

分析与监测

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.18.026

吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定多种水样中的苯甲醚

王艳丽, 赵志强, 崔连喜
(天津市生态环境监测中心, 天津 300191)

摘要: 利用吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定多种不同类型水样中的苯甲醚。按照现行行业标准《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639—2012)中吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中挥发性有机物苯甲醚,分别对水样保存条件、样品的干扰和消除、方法的性能指标、不同水样的检测等进行实验考察。结果表明:苯甲醚水样在4℃以下保存2 d,通过选择离子分析,苯甲醚与多种挥发性有机物之间不存在干扰,方法的线性范围宽,检出限为0.1 μg/L,加标回收率在87.4%~99.8%之间,相对标准偏差在3.2%~8.2%之间。该方法适用于饮用水、地表水、地下水、海水、工业废水、生活污水等多种水样中苯甲醚的分析,满足不同控制标准要求。

关键词: 苯甲醚; 吹扫捕集; 气相色谱/质谱法

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)18-0133-04

Determination of Anisole in Various Water by Purge and Trap/GC-MS

WANG Yan-li, ZHAO Zhi-qiang, CUI Lian-xi

(Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: The purge and trap/gas chromatography-mass spectrometer method was used for the determination of anisole in different types of water. Analysis of anisole was carried out following the guidelines of *Water Quality - Determination of Volatile Organic Compounds - Purge and Trap/Gas Chromatography-Mass Spectrometer* (HJ 639 - 2012). We performed experimental investigation to the preservation conditions of water samples, interference and elimination of samples, performance indexes of the method and the analysis of different water samples. The results showed that anisole water samples could be stored at 4℃ for 2 days, and there was no interference between anisole and various volatile organic compounds through selective ion analysis. This analysis method obtained a wide linear range, with a 0.1 μg/L detection limit. Meanwhile, the recovery was between 87.4% - 99.8%, and the relative standard deviation was in the range of 3.2% - 8.2%. The method is suitable for the analysis of anisole in different types of water such as drinking water, surface water, groundwater, seawater, industrial wastewater and sewage, and meets the requirements of different control standards.

Key words: anisole; purge and trap; GC-MS

苯甲醚又称大茴香醚、甲氧基苯、甲基苯基醚,属于挥发性有机物,是一种重要的有机合成中间体,应用范围广,用于合成啤酒抗氧化剂、乙烯聚合物紫外线稳定剂、香料、杀虫剂等^[1]。苯甲醚遇明火、高温、强氧化剂可燃,燃烧排放刺激烟雾,对人体有刺

激性危害,有皮肤及黏膜吸收、吸入和摄入多种暴露途径。

苯甲醚来源广泛,其生产和使用遍布我国主要水系沿岸,构成水体的潜在危害。我国目前对苯甲醚的控制标准有:《石油化学工业污染物排放标准》

(GB 31571—2015)中废水中有机特征污染物及排放限值中规定苯甲醚限值为0.5 mg/L,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)附录A中规定苯甲醚允许限值为0.05 mg/L。

现有测定水中苯甲醚的方法主要是顶空法或吹扫捕集法,连接气相色谱法、气相色谱/质谱法^[2-5]。吹扫捕集法作为测定土壤和水体中挥发性有机物的前处理方法,是一种非平衡的连续萃取,几乎可把全部被测物萃取出来,不仅萃取效率高,且可富集浓缩,检出限比顶空法低10~100倍^[6],具有操作简单、使用稳定、灵敏度高的优点。气相色谱质谱法灵敏度高,而且选择性高,可避免同类化合物干扰从而出现假阳性的问题^[7]。其中吹扫捕集/气相色谱-质谱法灵敏度高、定性准确,是目前分析水中挥发性有机物最先进有效的方法^[8]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

气相色谱/质谱仪:Agilent 7890B/5977C型;色谱柱:DB-1MS毛细管(60 m×0.25 mm×0.25 μm);吹扫捕集仪:encon ev centurion型;棕色玻璃进样瓶(40 mL具螺旋盖和聚四氟乙烯垫片)。

苯甲醚:纯品;苯甲醚标准溶液:1 000 mg/L;内标:氟苯、氯苯-D5、1,4-二氯苯D4,1 000 mg/L;替代物:二溴氟甲烷、甲苯D8、4-溴氟苯,1 000 mg/L。

超纯水:经超纯水系统净化;甲醇,农残级。

1.2 仪器条件

按照行业标准《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639—2012)的仪器条件测定苯甲醚。

1.2.1 吹扫捕集条件

吹扫温度:室温;吹扫流速:40 mL/min;吹扫时间:11 min;干吹扫时间:1 min;预脱附温度:180 ℃;脱附温度:190 ℃;脱附时间:2 min;烘烤温度:200 ℃;烘烤时间:6 min。

1.2.2 气相色谱条件

进样口温度:200 ℃;进样方式:分流进样(分流比30:1);程序升温:35 ℃(5 min)→5 ℃/min→150 ℃(2 min)→10 ℃/min→200 ℃(2 min);流量:1.5 mL/min。

1.2.3 质谱条件

离子源:EI源;离子源温度:230 ℃;四极杆温

度:150 ℃;离子化能量:70 eV;扫描方式:全扫描或选择离子扫描(SIM)。扫描范围: m/z 35~270 amu;接口温度:280 ℃。

1.3 样品采集和测定

用40 mL棕色玻璃瓶采集水样,将水样沿瓶壁缓慢倒入瓶中,应使水样在样品瓶中溢流而不留空间。取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。样品采集后冷藏运输。

水样恢复至室温,置于自动吹扫捕集仪上,加入内标和替代物后进行吹脱捕集,在一定温度下解吸脱附,自动导入气相色谱质谱仪中,内标法定量。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离结果

苯甲醚、内标和替代物全扫描色谱图如图1所示。

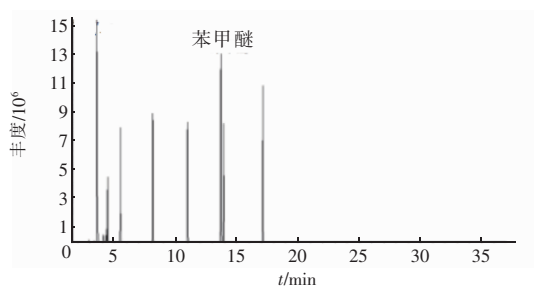


图1 苯甲醚和内标、替代物的分离色谱图

Fig.1 Separation chromatogram of anisole, IS and SS

2.2 样品保存

加入浓度为50 μg/L苯甲醚样品为模拟水样,存放在无有机物干扰的区域,4 ℃以下进行保存实验,结果见图2。

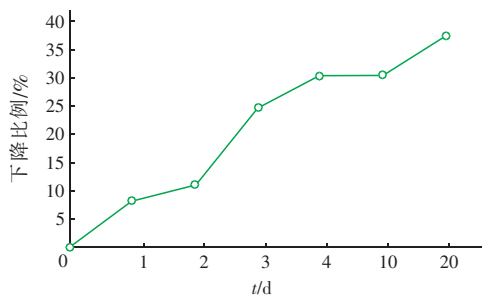


图2 苯甲醚保存时间

Fig.2 Anisole preservation time

由图2可见,随着保存时间的增加,苯甲醚在水样中下降的比例越来越高。在2 d内苯甲醚下降10%,3 d内下降25%。因此,在4 ℃以下保存,需2 d内完成水样中苯甲醚的分析。

2.3 干扰和消除

取加入一定浓度的苯甲醚和相同浓度的挥发性有机物(57 种 VOCs)于水样中,按照仪器条件进行分析,得到的 TIC 图见图 3。

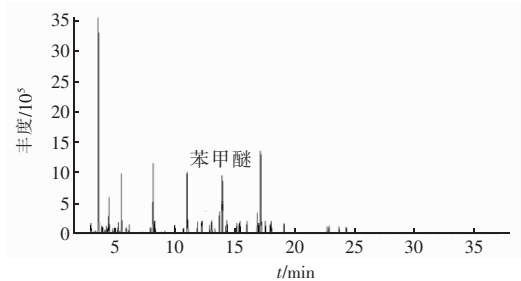


图 3 苯甲醚和多种挥发性有机物的分离色谱图
Fig.3 Separation chromatogram of anisole and VOCs

可见,苯甲醚与挥发性有机物分离良好,且苯甲醚的特征离子(108,78)与挥发性有机物不同,可以消除此干扰。

2.4 方法性能

2.4.1 方法线性方程和检出限

根据不同监测需求,按照检测的污染水样和清洁水样分别绘制苯甲醚高、低两种不同浓度的校正曲线,具体见表 1。取浓度为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 苯甲醚加标水样作为模拟水样,重复测定 7 份样品,计算检出限,结果见表 1。由表 1 可见,该方法测定苯甲醚的线性范围较宽,适用于不同浓度水平的水样中苯甲醚的分析测定。且苯甲醚的检出限较低,满足标准要求,适用于痕量苯甲醚的分析。

表 1 苯甲醚的线性方程和检出限

Tab.1 Linear equation and detection limit of anisole

项目	校准曲线范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	内标浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性方程	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
低浓度曲线	0.5 ~ 50	20	$y = 0.350x - 0.007$	0.999 8	0.1
高浓度曲线	20 ~ 1 000	200	$y = 0.300x + 0.05$	0.997 0	

2.4.2 精密度和准确度分析

选取不同类型水样进行苯甲醚加标实验,检测其精密度和准确度。

按照实验方法分别对地表水和河道水水样进行测定,均未检出苯甲醚。分别向地表水和河道水中

加入一定体积的苯甲醚标准溶液,使得地表水水样浓度为 3.2 $\mu\text{g/L}$,河道水水样浓度为 40 $\mu\text{g/L}$,作为模拟水样。再分别向其中加入不同体积的苯甲醚标准溶液进行加标回收实验,加标水平分别为 20、40、200 $\mu\text{g/L}$,每个样品分别测定 6 次,结果见表 2。

表 2 精密度和准确度实验结果

Tab.2 Results of precision and accuracy experiments

项 目	测定浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	低浓度(20 $\mu\text{g/L}$)		中浓度(40 $\mu\text{g/L}$)		高浓度(200 $\mu\text{g/L}$)	
		加标回收率/%	相对标准偏差/%	加标回收率/%	相对标准偏差/%	加标回收率/%	相对标准偏差/%
地表水	3.2	87.4	8.2	99.2	4.5	99.8	3.6
河道水	40	88.2	7.8	87.9	8.2	93.6	3.2

由表 2 可见,苯甲醚的加标回收率在 87.4% ~ 99.8% 之间,相对标准偏差在 3.2% ~ 8.2% 之间。

2.5 实际水样分析

按照实验方法分别对生活饮用水、地下水、地表水、海水、工业废水和生活污水共 6 种不同水样进行测定,结果为均未检出苯甲醚。分别向水样中加入一定体积的苯甲醚标准溶液,使得水样浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 和 50.0 $\mu\text{g/L}$,测试其测定精密度和准确度,结果见表 3。

由表 3 可见,各水样加标回收率在 70.7% ~ 108% 之间,相对标准偏差在 1.5% ~ 18% 之间。可见,吹扫捕集/气相色谱-质谱法适用于不同水样中

苯甲醚的测定。

表 3 不同类型实际样品分析($n=6$)

Tab.3 Analysis of different types of actual water samples
($n=6$) %

项 目	浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$		浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$	
	加标回收率	相对标准偏差	加标回收率	相对标准偏差
饮用水	92.7	6.5	99.5	1.5
地下水	91.3	10	108	11
地表水	96.5	8.1	108	5.1
海水	85.7	9.2	97.1	6.8
工业废水	71.6	14	70.7	15
生活污水	80.6	18	86.4	14

3 结论

① 按照现有行业标准中吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中挥发性有机物苯甲醚,通过选择离子分析,苯甲醚与多种挥发性有机物之间不存在干扰。

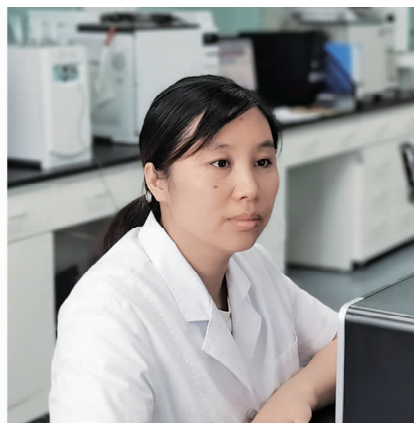
② 测定苯甲醚的水样保存条件实验结果表明,苯甲醚水样可在4℃以下保存2d。

③ 吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中苯甲醚方法的线性范围宽,适用于不同浓度水平的水样中苯甲醚的分析测定。且苯甲醚的检出限较低,满足标准要求,适用于痕量苯甲醚的分析。

④ 测定了生活饮用水、地下水、地表水、海水、工业废水和生活污水6种不同水样中的苯甲醚,测定结果满足标准要求,可见,该方法适用于不同类型水样中苯甲醚的分析测定。

参考文献:

- [1] Fuhrmann E, Talbiersky J. Synthesis of alkyl aryl ethers by catalytic Williamson ether synthesis with weak alkylation agents[J]. *Org Process Res Dev*, 2005, 9(2): 206-211.
- [2] 张燕, 钱杰峰, 刘兰侠, 等. 水中苯甲醚的静态与动态顶空气相色谱分析方法建立及比较[J]. *中华预防医学杂志*, 2013, 47(1): 59-62.
- Zhang Yan, Qian Jiefeng, Liu Lanxia, *et al.* Analytical method and comparison for static and dynamic headspace gas chromatography of anisole in water[J]. *Chinese Journal of Preventive Medicine*, 2013, 47(1): 59-62 (in Chinese).
- [3] 赵慧琴, 李侃, 王红卫, 等. 吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法同时测定水中苯甲醚和8种苯系物[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(12): 1701-1702, 1709.
- Zhao Huiqin, Li Kan, Wang Hongwei, *et al.* Simultaneous determination of anisole and 8 benzenes in water by purge and trap in combination with gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2014, 24(12): 1701-1702, 1709 (in Chinese).
- [4] 冯桂学, 刘莉, 王明泉, 等. 顶空-气相色谱-串联质谱法测定水中苯甲醚的含量[J]. *理化检验: 化学分册*, 2015, 51(12): 1721-1723.
- Feng Guixue, Liu Li, Wang Mingquan, *et al.* Headspace-GC-MS/MS determination of anisole in water[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2015, 51(12): 1721-1723 (in Chinese).
- [5] 韩嘉艺, 张振伟, 鲁波, 等. 饮用水中苯甲醚和8种苯系物的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2015, 32(3): 237-239.
- Han Jiayi, Zhang Zhenwei, Lu Bo, *et al.* Determination of anisole and eight benzene series in drinking water by purge and trap method with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Environment and Health*, 2015, 32(3): 237-239 (in Chinese).
- [6] 江桂斌. 环境样品前处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- Jiang Guibin. *Environmental Sample Preparation* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese).
- [7] 魏恩棋, 李利荣, 吴宇峰, 等. 水体中硝基芳烃类有机污染物分析方法研究进展[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(8): 1071-1078.
- Wei Enqi, Li Lirong, Wu Yufeng, *et al.* Progress on analysis methods for nitroaromatic pollutants in water matrix[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(8): 1071-1078 (in Chinese).
- [8] 肖寒, 魏新明, 高翔. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定加油站地下水中特征污染物[J]. *理化检验: 化学分册*, 2015, 51(6): 824-827.
- Xiao Han, Wei Xinming, Gao Xiang. Determination of characteristic pollutants in the groundwater of gas stations by purge and trap-GC/MS[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2015, 51(6): 824-827 (in Chinese).



作者简介:王艳丽(1981-),女,蒙古族,内蒙古通辽人,硕士,高级工程师,从事环境监测与分析测试技术研究。

E-mail: carolwyl@126.com

收稿日期: 2020-06-08