

便携式 GC/MS 热脱附法直接测定环境空气中挥发性有机物

徐锋, 钱晓曙, 孙志刚

(绍兴市环境监测中心站, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 采用便携式气相色谱-质谱联用热脱附法直接测定环境空气中的挥发性有机物, 优化了试验条件。方法在 $5 \times 10^{-9} \sim 100 \times 10^{-9}$ 范围内线性良好, 39 种化合物的检出限为 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 19 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 标准气体平行测定的 RSD 11.0%, 回收率在 80% ~ 120% 之间。

关键词: 挥发性有机物; 便携式气相色谱-质谱联用仪; 热脱附; 环境空气

中图分类号: O657.7⁺¹ 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)02-0048-03

Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Thermal Desorption-Portable Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XU Feng, QIAN Xiao-shu, SUN Zhi-gang

(Shaoxing Environmental Monitoring Center, Shaoxing, Zhejiang 312000, China)

Abstract: Volatile organic compounds in ambient air were directly determined by thermal desorption-portable gas chromatography-mass spectrometry. By optimizing test condition, the results showed good linearity ranging from 5×10^{-9} to 100×10^{-9} ; detection limits of 39 compounds between $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$; RSD of parallel standard air 11.0%; and spiked recoveries between 80% and 120%.

Key words: Volatile organic compounds; Portable gas chromatography-mass spectrometer; Thermal desorption; Ambient air

当发生环境污染事故时, 污染物主要以气体状态存在^[1], 其监测方式不同于常规环境监测, 需要在尽可能短的时间内正确判断污染物的种类、质量浓度、影响范围及可能造成的危害^[2-3], 为事故的正确处理提供科学依据。因此, 建立一套快速有效的监测分析方法很有必要。目前, 环境空气中的挥发性有机物 (VOCs) 主要通过 SUMA 罐、固体吸附、采样袋等手段在现场采集样品, 然后送回实验室采用气相色谱法或气相色谱-质谱联用法 (GC/MS)^[4-7] 测定, 整个过程耗时较长。便携式 GC/MS 仪携带方便, 气体可无需处理直接进样, 热脱附系统集成, 以氮气为载气, 降低了使用成本。今采用便携式 GC/MS 热脱附法定性、定量分析环境空气中的 VOCs, 方法灵敏度较高, 精密度好, 测试快速、有效。

1 试验

— 48 —

1.1 主要仪器与试剂

HAPSITE 便携式气相色谱-质谱联用仪、Carbopack 浓缩器管, 美国 NFINCON 公司; SPB-1 色谱柱, 美国 Supelco 公司; ENTECH 4600A 自动稀释仪, 美国 ENTECH 公司; Teldar 采样袋。

EPA TO14 标准气体 (含 39 种 VOCs, 1×10^{-6}), 美国 RESTECK 公司; 内标气体: 溴五氟苯 (10×10^{-6}), 四氟甲基苯 (5×10^{-6}), 美国 NFINCON 公司。

1.2 标准气体系列制备

用自动稀释仪对 1×10^{-6} 标准气体稀释, 配制 5×10^{-9} 、 10×10^{-9} 、 25×10^{-9} 、 50×10^{-9} 、 100×10^{-9} 标准气体系列, 充入 Teldar 采样袋, 连接到便携式 GC/MS 仪采样探头上。在进样过程中, 仪器

收稿日期: 2009-09-15; 修订日期: 2010-01-08

作者简介: 徐锋 (1978—), 男, 浙江绍兴人, 工程师, 本科, 从事色谱分析工作。

自带内标气瓶按固定体积与标准气体混合后分析,以对仪器标定,绘制标准曲线。

1.3 试验条件

起始条件:毛细管柱温度 60.0;膜片温度 60.0;阀门烘箱温度 70.0;探头温度 40.0。

注入状态:管道吹扫 1 min;进样 1 min;预解吸 8 s;解吸 30 s;前吹扫 5 min;后吹扫 9.5 min。

色谱条件:窄孔熔融石英管毛细管柱(30 m × 0.32 mm);载气为氮气,流量由仪器自定;初始柱温 40,保持 3 min,以 10 /min 升至 60,然后以 5 /min 升至 110,再以 15 /min 升至 180,保持 1 min。

质谱条件:扫描质量范围 45 a ~ 300 a;离子源(ED) 70 eV;扫描频率 1.02 s/scan。

2 结果与讨论

2.1 进样时间的确定

在相同的试验条件下,改变进样时间,以不同的进样体积测定 100×10^{-9} 标准气体样品。以三氯甲烷为例,进样 1 min,信号强度比 0.5 min 增加 83%;进样 2 min,信号强度比 1 min 增加 90%,递

增效应明显。

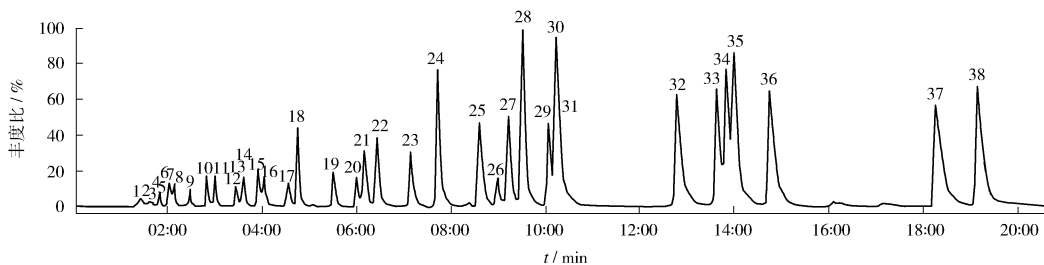
通过增加进样时间,可以提高方法的灵敏度,但检测效率会下降;减少进样时间,可以提高检测效率,但灵敏度会下降。当环境空气中 VOCs 质量浓度过高或过低时,可以通过改变进样时间和进样体积来拓宽测试范围,提高方法的适用性。在大多数情况下,选择 1 min 的进样时间即能满足分析要求。

2.2 进样体积的确定

用皂膜流量计测量进样流量,从而确定方法所需的样品体积。试验结果表明,在管道吹扫阶段流量为 130 mL/min,进样阶段流量为 110 mL/min,按吹扫、进样时间各 1 min 计,分析一个样品所需的体积为 240 mL。

2.3 总离子流色谱峰

在优化的试验条件下,测定 EPA TO14 中的 39 种 VOCs 和 2 种内标,总离子流色谱峰见图 1。图中,编号 1—12、14—22 的组分使用内标溴五氟苯定量,编号 23—25、27—38 的组分使用内标四氟甲基苯定量。



1—1,1,2,2-四氟-1,2-二氯甲烷(二氯二氟甲烷、氯甲烷); 2—氯乙烯; 3—溴甲烷; 4—氯乙烷; 5—三氯氟甲烷;
6—1,1-二氯乙烯; 7—二氯甲烷; 8—三氯三氟乙烷; 9—1,1-二氯乙烷; 10—顺-1,2-二氯乙烯; 11—氯仿;
12—1,2-二氯乙烷; 13—溴五氟苯(内标); 14—1,1,1-三氯乙烷; 15—苯; 16—四氯化碳; 17—1,2-二氯丙烷;
18—三氯乙烯; 19—顺-1,3-二氯丙烷; 20—反-1,3-二氯丙烷; 21—1,1,2-三氯乙烷; 22—甲苯; 23—1,2-二溴乙烷;
24—四氯乙烯; 25—氯苯; 26—四氟甲基苯(内标); 27—乙苯; 28—邻二甲苯; 29—苯乙烯; 30—间,对-二甲苯;
31—1,1,2,2-四氯乙烷; 32—1,3,5-三甲苯; 33—1,2,4-三甲苯; 34—1,3-二氯苯; 35—1,4-二氯苯;
36—1,2-二氯苯; 37—1,2,4-三氯苯; 38—六氯-1,3-丁二烯。

图 1 总离子流色谱峰

Fig 1 Chromatogram of TIC

2.4 标准曲线

在上述试验条件下,测定制备好的标准气体系列,用谱库检索定性,再选择各种 VOCs 的主要离子为定量离子,以内标物校准定量。通过线性回归,绘制标准曲线,回归方程与相关系数见表 1。

2.5 准确度试验

在上述试验条件下,对 10×10^{-9} 、 40×10^{-9} 、

80×10^{-9} 标准气体平行测定 6 次,各种化合物的回收率均在 80% ~ 120% 之间,内标响应值的差别在 80% ~ 119% 之间。

2.6 方法检出限与精密度试验

用上述方法对 5×10^{-9} 标准气体平行测定 7 次,计算标准偏差,以 3 倍标准偏差确定方法最低检出限,结果见表 2。

表 1 标准曲线

Table 1 Standard curve

序号	化合物	回归方程	相关系数 r
1	二氯二氟甲烷	$y = 2.35x - 0.125$	0.999
2	氯甲烷	$y = 7.66x - 0.218$	0.999
3	二氯四氟甲烷	$y = 1.06x - 0.207$	0.998
4	氯乙烯	$y = 3.00x - 0.068$	0.999
5	溴甲烷	$y = 5.91x - 0.019$	0.998
6	氯乙烷	$y = 4.54x - 0.019$	0.994
7	三氯氟甲烷	$y = 2.55x - 0.026$	0.996
8	1,1-二氯乙烯	$y = 1.92x - 0.142$	0.997
9	二氯甲烷	$y = 2.00x - 0.208$	0.994
10	三氯三氟乙烷	$y = 3.20x - 0.130$	0.998
11	1,1-二氯乙烷	$y = 1.40x - 0.141$	0.998
12	顺-1,2-二氯乙烯	$y = 1.19x - 0.062$	0.998
13	三氯甲烷	$y = 1.09x - 0.038$	0.998
14	1,2-二氯乙烷	$y = 0.874x - 0.098$	0.998
15	1,1,1-三氯乙烷	$y = 1.78x - 0.035$	0.997
16	苯	$y = 0.533x - 0.104$	0.998
17	四氯化碳	$y = 1.20x - 0.136$	0.998
18	1,2-二氯丙烷	$y = 1.43x - 0.039$	0.999
19	三氯乙烯	$y = 0.627x - 0.061$	0.999
20	顺-1,3-二氯丙烯	$y = 0.658x - 0.116$	0.999
21	反-1,3-二氯丙烯	$y = 0.592x - 0.169$	0.999
22	1,1,2-三氯乙烷	$y = 1.44x - 0.031$	0.999
23	甲苯	$y = 0.463x - 0.097$	0.998
24	1,2-二溴乙烷	$y = 3.71x - 0.323$	0.998
25	四氯乙烯	$y = 2.53x - 0.339$	0.998
26	氯苯	$y = 2.39x - 0.014$	0.999
27	乙苯	$y = 1.84x - 0.259$	0.998
28	邻二甲苯	$y = 0.961x - 0.468$	0.999
29	苯乙烯	$y = 1.79x - 0.887$	0.998
30	间,对-二甲苯	$y = 1.60x - 0.766$	0.999
31	1,1,2,2-四氯乙烷	$y = 1.90x - 0.682$	0.999
32	1,3,5-三甲苯	$y = 1.18x - 0.874$	0.999
33	1,2,4-三甲苯	$y = 1.08x - 0.913$	0.999
34	1,3-二氯苯	$y = 1.47x - 0.021$	0.999
35	1,4-二氯苯	$y = 1.08x - 0.029$	0.998
36	1,2-二氯苯	$y = 1.37x - 0.106$	0.999
37	1,2,3-三氯苯	$y = 2.81x - 0.282$	0.998
38	六氯丁二烯	$y = 3.76x - 0.129$	0.999

表 2 方法检出限与精密度试验结果

Table 2 Test results of detection limits and precision

序号	化合物	RSD /%	检出限 / $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
1	二氯二氟甲烷	6.4	6.0
2	氯甲烷	7.3	2.6
3	二氯四氟甲烷	6.3	5.1
4	氯乙烯	6.8	4.1
5	溴甲烷	7.0	2.3
6	氯乙烷	4.1	3.9
7	三氯氟甲烷	2.5	6.8
8	1,1-二氯乙烯	5.2	2.4
9	二氯甲烷	3.7	2.9
10	三氯三氟乙烷	3.8	1.7
11	1,1-二氯乙烷	5.2	1.1
12	顺-1,2-二氯乙烯	5.3	2.3
13	三氯甲烷	6.8	3.7
14	1,2-二氯乙烷	5.1	2.1
15	1,1,1-三氯乙烷	3.9	3.1
16	苯	8.2	2.8
17	四氯化碳	6.6	4.0
18	1,2-二氯丙烷	5.5	2.3
19	三氯乙烯	7.2	4.5
20	顺-1,3-二氯丙烯	7.7	4.5
21	反-1,3-二氯丙烯	8.3	3.1
22	1,1,2-三氯乙烷	4.4	2.0
23	甲苯	8.6	4.6
24	1,2-二溴乙烷	3.4	6.6
25	四氯乙烯	4.6	3.1
26	氯苯	9.9	6.6
27	乙苯	7.2	3.2
28	间,对-二甲苯	7.6	3.2
29	苯乙烯	8.7	3.1
30	邻二甲苯	7.4	3.2
31	1,1,2,2-四氯乙烷	6.8	4.6
32	1,3,5-三甲苯	9.1	3.4
33	1,2,4-三甲苯	8.8	3.1
34	1,3-二氯苯	9.4	7.1
35	1,4-二氯苯	7.4	8.2
36	1,2-二氯苯	9.2	7.0
37	1,2,3-三氯苯	11.0	16
38	六氯丁二烯	11.0	19

用上述方法对 25×10^{-9} 标准气体平行测定 6 次, 计算相对标准偏差, 结果见表 2。

2.7 应用实例

杭甬高速公路绍兴入口处环境空气时常出现异味, 对绍兴市的形象影响较大。用便携式 GC/MS 仪对现场环境空气分析, 结果表明空气中含有少量苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、氯乙烷、二氯甲烷、

二甲酚等有机物。经过对周边污染源调查, 结合分析结果, 确定为附近某精细化工厂生产废气中二甲酚排放污染所致。

用该方法分析某制药厂污水站附近空气、袍江工业区环境空气及室内空气样品, 结果表明, 制药

(下转第 54 页)

专用顶空瓶中,密封摇匀,在优化条件下萃取后 GC 分析,同时在水样中加入适量混合标准中间液,做加标回收试验。常州市 A、B、C 3 个水源地水中 18 种 SVOC 的测定结果与加标回收试验结果见表 2。

表 2 实际样品分析与加标回收试验结果

Table 2 Test results of sample analysis and spiked recovery

化合物	测定值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)			加标回收率 / %
	A	B	C	
硝基苯	—	—	—	92.3
间硝基氯苯	0.040	0.039	0.031	85.7
邻硝基氯苯	0.289	0.255	0.199	88.4
1,2,4,5-四氯苯	0.046	0.064	0.059	86.3
1,2,3,4-四氯苯	0.033	0.023	0.020	89.4
对二硝基苯	0.219	0.150	0.205	90.2
间二硝基苯	1.16	—	0.587	88.6
邻二硝基苯	0.643	1.16	1.40	84.3
2,4-二硝基氯苯	0.882	0.714	0.790	104
六氯苯	0.026	0.015	0.012	90.1
-666	—	—	—	91.3
-666	0.017	—	—	90.4
-666	0.073	0.049	0.051	85.8
-666	—	0.027	0.026	89.7
p,p'-DDE	0.066	0.039	0.020	109
α ,p'-DDT	0.052	0.024	0.013	90.8
p,p'-DDD	0.049	0.018	—	93.3
p,p'-DDT	0.061	0.033	0.017	90.4

(上接第 50 页)

厂污水站附近空气中二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯、二甲苯的质量浓度分别为 $458 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $296 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $647 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $102 \mu\text{g}/\text{m}^3$;袍江工业区环境空气中普遍存在苯、甲苯、二甲苯等有机污染物,新装修房屋室内空气中 1,2-二氯乙烷、甲苯、二甲苯、苯乙烯质量浓度较高,空气质量明显较差。

3 结语

(1)采用便携式 GC/MS 热脱附法定性、定量分析环境空气中的 VOCs,方法快速、准确、可靠,具有较高的灵敏度。

(2)在应急监测中,可使用该方法提高对污染事故现场环境空气中 VOCs 的分析速度,为妥善处置事故提供快速、准确的技术支持。

(3)该方法操作简便,移动性强,不仅能够满足污染事故现场环境空气中 VOCs 的直接监测,还

3 结语

采用固相微萃取 - 毛细管柱电子捕获气相色谱法测定水源地水中 18 种 SVOC,具有操作简便、省时、污染小、回收率较高等优点,检出限能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002)的要求,可用于地表水中半挥发性有机污染物的测定。

[参考文献]

- [1] CHENJ, PAWL ISZYN. Solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography[J]. Analytical Chemistry, 1995, 67 (15): 2530 - 2533.
- [2] JNNOK, MURAMATSUT, SA IIOY, et al Analysis of pesticides in environmental water samples by solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography[J]. Chrom Ator A, 1996, 754 (1 - 2): 127 - 135.
- [3] 靳茂霞. 固相微萃取技术及其在环境监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12 (5): 10 - 13.
- [4] 邵超, 齐永安. 固相微萃取 - 气相色谱法测定水中痕量有机氯农药[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (5): 26 - 29.
- [5] 杨红斌, 王若苹. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速分析水中有机氯农药[J]. 中国环境监测, 2000, 16 (特刊): 91 - 93.
- [6] 王若苹, 杨红斌. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速分析水中苯系物[J]. 现代科学仪器, 2002, 83 (3): 45 - 47.
- [7] 王若苹, 杨红斌. 固相微萃取 - 毛细管气相色谱法快速分析水中酚类化合物[J]. 中国环境监测, 2002, 18 (4): 29 - 32.
- [8] 杨通在, 罗顺忠. 固相微萃取技术的现状与进展[J]. 环境监测与研究, 2006, 19 (1): 1 - 7.

能对室内外环境空气中 VOCs 现场监测。

[参考文献]

- [1] 谭培功, 金丽莎, 于彦彬. 环境污染事故应急监测的对策[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (5): 38 - 39.
- [2] 杨翠萍, 连进军, 谭培功, 等. 环境污染事故中挥发性有机物快速定量方法[J]. 化学分析计量, 2006, 15 (6): 35 - 37.
- [3] 陈士, 赵小敏. 气质联用在环境突发事件中的应用[J]. 环境科学与管理, 2008, 33 (1): 155 - 158.
- [4] 应红梅, 朱丽波, 徐能斌. 空气中挥发性有机物 (VOCs) 的监测方法研究[J]. 中国环境监测, 2003, 19 (4): 24 - 29.
- [5] 梁榕源. 预冷冻浓缩系统与气相色谱 - 质谱联用测定空气中挥发性有机物[J]. 中国环境监测, 2008, 24 (1): 17 - 20.
- [6] 李辰, 李菊白, 梁冰, 等. 吸附/一级热解吸/气相色谱联用测定室内空气的挥发性有机物[J]. 分析科学学报, 2005, 21 (1): 42 - 44.
- [7] 刘刚, 虞爱旭, 吴龙. 用吸附管采集分析室内空气中挥发性有机物[J]. 中国公共卫生, 2004, 20 (7): 819 - 820.