

热脱附 / 冷阱捕集 / 气相色谱-氢火焰离子检测器法测定空气和废气中酚类化合物

沈奕红¹ 罗宏德²

(¹ 宁波慈溪市环境保护监测站 宁波慈溪 315300; ² 宁波市环境监测中心 浙江宁波 315012)

摘要 本方法采用常温下 Tenax GR 吸附管采样,经热脱附仪给吸附管加热,使其中吸附的酚类化合物脱附,而后由 -30℃ 的冷阱捕集,再快速加热冷阱二次脱附后,使酚类化合物进入气相色谱氢火焰离子检测器检测。在优化的色谱条件下,本文选定的 7 种酚类化合物达到基线分离。本方法检测限为 0.003mg/m³,加标回收率 78.3%-109.1%,能够满足空气和废气中酚类化合物的常规监测要求。

关键词 空气和废气;酚类化合物;热脱附;气相色谱

中图分类号 O657.7

Determination of Phenols in Air and Waste Gas Using Thermal Desorption- Cold Trap- Gas Chromatography-Hydrogen Flame Ionization Detector

Shen Yihong¹, Luo Hongde²

(¹ Cixi Ningbo Environmental Protection Stations, Ningbo, Cixi, 315300; ² Ningbo Environment Monitoring Center, Zhejiang, Ningbo, 315012)

Abstract A new method for determination of phenols in air and waste water was developed with ATD/CT-GC/FID. Samples were collected by Tenax GR adsorbent tube at room temperature, then were pre-enriched with Cold Trap and detected by GC-FID. With optimized instrumental parameters, baseline chromatographic separation could be achieved for seven phenols in 15 minutes. The limit of detection was 0.003mg/m³ and the recoveries were ranged from 78.3%-109.1%. The method would be suitable for conventional determination of phenols in air and waste water.

Key words Air; Waste gas; Phenols; Thermal Desorption; Gas Chromatography

酚类化合物是芳烃的含羟基衍生物,是一类中等强度的化学毒物,可经皮肤粘膜、呼吸道及消化道进入体内,低浓度可引起蓄积性慢性中毒,高浓度可引起急性中毒以致昏迷死亡^[1-2]。挥发性酚类化合物是大气中的一类重要污染物,对生态环境和人体健康有着严重的危害。因而,开展空气和废气中酚类化合物的监测具有非常重要的意义。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。

我国对环境空气中酚类的监测正处于逐步完善的阶段,还没有比较规范和完善的分析与检测方法。为此,本文建立了热脱附 / 冷阱捕集 / 气相色谱-氢火焰离子检测器法测定环境空气和无组织废气中 7 种酚类化合物的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备

Agilent 6890N 气相色谱仪带 FID 检测器;热

脱附进样装置: Pekin Elmer Turbo Matrix 150 ; KB-6A 大气采样仪。

1.2 试剂、材料及曲线配制

1.2.1 试剂及材料

甲醇中苯酚溶液, GBW(E)080470, 甲醇中间甲酚溶液, GBW(E)080471, 1000 μg/mL, 国家环保总局标样所; 对甲酚, 98.8%, 山东瑞普生化有限公司; 甲醇中 2,4-二甲酚标准溶液 1000 μg/mL, 甲醇中 2,5-二甲酚标准溶液 1000 μg/mL, 甲醇中 3,4-二甲酚标准溶液 1000 μg/mL, 甲醇中 3,5-二甲酚标准溶液 1000 μg/mL, 国家环保总局标样所。临用时移取各种酚类的标准储备溶液用甲醇稀释至 ρ = 100mg/L 的标准使用溶液。甲醇: 农残级。

1.2.2 标准曲线绘制

将老化好的 5 根吸附管用 1/4" 的转接头与气相色谱的进样口连接, 分别用自动进样器进上述标

收稿日期: 2011-04-01

作者简介: 沈奕红 (1975-), 女, 宁波慈溪市环境保护监测站, 工程师, 主要从事环境监测和管理工作

准溶液 1.0、2.0、4.0、10.0、20.0 μL , 进样口载气流量为 100mL/min, 进样口温度为 80 $^{\circ}\text{C}$, 进样口载气吹扫溶剂的时间为 15 分钟, 而后进入 ATD-GC/FID 系统分析, 以进样绝对量和色谱峰面积绘制标准曲线。

1.3 样品采集

在常温下, 用 TenaxGR 吸附管采样, 可用采样流量为 0 ~ 1.0L/min 的大气采样仪在常温下进行采样。环境空气的采样流量为 0.3L/min, 采样时间为 45 ~ 60min, 采样仪器要定期进行校验。

1.4 仪器条件

气相色谱条件: 载气流量 2.0mL/min, 线速 36cm/sec, 柱箱温度起始 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2.0min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 180 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2.0min, 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3.0min。FID 检测器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。色谱柱: HP-INNOWAX 柱 30m \times 320 μm \times 0.25 μm 。

热脱附(ATD)条件: ATD 与色谱柱直接相连; 进口不分流; 出口分流比(回收方式) 9:1; 脱附流量: 40.0mL/min; 载气流量: 2.0mL/min; 一级脱附温度: 250 $^{\circ}\text{C}$, 二级脱附温度: 0 $^{\circ}\text{C}$ —300 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 40 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 六通阀温度: 175 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度: 175 $^{\circ}\text{C}$; 一级脱附时间: 5.0min, 冷阱加热保持时间: 10.0min。

1.5 QA/QC

实验室空白以及样品空白各取 3 个进样。实验线性采用 5 个体积 (1.0、2.0、4.0、10.0、20.0 μL \times 100mg/L) 标样制作成标准曲线验证, 实验精确性采用两种浓度的标准溶液 (2.0 μL , 10.0 μL), 连续 5 天同一时间进样 (day by

day), 同一天连续进样 5 次 (run to run) 验证。

2 结果与讨论

2.1 色谱优化

气相色谱条件的优化主要涉及色谱分离柱的选择、柱箱程序升温的条件优化。

色谱柱的选择是 GC 操作条件确定的重要方面, 主要涉及柱的固定液、柱长、内径、膜厚等。一般对于酚类等半挥发性有机物, 选用的色谱柱多为甲基硅烷或 5% 苯基-95% 甲基硅烷; 长度为 25 ~ 30m; 内径为 0.2 ~ 0.32mm; 膜厚为 0.1 ~ 0.5 μm 。因此, 在本方法中首先考虑选择商品化的 HP-5MS 弹性毛细石英气相色谱柱, 经试验确认该色谱柱能较好分离本方法中的所有目标化合物, 满足分析要求。

方法升温程序的选择是综合酚类化合物的理化性质基础上进行优化的, 在不改变色谱柱、进样口温度、接口温度、离子源温度、进样方式、进样时间和进样量的前提下, 通过改变程序升温和载气流速, 达到分离目的。最终分离的标准色谱图见图 1。

2.2 方法验证

实验室空白和方法空白均没有酚类检出。仪器和方法的稳定性通过 5 天内每日重复取两种浓度 (2.0 μL , 10.0 μL) 来验证, 次偏差 (run to run) 为 6.4% ~ 8.9%, 日偏差 (day to day) 为 7.8% ~ 12.3%。在浓度范围为 (1.0、2.0、4.0、10.0、20.0 μL \times 100mg/L) 范围内, 本方法检测酚类线性良好, R^2 为 0.9979 ~ 0.9994。进行平行样精密度的测定, 所得的相对标准偏差在 3.6% ~ 7.2% 之间。

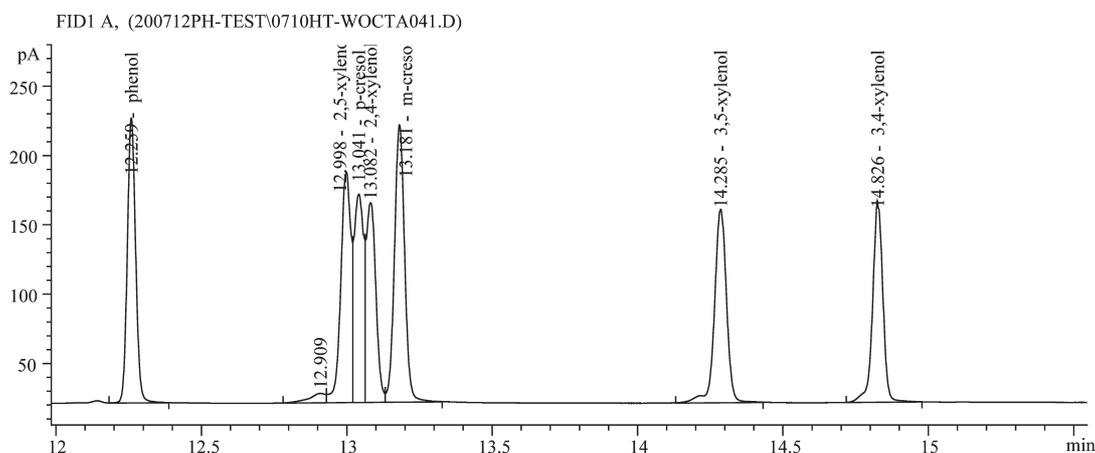


图 1 酚类化合物标准谱图

注: 出峰顺序依次为苯酚、2,5-二甲酚、对甲酚、2,4-二甲酚、间甲酚、3,5-二甲酚和 3,4-二甲酚

本方法的最低检测限采用下述方法得出: 取 7 个含酚类标准为 100ng 的标准样品进行平行测定, 计算出酚类的相对偏差 (S, ng), 则方法的最低检测限为 MDL (μg) = 3S。试验结果显示, 本方法的检测限为 26.9 ~ 34.7ng 之间, 为计算方便, 本方法的检测限统一定为 40.5ng。当标态采样体积为 13.5L 时, 方法的最低检出浓度为 0.003mg/m³。

以环境空气为本底, 加入已知量的酚类标准, 测得各组分的回收率在 78.3% ~ 109.1% 之间, 具体检测结果见表 1。

表 1 酚类化合物加标回收率测定结果

项目	加标回收率 (%)	项目	加标回收率 (%)
苯酚	89.5 ~ 106.0	2,5-二甲酚	92.1 ~ 106.4
间甲酚	78.3 ~ 106.8	3,4-二甲酚	88.3 ~ 101.8
对甲酚	92.8 ~ 109.1	3,5-二甲酚	85.7 ~ 104.1
2,4-二甲酚	88.4 ~ 105.4		

2.3 实际样品检测

分别采集了 4 个实际空气和废气样品, 其中 1 号样品为全程空白, 2、3 为环境空气, 4、5 号样品为某企业排放的无组织厂界废气, 用本系统进行了分

析, 得到的酚类定量结果列于下表 2。

表 2 实际样品测定结果 (单位: mg/m³)

项目	1	2	3	4	5
苯酚	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
间甲酚	<0.003	<0.003	<0.003	0.048	0.068
对甲酚	<0.003	<0.003	<0.003	0.012	0.013
2,4-二甲酚	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
2,5-二甲酚	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
3,4-二甲酚	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
3,5-二甲酚	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003

3 结论

热脱附/冷阱捕集/气相色谱-氢火焰离子检测器法测定环境空气和无组织废气中酚类的方法。前处理方法简单、快捷、实用, 方法灵敏度高, 在实际监测中具有极高的应用前景。

参考文献

- [1] 刘征涛, 张颖. 环境科学研究, 烷基酚类的生殖干扰毒性与结构相关研究. 15(2002)6
- [2] 卢玲, 沈英娃. 环境科学研究, 酚类、烷基苯类、硝基苯类化合物和环境水样对剑尾鱼和鳊有鲫的急性毒性. 15(2002)4
- [3] 陶刚, 季峰. 固相分离衍生剂气相色谱法灵敏测定酚类化合物 [J]. 现代科学仪器, 1999-Z1-021

质谱仪市场繁荣 国产仪器仍处尴尬境地

质谱仪作为高端科研仪器在高校的使用越来越广泛, 中国作为全球质谱仪重要的需求市场也越来越受到商家的关注, 国内市场对质谱需求量的高速增长, 却未把这一福音分惠自家的企业, 科研领域洋品牌垄断, 国产仪器无奈不得不偏师经略, 可仍无法摆脱尴尬境遇。

质谱仪的应用范围非常广, 涉及食品、环境、人类健康、药物、国家安全、和其他与分析测试相关的领域。现已成为最具发展前景的分析仪器之一, 近几年全球市场需求增长率超过 10%, 中国市场需求增长远甚至还要大于这个比例。尤其目前人类健康、环境安全以及能源的合理利用等是当前世界各国面临的突出问题, 质谱仪也因其其在分析检测过程中准确的定性和定量能力而受到格外青睐。

然而这日渐繁荣的市场, 却未给我们国产的仪器厂商带来太多的收益, 据了解目前我国的中高端质谱完全依赖进口, 也就是说我们所青睐的多是些国外品牌, 我国的市场也成为别国商家吸金的对象。这真的不是“蝇头小利”啊, 一台质谱仪国产的最便宜的也要几十万, 进口每台差不多都要 100 万到 500 万甚至更多, 一所 211 工程大学光质谱仪一项设备就需投入几千万,。但是这几千万又有多少是采购国内产品的支出呢? 没有多少吧。北大、清华有国产质谱仪吗? 估计可能性不大, 其它作为科研基地的高等院校呢? 恐怕加在一起也不会超过十几台吧。那么这个超过 10% 的需求量都是给谁创造的, 安捷伦? 赛默飞世尔? 还是沃特世? 总之很少会轮到中国的品牌。

其实我国有机质谱仪器的研制在 60 年代已经开始, 无论北京分析仪器厂还是科学院仪器厂都曾推出自己设计生产的化学分析质谱仪和 GC/MS。然而国产仪器在性能、价格等方面均不敌外国产品, 因而逐渐失去市场。为了维持生计, 这些国有仪器厂逐步由独立设计生产演变成成为外国产品装配和委托维修, 技术力量和设备随之流失。某些高校和科研单位虽已研制成功 MALDI-TOFMS 等仪器, 却未能转变成商品。

如此一来质谱行业国产品牌里便出现蜀中无大将的局面, 我们承认在高端分析仪器领域我们和国外的技术存在差距, 但导致国产仪器无人问津局面的罪魁祸首就是——中国设备上得出的数据在国际无法得到认可。笔者不太清楚这算不算是一种学术壁垒, 也不太清楚这些国际仪器设备厂商玩过什么猫腻, 总之国产仪器“不堪大用”成了事实, 几代人呕心沥血的研究成果, 可到头来却只能来分些“残羹冷炙”, 这不仅仅是境遇的尴尬, 说是悲哀亦不过分。虽然国产质谱设备也占据着一小部分教育市场, 不过多不是去搞科研用, 而是作为授课和演示使用了, 发挥的作用比模型强不许多。