

饮用水中有机物的 GC - MS 分析测定

郭志峰 李艳菊 安秋荣

(河北大学化学与环境科学学院 保定 071002)

[摘要] 本文介绍了气相色谱 - 质谱联用法测定水中的有机物。水中有机物的富集采用 XAD - 2 树脂吸附,经 GC - MS 定性、定量分析,检测出自来水中 8 种有机物,地下水中 12 种有机物。两种水中有机物总含量分别为 56.0 ng/L 和 61.0 ng/L。

关键词: 水 XAD - 2 树脂 GC - MS

1 前言

近年来,随着工业的快速发展,污染也越来越严重。尤其在化学、染料等工业部门的发展给人类赖以生存的水环境带来了严重的污染。为了保障经济在正常的轨道上快速发展,应对环境污染实行有效的控制,这需要进行经常的监测,以控制饮用水的质量,使人类的身体健康能够得到充分的保障。

饮用水中有机污染物的含量一般在 10^{-9} g/L 以下,为了测试的需要,需将有机物有效地富集起来。目前从水中富集有机溶质的方法主要有:溶剂萃取法、气洗法、树脂吸附法等^[1]。溶剂萃取法分离效果明显,然而能用此提取的溶质种类有限,而且操作繁琐,在蒸发溶剂的过程中将损失一部分溶质。气洗法对具有挥发性的溶质的分析有一定的实用价值,但只适用于挥发性较高或在水中溶解度较小的化合物。目前文献报道通常采用树脂吸附方法^[2]。本实验中采用自制的 XAD - 2 吸附树脂小柱,这种树脂可有效富集水中的痕量有机物,用于样品的前处理可得到较高的回收率。

本实验对地下水、自来水两种水样进行了分析测定,比较了其中有机物的含量及其种类。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

质谱仪:VG - 70E - HF,英国公司产品;

气相色谱:HP - 5709A,美国产品;

色谱柱:HP - 5,5%苯甲基硅酮交联弹性毛细管石英柱:33 m \times 0.32 mm,膜厚 1.05 μ m;

2001 - 07 - 27 收

第一作者简介:郭志峰,男,45岁,河北大学化学与环境科学学院,副研,电话:0312 - 5079386

吸附剂: XAD-2 树脂, 20~60 目(sigma);

试剂: 甲醇、丙酮、二氯甲烷, 均为分析纯

2.2 XAD-2 树脂吸附柱的制备

将 XAD-2 树脂依次用甲醇、丙酮、二氯甲烷在索氏提取器中回流 8 小时。取出, 在通风橱中放置 24 小时。将树脂装入 $\phi = 1\text{ cm}$, $H = 6\text{ cm}$ 的玻璃吸附柱中, 吸附剂装入高度约为 5.5 cm, 两端填玻璃棉, 用 5 mL 甲醇润湿排除树脂内气泡。

2.3 样品的富集

水样来自河北大学院内自来水和地下水各 20 L, 经过导管流入吸附柱中, 进行吸附。自来水流速 3.3 mL/min, 地下水流速 5.5 mL/min。富集样品后的吸附柱在通风橱中室温放置 24 小时。用二氯甲烷 30 mL 分 5 次淋洗, 收集洗脱液, 经冷冻脱水, 用 N_2 浓缩至 0.2 mL 留待分析测试用。将 30 mL 二氯甲烷用 N_2 吹浓缩至 0.2 mL, 作为空白。

2.4 标准曲线的绘制

以甲苯作为外标, 依次配制成浓度为 25、15、5、2.5、1.5 及 0.5 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 的二氯甲烷溶液。采用 GC-MS 分析以上样品, 得出各个不同浓度对应的色谱峰面积, 取三次进样的平均值。以浓度为坐标, 以峰面积为横坐标作图。

2.5 回收率的测定

采集自来水 20 L, 向其中滴加 1 μL 的甲苯, 然后以同样的测定样品的方法进行处理, 分析测定, 测得回收率为 86%。

2.6 测定条件

由癸烷、四氯苯酚、十碳胺、十一醇、联苯、十五烷的混合样品摸索测试条件。该混合样品基本覆盖水中常见有机物种类。样品经 100、120、140、160、180 等五种恒温测试。分析结果显示, 温度越低分离效果越好, 温度高分析时间短, 柱温 180 六种组分也能得到较好的分离效果。考虑到水中有机物为痕量, 利用进样时溶剂对样品冷凝富集效应, 采用低温进样快速升到分析温度的方法。

色谱条件: 载气: 氮气; 柱前压: 70 kPa; 进样口温度: 240; 检测接口温度: 160; 不分流进样方式, 升温程序从 40 以 34.5 /min 的速度升温到 180, 保持 12 min。

质谱条件: 电离方式 EI(电子轰击电离); 电子能量 70 eV; 源温 180; 全程质量扫描方式; 质量扫描范围: 33~500 amu, 扫描时间 1 s; 进样量: 2 μL 。

3 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为地下水及自来水的色谱图。由图 1、2 可以得知, 较大的 3 个色谱峰都来自二氯甲烷溶剂, 水中有机物的色谱峰比较小。利用计算机谱图检索和解谱鉴定出了地下水中 12 种、自来水中 8 种有机物, 其含量测定结果如表 1、2 所示。从表中可以看出, 自来水中相对含量较大的是烷、醇、酮类有机物占总含量的 70% 以上; 地下水中醇、胺、烷类有机物占总含量的 70% 以上。两种水中的有机物酮、醛、苯类含量相同, 地下水中烷类多于自来水, 并含有醛。由谱图对照可知, 在地下水谱图中 4、7、10 号峰为本底中有机物, 在自来水谱图中 4、6、8 号峰为本底中有机物。

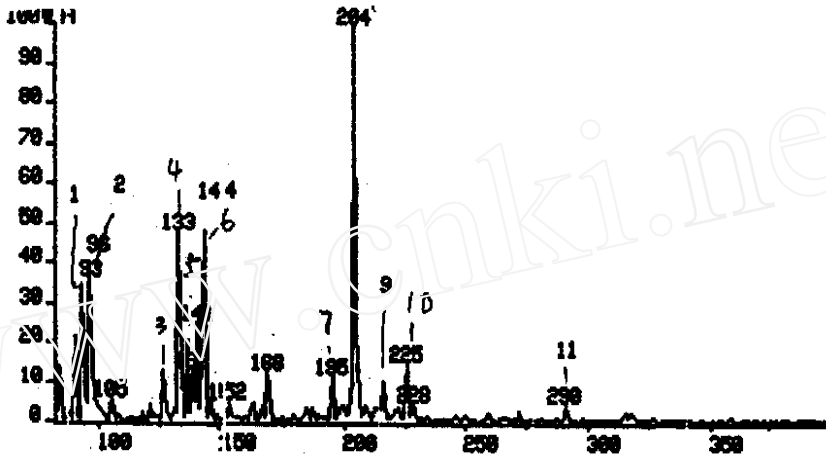


图 1 地下水的色谱图

Figure 1. The GC spectrum of ground water

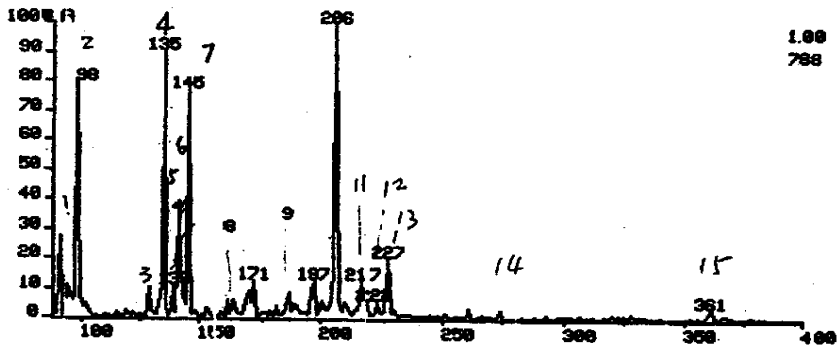


图 2 自来水的色谱图

Figure 2. The GC spectrum of tap water

甲苯溶液浓度在 3.0 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 范围内 C - AR 为线性, 绘制出的直线方程 $Y = 0.00012x + 0.3834$, 线性相关系数 $R = 0.9897$ 。根据直线方程、甲苯的峰面积 AR 可得溶液中甲苯的绝对含量, 由此换算成各有机物的绝对含量, 计算结果列于表 1、2 中。自来水及地下水有机物含量分别为 56.0 ng/L 及 61.0 ng/L 。

表 1 自来水中有机物及其含量

Table 1. The organic substances and its content in tap water

峰号	名称	分子式	相对含量 (%)	绝对含量 (ng/L)
1	3 - Buten - 2 - one - 3 - methyl	C ₅ H ₈ O	7.47	11.1
2	3 - Pentene - 2 - ol	C ₅ H ₁₀ O	13.0	19.4
3	Benzene methyl	C ₇ O ₈	2.66	3.97
4	空白		17.4	25.9
5	Butane - 1 - amine , 3 - chloro	C ₄ H ₁₀ NCl	4.99	7.44
6	空白		17.8	26.5
7	Nonane	C ₉ H ₁₈	2.46	3.67
8	空白		27.1	40.4
9	Hexane , 2,2,3,4 - tetramethyl	C ₁₀ H ₂₂	2.17	3.23
10	Decane 3,6 - dimethyl	C ₁₂ H ₂₆	3.34	4.98
11	1,2 - Benziothiazole	C ₇ H ₅ NS	1.51	2.25

4 结论

通过 GC - MS 检测分析得知饮用水中的有机物含量较低。水中的烷烃有可能来自石油污染。地下水及自来水中均含有痕量的有毒苯系物。

表 2 地下水中有有机物及其含量

Table 2. The organic substances and its content in ground water

峰号	名称	分子式	相对含量 (%)	绝对含量 (ng/L)
1	3 - Buten - 2 - one - 3 - methyl	C ₅ H ₈ O	2.76	3.86
2	3 - Pentene - 2 - ol	C ₅ H ₁₀ O	13.9	19.4
3	Benzene methyl	C ₇ O ₈	2.85	3.99
4	空白		19.1	26.7
5	3 - Penten - 1 - ol , 2 - methyl	C ₆ H ₁₂ O	1.71	2.39
6	Butane - 1 - amine , 3 - chloro	C ₄ H ₁₀ NCl	8.86	12.4
7	空白		18.19	25.4
8	Oxirane Tetramehtyl	C ₆ H ₁₂ O	0.86	1.20
9	Octame 2,5 - dimethyl	C ₁₀ H ₂₂	1.79	2.51
10	空白		18.99	26.5
11	Hexane , 2,2,3,4 - tetramethyl	C ₁₀ H ₂₂	2.97	4.16
12	Decane 3,4 - dimethyl	C ₁₂ H ₂₆	0.89	1.24
13	Decane 3,6 - dimethyl	C ₁₂ H ₂₆	4.87	6.69
14	1 - Hexptanamine N - heptyl	C ₁₄ H ₃₁ N	0.68	0.95
15	1,2 - Benzenedicarboxaldehyde	C ₈ H ₆ O ₂	1.62	2.26

参 考 文 献

- 1 T R Crompton. Determination of Organic Substances in Water. John Wiley & Sons Ltd , 1985
- 2 胡永礼. 分析样品的前处理. 科学出版社 ,1986

GC - MS Analysis of Organic Substances in Drinking Water

Guo Zhifeng , Li Yanju , An Qirong

(College of Chemical and Environmental Science , Hebei University , Baoding 071002 ,China)

Received 2001 - 07 - 27

Abstract

In this paper , the organic substances in drinking water were analyzed by GC - MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry) . The sample was selected in two ways , one was from the tap water , and the other was from ground water. The samples were passed through the column , which was filled with XAD - 2 absorbed resin and the column was rinsed by methane dichloro . The rinsed solution was concentrated by N_2 . Nine compounds from tap water and ten ones from well water were separated and identified according to their mass spectra. The results showed that simple sample pretreatment and high recovery were proved.

Key Words :water , XAD - 2 absorbed resin , GC - MS