

# 热解吸 / GC / MS 联用测定石化工业区 大气环境中挥发性有机物

张小莉, 沈咏洁, 夏琴

(上海市浦东新区环境监测站, 上海 200135)

**摘要:**采用二次热解吸 / 气相色谱 / 质谱联用测定石化工业区大气环境中挥发性有机物, 质谱检测器同时进行全扫描和选择离子扫描, 全扫描定性, 选择离子扫描和内标法定量。方法线性良好, 50 种目标化合物的检出限为 0.14 ng ~ 2.45 ng, 在 3 个浓度水平的加标回收试验中, 1,1-二氯乙烯和二氯甲烷回收率较低, 氯仿和苯低浓度回收率较差, 其余 46 种目标化合物的回收率为 83.4% ~ 116%, RSD 为 0.5% ~ 8.9%。

**关键词:**挥发性有机物; 热解吸; GC / MS 法; 石化工业区; 大气环境

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2009)04-0040-05

## Determination of Volatile Organic Compound in the Air of Petrochemical Industry Zone by Thermal Desorption / Gas Chromatography / Mass Spectrometry

ZHANG Xiao-li, SHEN Yong-jie, XIA Qin

(Shanghai Pudong New Area Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

**Abstract:** The volatile organic compounds in the air of petrochemical industry zone were determined by two-stage thermal adsorption / gas chromatography / mass spectrometry. The full-scan was performed for qualitative analysis and selected ion monitoring (SM) and internal standard were applied for quantitative analysis. The good linearity of the method was achieved. The detection limits of 50 target compounds were from 0.14 ng to 2.45 ng. It was found the low recoveries of 1,1-dichloroethene and dichloromethane at three concentration levels tests, the bad recoveries of chloroform and benzene at lower concentration level test, the recoveries of other 46 target compounds in the range from 83.4% to 116%, and the RSDs of the compounds from 0.5% to 8.9%.

**Key words:** Volatile organic compounds; Thermal adsorption; Gas chromatography/mass spectrometry; Petrochemical industry zone; Atmosphere environment

石油化工企业产生的污染是大气环境中有机污染的主要来源之一, 其中卤代烃和芳香烃是挥发性有机污染的主要成分<sup>[1]</sup>。这些污染物组成复杂, 数量较多, 毒性较大, 对附近居民生活造成了困扰。有报道<sup>[2-3]</sup>采用热解吸 - 气相色谱法测定环境空气中芳香烃、卤代烃和苯系物, 但无法对复杂大气样品准确解析。今采用热解吸 / 气相色谱 / 质谱联用 (TD / GC / MS) 对石化工业区大气环境中挥发性有机物 (VOCs) 作定性和定量分析, 操作简便, 结果准确。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N / 5975 GC / MS 气质联用仪, 美国 Agilent 公司; Ultra TD / Unity 自动热解吸系统, 液体标准加载平台, 英国 Marx 公司; X-Sorber 吸附管采样器, 美国 Griffin 公司; 不锈钢吸附管。

EPA 8260 校准物混标 (2 000 mg/L, 甲醇溶剂), EPA 8260 内标物混标 (D4 - 1, 2 - 二氯乙烯

收稿日期: 2008 - 11 - 09; 修订日期: 2009 - 05 - 15

作者简介: 张小莉 (1976—), 女, 湖北枝江人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

和 D8 - 甲苯, 5 000 mg/L, 甲醇溶剂), 美国 SU-PELCO 公司; 甲醇 (农残级), 美国 TED A 公司; 高纯氮 (99. 999%); 高纯氮 (99. 999%)。

### 1. 2 试验方法

(1) 吸附管老化。购买成品吸附管, 按照说明书要求进行初次使用前的老化, 活化好的吸附管两头用带有 PTFE 衬垫的铜螺帽密封, 然后用铝箔包裹, 放入气密性塑料密封盒中保存待用。

(2) 标准溶液制备。用甲醇分别配制 2. 00 mg/L、5. 00 mg/L、10. 0 mg/L、20. 0 mg/L、50. 0 mg/L、100 mg/L 标准溶液系列, 以及 50. 0 mg/L 内标物标准溶液。

(3) 标准溶液加载。将吸附管置于液体标准加载平台, 依次注入内标物及校准标准各 1  $\mu$ L, 用高纯氮以 50 mL/min 的流量吹扫 2 min, 分别得到含 50 ng 内标物, 以及 2 ng、5 ng、10 ng、20 ng、50 ng、100 ng 校准标准的标准样品管, 放入自动进样器待测。

(4) 样品管制备。采样前将老化好的吸附管取出, 拆掉铝膜, 打开两端铜螺帽, 装入 X - Sorber 多功能采样设备, 开始定体积采样。采样结束, 用铜螺帽密封、铝膜包裹后放入密封盒, 带回实验室。将样品吸附管置于液体标准加载平台, 注入 1  $\mu$ L 内标物, 用高纯氮以 50 mL/min 的流量吹扫 2 min, 放入自动进样器待测。

### 1. 3 仪器条件<sup>[4]</sup>

#### 1. 3. 1 色谱条件

石英毛细管色谱柱 DB - 1 (60 m  $\times$  320  $\mu$ m  $\times$  1. 0  $\mu$ m); 载气为高纯氮, 定流量模式, 流量 1. 5 mL/min; 升温程序: 初始温度 35  $^{\circ}$ C, 保持 6 min, 以 6  $^{\circ}$ C/min 升至 140  $^{\circ}$ C, 再以 15  $^{\circ}$ C/min 升至 220  $^{\circ}$ C, 保持 3 min; 进样传输线温度 200  $^{\circ}$ C; 不分流进样。

#### 1. 3. 2 质谱条件

离子源电压 70 eV; 离子源温度 230  $^{\circ}$ C; 四极杆温度 150  $^{\circ}$ C; 全扫描模式: 0 min ~ 6 min 扫描范围 29 a ~ 180 a, 6 min 后扫描范围 35 a ~ 350 a; 同时进行总离子流扫描 (SCAN) 和选择离子扫描 (SM), SM 模式下的定量离子见表 1。

#### 1. 3. 3 热解吸条件

一级热解吸: 预吹 0. 5 min, 流量 30 mL/min; 解吸 5 min, 流量 20 mL/min。

二级热解吸: 升温速率为最大模式; 二级冷阱 (Graphitised Carbon)。

## 2 结果与讨论

### 2. 1 标准曲线与检出限

在上述条件下分析各标准样品管, 用内标法拟合, 得各目标化合物的标准曲线, 见表 1。测定 7 个空白加标样品, 以标准偏差乘以  $t$  值 (3. 143) 得各目标化合物检出限 (MDL)<sup>[5]</sup>, 见表 1。各目标化合物总离子色谱峰见图 1。

表 1 50 种 VOCs 的保留时间、定量离子、标准曲线与检出限

峰号	化合物	保留时间 $t$ /min	定量离子 $m/z$	线性范围 $m$ /ng	线性方程	$r^2$	检出限 $m$ /ng
1	D4 - 1, 2 - 二氯乙烷	11. 066	65				
2	1, 1 - 二氯乙烯	6. 652	61	5 ~ 100	$Y = 1. 04X - 0. 076 3$	0. 998 8	0. 65
3	二氯甲烷	7. 128	84	5 ~ 100	$Y = 1. 11X - 0. 516$	0. 998 5	1. 59
4	1, 1 - 二氯乙烷	8. 536	63	2 ~ 100	$Y = 1. 69X - 0. 020 7$	0. 999 9	0. 58
5	顺式 - 1, 2 - 二氯乙烯	9. 473	61	2 ~ 100	$Y = 1. 38X - 0. 009 79$	0. 999 9	0. 79
6	溴氯甲烷	9. 952	130	5 ~ 100	$Y = 0. 918X - 0. 011$	0. 999 4	0. 78
7	氯仿	10. 110	83	2 ~ 100	$Y = 1. 85X + 0. 168$	0. 999 6	0. 94
8	1, 1, 1 - 三氯乙烷	10. 956	97	2 ~ 100	$Y = 1. 43X - 0. 000 747$	0. 999 8	0. 58
9	1, 2 - 二氯乙烷	11. 240	62	2 ~ 100	$Y = 1. 21X + 0. 001 67$	0. 999 9	0. 70
10	1, 2 - 二氯 - 1 - 丙烯	11. 319	75	2 ~ 100	$Y = 1. 49X - 0. 015 6$	0. 999 9	0. 59
11	苯	11. 589	78	2 ~ 100	$Y = 4. 51X + 0. 242$	0. 999 5	2. 45
12	四氯化碳	11. 635	117	5 ~ 100	$Y = 1. 15X - 0. 011 7$	0. 999 9	0. 59
13	三氯乙烯	13. 091	130	2 ~ 100	$Y = 1. 54X - 0. 004 83$	0. 999 9	0. 18
14	1, 2 - 二氯丙烷	13. 211	63	2 ~ 100	$Y = 1. 07X + 0. 022 2$	0. 999 7	0. 78
15	二溴甲烷	13. 289	174	2 ~ 100	$Y = 1. 09X + 0. 000 645$	0. 999 9	0. 96

续表

峰号	化合物	保留时间 <i>t</i> /min	定量离子 <i>m/z</i>	线性范围 <i>m</i> /ng	线性方程	<i>r</i> <sup>2</sup>	检出限 <i>m</i> /ng
16	溴二氯甲烷	13.613	83	2~100	$Y = 1.39X + 0.0117$	0.9999	0.17
17	D8 - 甲苯	15.601	98				
18	甲苯	15.771	91	2~100	$Y = 1.13X + 0.0454$	0.9990	0.26
19	1,1,2 - 三氯乙烯	16.108	97	2~100	$Y = 0.278X + 0.00474$	0.9999	0.19
20	1,3 - 二氯丙烷	16.443	76	2~100	$Y = 0.402X + 0.00965$	0.9997	0.15
21	二溴氯甲烷	17.129	129	2~100	$Y = 0.303X + 0.0013$	0.9999	0.20
22	四氯乙烯	17.282	166	2~100	$Y = 0.384X + 0.00397$	0.9999	0.19
23	1,2 - 二溴乙烷	17.512	107	2~100	$Y = 0.312X + 0.00543$	0.9998	0.17
24	氯苯	18.804	112	2~50	$Y = 0.89X + 0.0173$	0.9990	0.22
25	1,1,1,2 - 四氯乙烷	18.977	131	2~50	$Y = 0.294X + 0.00287$	0.9995	0.19
26	乙苯	19.247	91	2~50	$Y = 1.28X + 0.0364$	0.9985	0.14
27	间二甲苯	19.542	91	2~50	$Y = 0.981X + 0.0286$	0.9984	0.26
28	对二甲苯	19.595	91	2~50	$Y = 1.00X + 0.0249$	0.9989	0.17
29	苯乙烯	20.321	104	2~50	$Y = 0.609X + 0.0174$	0.9987	0.35
30	邻二甲苯	20.377	91	2~50	$Y = 0.996X + 0.0266$	0.9982	0.17
31	溴仿	20.473	173	2~50	$Y = 0.265X + 0.00229$	0.9997	0.24
32	1,1,2,2 - 四氯乙烷	21.149	83	2~50	$Y = 0.458X + 0.0119$	0.9981	0.17
33	异丙苯	21.376	105	2~50	$Y = 1.3X + 0.0424$	0.9975	0.20
34	1,2,3 - 三氯丙烷	21.403	75	2~50	$Y = 0.364X + 0.0119$	0.9982	0.26
35	溴苯	21.829	156	2~50	$Y = 0.425X + 0.0077$	0.9988	0.24
36	正丙苯	22.367	120	2~50	$Y = 0.406X + 0.0113$	0.9980	0.23
37	1 - 氯 - 2 - 甲基苯	22.405	126	2~50	$Y = 0.359X + 0.00979$	0.9983	0.24
38	1 - 氯 - 4 - 甲基苯	22.613	126	2~50	$Y = 0.376X + 0.00915$	0.9983	0.22
39	1,3,5 - 三甲苯	22.813	105	2~50	$Y = 1.05X + 0.0356$	0.9974	0.22
40	叔丁基苯	23.515	119	2~50	$Y = 0.973X + 0.0328$	0.9971	0.47
41	1,2,4 - 三甲苯	23.585	105	2~50	$Y = 1.03X + 0.0393$	0.9972	0.21
42	异丁基苯	24.003	105	2~50	$Y = 1.30X + 0.0586$	0.9951	0.23
43	间二氯苯	24.035	146	2~50	$Y = 0.708X + 0.0254$	0.9968	0.30
44	对二氯苯	24.258	146	2~50	$Y = 0.742X + 0.0252$	0.9970	0.29
45	1 - 甲基 - 4 - 异丙基苯	24.347	119	2~50	$Y = 1.20X + 0.0503$	0.9959	0.25
46	邻二氯苯	24.758	146	2~50	$Y = 0.708X + 0.0238$	0.9967	0.28
47	正丁苯	25.087	91	2~50	$Y = 1.04X + 0.0477$	0.9956	0.21
48	1,2 - 二溴 - 3 - 氯丙烷	25.943	157	2~50	$Y = 0.271X + 0.00594$	0.9979	0.25
49	1,2,4 - 三氯苯	27.590	180	2~50	$Y = 0.614X + 0.0210$	0.9960	0.32
50	萘	27.833	128	2~50	$Y = 1.67X + 0.104$	0.9943	0.65
51	六氯 - 1,3 - 丁二烯	28.040	225	2~50	$Y = 0.329X + 0.0108$	0.9957	0.37
52	1,2,3 - 三氯苯	28.159	180	2~50	$Y = 0.561X + 0.0224$	0.9951	0.35

苯检出限偏高的原因是空白吸附管中含有苯, Tenax TA 为 2,6 - 二苯基对苯醌多孔聚合物担体, 高温解吸时可能释放出苯及含苯化合物。在满足分析需求的情况下, 可适当降低吸附管解吸温度。该试验中当解吸温度为 280 时, 苯的空白降低为 300 时的一半。

## 2.2 精密性与加标回收试验

在空白吸附管中分别加入 5 ng、20 ng、50 ng 标准物质及 50 ng 内标物, 用该方法平行测定 6 次, 结果见表 2。50 种目标化合物中, 1,1 - 二氯乙烯和二氯甲烷回收率较低; 氯仿低浓度回收率较低; 苯由于吸附管本底高, 导致低浓度时回收率较差。

## 2.3 吸附管的选择

根据装填吸附剂的种类, 选择 3 种吸附管作比较, 分别为: Tenax TA (200 mg); TO 17/1 (Graphitised Carbon Black/Carbonised Molecular Sieve, 450 mg); TO 17/2 (Tenax TA/Graphitised Carbon Black/Carbonised Molecular Sieve, 450 mg)。使用

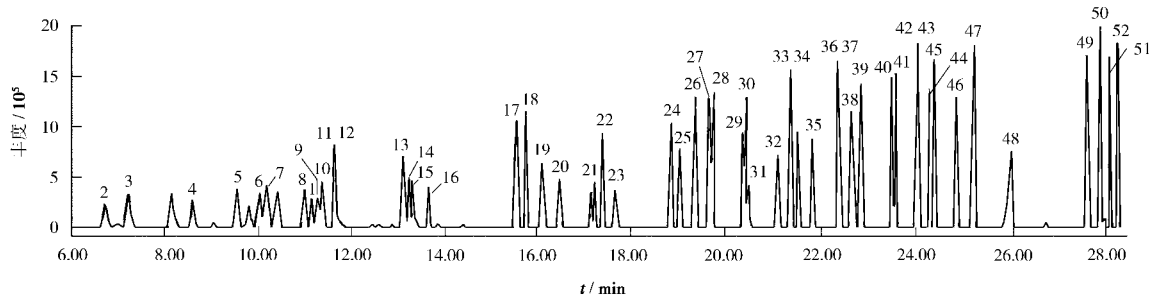


图 1 总离子色谱峰

表 2 精密性与加标回收试验结果 %

化合物	5 ng		20 ng		50 ng	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
1,1-二氯乙烯			55.9	1.6	67.2	4.8
二氯甲烷			41.8	6.9	72.5	5.1
1,1-二氯乙烷	94.4	2.0	85.5	1.8	97.3	1.2
顺式-1,2-二氯乙烯	93.0	4.2	91.7	2.4	99.6	1.0
溴氯甲烷	116	3.9	102	4.6	102	2.6
氯仿	56.1	8.9	96.4	3.6	99.6	1.5
1,1,1-三氯乙烷	83.4	4.3	90.9	6.2	93.0	5.2
1,2-二氯乙烷	98.3	2.5	89.3	3.6	103	1.0
1,2-二氯-1-丙烯	95.1	2.4	97.9	1.6	98.1	1.3
苯	186	7.9	87.4	2.2	108	3.3
四氯化碳	85.7	4.2	92.6	3.6	87.9	5.3
三氯乙烯	102	4.1	84.6	4.3	103	2.8
1,2-二氯丙烷	92.0	3.0	97.8	4.1	107	0.8
二溴甲烷	105	5.1	106	2.2	107	3.2
溴二氯甲烷	95.5	3.4	102	4.9	105	1.6
甲苯	89.4	4.9	103	2.5	107	0.9
1,1,2-三氯乙烷	93.8	3.2	102	2.0	104	1.3
1,3-二氯丙烷	88.4	3.1	104	1.8	104	0.5
二溴氯甲烷	94.9	3.9	104	2.0	101	2.3
四氯乙烯	96.3	4.3	99.7	2.8	103	2.8
1,2-二溴乙烷	91.7	3.2	98.7	3.8	104	1.4
氯苯	93.8	3.7	102	2.2	103	1.7
1,1,1,2-四氯乙烷	93.1	4.0	104	2.2	102	2.3
乙苯	93.5	3.4	101	2.9	104	1.1
间二甲苯	93.3	3.6	107	1.8	104	1.0
对二甲苯	94.3	3.3	107	2.0	103	1.6
苯乙烯	104	4.2	106	1.9	103	1.6
邻二甲苯	92.7	3.1	106	2.3	103	1.3
溴仿	96.1	4.6	108	1.8	100	3.5
1,1,2,2-四氯乙烷	90.4	3.1	102	4.5	106	0.9
异丙苯	93.8	3.5	109	2.0	105	1.6
1,2,3-三氯丙烷	92.8	2.8	110	2.3	104	1.3
溴苯	97.1	4.4	110	1.9	104	2.9
正丙苯	95.5	3.8	106	3.6	104	2.2
1-氯-2-甲基苯	97.9	4.1	109	2.6	104	2.5
1-氯-4-甲基苯	95.9	3.8	107	2.8	104	2.5

续表

化合物	5 ng		20 ng		50 ng	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
1,3,5-三甲苯	94.0	3.7	108	2.9	105	1.8
叔丁基苯	94.4	4.1	111	2.2	106	2.2
1,2,4-三甲苯	93.8	3.5	111	2.5	105	2.1
异丁基苯	92.2	3.7	112	2.2	107	1.9
间二氯苯	94.7	4.8	115	2.2	105	3.2
对二氯苯	93.7	4.8	110	3.6	105	3.2
1-甲基-4-异丙基苯	94.1	4.3	111	3.4	106	2.4
邻二氯苯	93.8	4.9	114	2.6	105	3.1
正丁苯	91.4	3.2	111	3.5	106	1.8
1,2-二溴-3-氯丙烷	92.1	4.7	115	1.9	105	3.1
1,2,4-三氯苯	92.0	5.5	107	4.0	105	4.0
萘	85.2	4.5	110	4.0	107	2.9
六氯-1,3-丁二烯	92.7	7.0	116	3.2	105	4.6
1,2,3-三氯苯	91.7	5.7	109	5.7	107	4.0

X-Sorber 多功能采样设备, 分别用 Tenax TA 吸附管和 TO 17/1 吸附管、Tenax TA 吸附管和 TO 17/2 吸附管平行采集石化工业区大气样品 (采样点 A, 采样体积 1 000 mL), 测定结果表明, Tenax TA 吸附管的灵敏度最佳。Tenax TA 与 TO 17/1 的比较见图 2, Tenax TA 与 TO 17/2 的比较见图 3。

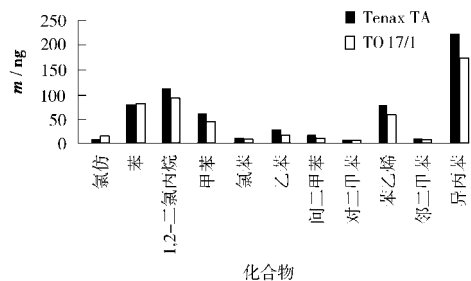


图 2 Tenax TA 与 TO 17/1 的比较

## 2.4 实际样品定性分析

用该方法对上海市浦东新区某石化工业区大

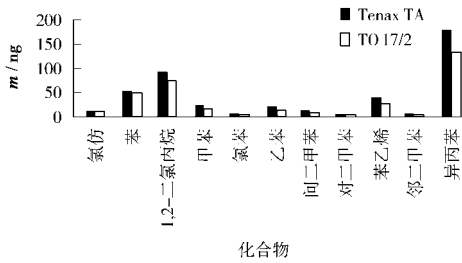


图 3 Tenax TA 与 TO 17/2 的比较

气样品作定性分析,设置 A、B 两个采样点 (距离约 1 000 m),结果见表 3。该区域主要污染物为卤代烃、碳酸酯、芳香烃等,其中二氯甲烷、苯、氯仿、1,2-二氯乙烷属于美国 1990 年《新清洁空气法》(修正案)中优先控制的大气有害污染物。

2.5 实际样品定量分析

用该方法对上海市浦东新区某石化工业区大

表 3 实际样品定性分析结果

采样点	化合物
A	二氯甲烷;碳酸二甲酯;氯仿;苯;1,2-二氯丙烷;甲苯;碳酸二乙酯;2,4-二甲基庚烷;氯苯;乙苯;二甲苯;苯乙烯;异丙苯;三甲苯;二异丙苯
B	乙酸甲酯;二氯甲烷;碳酸二甲酯;1,2-二氯乙烷;1-丁醇;苯;甲苯;碳酸二乙酯;2,4-二甲基庚烷;氯苯;乙苯;二甲苯;苯乙烯;环己酮;异丙苯;三甲苯;丙烯酸丁酯

气样品作定量分析,结果见表 4。在连续采样过程中,随着采样体积加大,测定值的相对偏差 (RD) 逐渐变小。因此,针对瞬时变化大的大气环境,在安全采样体积范围内,可适当增加采样体积,以提高分析结果的代表性和准确度。

表 4 实际样品定量分析结果

化合物	$\mu\text{g}/\text{m}^3$														
	200 mL			500 mL			1 L			2 L			5 L		
	1	2	RD	1	2	RD	1	2	RD	1	2	RD	1	2	RD
二氯甲烷	925	980	2.9	236	234	0.4	101	73.7	15.6	5.10	11.8	39.6	8.48	11.0	12.8
1,2-二氯乙烷	125	132	2.5	43.4	46.8	3.8	29.7	33.7	6.3	5.70	5.40	2.7	12.6	15.2	9.3
苯	8.50	4.90	26.9	2.62	7.34	47.4	3.30	3.50	4.0	2.51	2.25	5.6	3.12	4.24	15.2
1,2-二氯丙烷	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.98	2.52	22.6	1.10	0.70	22.2
甲苯	76.0	56.0	15.2	89.6	98.8	4.9	13.3	10.6	11.3	21.2	20.6	1.6	13.7	20.4	19.5
氯苯	0.600	0.400	20.0	2.84	3.00	2.7	1.10	1.80	25.3	2.20	3.14	17.4	2.12	1.83	7.3
乙苯	67.5	66.5	0.7	21.2	23.6	5.4	19.8	17.2	7.0	5.80	6.95	9.0	16.2	16.7	1.5
间二甲苯	48.6	46.8	1.9	14.4	16.6	7.2	13.9	13.9	0	4.80	4.96	1.7	11.6	11.9	1.3
对二甲苯	11.8	11.1	2.8	3.34	3.56	3.2	3.90	4.10	2.6	1.24	1.22	0.6	4.52	4.58	0.7
苯乙烯	—	—	—	1.70	2.18	12.4	0.200	0.100	31.4	1.54	1.08	17.5	0.740	0.860	7.9
邻二甲苯	12.5	11.6	3.5	3.24	4.22	13.1	4.20	4.10	1.1	1.39	1.74	11.2	4.70	4.74	0.4
异丙苯	110	116	3.1	69.6	77.4	5.3	35.9	24.8	18.3	21.8	21.2	1.4	19.0	25.0	13.5

200 mL 和 500 mL 样品为同时采样;苯因本底干扰造成 RD 较大; RD 单位为 %。

3 结语

采用二次热解吸 /气相色谱 /质谱联用分析石化工业区大气中 50 种 VOCs,可同时定性和定量分析,操作简单,灵敏度和准确度高,重现性好,能反映大气环境中 VOCs 污染状况,适用于大气环境常规监测。

[参考文献]

[1] 曾凡刚. 大气环境监测 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003.  
 [2] 李英堂,李伟,赖荣晖. 热脱附 - 气相色谱法测定环境空气中

芳烃和卤代烃 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16 (1): 29 - 31.  
 [3] 徐东群,刘晨明,张爱军,等. Tenax TA 吸附 /二次热解吸 /毛细管气相色谱法测定环境空气中苯系物的方法 [J]. 卫生研究, 2004, 33 (4): 425 - 427.  
 [4] U. S. Environmental Protection Agency Compendium Method TO-17, Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes [S].  
 [5] U. S. Environmental Protection Agency Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods [M]. Washington D. C.: USEPA, 1992.