chlorinated phenol methyl phenol and nitro-phenol. The Derivative efficiency of 14 different types of phenolic compounds in water is up to 75.5%~119%.

Key words: Phenols; Derivative; Water

酚类化合物是一类重要的工业污染物,属高毒性原生质毒,主要来自炼油、煤气洗涤、炼焦、造纸、合成氨、木材防腐和化工等废水。人体摄入一定量酚类时,可出现急性中毒症状,长期饮用被酚污染的水,可引起头晕、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。水中含0.1~0.2 mg/L酚类污染物,可使生长鱼的鱼肉有异味,质量浓度>5 mg/L时则会造成鱼类中毒死亡。

国内外目前对单组分酚类化合物的测定,多为非衍生化或衍生化后,采用气相色谱法、气相色谱质谱法或液相色谱法等进行^[1-8]。非衍生化法相对简单易操作,适合分析高浓度、需要快速检测的样品;而衍生化法步骤比较复杂,但衍生化后酚类衍生化合物较稳定、保存时间长、分析时抗干扰能力较强。因此测定低浓度、杂质干扰较大的水质样品时,多采用衍生化法。

目前,国家及行业环境质量和污染物排放标准中涉及6种酚类化合物^[9-14],在美国环保署和中国优先控制污染物中则分别涉及14种和12种酚类化合物^[15],它们分别属于苯酚类、氯酚类、甲酚

类及硝基酚类。而随酚类取代基团不同,其性质差异较大,衍生化效果也存在较大差异。因此对水中多种酚类化合物的衍生化过程进行研究,选取不同衍生化试剂、衍生温度和衍生时间、最大衍生量等多个对衍生效率有决定性影响的参数进行优化。通过上述条件的优化选择,实现了对苯酚、氯代酚、甲基酚和硝基酚等14种不同类型酚类化合物最优的衍生化,衍生效率达到75.5%~119%。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

分液漏斗振荡器,德国IKA公司,HS501;氮吹浓缩仪,美国ZYMARK公司,Turbo Vap II;精密控温箱,德国Binder公司,ED53;气相色谱/质谱联用仪,美国安捷伦公司,Agilent 7890-5975;玻璃分液漏斗,500 mL。

乙酸乙酯(农残级);正己烷(农残级);二氯甲

收稿日期:2014-05-28

作者简介:李娟(1973—),女,研究员级高工,硕士,从事环境监测工作。

烷(农残级);无水硫酸钠(分析纯,于450℃烘烤4h后冷却备用);氯化钠(分析纯);100 mg/L 酚类化合物标准溶液(美国 ACCUSTANDARD 公司);硫酸溶液(1:1);10 mol/L 氢氧化钠溶液(称取40 g 氢氧化钠溶于100 mL 蒸馏水中);五氟苄基溴溶液(称取0.500 g 五氟苄基溴溶于9.5 mL 丙酮中);100 g/L 碳酸钾溶液(称取1.0 g 碳酸钾溶于水中,定容至10 mL)。

1.2 水样前处理

1.2.1 水样提取和浓缩

取250 mL 水样于玻璃分液漏斗中,用1:1 硫酸溶液调节水样 pH 值 < 1.5,加入一定量的氯化钠,轻轻振摇使其溶解。加入25 mL 二氯甲烷/乙酸乙酯(4:1) 萃取溶液,充分振荡10 min 进行萃取后静置至分层。在玻璃小漏斗中垫上玻璃棉或玻璃纤维滤膜,并铺加约5 g 无水硫酸钠,将有机相层经上述漏斗过滤除水,用少量萃取剂洗涤无水硫酸钠。重复3次上述萃取步骤。合并萃取液于浓缩管中备用。

氮吹浓缩仪设置温度30℃,小流量氮气将上述浓缩液浓缩到0.3 mL。用约4 mL 丙酮洗涤浓缩器管壁,再用小流量氮气浓缩至1.5~2.0 mL。重复上述步骤3次,更换溶剂体系至丙酮,最终保持丙酮溶液约8.0 mL。

1.2.2 衍生化

1.2.2.1 衍生化试剂的选择

对于酚类化合物,目前使用的衍生化法主要有酰化、硅烷基化和烷基化衍生3种。

酰化衍生多采用七氟丁酸酐或者乙酸酐作为衍生试剂,如《水质五氯酚的测定 气相色谱法》(GB 8972-88)中即采用乙酸酐衍生五氯酚。使用酰化衍生后,酚类衍生物色谱峰明显改善,灵敏度大幅提高,但是由于酸酐的挥发性和腐蚀性,残留的衍生试剂对进样瓶的密封垫和色谱系统有较大的损伤,大大降低了衍生后样品的保存时间和色谱柱的使用寿命。

硅烷基化试剂应用较广,常用的三甲基硅烷化试剂有:双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)和N-甲基三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺(MSTFA)。三甲基硅烷衍生物具有热稳定好、挥发性强、易于制备以及色谱性能好等优点,但酚类物质的三甲基衍生物对水和酸不稳定,对湿度比较敏

感、易分解。

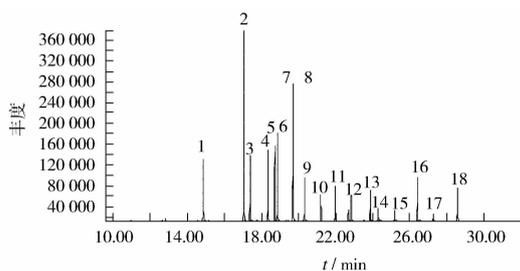
烷基化衍生试剂主要为重氮甲烷、五氟苄基溴。重氮甲烷因其高毒性、爆炸性危险,近年来被越来越多的分析者搁置。五氟苄基溴衍生法具有改善峰形、提高检测灵敏度、降低检出限等优点,同时市售的五氟苄基溴酚类衍生标样也大大提高了分析中定性的准确性。因此选用五氟苄基溴对水中多种酚类化合物衍生化。

1.2.2.2 五氟苄基溴衍生化

在上述8 mL 酚类化合物的丙酮溶液中加入100 μL 五氟苄基溴溶液和100 μL K₂CO₃ 溶液,盖好瓶塞,轻轻振摇、混匀。置于60℃下衍生60 min 后,冷却至室温。再将溶剂体系更换至正己烷,浓缩定容至1.0 mL。待气相色谱/质谱分析。

1.2.3 酚类化合物衍生物质谱图

酚类化合物衍生物质谱图见图1。



1.2,5-二溴甲苯(内标物); 2.2-氟酚-PFB(替代物); 3.苯酚-PFB; 4.3-甲基酚-PFB; 5.2-甲基酚-PFB; 6.4-甲基酚-PFB; 7.2-氯苯酚-PFB; 8.2,4-二甲基酚-PFB; 9.4-氯苯酚-PFB; 10.2,6-二氯苯酚-PFB; 11.2,4-二氯苯酚-PFB; 12.2,4,6-三氯苯酚-PFB; 13.2,4,5-三氯苯酚-PFB; 14.4-硝基酚-PFB; 15.2,3,4,6-四氯苯酚-PFB; 16.2,4,6-三溴酚-PFB(替代物); 17.五氯酚-PFB; 18.2,2,5,5-四溴联苯(内标物)。

图1 200 μg/L 酚类化合物五氟苄基溴衍生物的气相色谱/质谱

2 结果与讨论

2.1 衍生温度

试验发现,酚类化合物的衍生化温度不同,衍生效果存在很大差异(表1)。当衍生温度低于40℃,14种酚类均不能衍生;衍生温度为50℃时,仅2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、五氯酚、2,3,4,6-四氯苯酚6种氯代酚类可以衍生,且除五氯酚衍生效率超过70%外,其他衍生效率均较低,仅有0.53%~46.6%;而当衍生温度为60℃时,衍生反应完全,酚类化合物的衍生效率为75.5%~119%。

表 1 不同温度下 14 种酚类化合物的衍生化效率

化合物	选择离子(M/Z)	不同温度下衍生化效率/%			
		30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
苯酚 - PFB	274 * /275/181	0	0	0	84.5
3 - 甲基酚 - PFB	288 * /289/181	0	0	0	75.5
2 - 甲基酚 - PFB	288 * /289/181	0	0	0	81.7
4 - 甲基酚 - PFB	288 * /289/181	0	0	0	74.6
2 - 氯苯酚 - PFB	308 * /310/181	0	0	0	109
4 - 氯苯酚 - PFB	308 * /310/181	0	0	0	104
2,4 - 二甲基酚 - PFB	302 * /121/181	0	0	0	109
2,6 - 二氯苯酚 - PFB	342 * /133/181	0	0	8.27	118
2,4 - 二氯苯酚 - PFB	342 * /133/181	0	0	0.53	116
2,4,6 - 三氯苯酚 - PFB	376 * /378/181	0	0	46.6	119
2,4,5 - 三氯苯酚 - PFB	376 * /378/181	0	0	24.7	118
4 - 硝基酚 - PFB	319 * /182/181	0	0	0	112
五氯酚 - PFB	446 * /444/181	0	0	71.0	107
2,3,4,6 - 四氯苯酚 - PFB	412 * /203/181	0	0	38.6	101

2.2 衍生时间

酚类化合物不同衍生时间的衍生化效率见图 2。

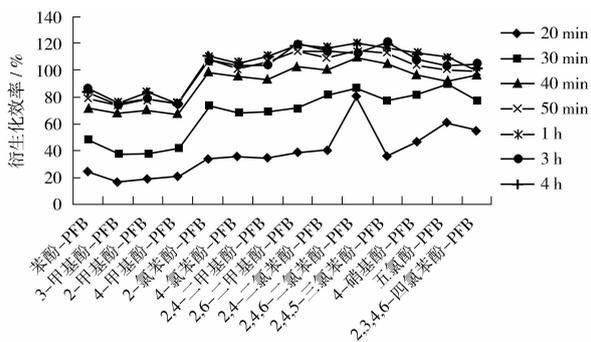


图 2 酚类化合物不同衍生时间的衍生化效率

在 60 °C 下对不同衍生时间进行试验,14 种酚类化合物分别衍生 20,30,40,50,60,180,240 min。

试验表明,衍生时间在 20 ~ 40 min 时,衍生效率持续增长,衍生物浓度明显增加,40 ~ 50 min 趋势变缓慢,60 min 后基本保持恒定,因此将衍生时间定为 60 min。

2.3 衍生试剂最大衍生量

配制 8.0 mL 的 0.02 ~ 40.0 mg/L 标准溶液浓度系列,考察试验中所用五氟苄基溴衍生试剂的最大衍生量。从衍生化后在气相色谱/质谱仪器上的响应线性范围(表 2)看,14 种酚类化合物相对响应因子的标准偏差在 5.2% ~ 15.3% 之间,具有良好的线性。因此该方法中衍生化试剂的最大衍生量大于 320 μg,即水样处理量为 250 mL 时所用衍生化试剂最大衍生量为 1.28 mg/L。如水样中酚类化合物浓度超过 1.28 mg/L,应适当稀释水样使其酚类污染物浓度低于 1.28 mg/L,或选择采用非衍生化法进行测定。

表 2 14 种酚类化合物的响应因子

化合物	不同响应因子对应的质量浓度/(mg · L ⁻¹)									变异系数 CV/%
	0.02	0.1	0.5	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	平均值	
苯酚 - PFB	1.67	1.62	1.61	1.45	1.74	1.62	1.68	1.60	1.62	5.2
2 - 氯苯酚 - PFB	0.73	0.79	0.71	0.66	0.85	0.79	0.86	0.82	0.78	9.1
4 - 氯苯酚 - PFB	0.79	0.74	0.79	0.74	0.95	0.89	0.99	0.94	0.85	11.8
五氯酚 - PFB	0.09	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0.12	0.11	0.10	10.1
2,4 - 二氯苯酚 - PFB	0.38	0.36	0.38	0.36	0.45	0.43	0.47	0.43	0.41	10.5
2,6 - 二氯苯酚 - PFB	0.29	0.27	0.29	0.27	0.34	0.32	0.35	0.33	0.31	10.2
2,4,6 - 三氯苯酚 - PFB	0.14	0.14	0.14	0.14	0.17	0.17	0.19	0.17	0.16	12.6
2,4,5 - 三氯苯酚 - PFB	0.22	0.21	0.22	0.21	0.25	0.24	0.28	0.24	0.23	10.2
2,3,4,6 - 四氯苯酚 - PFB	0.09	0.08	0.09	0.08	0.10	0.09	0.11	0.10	0.09	11.2
4 - 硝基苯酚 - PFB	0.007	0.010	0.009	0.009	0.010	0.011	0.012	0.013	0.010	15.3]

气监测结果见表 6。

表 6 西城区万寿西宫监测子站附近环境空气
砷含量监测结果

点位名称	采气量/测定值/		ρ (空气中砷)/	
	m^3	μg	$(\mu g \cdot m^{-3})$	ρ (评价标准)/ $(\mu g \cdot m^{-3})$
万寿西宫子站	60	7.15	0.002	0.006

3 结论

采用碳酸钠 - 甘油浸渍的醋酸纤维滤膜进行采样,增加了样品的吸附性,防止样品损失,且阻力较小,保证了采样流量和采样体积的准确性。微波消解消化时间短,对环境污染小,且避免了敞开放式消解时砷的损失。原子荧光测定砷灵敏度高,检出限低,样品好处理,损失小。该方法的精密度和准

确度均能满足测定要求,以 100 L/min 流量采集 10 h 时,该法检出限为 $0.0008 \mu g/m^3$,测定下限为 $0.004 \mu g/m^3$,能符合 GB 3095 - 2012 中对砷排放的参考浓度限值要求。

[参考文献]

[1] 白向飞,姜英.中国燃煤砷中毒现状及对商品煤中砷含量限值的建议[J].煤质技术,2006(1):63-65.
 [2] GB/T 15432-1995 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法[S].
 [3] HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].
 [4] 国家环境保护总局空气和废气监测分析方法编委会.空气和废气监测分析方法[M].4 版增补版.北京:中国环境科学出版社,2009.

(上接第 25 页)

续表 2

化合物	不同响应因子对应的质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)									变异系数 CV/%
	0.02	0.1	0.5	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	平均值	
2-甲基酚-PFB	1.33	1.29	1.38	1.23	1.46	1.42	1.46	1.37	1.37	6.0
3-甲基酚-PFB	1.42	1.52	1.48	1.35	1.69	1.67	1.48	1.52	1.52	7.6
4-甲基酚-PFB	1.44	1.46	1.48	1.39	1.63	1.65	1.61	1.57	1.53	6.4
2,4-二甲基酚-PFB	2.42	2.37	2.35	2.21	2.41	2.66	2.43	2.52	2.42	5.4

3 结语

水中酚类污染物具有种类较多、性质差异较大的特点,因此研究和寻找最优化的条件实现水中酚类化合物良好的衍生化,对水中酚类污染物监测技术的科学应用具有实用意义。笔者研究了水样中酚类化合物衍生方法,选取不同衍生化试剂、衍生温度和衍生时间、最大衍生量等多个对衍生效率有决定性影响的参数进行优化,实现了同时对包括低沸点的苯酚、一氯代酚及较难提取的甲基酚和硝基酚等 14 种酚类化合物的良好衍生效果,在实际环境监测分析工作中有很好的应用推广前景。

[参考文献]

[1] 周艳玲.酚类化合物监测方法研究进展[J].环境监测管理与技术,2011,23(S1):70-77.
 [2] 胡正良,陈梅兰,申屠超,等.离子液体液-液萃取-高效液相色谱测定水中酚类化合物[J].分析化学,2008,36(9):6-10.

[3] 苏宇亮,胡克武.水中酚类化合物的固相萃取-气质联用法测定[J].分析测试学报,2008,27(S1):127-129.
 [4] 胡秋芬,杨光宇,黄章杰,等.固相萃取-高效液相色谱法测定水中酚类物质[J].分析化学,2002,5(5):560-563.
 [5] 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.
 [6] 王若苹,杨红斌.固相微萃取-毛细管气相色谱法快速分析水中酚类化合物[J].中国环境监测,2002,18(4):29-32.
 [7] EPA 8270 半挥发性有机物的测定气相色谱质谱法[S].
 [8] EPA 8041 气相色谱法测定酚类化合物 液液萃取-衍生化或非衍生化气相色谱法[S].
 [9] GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].
 [10] GB/T 14848-93 地下水质量标准[S].
 [11] GJ/T 206-2005 城市供水水质标准[S].
 [12] GB 5749-85 生活饮用水卫生标准[S].
 [13] 卫法监[2001]161号 生活饮用水水质卫生[S].
 [14] GB 8978-1996 污水综合排放标准[S].
 [15] 李新纪,孙永德.气相色谱法测定水中的酚类优先监测物[J].中国环境监测,1994,10(6):24-28.