

SUMMA 罐采样 - GC/MS 法测定吸烟室内空气中挥发性有机物

杨丽莉, 王美飞, 胡恩宇

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要: 采用空气预浓缩与气相色谱/质谱联用技术对空气中 59 种痕量挥发性有机化合物进行定性与定量分析, 应用研究的技术对吸烟室烟草空气中的挥发性有机物成分定性解析, 对 59 种常见挥发性有机污染物定量检测。室内环境烟草空气中检出多种挥发性有机污染物, 主要有烯烃、烷烃、苯系物等有害成分, 不仅对被动吸烟人群造成危害, 同时也影响大气环境质量。

关键词: 挥发性有机物; SUMMA 罐; 气相色谱/质谱联用法; 吸烟室内空气

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2011)06-0052-05

Determination of VOCs in In-door Smoking Air by GC/MS with Canister Sampling

YANG Li-li, WANG Mei-fei, HU En-yu

(Nanjing Environment Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: A determination method of 59 volatile organic compounds (VOCs) in ambient air by air pre-concentration and gas chromatography-mass spectrometry has been studied. VOCs in air of smoking room was qualitatively analyzed and 59 VOCs was quantitatively detected. Some VOCs in the air were hazardous pollutants such as olefins, alkanes, and aromatic hydrocarbons. These compounds not only harmed to passive smoking people but also affected the atmospheric environmental quality.

Key words: Volatile organic compounds (VOCs); Canister; GC/MS; In-door smoking air

生存环境空气质量对健康的影响为世人公认, 现代社会人们在密闭空间工作和生活的更长, 影响室内空气质量的主要因素有燃烧产物、吸烟、装修等。吸烟带来的污染随处可见, 被动吸烟的危害甚至大于主动吸烟, 除了烟气中含有的尼古丁等已知污染物, 环境烟草烟气也是影响室内空气质量的重要污染源之一。随着对吸烟与健康研究的不断深入, 卷烟烟气中的化学成分日益引起人们的重视^[1-2]。研究表明, 烟气中含有数百种有害物质, 以往多关注于焦油、苯并芘、尼古丁、一氧化碳等成分^[3-4], 对于烟气中所含的挥发性有毒有害物质的研究报道较少^[5]。香烟燃烧产生的挥发性有机物 (VOCs) 会扩散到空气中, 其有毒成分直接被人体吸入, 所含的臭氧前驱物 (POCP) 成分还会扩散到室外环境中, 参与大气中臭氧的形成过程, 进一步形成光化学烟雾污染, 间接危害人类健康。应用先

进技术对环境烟草空气中微量挥发性有机污染物成分进行解析, 对于提倡健康生活方式、保护环境具有积极意义。今采用硅烷化钢罐负压采样, 液氮二级预浓缩与气相色谱/质谱联用技术^[6-7]相结合, 对密闭吸烟室内环境空气中的挥发性有机物定性、定量分析, 结果显示, 苯及其同系物、烯烃等为主要成分, 这些污染物对人体都存在潜在的健康风险。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

6890-5975 型气相色谱/质谱联用仪, 美国安

收稿日期: 2011-04-22; 修订日期: 2011-09-21

基金项目: 南京市科技局人才培养基金资助项目(200905019)

作者简介: 杨丽莉(1968—), 女, 江苏沛县人, 研究员, 学士, 主要从事有机污染物监测研究工作。

捷伦公司; 3550DS 型预浓缩分析仪、3602 型预浓缩自动进样装置、2200A 型自动稀释仪、2100B 型采样罐清洗仪, 美国 Nutech 公司; 6 L TO - Can SUMMA 采样罐(硅烷化处理), 美国 Restek 公司。

体积分数为 1.0×10^{-6} 挥发性有机物标准气体(39 种组分, 以苯系物和氯氟烃为主), 1.0×10^{-6} 挥发性有机物标准气体(25 种组分, 以短链烷烃、烯烃和苯系物为主), 1.0×10^{-5} 内标混合标准气体(4 种组分), 美国 Spectra Gases Inc.; 1.0×10^{-4} 甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳标准气体, 南京特种气体有限公司。

1.2 分析方法

DB - VRX 弹性石英毛细管色谱柱(60 m \times 0.25 mm \times 1.4 μ m); 进样口温度 230 $^{\circ}$ C; 传输线温度 280 $^{\circ}$ C; 四极杆温度 230 $^{\circ}$ C; 初始柱温 35 $^{\circ}$ C(保持 5.0 min), 以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C(保持 2.0 min), 再以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C(保持 5.0 min); 载气氦气(99.999%), 恒流控制, 流量 1.0 mL/min; 监测模式 SCAN, 扫描范围(m/z) 29 u ~ 260 u; 离子源 EI, 电子轰击能量 70 eV。

样品分析参照美国 EPA TO - 14 方法。捕集管温度液氮冷却至 -150 $^{\circ}$ C, 解析温度 150 $^{\circ}$ C, 吹扫温度 125 $^{\circ}$ C, 时间 30 s。控制采集 500 mL 样品进行浓缩, 经过两级冷阱聚焦后解析进入色谱系统分析。

1.3 样品采集

硅烷化 SUMMA 采样罐预先清洗干净抽成真空, 在采样现场打开阀门, 瞬时将空气抽入罐内, 也可安装限流阀, 采集一段时间的环境空气样品。采样结束后, 旋紧采样罐阀门, 尽快分析。

1.4 目标化合物定量方法

采用内标法定量分析。在自动进样连接气路中加入内标标准气罐, 内含 4 种挥发性有机物内标物: 溴氯甲烷、1,4 - 二氟苯、氘代氯苯和 4 - 溴氟苯, 可按照出峰顺序就近设定定量内标。设置每个样品加入相同量的内标物, 对内标和目标化合物选择特征离子进行积分, 根据校准曲线计算样品中各组分的含量。

1.5 非目标化合物定性方法

对于没有校准曲线的非目标化合物, 根据采集

的样品总离子流图, 对分离较好的非目标色谱峰进行 NIST 库检索, 以匹配度大于 70% 作为定性认定目标。

2 结果与讨论

2.1 定量目标化合物和色谱分离

研究表明, 烟草燃烧会产生数千种化合物, 很多属于挥发性有机化合物。鉴于标准物质缺乏, 该试验选定对人体健康和大气环境危害较大的 59 种挥发性有机污染物作为定量目标化合物, 主要包括烯烃、烷烃、卤代烃、苯系物和硫化物等。其中, 短链烷烃、烯烃和芳烃可参与大气环境臭氧形成化学反应, 与环境光化学烟雾的形成有一定的相关性, 属于臭氧前驱物; 苯及其同系物等对人体健康危害较大, 有确定的致癌危害; 卤代烃特别是氯氟烃类化合物对臭氧层会产生破坏作用。因此, 试验选定的 59 种目标物除了可以分辨环境烟气可能对人体的危害外, 还可对大气环境潜在风险进行探究。

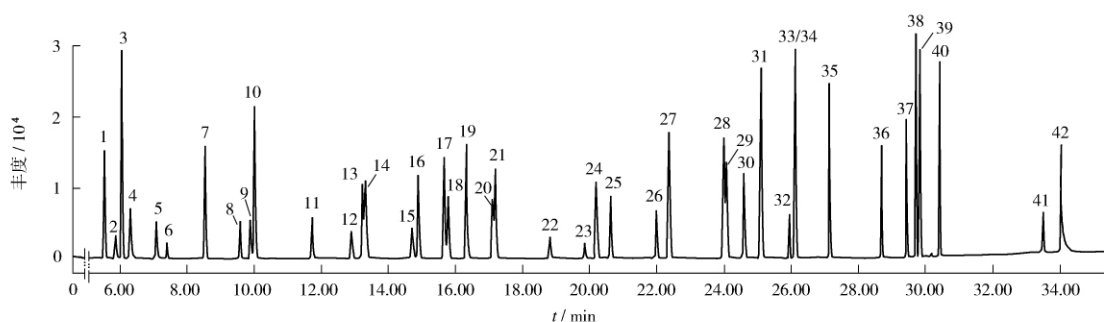
由于采用的标准气体采购来源和所含化合物种类不同, 需要将 3 种混合标准分别在相同的条件下浓缩分析, 每次分析加入相同量的内标物质。实际样品可分析一次, 利用建立的校准曲线计算可能含有的目标化合物含量。挥发性有机物标准总离子流见图 1—图 3。

2.2 吸烟室内空气样品采集分析

吸烟室内空气流动性较差, 烟气扩散较快, 该试验着重分析烟气环境中挥发性有机物的种类。选择 30 m^2 的房间, 吸烟 2 支后密闭 20 min, 按照上述方法用硅烷化 SUMMA 罐采集瞬间样品, 与标准气体相同程序分析, 对样品定性定量。实际样品总离子流见图 4。

2.3 目标挥发性有机化合物定量结果分析

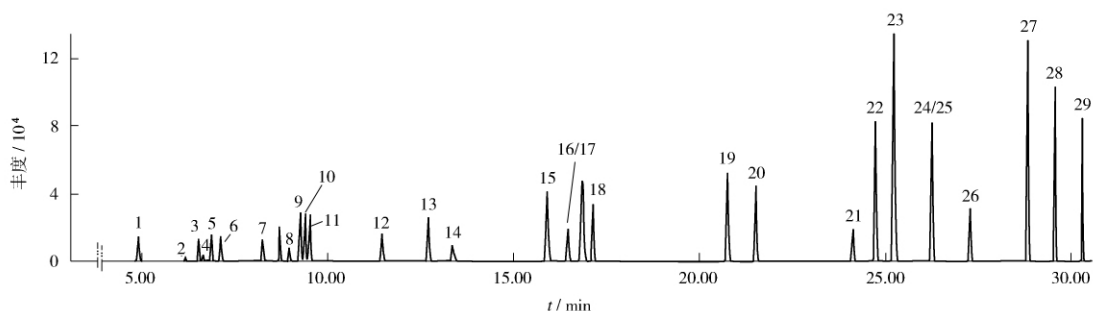
根据总离子流扫描信息分析数据, 分别以各组分体积分数 $x(10^{-9})$ 为横坐标(按进样 500 mL 计算最终结果)、目标化合物定量离子响应峰面积与邻近内标峰面积的比值 y 为纵坐标, 绘制标准曲线, 各组分回归方程见表 1。在选定的分析条件下, 各组分线性响应良好, 适合环境空气中多种痕量挥发性有机污染物的测定。



1—二氯二氟甲烷; 2—氯甲烷; 3—二氯四氟乙烷; 4—氯乙烯; 5—溴甲烷; 6—氯乙烷; 7—三氯氟甲烷; 8—1,1-二氯乙烯; 9—二氯甲烷; 10—1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷; 11—1,1-二氯乙烷; 12—(Z)-1,2-二氯乙烯; 13—溴氯甲烷 (内标1); 14—三氯甲烷; 15—1,2-二氯乙烷; 16—1,1,1-三氯乙烷; 17—四氯化碳; 18—苯; 19—1,4-二氟苯 (内标2); 20—1,2-二氯丙烷; 21—三氯乙烯; 22—(Z)-1,3-二氯-1-丙烯; 23—(E)-1,3-二氯-1-丙烯; 24—1,1,2-三氯乙烷; 25—甲苯; 26—1,2-二溴乙烷; 27—四氯乙烯; 28—氐代氯苯 (内标3); 29—氯苯; 30—乙苯; 31—对/间二甲苯; 32—苯乙烯; 33—邻-二甲苯; 34—1,1,2,2-四氯乙烷; 35—4-溴氟苯 (内标4); 36—1,3,5-三甲苯; 37—1,2,4-三甲苯; 38—1,3-二氯苯; 39—1,4-二氯苯; 40—1,2-二氯苯; 41—1,2,4-三氯苯; 42—1,3-六氯丁二烯。

图1 39种挥发性有机物标准总离子流

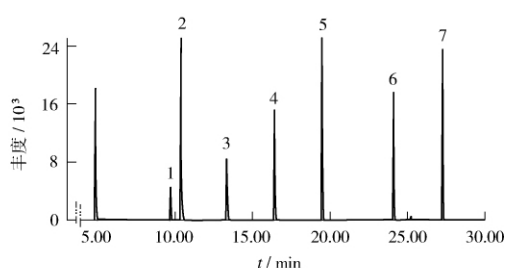
Fig. 1 TIC of 39 kinds of VOCs



1—丙烷; 2—异丁烷; 3—异丁烯; 4—丁烷; 5—cis-2-丁烯; 6—trans-2-丁烯; 7—异戊烷; 8—正戊烷; 9—trans-2-戊烯; 10—异戊二烯; 11—1-戊烯; 12—2-甲基戊烯; 13—n-己烷; 14—溴氯甲烷 (内标1); 15—苯; 16—2,2,4-三甲基戊烷; 17—1,4-二氟苯 (内标2); 18—n-庚烷; 19—甲苯; 20—n-辛烷; 21—氐代氯苯 (内标3); 22—乙苯; 23—对/间二甲苯; 24—苯乙烯; 25—邻-二甲苯; 26—4-溴氟苯 (内标4); 27—1,3,5-三甲苯; 28—1,2,4-三甲苯; 29—1,2,3-三甲苯。

图2 25种挥发性有机物标准总离子流

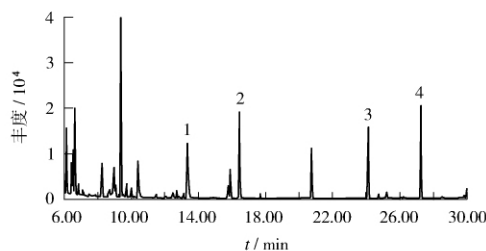
Fig. 2 TIC of 25 kinds of VOCs



1—甲硫醚; 2—二硫化碳; 3—溴氯甲烷 (内标1); 4—1,4-二氟苯 (内标2); 5—二甲二硫; 6—氐代氯苯 (内标3); 7—4-溴氟苯 (内标4)。

图3 3种有机硫化物标准总离子流

Fig. 3 TIC of 3 kinds of organosulfur compounds



1—溴氯甲烷 (内标1); 2—1,4-二氟苯 (内标2); 3—氐代氯苯 (内标3); 4—4-溴氟苯 (内标4)。

图4 实际样品总离子流

Fig. 4 TIC of air sample

实际样品中59种目标化合物的定量结果见表1。在定量检出的挥发性污染物中, 烯烃和烷烃含

量最高,其次是苯系物,具体检出质量浓度分配比例分别为: 烯烃 41.66%, 烷烃 24.20%, 苯系物 20.33%, 卤代烃 8.34%, 有机硫化物 3.77%, 卤代芳烃 1.70%。

在烟气环境中,挥发性有机物含量虽然都很

低,但苯系物、氯代苯、卤代烃等毒性较大的污染物检出率较高。因此,被动吸烟吸入的有毒挥发性污染物应当引起关注,应保持良好的通风状态,避免吸入有毒挥发性成分。此外,吸烟产生的烷烃、烯烃对大气臭氧前驱物有贡献,应当大力提倡戒烟。

表1 烟气环境中挥发性有机化合物的定量结果

Table 1 Quantitative result of VOCs in smoking air

序号	化合物	保留时间 <i>t</i> /min	定量离子 <i>m/z</i>	辅助定性 离子 <i>m/z</i>	校准曲线	相关系数	定量结果 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$
1	溴氯甲烷(内标1)	13.34	128	130,132			
2	丙烷	5.49	41	42,39,44	$y=0.081x-0.077$	0.9993	32.2
3	二氯二氟甲烷	5.67	85	87,101,103	$y=0.621x-0.108$	0.9994	3.08
4	氯甲烷	5.99	50	52	$y=0.169x-0.054$	0.9993	9.67
5	异丁烷	6.16	43	41,42,57	$y=0.202x-0.051$	0.9999	14.7
6	二氯四氟乙烷	6.19	135	85,137,87	$y=0.539x-0.173$	0.9993	—
7	氯乙烯	6.45	62	64	$y=0.229x-0.286$	0.9971	—
8	异丁烯	6.54	56	41,39,55	$y=0.085x-0.032$	0.9999	11.6
9	丁烷	6.65	43	58,41	$y=0.180x-0.004$	0.9999	21.6
10	cis-2-丁烯	6.87	56	55,41,39	$y=0.087x-0.040$	0.9973	3.38
11	trans-2-丁烯	7.11	56	55,41,39	$y=0.086x-0.084$	0.9992	3.95
12	溴甲烷	7.21	94	96	$y=0.172x-0.060$	0.9998	—
13	氯乙烷	7.52	64	66	$y=0.084x+0.015$	0.9993	—
14	异戊烷	8.26	57	43,42,56	$y=0.099x-0.197$	0.9983	13.2
15	三氯氟甲烷	8.65	101	103	$y=0.483x+0.537$	0.9966	—
16	正戊烷	8.96	43	42,72,57	$y=0.199x-0.288$	0.9994	19.5
17	trans-2-戊烯	9.26	55	70,42,41	$y=0.216x-0.402$	0.9992	—
18	异戊二烯	9.39	67	68,53	$y=0.152x-0.289$	0.9992	46.3
19	1-戊烯	9.52	55	70,42,41	$y=0.215x-0.294$	0.9998	4.81
20	1,1-二氯乙烯	9.70	96	98,61	$y=0.129x-0.119$	0.9991	—
21	甲硫醚	9.74	62	61,47	$y=0.049x-0.300$	0.9998	—
22	二氯甲烷	10.00	84	86,49	$y=0.159x-0.001$	0.9994	4.70
23	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	10.14	151	153,101,103	$y=0.337x+0.347$	0.9890	—
24	二硫化碳	10.41	76	78	$y=0.775x-1.314$	0.9993	13.1
25	2-甲基戊烯	11.46	43	71,70,42	$y=0.230x-0.417$	0.9991	—
26	1,1-二氯乙烷	11.85	63	65	$y=0.273x-0.083$	0.9998	—
27	<i>n</i> -己烷	12.70	57	86,56,43	$y=0.060x-0.076$	0.9997	—
28	(<i>Z</i>)-1,2-二氯乙烯	13.02	96	98,61	$y=0.146x-0.226$	0.9929	—
29	三氯甲烷	13.45	83	85,87	$y=0.366x+0.072$	0.9998	—
30	1,2-二氯乙烷	14.83	62	60	$y=0.279x-0.224$	0.9995	4.86
31	1,1,1-三氯乙烷	15.01	97	99,117,119	$y=0.395x-0.021$	0.9998	—
32	四氯化碳	15.79	117	119,121	$y=0.439x+0.082$	0.9998	3.85
33	1,4-二氟苯(内标2)	16.46	114	112			
34	苯	15.89	78	76	$y=0.515x-0.528$	0.9989	11.0
35	2,2,4-三甲基戊烷	16.44	57	41,56,99	$y=0.131x-0.075$	0.9998	5.80
36	<i>n</i> -庚烷	17.11	71	57,43,100	$y=0.201x-0.140$	0.9998	—
37	1,2-二氯丙烷	17.24	63	112	$y=0.052x-0.028$	0.9956	2.93
38	三氯乙烯	17.32	130	132,134,95	$y=0.073x-0.006$	0.9995	—
39	(1 <i>Z</i>)-1,3-二氯-1-丙烯	18.94	75	77,110	$y=0.046x-0.048$	0.9953	—

续表

序号	化合物	保留时间 <i>t</i> /min	定量离子 <i>m/z</i>	辅助定性 离子 <i>m/z</i>	校准曲线	相关系数	定量结果 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
40	二甲二硫	19.50	94	79,45,96	$y=0.333x-1.891$	0.999 9	—
41	(1E)-1,3-二氯-1-丙烯	19.99	75	77,110,112	$y=0.033x-0.036$	0.997 4	—
42	1,1,2-三氯乙烷	20.33	97	99,132,134	$y=0.050x+0.068$	0.998 2	—
43	甲苯	20.74	91	92	$y=0.166x-0.245$	0.993 5	20.9
44	<i>n</i> -辛烷	21.51	85	43,71,57	$y=0.050x-0.037$	0.999 6	—
45	1,2-二溴甲烷	22.12	107	109,186	$y=0.062x+0.036$	0.999 2	—
46	四氯乙烯	22.50	164	166,168	$y=0.074x-0.011$	0.999 1	—
47	氯苯	24.20	112	114,77	$y=0.180x-0.082$	0.999 4	—
48	氘代氯苯(内标3)	24.13	117	119			
49	乙苯	24.72	91	106	$y=0.301x-0.551$	0.996 2	10.1
50	对/间二甲苯	25.22	91	106	$y=0.536x-0.777$	0.999 4	7.95
51	苯乙烯	26.07	104	91	$y=0.146x-0.347$	0.993 7	12.0
52	邻-二甲苯	26.23	91	106	$y=0.283x-0.425$	0.998 3	7.67
53	1,1,2,2-四氯乙烷	26.25	83	85,166	$y=0.169x+0.119$	0.999 1	—
54	4-溴氟苯(内标4)	27.27	174	176,95			
55	1,3,5-三甲苯	28.57	105	120	$y=0.397x-0.867$	0.996 2	11.8
56	1,2,4-三甲苯	29.56	105	120	$y=0.410x-0.763$	0.996 1	10.5
57	1,2,3-三甲苯	30.29	105	120	$y=0.089x-0.222$	0.999 1	—
58	1,3-二氯苯	29.84	146	148,111	$y=0.298x-0.168$	0.999 8	4.79
59	1,4-二氯苯	29.96	146	148,111	$y=0.263x-0.141$	0.999 2	6.43
60	1,2-二氯苯	30.55	146	148,111	$y=0.086x-0.120$	0.993 9	—
61	1,2,4-三氯苯	33.62	180	182,184	$y=0.196x-0.090$	0.999 6	—
62	1,3-六氯丁二烯	34.17	225	223,227,257	$y=0.298x-0.168$	0.999 8	—

2.4 非目标挥发性有机化合物定性结果

由图4可见,环境烟草空气中挥发性化合物种类很多。对非定量目标化合物进行质谱信息 NIST 库检索,匹配度大于70%做定性认定,主要定性检出的化合物有丙炔、丙二烯、乙醛、异丁烷、呋喃、二甲基环丙烷、乙烯醚、丙烯醚、2-戊酮、2-硝基丁烷、2-甲基呋喃、呋喃醛、2-乙酰吡啶、对甲基苯乙酮等14种。

3 结语

将空气预浓缩结合气相色谱/质谱联用技术应用于烟草环境空气中多种挥发性有机物的测定,可对多种挥发性组分进行定性与定量分析。对吸烟室内空气成分的分析表明,环境中含有苯系物、烯炔、烷烃等多种有毒有害挥发性有机物,是被动吸烟危害的根源之一。因此,应大力提倡戒烟,保障人们健康生活。

[参考文献]

- [1] 孙咏梅,戴树桂,裘著革. 香烟烟雾成分分析及其对DNA生物氧化能力研究[J]. 环境与健康杂志,2001(4):203-207.
- [2] 陈宇炼,唐加林,张敏会,等. 吸烟对室内空气污染的研究[J]. 环境与健康杂志,2008(12):1080-1082.
- [3] 谢觉新,王新明,傅家谟,等. 同时测定室内吸烟环境空气中尼古丁和3-乙烯基吡啶的方法[J]. 分析化学,2003(8):915-919.
- [4] 黄翼飞,沈光林,温东奇,等. 液相色谱-电喷雾离子阱串联质谱分析烟草水提取物中的尼古丁[J]. 分析化学,2007(2):293-296.
- [5] 田海英,谢复炜,吴鸣,等. 环境烟草烟气中VOCs的GC分析[J]. 烟草科技,2008(4):30-35.
- [6] 吴迺名,戴军升,周亚康. 钢罐采样-GC/MS法测定隧道空气中VOCs[J]. 环境监测管理与技术,2008,20(2):35-37.
- [7] 徐锋,钱晓曙,孙志刚. 便携式GC/MS热脱附法直接测定环境空气中挥发性有机物[J]. 环境监测管理与技术,2010,22(2):48-50,54.