

# 便携式气质联用仪在应急监测中的应用

范慧群<sup>1,2</sup>

(1. 上海市松江区环境监测站, 上海 201613; 2. 上海东华大学环境工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 应急监测是突发性环境污染事故处置的首要环节, 是对环境污染事故及时、正确、准确进行处置, 减轻事故危害和制定应急恢复措施, 尽可能减轻人体健康损失和社会经济损失的根本依据。在应急监测中, 便携式快速检测仪器是必备的监测工具。文章简述了利用 HAPSITE 便携式 GC/MS 对某化工厂反应釜泄漏事件中的毒害气体监测过程, 确定了不同扩散距离处的有害气体浓度, 对高挥发性有机物的事故应急监测工作具有重要的参考意义。

**关键词:** 便携式气质联用仪; 半定量法; 环境污染; 事故应急

中图分类号: X830.7 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011) S<sub>0</sub>-0066-04

## Emergency Monitoring Application of Portable GC/MS

FAN Hui-qun<sup>1,2</sup>

(1. Environmental Monitoring Station, Song Jiang, Shanghai 201613 China;  
2. Shanghai Donghua University, Shanghai 201620 China)

**Abstract:** Emergency Monitoring is the first phase of disposing incident of environment pollution correctly, accurately and timely. It is ultimate method to minimize the damage of public health and social economics. Portable express monitors are essential in Emergency Monitoring. This article is to expound the procedure of monitoring poisonous gas released in the accident of reaction kettle in a chemical factory by HAPSITE portable GC/MS, to indentify the consistency of poisonous gas through diffusion length. It provides important reference in Emergency Monitoring of accidents of high-volatility organism

**Key words:** Portable GC/MS; Semi-quantitative method; Environmental pollution; Emergency

INFICON 公司生产的 HAPSITE 便携式 GCMS 具有体积小、分析精度高, 便于现场快速测定挥发性有机物(VOC)的特点。国内许多环境监测部门都陆续配备了该款仪器, 并有许多成功应用的案例。2006 年, 在江苏镇江一次突发性有机物污染事故中, 运载 30t 液态危险品(苯乙烯)的槽罐车发生侧翻, 部分运输物质泄漏到农田中, 用便携式 GC/MS 进行了应急监测, 取得了良好的效果<sup>[1]</sup>。王开德等<sup>[2]</sup>利用 HAPSITE 便携式气质联用仪, 以不同浓度的苯系物标准气体做一条标准工作曲线, 编辑出一个自动鉴别和定量所选化合物的库文件, 实现了苯系物的准确定量分析, 并将其广泛应用于环境监测中的准确定量。吕天峰等<sup>[3]</sup>建立了便携式 GC/MS 测定空气中 37 种挥发性有机物(VOCs)的方法, 该方法具有检出限低(体积分数为: 0.107

$\times 10^{-9} \sim 0.194 \times 10^{-9}$ )、准确度高(回收率为 92% ~ 114%)的特点, 适用于大气中挥发性有机污染物的应急监测。

现根据一起环境污染事故, 探讨该仪器的快速定性、半定量及定量的应急监测作用。

### 1 材料与方法

#### 1.1 事故描述

2011 年, 上海某区化工厂生产车间最东侧酚醛树脂反应釜在加料过程中, 因搅拌过快, 冷水加入量不够, 釜内温度迅速上升, 致使反应溶液沸腾, 从反应釜上方加料孔溢出, 约 50 kg 溶液泄漏至反

收稿日期: 2011-11-10

作者简介: 范慧群(1980—), 男, 上海松江人, 工程师, 硕士, 从事室内大型仪器的分析研究工作。

应釜周围地面, 散发出刺激性气味。松江区环境监测站技术人员携带 HAPSITE 便携式 GC/MS 迅速赶赴现场, 展开应急监测工作。

## 1.2 仪器设备

美国 INFICON 公司 HAPSITE 便携式气相色谱/质谱仪, HP-1 色谱柱(1.0  $\mu\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 15 \text{ m}$ )。仪器内置含有 2 种化合物的内标, 其中 1 号内标为 1,3,5 三氟甲基苯; 2 号内标为溴五氟苯。

## 1.3 分析条件

色谱条件: 60 $^{\circ}\text{C}$  保持 2'30", 后以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 100 $^{\circ}\text{C}$ , 再以 26  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 180  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 26 s。载气为高纯氮气。

质谱条件: 质谱扫描范围 45 u ~ 300 u; 离子源能量 70 eV; 扫描频次为 1.04 扫描/次。

## 1.4 样品或标气采集

采用 HAPSITE 便携式 GC/MS 配置的手持探头自动采集大气样品, 采样时间 2 min。

## 1.5 内标标准曲线法

用 1L 气袋配制不同质量浓度(1  $\times 10^{-9} \text{ mg}/\text{m}^3$ , 2  $\times 10^{-9} \text{ mg}/\text{m}^3$ , 5  $\times 10^{-9} \text{ mg}/\text{m}^3$ , 10  $\times 10^{-9} \text{ mg}/\text{m}^3$ , 20  $\times 10^{-9} \text{ mg}/\text{m}^3$ ) 的标准气体, 根据设定的分析条件进行测定, 得到 5 个不同质量浓度值的化合物的数据文件, 用 NIST 库(美国国家标准与技术研究院)进行谱库检索定性, 根据待测组分和内标物的响应值之比与待测组分的浓度呈正比进行定量, 利用 HAPSITE 软件的 Calibrate 校准功能建立相应的内标标准曲线, 得到各待测组分的回归方程<sup>[4-5]</sup>。分析样品时, 根据回归方程计算出待测组分的浓度。

## 1.6 半定量法

HAPSITE 在未建立内标标准曲线的前提下, 在公司给定的 2 种内标(溴五氟苯, 三氟三甲基苯)中是以溴五氟苯为参考提供特定的相对响应因素和保留时间, 作为挥发性有机物半定量分析之用<sup>[6]</sup>。利用半定量公式(化合物靶离子的归一化 TIC 值/BPFB 靶离子的归一化 TIC 值)  $\times 10^{-8}$  = 近似浓度进行计算。

## 1.7 测试步骤

准备 2 块电池, 确保载气和标气瓶满载。开机、升温, 运行方法采集空白样品, 确保仪器状态正常。根据现场具体情况, 选择合适的保护措施、通讯方向和分析点位等进行现场检测。立即上报分

析结果和处理方案, 确保污染事故现场人身安全, 及水源安全。根据上报结果, 对污染区域划分污染等级范围, 统一安排, 并进入随时待命状态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测结果

现场监测点位设置见图 1。

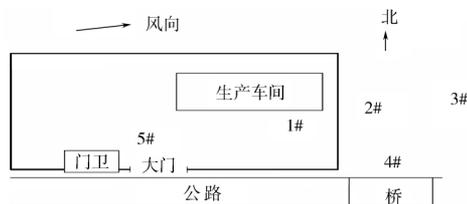


图 1 污染事故现场空气监测布点

Fig. 1 Scene of the accident distribution map of air monitoring

1#: 事故发生位置的车间门口敏感点; 2#: 下风向 20 m 处; 3#: 下风向 50m 敏感点位; 2#与 3#: 是为了查明污染物对环境影响的衰减情况; 4#: 工厂周围道路上的桥梁敏感点, 设置 4#是为了调查污染物对人群的影响; 5#: 上风向 100 m 处, 作为本底值设定的点位。不同监测点位的污染物检测结果见图 2—图 7。

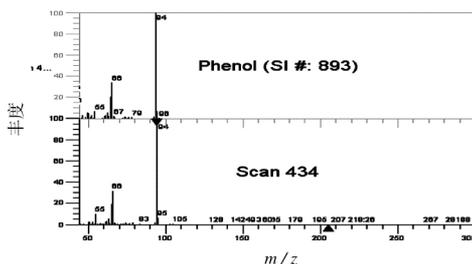


图 2 主要化合物特征谱图与苯酚特征谱图比较

Fig. 2 Comparison of characteristic spectrums of the main compounds and Phenol

由图 2 可见, 事故现场测得的主要污染物与谱图库内的苯酚谱图相似度达到 89%, 以此断定, 该次事故的主要污染物是苯酚。

图 3 为事故发生点所采集的整体离子流图。污染化合物中成分比较单一, 其他污染物相对于苯酚来说基本是可以忽视的。

图 4 表示在下风向 20 m 处的整体离子流图。

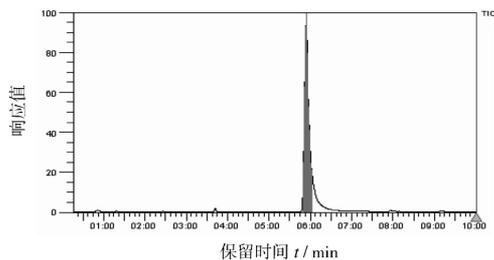


图 3 1#事故点位谱图

Fig. 3 Spectrum of the accident point 1

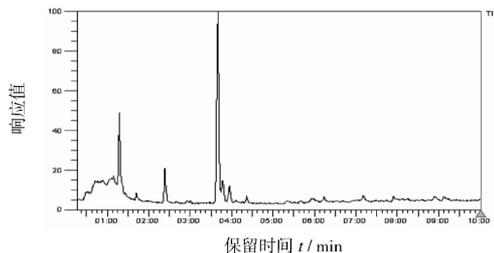


图 7 上风向 100m 谱图

Fig. 7 Spectrum of 100 meter on the wind

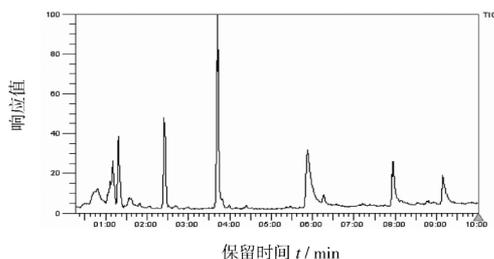


图 4 2#下风向 20m 谱图

Fig. 4 Spectrum of 20 meters downwind from the point 2

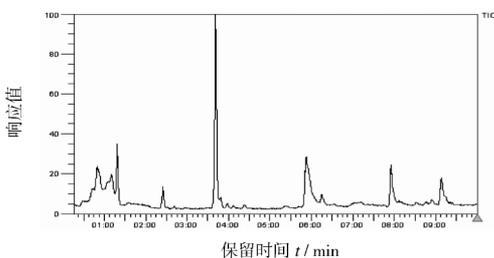


图 5 3#下风向 50m 谱图

Fig. 5 Spectrum of 50 meters downwind from the point 3

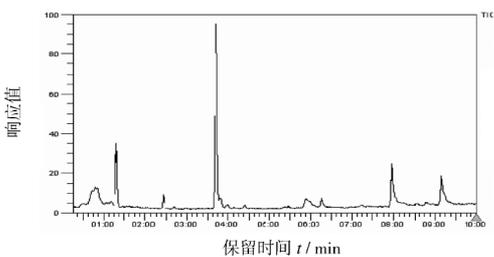


图 6 4#厂外道路桥上谱图

Fig. 6 Spectrum of the Bridge outside the point 4 in Factory

图 5 在下风向 50 m 处污染物浓度基本已经和 20 m 处测得的相近,下风向 20 m 及远处浓度都已经较低。可以把警戒线划到厂界位置。

图 6 为此次污染事故的一个敏感点位,为了消除污染事故对周围环境破坏的疑虑,而此点所得的谱图表明污染事故在当时,对环境造成的污染已经很小。

图 7 是上风向 100 m 处地本底值,作为空白与下风向事故点做参考所监测。

表 1 是污染事故发生后,便携式 GC/MS 所定性测得的 4 种化合物。其中 TRIS 及 BPFB 是内标。另外还测得的化合物有甲苯、苯酚、壬醛、癸醛。保留时间是指每次采集样品后,在图谱上的出峰时间,匹配度是测得的化合物的特征离子图与 NIST 库内的谱图比较后的匹配度,一般情况下,匹配度 >70% 就可以基本认定是该化合物。经过便携式 GC/MS 对此次现场及周围监测,分析各谱图得出几种主要污染化合物。

表 1 各种监测污染物的谱图匹配度<sup>[7]</sup>

Table 1 Matching degree of the spectrums of monitoring pollutants

保留时间	名称	CAS 号	匹配度/%
1'18"	TRIS(内标)	729-81-7	85
2'24"	甲苯	108-88-3	82
3'40"	BPFB(内标)	344-04-7	92
5'52"	苯酚	108-95-2	89
7'55"	壬醛	124-19-6	86
9'07"	癸醛	112-31-2	80

由于该次检测出的化合物,未包括在已制定标准曲线的标气内,所以对此 3 种化合物进行了半定量分析,结果见表 2。

在下风向 20 m 处,由于当天风速较高,阳光比较充足(苯酚遇光容易分解),另外有厂界围墙做屏障,所测得污染物浓度低。

表 2 现场监测半定量结果  $\text{mg}/\text{m}^3$   
Table 2 Summary table of half quantitative results of  
accident monitoring  $\text{mg}/\text{m}^3$

采样位置	监测时间	污染物		
		苯酚	壬醛	癸醛
1	12:40"	1.206	0.012	0.014
2	12:10"	0.007	0.008	0.006
3	12:20"	0.007	0.007	0.006
4	12:20"	0.002	0.007	0.006
5	11:45"	—	—	—

## 2.2 现场处置措施

在泄漏发生后,工厂迅速撤离了车间内的所有员工,专业人员穿上防护服,带上自给式呼吸器,第一时间处理了地面上洒落的反应液体。车间离河道及排污口都较远,未对河流和排污管道产生污染。

该工序的反应前后都涉及到易挥发的有机物,事故现场及周围大气中充满了强烈的刺激性气味。监测数据表明,污染物为苯酚,测定了下风向 20 m 点位、50 m 点位处其质量浓度均为  $0.007 \text{ mg}/\text{m}^3$ , GB 16297-1996 无组织排放最高允许质量浓度为  $0.080 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,但由于对事故的重视以及考虑到事故点位的浓度仍然较高,责令该工厂及处于下风向的隔壁工厂停产。

## 3 结论

(1) 便携式气质联用仪相对实验室内的气质联用仪器,轻巧,便于携带,对实验条件要求不高,一般的震动、摇晃和碰撞都能正常工作。

(2) 快速质谱扫描,不经过色谱柱,能迅速有

效地确定污染范围。

(3) 快速定性,对于种类繁多的挥发性有机污染物,能准确有效地确定其种类,为应急处置工作中的防护和处置方案的制定,提供强有力的技术支持。

(4) 快速定量,能很快确定污染状况和污染程度,为事故的认定和安全防护距离的确定,提供强有力的技术支持<sup>[7-8]</sup>。

### [参考文献]

- [1] 张先宝,刘晔. 便携式 GC-MS 在应急监测工作中的应用[J]. 分析测试学报, 2007 ( s1 ): 206-207.
- [2] 王开德,刘江. HAPSITE 便携式气相色谱/质谱仪对苯系物定量检测方法的探讨与应用[J]. 环境科学导刊, 2007, 26 ( 6 ): 79-81.
- [3] 吕天峰,许秀艳,梁宵,等. 便携式 GC-MS 在挥发性有机物应急监测中的应用[J]. 分析测试学报, 2009, 28( 1 ): 116-119.
- [4] 林华影,林捷,张伟,等. 气相色谱-质谱法测定车间空气中的 26 种挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 117 ( 9 ): 1557-1559.
- [5] 徐能斌,应红梅,朱丽波,等. 预浓缩系统 GC-MS 联用测定环境空气中痕量挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2004, 23 ( 1 ): 198-205.
- [6] 谭和平,马天,孙登峰,等. 室内空气中 VOC 全采样多项快速检测技术研究[J]. 中国测试技术, 2006, 32( 1 ): 1-4.
- [7] 张锋,龚伟,朱宝立,等. 运用便携式气相色谱质谱联用仪识别轮胎生产中职业危害因素[J]. 职业与健康, 2011, 27( 2 ): 154-156.
- [8] 季蕴佳,吴诗剑,周婷,等. 便携式气相色谱、质谱的特点及与实验室仪器的比较[J]. 环境科学导刊, 2008, 27( 2 ): 94-96.

## · 简讯 ·

### 联合国五机构提出“全球蓝色碳市场”计划

为了提高全球海洋及沿海地区的管理,联合国五大机构近日发布了“全球蓝色碳市场”计划。该计划的主要特征是为海洋生物栖息地保护者创造直接经济收益。

据环境新闻服务网(ENS)报道,由联合国教科文组织、政府间海洋学委员会、联合国发展计划组织、国际海事组织以及联合国粮食和农业组织五大机构发布的《海洋及沿海地区可持续发展蓝图》显示,为了保护海洋和沿海碳汇,五大机构计划与现有的国际碳市场合作,制定和实施一个蓝色碳市场计划。

事实上,海洋不仅能吸收和储存温室气体  $\text{CO}_2$ ,而且是地球上最大的碳汇,吸收了 26% 的  $\text{CO}_2$  排放。

海洋大量吸收  $\text{CO}_2$  的一个原因是,其生物泵能将海洋表面的  $\text{CO}_2$  移除,转化为生命物质,并散发到更深的水层。在全球所有被捕获的生物碳中,55% 被海洋生物在海上吸收,因此被称为蓝色碳,其中至少有一半是被红树林、盐沼、海草和海藻等海洋植物所吸收。这些植物仅覆盖不到 0.5% 的海底,但在调节气候和减缓气候变化方面发挥了重要作用。

五大机构警告说,虽然地球表面的 70% 被海洋所覆盖,但只有 1% 的海域受到保护。

摘自 www.jshb.gov.cn 2011-11-14