

在线衍生-膜进样-VUV 电离-飞行时间质谱法 测定废水中酚类化合物

吴 婧^{1,2}, 崔华鹏^{2,3}, 侯可勇², 吴庆浩^{2,3}, 花 磊^{2,3}, 陈 平^{2,3},
赵无垠^{2,3}, 鞠帮玉², 李 林², 屈凌波¹, 李海洋²

(1. 郑州大学化学系, 河南 郑州 450001; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 酚类化合物是染料、炼焦、造纸等工业废水中的主要污染物, 污染范围广、危害大, 因此有必要发展在线灵敏的测量方法对其进行监测和控制。我们利用自主研制的膜进样-真空紫外(VUV)电离-飞行时间质谱仪(time of flight mass spectrometer, TOFMS), 发展了一种快速测量水中苯酚、3-甲酚、2-氯酚和 2,4-二氯酚的方法。实验发现: 经乙酸酐衍生化反应后, 酚类化合物的检测灵敏度可以大大提高; 用聚二甲基硅烷(PDMS)膜直接进样可以缩短样品的分析检测时间, 使单个样品的分析时间小于 15 min。同时, 由于单光子电离技术产生的碎片峰很少, 谱图解析方便, 可以不用分离直接测量混合物样品。优化实验参数(反应时间、pH 值、乙酸酐加入量等)后, 苯酚、3-甲酚、2-氯酚和 2,4-二氯酚的检出限分别达到 3、6、8、14 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性范围达到 2 个数量级。

关键词: 酚类化合物; 衍生化反应; 飞行时间质谱; 膜进样; VUV 电离

中图分类号: O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2010)06-0321-05

Online Measurement of Phenols in Wastewater by Membrane Inlet-VUV Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry

WU Jing^{1,2}, CUI Hua-peng^{2,3}, HOU Ke-yong², WU Qing-hao^{2,3},
HUA Lei^{2,3}, CHEN Ping^{2,3}, ZHAO Wu-duo^{2,3},
JU Bang-yu², LI Lin², QU Ling-bo¹, LI Hai-yang²

(1. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Developing new methods for online monitoring of phenols in wastewater is highly demanding, as phenols are common pollutants in wastewater from dyeing, coking and paper-making industry. In this work, a new method was introduced for online determination of phenols in wastewater by membrane inlet-vacuum ultraviolet (VUV) ionization-time of

收稿日期: 2010-05-27; 修回日期: 2010-07-26

基金项目: 青年科学基金项目(20907052)资助

作者简介: 吴 婧(1986~), 女(汉族), 山东青岛人, 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: wujinghx@163.com

通信作者: 李海洋(1964~), 男(汉族), 河南安阳人, 研究员, 从事质谱、迁移谱和压电传感器等检测技术及其应用研究。

E-mail: hli@dicp.ac.cn

flight mass spectrometry (TOFMS). The fragment-free ionization technique (single-photon ionization, SPI) using vacuum ultraviolet (VUV) lamp was especially useful for online measurement of organic compounds without pre-separation. Phenols was introduced directly into MS through polydimethylsilane (PDMS) membrane after derivatization, the analysis time of individual sample was less than 15 min. Parameters, such as the acetylation reaction time, pH, the added amount of acetic anhydride and flow rate, etc, were optimized. At optimization condition, the limits of detection for phenol, 3-methylphenol, 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol are 3,6,8,14 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, and the linear dynamic ranges are two orders. The present online monitoring method of phenols shows great potential applications to detect phenols in wastewater.

Key words: phenols; derivatization reaction; time of flight mass spectrometry (TOFMS); membrane inlet; vacuum ultraviolet (VUV) ionization

随着现代工业的迅猛发展,酚类化合物作为重要的化工原材料之一,已被广泛用于造纸、石油、染料、农药等行业。酚类化合物是原型质毒物,是环境中的第二大类污染物^[1-3],广泛存在于工业污水和生活污水中,其污染范围广、危害大,已被许多国家和地区列入优先检测的环境污染物。

国家标准中挥发性酚的检测方法是 4-氨基安替比林分光光度法^[4],但检测的是酚的总量。目前,已用于检测水体中酚类化合物的方法主要有高效液相色谱法^[5],气相色谱法^[6],分光光度法^[7-8]等。将液相色谱^[9]、气相色谱^[10]与质谱联用能提高对所检测样品的定性能力,可以得到较好的结果,但都需要液-液萃取^[10]、固相萃取^[9]、固相微萃取^[11]等复杂的样品前处理步骤,使得分析操作过程繁琐、费时。近几年,电化学传感器以其灵敏度高、价格低廉的优势已用于酚类物质的检测^[12],但电极修饰步骤复杂,且修饰电极容易失活,重现性较差,不适用环境水样中酚类污染物的现场、快速检测。如何减少样品的前处理时间,提高检测效率是当前急需解决的热点问题之一。近年来迅速发展的膜进样技术克服了传统方法的不足,它是一种集采样、提取、富集、进样为一体的新兴技术,以其速度快和灵敏度高的优势逐渐受到重视,已广泛应用于水和气体中相关样品的分析检测^[13-15]。

实验室自行搭建的膜进样-真空紫外灯(VUV)电离-飞行时间质谱的电离源,采用低压氦气放电灯,灯输出能量为 10.0 eV 和 10.6 eV 的光子,单光子电离得到的谱图简单,碎片离子峰少,可以不用色谱分离直接分析复杂的混合

物,已用于空气和水中挥发性有机物的检测^[16]。

硅橡胶(聚二甲基硅氧烷,PDMS)是膜进样质谱最常用的膜材料^[17],是一种非极性膜。酚类化合物极性较强,直接进样通常难以有效地透过 PDMS 膜,检测限较高。通过酚类化合物的衍生化反应,生成极性较低的衍生产物,从而增加膜透过率,可以降低检测限。本工作拟将衍生化反应与膜进样技术相结合,采用 VUV 电离-TOFMS 对 4 种酚类化合物进行检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

小型膜进样-VUV 电离-TOFMS:实验室自主研制,仪器装置参见文献^[16];磁力搅拌器:美国 Lab-Line 公司产品;酸度计:pH S-25 型数显 pH 计:上海雷磁仪器厂产品;AEG-120 电子天平:日本岛津公司产品。

1.2 主要材料与试剂

苯酚、氢氧化钠:天津科密欧化学试剂开发中心产品;3-甲酚、2-氯酚、2,4-二氯酚:上海晶纯有限公司产品;乙酸酐:沈阳化学试剂厂产品;娃娃哈纯净水:杭州娃娃哈集团产品。

1.3 溶液配制

酚类化合物储备液:分别取 0.100 0 g 酚类化合物于 1 000 mL 容量瓶中,纯净水定容,得到 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液;水样待测液:用纯净水稀释储备液至所需浓度即可;混合标样:分别取 4 种酚类化合物储备液,用纯净水稀释至浓度均为 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合标样。

1.4 衍生化步骤

1.4.1 衍生化反应和进样装置 酚类化合物在

碱(NaOH)的催化下与乙酸酐反应生成酯,示于图 1,反应在容器 2 中完成。待测样品在蠕动泵 4 的作用下,经管路 6 流经 PDMS 膜表面后,由管路 5 循环流入反应容器 2。衍生化反应的同时进样分析,且无需进一步的分离、提取和富集,即可完成样品的一次进样分析。分析结束后,点击电磁三通阀 8 切换至容器 3,用纯净水冲洗管道,快速去除样品残留,其装置示于图 2。

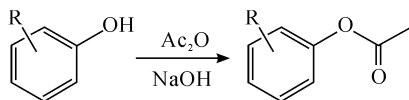
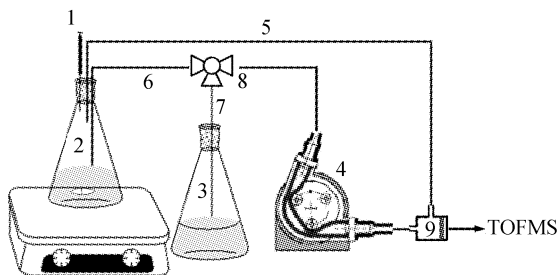


图 1 酚类化合物衍生化反应方程

Fig. 1 Reaction scheme for acetylation of phenols using acetic anhydride



注:1. 注射器;2. 反应容器;3. 纯净水;
4. 蠕动泵;5. 循环管路;6. 样品管路;
7. 废水管路;8. 三通阀;9. PDMS 膜

图 2 衍生化反应和进样装置

Fig. 2 Schematic diagram of derivatization and sampling device

1.4.2 操作步骤 配制 500 mL 水样待测液于反应容器 2 中,用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 10.50,搅拌 0.5 min,液相色谱针注入 $50 \mu\text{L}$ 乙酸酐,同时进样(蠕动泵转速 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)、分析(采用第 9~12 min 之间的响应平均值作为定量响应值)。样品分析完成后切换三通阀至 3 号瓶,进水冲洗管道。

2 结果及讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 采样时间 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 10.00,加入 1 mL 乙酸酐。连续监测各浓度苯酚的衍生化过程,以 m/z 94 碎片峰的峰面积作为响应信号,记录其随时间的变化情况,示于图 3。随着衍生化反应的进行和膜响应

的提高,9 min 内响应值迅速升高,10 min 左右响应值升高变缓,趋于稳定。综合考虑减少单个样品的采样时间、较高灵敏度和较好重现性等因素,采用第 9~12 min 之间的响应平均值作为定量响应值。

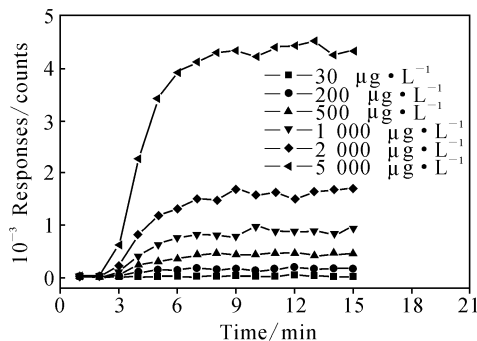


图 3 不同浓度苯酚衍生化过程监测

Fig. 3 Monitor reaction processes of phenols of various concentrations

2.1.2 乙酸酐加入量 固定 pH 10.96,向 500 mL, $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚水样中分别加入 $10 \mu\text{L}$ 、 $20 \mu\text{L}$ 、 $30 \mu\text{L}$ 、 $50 \mu\text{L}$ 、 0.1 mL 、 0.5 mL 、 1 mL 乙酸酐,比较 m/z 94 峰面积。从 $10 \mu\text{L}$ 增加到 $50 \mu\text{L}$,峰面积迅速升高了约 3.5 倍,但从 $50 \mu\text{L}$ 增加到 1 mL ,响应值几乎没有升高。因此,确定乙酸酐加入量的最优值为 $50 \mu\text{L}$,即在该条件下,乙酸酐和苯酚的摩尔比为 23:1 时,可以保证衍生化反应的快速进行。

2.1.3 pH 值选择 分别配制 10 份 500 mL, $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚水样,加入 $50 \mu\text{L}$ 乙酸酐和适量的 NaOH 溶液,调节样品至不同 pH 值,记录响应值随 pH 值变化的情况。结果显示,pH 10~11 时,信号响应基本稳定;当 $\text{pH} < 10$ 时,信号响应较弱,这是由于 NaOH 的量不足,反应不充分;当 $\text{pH} > 11$ 时,信号响应也较弱,这是由于 NaOH 过量,乙酸酐在碱性溶液中易水解,降低了与苯酚反应的活性。所以,选择 pH 10.50 作为最优值。

2.1.4 流速 配制 5 瓶 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚,用 NaOH 调节 pH 10.50,搅拌后加入 $50 \mu\text{L}$ 乙酸酐,选择蠕动泵的转速分别为 20、40、60、80、 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,搅拌反应的同时进样,示于图 4。随着转速的升高,响应值也相应升高,主要是由于膜表面的极化层发生了变化。当流速提高时,极化层厚度减小,样品进入膜中的阻力减小,这样

样品更容易透过膜,响应值有所增加^[18]。转速由 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 升高到 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,响应值升高迅速;在 $60 \sim 100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间,上升变缓。综合考虑,选择蠕动泵转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (流量 $52 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。

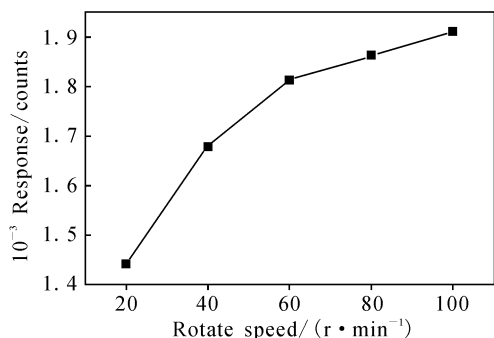


图 4 不同转速下的响应值

Fig. 4 Responses of various rotate speeds

2.2 方法考察及性能指标

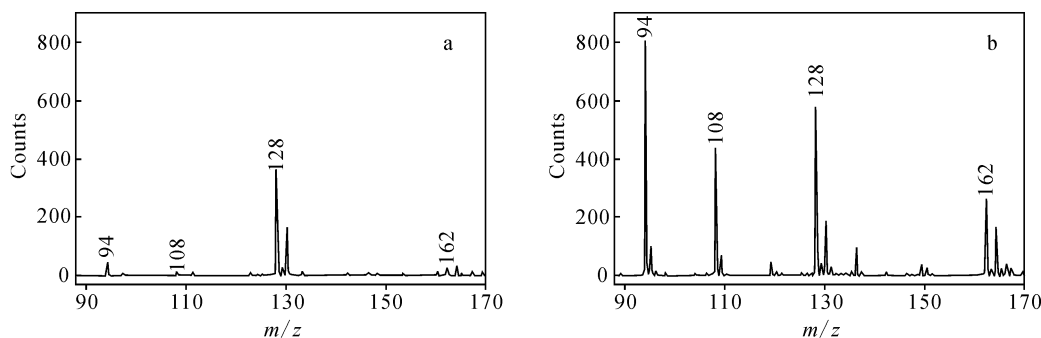
2.2.1 4种酚混合标样的检测 最优条件下,

4种酚浓度均为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标样衍生前和衍生后的谱图示于图 5。结果表明,经乙酸酐衍生化后,苯酚、3-甲酚、2-氯酚和 2,4-二氯酚分别是衍生前的 26、18、1.7、13 倍,且谱图简单、碎片峰少、易于快速定性和定量。

2.2.2 方法考察及性能指标 配制不同浓度的标准工作液,按照 1.4.2 操作步骤,在最优条件下进样分析,得到 4 种酚类化合物的定量标准曲线及线性相关系数。以 3 倍基线噪声 ($S/N=3$) 所对应的待测物浓度作为方法的最低检出限,取 500 mL 纯净水,分别以 $800 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行 4 次加标回收,计算各酚类化合物的回收率和相对标准偏差,结果列于表 1。

2.3 实际样品的检测

按 1.4.2 操作步骤,在最优条件下对大连某化工厂工业废水进行检测,示于图 6。结果显示,污水中含有苯酚、氯酚和二氯酚,含量分别为 96 、 185 和 $896 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同时检测到甲苯,二甲苯,三甲苯和四甲苯等多种有机污染物。



注: m/z 94 为苯酚; m/z 108 为 3-甲酚; m/z 128 为 2-氯酚; m/z 162 为 2,4-二氯酚

图 5 4种酚混合标样衍生前(a)和衍生后(b)的谱图

Fig. 5 The spectra of 4 phenols standards before acetylation(a) and after acetylation(b)

表 1 酚类化合物的线性范围,检出限,平均回收率和精密度

Table 1 Linear ranges, low limits of detection, average recoveries and RSDs of phenols

| 名称 | 检出限/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 线性范围/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 相关系数 r | 平均回收率/% | 相对标准偏差/% |
|---------|---|--|----------|---------|----------|
| 苯酚 | 0.003 | 0.03~5.0 | 0.998 8 | 95 | 3.1 |
| 2-氯酚 | 0.006 | 0.03~5.0 | 0.999 6 | 96 | 4.5 |
| 2,4-二氯酚 | 0.014 | 0.05~5.0 | 0.998 8 | 105 | 10.1 |
| 3-甲酚 | 0.008 | 0.03~5.0 | 0.998 8 | 106 | 4.0 |

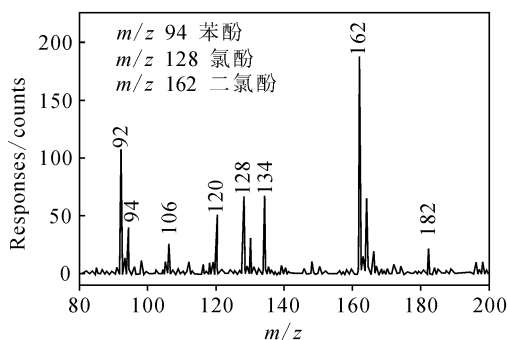


图6 实际样品质谱图

Fig. 6 The spectrum of wastewater sample

3 结论

本研究设计了一种在线衍生化装置,结合膜进样质谱对环境中的酚类污染物进行检测。经试验条件的优化,实现了水中苯酚、3-甲酚、2-氯酚和2,4-二氯酚的快速检测,分析时间短、检测限低、线性范围宽。结果表明,该方法能够满足国家环保局颁布的GB 8978-1996《污水综合排放标准》^[4]一级标准的要求。

参考文献:

- [1] WISE H, FAHRENTHOLD P. Predicting priority pollutants from petrochemical processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15 (11): 1 292-1 304.
- [2] 佟柏龄. 衍生化预处理—气相色谱法测定水中酚类污染物[J]. *岩矿测试*, 1994, 13(4):293-297.
- [3] LÜTTKE J, SCHEER V, LEVSEN K, et al. Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of cloud [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(16):2 637-2 648.
- [4] 北京市环境保护科学研究院. GB 8978—1996 污水综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1998.
- [5] 肖小华, 尹怡, 胡玉玲, 等. 水中酚类化合物的液-液-液微萃取/高效液相色谱联用分析研究[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(6):797-801.
- [6] LOUTER A J H, JONES P A, JORRITSMA J D, et al. Automated derivatization for on-line solid-phase extraction gas chromatography; Phenolic compounds[J]. *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography*, 1997, 20(7):363-368.
- [7] 刘硕谦, 刘仲华, 黄建安. 紫外分光光度法检测水皂角总多酚的含量[J]. *食品工业科技*, 2003, 24 (6): 76-77.
- [8] 胡小玲, 张鹏, 张瑰. 荧光分光光度法测定饮用水中挥发酚类的研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2004, 14(1):38-39.
- [9] 孙卫玲, 倪晋仁, 郝鹏鹏. 水中内分泌干扰物的固相萃取-液相色谱-离子阱二级质谱分析[J]. *质谱学报*, 2005, 26(1):22-26.
- [10] 孙玉梅, 王玉璠, 刘菲, 等. 液液萃取-C18 固相膜萃取-气相色谱/质谱联用测定地下水中半挥发性有机物 [J]. *质谱学报*, 2006, 27 (3): 140-147.
- [11] 李英, 王楼明, 张琛, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中双酚 A [J]. *质谱学报*, 2005, 26(1): 18-21.
- [12] 干宁. 一种新型的苯酚电化学传感器研究[J]. *化学传感器*, 2006, 26(3):33-38.
- [13] KANA T, DARKANGELO C, HUNT M, et al. Membrane inlet mass spectrometer for rapid high-precision determination of N₂, O₂, and Ar in environmental water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(23): 4 166-4 170.
- [14] VIRKKI V, KETOLA R, OJALA M, et al. On-site environmental analysis by membrane inlet mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry (Washington, DC)*, 1995, 67(8): 1 421-1 425.
- [15] LAURITSEN F, KETOLA R. Quantitative determination of semivolatile organic compounds in solution using trap-and-release membrane inlet mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 1997, 69 (23): 4 917-4 922.
- [16] 崔华鹏, 侯可勇, 吴庆浩, 等. 连续测量水中挥发性有机物的膜进样-单光子电离-质谱仪的研制及其应用[J]. *分析化学*, 2010, 38(5):760-764.
- [17] KOTIAHO T, LAURITSEN F, CHOUDHURY T, et al. Membrane introduction mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(18): 875-883.
- [18] LAPACK M, TOU J, ENKE C. Membrane mass spectrometry for the direct trace analysis of volatile organic compounds in air and water [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(13):1 265-1 271.