

Tenax 采样管富集气相色谱-质谱法测定空气中的痕量酚类化合物

杨丽莉, 胡恩宇, 母应锋, 纪英

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要 :建立了 Tenax 采样管富集气相色谱-质谱测定空气中痕量酚类化合物的方法。用 Tenax 采样管吸附环境空气中的痕量酚类化合物,用甲醇淋洗解吸酚类化合物,洗脱液加入萘-D₈ 作为内标,利用气相色谱-选择离子监测质谱(GC-MS/SIM)进行检测,内标法定量。该方法定性、定量准确,线性响应良好,回归曲线的线性相关系数均大于 0.999,平均回收率为 92.4% ~ 102%,测定干扰小,检测灵敏度高,按采样 10 L 计算,空气中最低检测浓度可达 0.001 mg/m³。用于实际样品测定,完全能满足环境空气中痕量酚类化合物监测的要求。

关键词 :Tenax 采样管;气相色谱-质谱法;酚类化合物;空气样品

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2007)01-0048-05 栏目类别 :研究论文

Determination of Trace Phenol Compounds Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry Coupled with Tenax Adsorption Tube for Enrichment of Air Samples

YANG Lili, HU Enyu, MU Yingfeng, JI Ying

(Nanjing Environment Monitoring Center, Nanjing 210013, China)

Abstract : A novel determination method for trace of seven phenol compounds in air samples has been established. They were collected with Tenax adsorption tube (180 mm × 60 mm glass tube packed with 150 mg Tenax (40 - 60 mesh)) and desorbed with methanol. Five microlitres of naphthalene-D₈ (internal standard) solution was added to the eluate. One microlitre of the mixture solution was injected into an HP-5MS capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) and determined by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring (GC-MS/SIM). The selected ions were m/z 94, 95, 66, 108, 107, 77, 90, 122, 121, 107 and 136. The quantitative ions, m/z 94 for phenol, m/z 108 for cresol, m/z 122 for xylenol and m/z 136 for internal standard, were selected. The average recoveries of phenol compounds (spiked at the levels of 0.25, 1.00, 5.00 μg) ranged from 92.4% to 102% and the relative standard deviations were less than 4.8%. When the air sample volume was 10 L, the detection limits were less than 0.001 mg/m³. Good linearities were observed in the range from 0.05 to 20.0 mg/L. The method is simple, fast, sensitive and accurate for the determination of phenol compounds in air samples.

Key words : Tenax adsorption tube; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); phenol compounds; air sample

酚类化合物的种类繁多,环境空气中以苯酚、甲酚的污染最突出,而苯酚的毒性最大。酚类化合物是一种原型质毒物,对一切生物活体都有毒杀作用,能使蛋白质凝固,所以有强烈的杀菌作用。酚类化合物挥发到空气中,具有特殊的刺激性臭味,其蒸气由呼吸道吸入后对生物体的神经系统损害很大,长期吸入低浓度的酚蒸气可引起慢性积累性中毒,常见有呕吐、腹泻、食欲不振、头晕、贫血和各种神经系

统病症;吸入高浓度的酚蒸气或酚液溅到皮肤上可引起急性中毒^[1]。

酚类化合物是重要的化工原料,也是石油化工、造纸、炼焦、冶金、化纤等工业排放的主要污染物,具有致畸、致癌、致突变“三致”的潜在毒性。对酚类化合物的检测方法有很多,主要有分光光度法^[1]、气相色谱法^[1-4]、高效液相色谱法^[5,6]和薄层色谱法^[7]等。经典的分光光度法虽然操作方便,但是酚

类化合物的吸光度有差异,测定中以苯酚为基准,不能反映真实的空气质量状况,而且空气中的还原性物质容易干扰测定;传统的气相色谱填充柱的分离效果差,为了改善色谱行为,有的方法还要将酚类化合物进行衍生化反应后再进行分析测定^[3],这样虽然可以改善峰形和提高灵敏度,但是操作繁琐费时,衍生化反应效率的波动也会给定量带来误差;近年来对酚类化合物的测定大多数采用高效液相色谱法,由于紫外检测法灵敏度相对较低,要检测痕量的酚类化合物,有的方法采用柱前衍生-荧光检测法来提高检测灵敏度^[6]。对环境水体中酚类化合物测定的报道较多,而对环境空气中酚类化合物的监测方法还少有报道,虽然对香烟烟气中酚类化合物的检测有报道^[8],但是烟气中酚类化合物的含量较高,用气相色谱-氢火焰离子化检测即可达到检测目的,不适用于环境空气中痕量酚类化合物的检测。美国环境保护总署(EPA)的标准方法 TO-1^[9]对空气中挥发性有机化合物采用 Tenax 吸附,冷阱预浓缩和热解吸方式进样,气相色谱-质谱(GC-MS)检测,但是该方法不太适合半挥发性酚类化合物的分析,EPA 标准方法 TO-8^[10]虽然是针对空气中苯酚和甲基苯酚的监测,但是采用了碱性溶液吸收、高效液相色谱法分离检测,存在采样体积大,其他化合物干扰和检测灵敏度低等问题。本文采用 Tenax 采样管对环境空气中痕量的苯酚、甲酚和二甲酚进行富集浓缩,用少量有机溶剂淋洗解吸,利用气相色谱-选择离子监测质谱法(GC-MS/SIM)对目标化合物进行分析,内标法定量,结果令人满意。应用本方法对化工厂区域附近的环境空气进行监测,采样便捷,操作简单,灵敏度高,准确度好,完全能满足环境空气中痕量酚类化合物的监测。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

美国安捷伦公司 6890-5973I 气相色谱-质谱联用仪,电子轰击离子源;HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。Tenax 吸附管(180 mm × 60 mm 玻璃管,内填 150 mg 40~60 目 Tenax 填料,北京劳动保护科学研究所);大气采样器。

苯酚、邻甲酚、对甲酚、2,6-二甲酚、2,4-二甲酚、3,5-二甲酚、3,4-二甲酚标准品(纯度为 99%);内标:萘-D₈(纯度为 99%,美国 ChemService 公司)。甲醇为色谱纯试剂。

标准储备液:分别精密称取适量的各种酚类化合物标准品,用甲醇配制成 2.00 g/L 的储备液,于 4 °C 冰箱中避光保存,使用时用甲醇稀释成 50.0 mg/L 的混合标准溶液。

内标液:精密称取适量的内标,用甲醇配制成 1.0 g/L 的溶液。

1.2 色谱与质谱条件

柱升温程序:60 °C(1 min) $\xrightarrow{8\text{ °C/min}}$ 150 °C(2 min);进样口温度 230 °C;载气:高纯氮(99.999%);柱内流量 1.0 mL/min;进样方式:分流进样,分流比 5:1,进样量 1.0 μL。连接管温度 280 °C;四极杆温度 150 °C;电子轰击离子源:70 eV,温度 230 °C;溶剂延迟时间 4 min。

为了提高检测灵敏度,对酚类化合物的检测采用选择离子方式进行,每种化合物选择一个特征离子作为定量离子,选择 2~3 个离子作为辅助定性离子,内标萘-D₈选择 m/z 136 为定量离子。根据化合物的出峰顺序选择合适的监测时间窗,目标化合物的选择监测离子和监测时间窗见表 1。图 1 为酚类化合物标准品的选择离子监测色谱图。

表 1 酚类化合物的选择监测离子和监测时间窗
Table 1 SIM ions and monitoring time windows for phenol compounds

Compounds	Time window/ min	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ions (m/z)
Phenol	4.00 - 6.00	94	94, 95, 66
<i>o</i> -Cresol; <i>p</i> -cresol	6.01 - 7.20	108	108, 107, 77, 90
2,6-Xylenol; 2,4-xylenol; 3,5-xylenol; 3,4-xylenol	7.21 -	122	122, 121, 107, 77
Internal standard	7.21 -	136	136

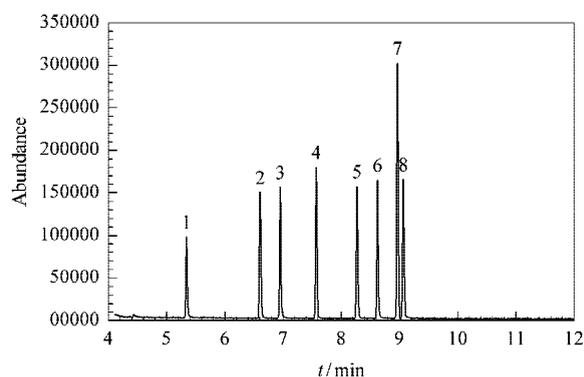


图 1 酚类化合物标准品的选择离子监测色谱图

Fig. 1 Selected ion monitoring chromatogram of phenol compounds

1. phenol; 2. *p*-cresol; 3. *o*-cresol; 4. 2,6-xylenol; 5. 2,4-xylenol; 6. 3,5-xylenol; 7. internal standard; 8. 3,4-xylenol.

1.3 样品采集

将 Tenax 采样管两端打开(留出尽量长的空管部分,以便加溶剂洗脱),用橡胶管将采样管与采样器相连接,采样时采样管垂直向上进行采样,采样流量 0.5 L/min,采样时间可根据实际情况设定 20~60 min。记录采样时的温度、大气压等气象参数,采

样结束后,将采样管两端封闭,于 4 °C 下冷藏保存。

1.4 样品处理

将采样管下端放在具有刻度的离心管内,直接在上部空管部分陆续加入 1.5 mL 甲醇淋洗,甲醇依靠重力自然流出,收集洗脱液 1.0 mL,加入 5.0 μ L 内标溶液,混合均匀后供气相色谱-质谱分析。

2 结果与讨论

2.1 选择离子监测

文献[1-4]报道的酚类化合物的测定方法为气相色谱法,方法中多数采用填充柱分离。受填充柱柱效的影响,分离效果较差,且容易受到其他化合物的干扰,有的方法还要将酚类化合物进行衍生化,操作繁琐。本文选用非极性毛细管色谱柱分离 7 种酚类化合物,效果良好。传统的气相色谱法测定酚类化合物用火焰离子化检测器(FID)检测,灵敏度不高,为了提高检测灵敏度,要大幅度地增加采样体

积;同样用高效液相色谱法测定痕量的酚类化合物,也要进行柱前衍生化、再经荧光检测器检测才可满足监测要求。

GC-MS/SIM 可以有针对性地选择目标化合物的特征离子进行监测,避免了非目标化合物的干扰;又由于增加了扫描频率,可以大幅度地提高灵敏度。本文根据苯酚、甲酚、二甲酚和内标的质谱图(见图 2),选择其特征离子(苯酚为 m/z 94, 95, 66;甲酚为 m/z 108, 107, 77, 90;二甲酚为 m/z 122, 121, 107, 77;内标为 m/z 136)作为监测离子,选取丰度较大、特征性强的离子(苯酚为 m/z 94,甲酚为 m/z 108,二甲酚为 m/z 122,内标为 m/z 136)作为定量离子,排除了背景干扰。实验结果表明方法的线性响应、精密度良好,准确度、灵敏度高。通过总离子流图中目标化合物的保留时间、定量离子和辅助定性离子之间的比例对化合物进行定性,使得对目标化合物的判断更准确可靠。

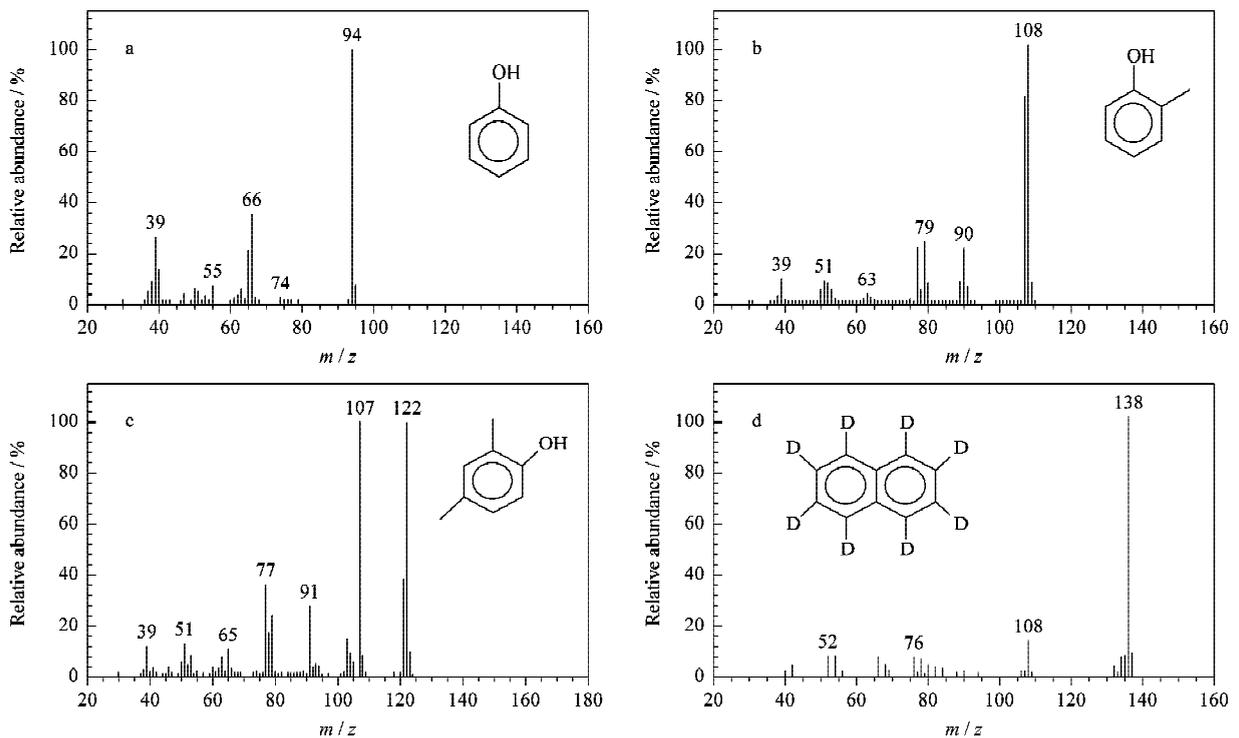


图 2 (a)苯酚、(b)甲酚、(c)二甲酚和(d)内标苯-D₈的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of (a) phenol, (b) cresol, (c) xylenol and (d) internal standard

2.2 采样方法

监测环境空气中痕量的酚类化合物时采样方式非常重要。文献[1]推荐的方法是用碱性溶液吸收法采样,但用碱性溶液吸收空气中的酚类化合物的吸收效率并不高,要检测环境空气中的酚类化合物,采样体积要达到 300 L,甚至更多。文献[1]同时推荐的还有气相色谱法,是采用自制的 GDX-502 树脂柱吸附空气中的酚类化合物,但是自制填充树脂柱

时填充量和紧密程度都不容易控制。根据 Tenax 填料对有机化合物吸附性强的特点,在 Tenax 填料上添加酚类化合物标准品,用 N₂ 连续吹 1 h 以上,用溶剂解吸后与同浓度的标准溶液比较,损失都小于 10%,说明 Tenax 填料对酚类化合物的吸附能力相当强,能有效地富集空气中的酚类化合物;另外国产 Tenax 采样管价格低,试验表明经 2 mL 溶剂洗脱,200 °C 烘干的采样管可以反复使用 10 次以上而

不影响对酚类化合物的吸附效率,降低了分析成本;使用 Tenax 采样管,采样方便、快捷,更有利于应对应急监测。用本方法和碱性溶液吸收-4-氨基安替比林分光光度法同时对某化工厂厂界环境空气进行监测,分光光度法未检出酚类化合物,而本方法测到两种酚类化合物,说明本方法的实际应用效果较好。

2.3 洗脱溶剂

文献[1]中用氯仿解吸 GDX-502 树脂吸附的酚类化合物,但是氯仿和二氯甲烷都会溶解 Tenax 填料。本文试验用甲醇、乙腈和丙酮溶剂进行连续淋洗,收集洗脱液(每 1 mL 收集 1 管),考察洗脱效率,发现 3 种溶剂对 Tenax 吸附的酚类化合物的洗脱效率都很高,仅用 1.0 mL 溶剂洗脱洗脱效率就可大于 90%,在第 3 管洗脱液中基本检测不到各化合物,因此本文选用常用试剂甲醇 1.5 mL 作为洗脱溶剂,收集前 1 mL 洗脱液进行测定,方便、快速。

2.4 标准曲线

将酚类化合物的混合标准溶液用甲醇配制成系列标准工作溶液,各组分的质量浓度分别为 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 5.00, 20.0 mg/L,且各含内标萘-D₈ 5.00 mg/L,分别进样分析,用各组分特征定量离子的峰面积与内标的峰面积的比值 y 对各组分的质量浓度 x (mg/L)作线性回归,所得线性方程和相关系数见表 2。结果表明在选定的条件下各组分的线性关系良好。

表 2 酚类化合物的线性关系

Table 2 Linear correlations of 7 phenol compounds

Compound	Regression equation	r
Phenol	$y = 0.0515x - 0.0011$	0.9999
<i>p</i> -Cresol	$y = 0.0451x - 0.0056$	0.9997
<i>o</i> -Cresol	$y = 0.0473x - 0.0107$	0.9993
2,6-Xylenol	$y = 0.0519x - 0.0035$	0.9999
2,4-Xylenol	$y = 0.0461x - 0.0087$	0.9991
3,5-Xylenol	$y = 0.0517x - 0.0125$	0.9991
3,4-Xylenol	$y = 0.0453x - 0.0169$	0.9990

y : peak area ratio of quantitative ion and internal standard;
 x : mass concentration of the compound, mg/L.

2.5 精密度和回收率

取空白 Tenax 采样管,割去两头封口,分别添加 0.25, 1.00 和 5.00 μg 的 7 种酚类化合物在 Tenax 填料上,将采样管用 0.5 L/min N₂ 吹 30 min,模拟采样,然后按样品测定方法进行分析,考察各组分的回收率;每个添加水平的添加回收试验平行测定 5 次,考察方法的精密度,结果见表 3。回收率数据显示本方法对酚类化合物的平均回收率较高,而且 3 个添加水平的回收率稳定性好,表明本方法准确度高,精密度好,完全能满足环境空气中酚类化合物的测定需要。

表 3 酚类化合物的加标回收率及精密度($n = 5$)

Table 3 Recoveries and precisions of 7 phenol compounds ($n = 5$)

Compound	Spiked levels/ μg					
	0.25		1.00		5.00	
	recovery	RSD	recovery	RSD	recovery	RSD
Phenol	102	3.6	101	2.7	99.5	2.2
<i>p</i> -Cresol	95.2	4.1	99.0	2.9	99.0	2.3
<i>o</i> -Cresol	94.2	3.9	99.1	3.6	98.8	2.7
2,6-Xylenol	94.2	3.6	96.9	1.7	97.7	2.1
2,4-Xylenol	92.4	4.1	97.8	2.9	96.7	2.9
3,5-Xylenol	94.5	4.8	102	1.7	97.4	2.9
3,4-Xylenol	93.2	4.0	99.7	2.7	96.9	3.5

2.6 检出限

在空白 Tenax 采样管中分别添加 0.05 μg 的各种酚类化合物标准品,按照样品处理方法平行分析 7 份加标样品,按照 EPA 对实验室检出限(MDL)的规定,连续分析 7 个接近于检出限浓度的空白加标样品,计算其标准偏差(S)。MDL = $St_{(n-1, 0.99)}$,其中 $t_{(n-1, 0.99)}$ 是置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值, n 为重复分析的样品数(如果连续分析 7 个样品,在 99% 的置信区间, $t_{6, 0.99} = 3.143$),以 3 倍的标准偏差为检测下限,10 倍的标准偏差为定量下限,结果见表 4。

表 4 酚类化合物的检出限和定量限($n = 7$)

Table 4 Detection limits of 7 phenol compounds ($n = 7$)

Compound	Added/ μg	Found/ μg	$S/\mu\text{g}$	Detection limit/ μg	Quantitative limit/ μg
Phenol	0.05	0.051	0.0012	0.0036	0.012
<i>p</i> -Cresol	0.05	0.049	0.0030	0.0091	0.030
<i>o</i> -Cresol	0.05	0.044	0.0040	0.0120	0.040
2,6-Xylenol	0.05	0.050	0.0025	0.0074	0.025
2,4-Xylenol	0.05	0.048	0.0028	0.0084	0.028
3,5-Xylenol	0.05	0.045	0.0043	0.0128	0.043
3,4-Xylenol	0.05	0.047	0.0037	0.0111	0.037

Detection limit = $3S$; quantitative limit = $10S$; S : standard deviation.

按照表 4 所示,当采样体积为 10 L 时,可测定低于 0.001 mg/m^3 的环境空气样品。萃取比色法要达到同样的灵敏度,采样体积要 300 L,而文献[1]推荐的气相色谱-氢火焰检测器检测法要采集 8.4 m^3 的样品。

2.7 样品分析

应用本方法对某化工园区上风向对照点和厂界空气进行采集,采样 20 min。对所采集的空气样品中的酚类化合物进行了测定,结果见表 5。1[#] 采样点样品测定的选择离子监测色谱图见图 3。

表 5 的数据表明,某工厂厂界 1[#] 和 2[#] 采样点空气中酚类化合物的总浓度均超过了综合污染排放标准(0.08 mg/m^3)。实际样品测定结果说明本方法

完全能满足环境空气中酚类化合物的监测需要。

表 5 样品分析结果

Table 5 Analytical results of air samples mg/m^3

Compound	Upper drift control point	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
Phenol	0.002	0.059	0.039	0.008	0.003
<i>p</i> -Cresol	-	0.020	0.008	0.002	0.002
<i>o</i> -Cresol	-	0.383	0.058	0.008	0.003
2,6-Xylenol	-	-	-	-	-
2,4-Xylenol	-	0.003	0.002	0.006	0.002
3,5-Xylenol	-	-	-	0.002	-
3,4-Xylenol	-	-	-	-	-
Total	0.002	0.465	0.107	0.026	0.010

- : not detected.

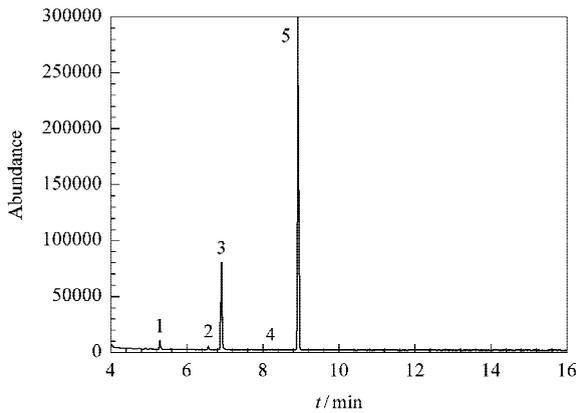


图 3 1[#]样品的选择离子监测色谱图

Fig. 3 Selected ion monitoring chromatogram of 1[#] sample

1. phenol; 2. *p*-cresol; 3. *o*-cresol; 4. 2,4-xylenol; 5. internal standard.

3 结论

用 Tenax 采样管吸附环境空气中的痕量酚类化合物,吸附效率高,用 1.0 mL 甲醇即可解吸完全,处理步骤简单,利用气相色谱-质谱选择离子监测的方式进行检测,内标法定量,定性、定量准确,干扰小,检测灵敏度高,经实验和实际样品监测表明完全能满足环境空气中痕量酚类化合物监测的要求。

参考文献:

- [1] Wei F S. Monitoring Method for Air and Waste Gas. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press (魏复盛. 空气和废气监测分析方法. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社), 2003: 611
- [2] Cai Z R, He Z H, Pu Z L. Chinese Journal of Chromatography (蔡增荣, 何忠华, 蒲祖伦. 色谱), 1995, 13(3): 211
- [3] Wang J P. Chinese Journal of Chromatography (王京平. 色谱), 2004, 22(5): 562
- [4] Zhang X J, Wu R A. Chinese Journal of Chromatography (张学俊, 吴仁安. 色谱), 1998, 16(6): 528
- [5] Li J C, Zhang X, Shao C L, Shi J, Han M Y, Liu Y C. Chinese Journal of Chromatography (李金昶, 章翔, 邵长路, 石晶, 韩明友, 刘跃春. 色谱), 1996, 14(5): 388
- [6] Zheng M H, Xu H D, Fu C G. Chinese Journal of Chromatography (郑明辉, 徐宏达, 傅承光. 色谱), 1994, 12(3): 186
- [7] Wang Y S, Zhang J, Lin L M. Chinese Journal of Chromatography (王岳松, 张军, 林乐明. 色谱), 1999, 17(1): 18
- [8] Radovanovic R S, Mistic Z. The Scientific Journal Facta Universitatis: Working and Living Environmental Protection, 1998, 1(3): 59
- [9] EPA Method TO-1
- [10] EPA Method TO-8