

全二维气相色谱/飞行时间质谱联用监测环境空气中 VOCs

郭亚伟,李海燕,马玉琴,宋晓娟

(连云港市环境监测中心站,江苏 连云港 222001)

摘要:采用全采样系统-全二维气相色谱/飞行时间质谱联用技术监测环境空气中的 VOCs,优化了调制周期、升温程序、进样体积等分析条件。39种目标化合物在 $0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内线性良好,检出限范围为 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。标准气体平行测定的 RSD 为 1.1% ~ 5.3%。应用于化工园区环境空气样品测定,与热脱附-气相色谱/质谱法相比,目标物的分离效果更佳。

关键词:挥发性有机化合物;空气采样罐;全二维气相色谱/飞行时间质谱;环境空气

中图分类号:O657.63 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2013)02-0043-04

Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography/Time of Flight Mass Spectrometry Monitoring of VOCs in Ambient Air

GUO Ya-wei, LI Hai-yan, MA Yu-qin, SONG Xiao-juan

(Lianyungang Environmental Monitoring Center Station, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: A whole sampling system-comprehensive two-dimensional gas chromatography/time of flight mass spectrometry method was established to monitor the VOCs in ambient air. The modulation cycle, temperature program, sampling volume were optimized. 39 kinds of target compounds showed good linearity in the range of $0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Detection limits ranged from $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to $0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Standard gas parallel determination of RSD 1.1% ~ 5.3%. The current method was applied to determination the ambient air sample in chemical industrial park. Compared with the thermal desorption method, target compounds showed better separation effect by current method.

Key words: Volatile organic compounds; SUMMA tank; Comprehensive two-dimensional gas chromatography/time of flight mass spectrometry; Ambient air

环境空气中挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)污染受到了社会广泛关注,目前城市空气中检测到的有机物种类多达数百种,特别是化工园区空气中有机物种类更多。因此,准确监测环境空气中的 VOCs 至关重要。有关 VOCs 成分的分析研究国内外已有大量的文献报道^[1-4],其测量方法主要用活性炭和热脱附采集,一维气相色谱分离。然而,活性炭和热脱附存在吸附效率、选择性及解析不完全等局限性,受分离能力的限制,传统的一维色谱技术会因有机物种类多、成分复杂、峰重叠严重等原因而影响质谱定性的可靠性,且采样和分析时间长,测试结果受环境影响较大。

全二维气相色谱(Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography, GC × GC)具有分辨率高、峰容量大、灵敏度好、分析时间短等特点^[5-8],与飞行时间质谱(Time of Flight Mass Spectrometry, TOFMS)联用可以解决复杂样品的分离和结构鉴定问题。今采用全采样系统-全二维气相色谱/飞行时间质谱联用技术监测环境空气中的 VOCs,方法准确、可靠。

收稿日期:2012-08-01;修订日期:2013-01-05

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(2011781110)

作者简介:郭亚伟(1967—),男,江苏徐州人,高级工程师,本科,从事环境监测管理工作。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

SUMMA 罐(硅烷化处理),美国 Spectra Gases Inc.; Entech 7032A - L 型自动进样装置,Entech 7100 型预浓缩装置,Entech 4600 型动态稀释仪,美国 ENTECH 公司;全二维气相色谱/飞行时间质谱系统(Pegasus4D),由 Agilent 7890 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司)、KT-2001 型冷喷调制器(美国 Zoex Corp., Lincoln, NE) 和 Pegasus III 型飞行时间质谱仪(美国 Leco Corporation, St. Joseph, MI) 组成; Agilent 7890-5975C 气质联用仪,美国 Agilent 公司; DANI TD Master 热脱附仪;热脱附吸附管: 13 mm Carboxen/25 mm Carboxen/13 mm Carboxen1000 及相同填料的冷阱。

TO-14 标准气体(1.0 mg/m³ 相对扩展不确定度 5%, 39 个组分), Spectrum Gases Inc.; 内标物溴氯甲烷和氯苯-d₅, 替代标准 1,4-二氟苯和 1-溴-4-氟(1.0 mg/m³), Linde Gas North, America LIC。

1.2 分析条件

柱系统的第一根柱为非极性的 Rxi-5MS 柱(30 m × 0.25 mm × 0.53 μm), 置于主炉箱中; 第二根柱为中等极性的 DB-17MS 柱(2 m × 0.1 mm × 0.1 μm), 置于小炉箱中。两根柱子通过毛细管柱连接器以串联方式连接, 进样分流比 20:1, 恒流操作, 流量 1.0 mL/min。程序升温: 一维炉箱初始温度 40 °C, 保持 1 min, 以 5 °C/min 升至 220 °C; 二维炉箱初始温度 55 °C, 以 5 °C/min 升至 240 °C。调制器补偿温度为 30 °C。

质谱检测器条件: 电子轰击电离源电压为 70 eV; 检测器电压 1 500 V; 传输线温度 230 °C; 离子源温度 220 °C; 采集质量数范围 33 u ~ 500 u; 采集频率 100 张谱图/s。

TOFMS 数据处理采用 Leco 公司的 Pegasus4D 工作站软件, 自动识别信噪比 > 100 的色谱峰。质谱阈值为 10, 一次可识别 1 000 个色谱峰, 谱图库为 NIST/EPA/NIH(Version 2.0), 所有的定性结果自动生成“峰表”。

1.3 热脱附-气相色谱/质谱条件

电子轰击电离源电压 70 eV; 检测器电压 1 500 V; 传输线温度 280 °C; 离子源温度 250 °C; 采集质量数范围 33 u ~ 500 u; Rxi-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.53 μm), 恒流操作, 流量

1.0 mL/min; 进样分流比 20:1; 初始温度 40 °C, 保持 1 min, 以 5 °C/min 升至 220 °C。

2 结果与讨论

2.1 分析条件优化

2.1.1 调制周期的选择

设置不同的调制周期, 分别为 2.0 s、4.0 s 和 6.0 s, 考察对试验的影响。结果表明, 当调制周期为 2.0 s 时, 化合物在一个周期内未完成调制而进入下一个周期, 破坏了结构谱图, 二维图谱显示凌乱; 当调制周期为 6.0 s 时, 明显存在共流出现象, 如间二甲苯和对二甲苯、苯和四氯化碳的分离度差; 当调制周期为 4.0 s 时, 各组分在一个周期内调制完成, 且峰形良好, 分离度高, 灵敏度好。在满足分离度的条件下, 尽可能选择短的调制周期, 可以减少一维色谱的柱效损失, 保证保留时间的精确度, 有利于定性分析。因此, 该试验设置调制周期为 4.0 s。

2.1.2 升温程序

一维炉箱的初始温度分别选择 35 °C、40 °C 和 50 °C, 保持 1 min, 然后均以 5 °C/min 升至 220 °C。二维炉箱分别选择高于 一维炉箱的温度 15 °C, 以相同的速率升温。试验结果表明, 当初始温度为 50 °C 时, 对于沸点较低、系统保留较弱的化合物调制结果不理想; 当初始温度为 35 °C 和 40 °C 时, 分离度无明显差异。该试验选择初始温度为 40 °C。

考察了 3 °C/min、5 °C/min 和 6 °C/min 的升温速率对试验的影响。结果表明, 对于同分异构体及沸点接近的化合物, 选择 3 °C/min 和 5 °C/min 升温速率时的分离度, 明显高于 6 °C/min 升温速率时的分离度; 而 3 °C/min 和 5 °C/min 升温速率时的分离度无明显差异。为了缩短分析时间, 该试验选择 5 °C/min 的升温速率。

2.1.3 进样体积

分别考察了 50 mL、100 mL、200 mL、400 mL、600 mL、800 mL 进样体积对试验的影响。结果表明, 在检测器电压 1 500 V 条件下, 当进样体积为 50 mL 和 100 mL 时, 对于低浓度目标化合物的富集倍数不足, 检测器响应较弱, 结果偏差较大; 而对于高浓度样品, 当进样体积为 600 mL 和 800 mL 时, 会造成柱容量和检测器过载。因此, 该试验选择进样体积为 200 mL 或 400 mL。

2.2 方法线性与检出限

将 1.0 mg/m^3 TO-14 标准气体稀释至 $10.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, 再配制成 $0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 、 $0.50 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 、 $1.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 、 $2.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 、 $5.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 、 $10.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 标准气体系列。在上述优化的条件下测定, 进样体积为 200 mL , 以响应值对应质量浓度作线性回归, 回归方程与相关系数见表 1。重复测定 $1.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$

标准气体 7 次, 进样体积为 200 mL 。按照公式 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算方法检出限(见表 1), 式中自由度为 6、单侧 99% 置信区间的 t 值为 3.143, s 为标准偏差。该方法对 39 种目标物的检出限为 $0.03 \text{ }\mu\text{g/m}^3 \sim 0.09 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, 而热脱附-气相色谱/质谱法^[9] 约为 $0.2 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 。

表 1 方法线性与检出限

Table 1 The linearity and detection limit

序号	组分	回归方程	相关系数	MDL/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
1	二氯二氟甲烷	$y = 1.59 \times 10^{-2}x - 2.54 \times 10^{-4}$	0.993	0.08
2	氯甲烷	$y = 2.74 \times 10^{-2}x + 3.39 \times 10^{-3}$	0.991	0.07
3	二氯四氟乙烷	$y = 2.68 \times 10^{-2}x + 3.51 \times 10^{-3}$	0.996	0.08
4	氯乙烯	$y = 1.64 \times 10^{-2}x - 2.06 \times 10^{-3}$	0.997	0.05
5	溴甲烷	$y = 4.89 \times 10^{-2}x - 3.18 \times 10^{-2}$	0.996	0.06
6	氯乙烷	$y = 3.66 \times 10^{-2}x - 1.48 \times 10^{-2}$	0.997	0.06
7	三氯氟甲烷	$y = 0.102x - 2.21 \times 10^{-2}$	0.998	0.07
8	1,1-二氯乙烯	$y = 9.78 \times 10^{-2}x - 8.70 \times 10^{-3}$	0.996	0.05
9	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	$y = 5.76 \times 10^{-2}x - 4.68 \times 10^{-2}$	0.999	0.06
10	二氯甲烷	$y = 0.101x + 2.26 \times 10^{-2}$	0.998	0.05
11	二氯乙烷	$y = 9.87 \times 10^{-2}x - 9.94 \times 10^{-3}$	0.997	0.03
12	顺-1,2-二氯乙烯	$y = 8.96 \times 10^{-2}x - 1.14 \times 10^{-2}$	0.999	0.04
13	三氯甲烷	$y = 0.101x - 3.17 \times 10^{-2}$	0.998	0.03
14	1,1,1-三氯乙烷	$y = 6.26 \times 10^{-2}x - 8.28 \times 10^{-3}$	0.998	0.05
15	1,1-二氯乙烷	$y = 0.114x - 2.77 \times 10^{-2}$	0.997	0.05
16	苯	$y = 0.153x - 2.91 \times 10^{-2}$	0.991	0.03
17	四氯化碳	$y = 5.17 \times 10^{-2}x - 1.10 \times 10^{-2}$	0.999	0.04
18	三氯乙烯	$y = 6.49 \times 10^{-2}x - 6.96 \times 10^{-3}$	0.997	0.06
19	1,2-二氯丙烷	$y = 6.77 \times 10^{-2}x - 1.08 \times 10^{-2}$	0.998	0.05
20	顺-1,3-二氯丙烯	$y = 4.27 \times 10^{-2}x - 3.72 \times 10^{-3}$	0.998	0.05
21	反-1,3-二氯丙烯	$y = 9.89 \times 10^{-2}x - 6.00 \times 10^{-3}$	0.997	0.06
22	甲苯	$y = 0.163x - 5.16 \times 10^{-2}$	0.998	0.03
23	1,1,2-三氯乙烷	$y = 6.11 \times 10^{-2}x - 6.05 \times 10^{-3}$	0.997	0.05
24	四氯乙烯	$y = 6.64 \times 10^{-2}x - 1.04 \times 10^{-2}$	0.993	0.03
25	1,2-二溴乙烷	$y = 4.80 \times 10^{-2}x - 3.66 \times 10^{-3}$	0.997	0.04
26	氯苯	$y = 0.122x + 3.90 \times 10^{-3}$	0.998	0.03
27	乙苯	$y = 0.155x - 1.85 \times 10^{-2}$	0.994	0.03
28	间二甲苯	$y = 0.246x + 2.03 \times 10^{-2}$	0.995	0.04
29	对二甲苯	$y = 0.237x + 2.05 \times 10^{-2}$	0.992	0.06
30	苯乙烯	$y = 5.06 \times 10^{-2}x - 3.97 \times 10^{-3}$	0.991	0.05
31	邻二甲苯	$y = 0.137x - 4.17 \times 10^{-3}$	0.993	0.05
32	1,1,2,2-四氯乙烷	$y = 9.77 \times 10^{-2}x + 4.90 \times 10^{-3}$	0.994	0.03
33	1,3,5-三甲苯	$y = 9.65 \times 10^{-3}x + 3.07 \times 10^{-3}$	0.993	0.04
34	1,2,4-三甲苯	$y = 8.83 \times 10^{-2}x + 2.04 \times 10^{-3}$	0.999	0.06
35	1,3-二氯苯	$y = 6.96 \times 10^{-2}x + 2.42 \times 10^{-3}$	0.998	0.08
36	1,4-二氯苯	$y = 6.50 \times 10^{-2}x - 2.59 \times 10^{-3}$	0.997	0.06
37	1,2-二氯苯	$y = 6.03 \times 10^{-2}x + 5.18 \times 10^{-3}$	0.998	0.07
38	1,2,4-三氯苯	$y = 2.90 \times 10^{-3}x - 4.41 \times 10^{-4}$	0.995	0.09
39	六氯-1,3-丁二烯	$y = 1.05 \times 10^{-2}x + 9.97 \times 10^{-3}$	0.992	0.06

2.3 精密度试验

配制 $2.0 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 标准气体, 采集于 SUMMA 罐

中, 在 1 个工作日内连续重复测定 5 次, 进样体积为 200 mL , 试验结果见表 2。

2.4 样品测定

按 EPA TO-14 方法采集某化工园区环境空

气样品,在上述优化的条件下测定,进样体积为 400 mL,结果见表 2。

表 2 精密度试验与样品测定结果

Table 2 The precision test and determination results of sample

序号	组分	标气测定均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	RSD/%	样品测定值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$
1	二氯二氟甲烷	1.95	3.3	—
2	氯甲烷	1.95	3.3	—
3	二氯四氟乙烷	1.99	3.9	—
4	氯乙烯	2.08	5.3	—
5	溴甲烷	2.02	3.8	0.08
6	氯乙烷	2.02	2.2	—
7	三氯氟甲烷	1.98	4.1	—
8	1,1-二氯乙烯	1.98	4.8	0.12
9	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	2.04	3.9	—
10	二氯甲烷	2.01	3.1	0.12
11	二氯乙烷	2.00	3.7	0.33
12	顺-1,2-二氯乙烯	1.97	2.2	0.12
13	三氯甲烷	1.95	1.7	0.06
14	1,1,1-三氯乙烷	1.99	3.3	0.09
15	1,1-二氯乙烷	1.95	1.1	0.06
16	苯	2.04	2.6	0.23
17	四氯化碳	2.00	3.4	0.11
18	三氯乙烯	1.99	3.1	0.13
19	1,2-二氯丙烷	1.98	2.8	0.09
20	顺-1,3-二氯丙烯	2.01	3.2	—
21	反-1,3-二氯丙烯	1.93	3.0	—
22	甲苯	1.97	2.8	0.08
23	1,1,2-三氯乙烷	1.97	2.5	—
24	四氯乙烯	1.96	2.4	0.22
25	1,2-二溴乙烷	2.02	4.2	—
26	氯苯	1.97	3.2	0.19
27	乙苯	1.94	1.6	0.08
28	间二甲苯	1.97	3.4	0.32
29	对二甲苯	2.03	2.5	0.36
30	苯乙烯	2.00	3.0	0.25
31	邻二甲苯	1.99	3.7	0.32
32	1,1,2,2-四氯乙烷	2.04	4.8	—
33	1,3,5-三甲苯	1.99	3.1	0.08
34	1,2,4-三甲苯	2.00	1.2	—
35	1,3-二氯苯	2.01	3.7	0.12
36	1,4-二氯苯	2.04	2.7	0.29
37	1,2-二氯苯	1.96	3.7	0.08
38	1,2,4-三氯苯	2.02	2.1	0.15
39	六氯-1,3-丁二烯	2.00	4.5	—

分别用该试验建立的方法和热脱附-气相色谱/质谱法测定 24 种 VOCs 混合标准气体,谱图见图 1 和图 2。图 1 中有 24 个峰,无基线漂移,各峰

分离良好,响应值高,峰形美观;而图 2 中只有 21 个峰,某些组分的分离效果不佳,如间二甲苯和对二甲苯、氯苯和乙苯。(下转第 53 页)

命。该方法灵敏度较低,精密度较差,已经落后于现代仪器的发展水平,且难以满足现代环境监测的需求。顶空法和吹扫捕集法使用了辅助进样设备,增加了成本,但两种方法均具有较高的灵敏度和良好的精密度,且自动化程度高,可大批量分析样品。顶空法精密度优于吹扫捕集法,但灵敏度不及后者。吹扫捕集法对乙醛、丙烯醛和丙烯腈3种化合物的分离度好,峰形佳,且无水峰干扰。顶空法虽经多次色谱条件优化,已使水峰和乙醛峰分离,但水峰的存在仍会对乙醛的测定产生影响,且3种化合物的峰形不如吹扫捕集法对称。经比较得知,顶空法适合高浓度水样的分析,而吹扫捕集法的灵敏度高,更适用于地表水和地下水样品的分析。

[参考文献]

[1] 孙仕萍,段江平,胡志芬. 水中乙醛和丙烯醛的顶空大口径毛

(上接第46页)

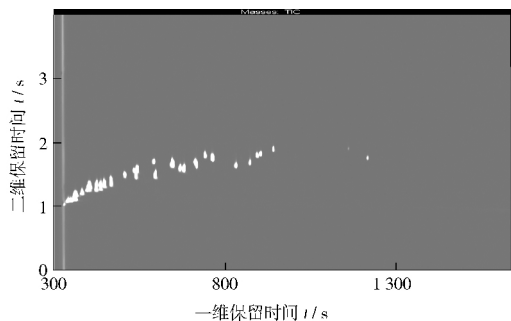


图1 VOCs全二维气相色谱峰

Fig. 1 VOCs comprehensive two-dimensional gas chromatographic peak

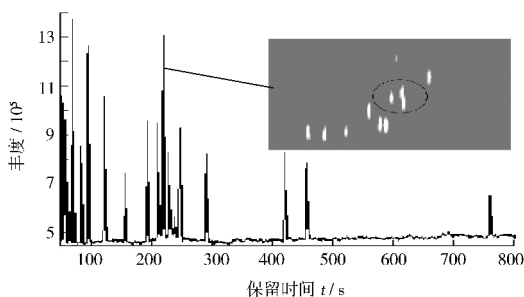


图2 热脱附-GC/MS与全二维局部气相色谱峰

Fig. 2 VOCs thermal desorption GC/MS with comprehensive two-dimensional local gas chromatographic peak

细管气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(4): 348-349.

- [2] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 缪建洋,李丽,陆海滨,等. 顶空气相色谱法测定地表水中的乙醛[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(3): 32-33.
- [4] 周弘,万群,黄卫,等. 饮用水源水中丙烯醛测定方法改进[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(1): 61-63.
- [5] 叶朝霞,胡文凌,庞明. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定饮用水源水中乙醛[J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 23-25.
- [6] 李东方,贾薇,张秀丽. 高效液相色谱法测定水中甲醛、乙醛、丙烯醛[J]. 中国公共卫生, 2003, 19(12): 1511-1513.
- [7] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.10-2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [8] 许雄飞,彭利,王燕. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中的乙醛和丙烯醛[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1): 121-123.

[参考文献]

- [1] 张小莉,沈咏洁,夏琴. 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[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(4): 40-44.
- [2] 杨丽莉,王美飞,胡恩宇. SUMMA 罐采样-GC/MS 法测定吸烟室内空气中挥发性有机物[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(6): 52-56.
- [3] 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中的挥发性有机物[J]. 分析科学学报, 2005, 21(1): 42-44.
- [4] 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[J]. 中国测试技术, 2006, 32(1): 1-4.
- [5] 许国旺,叶芬,孔宏伟,等. 全二维气相色谱技术及其进展[J]. 色谱, 2001, 19(2): 132-136.
- [6] PHILLIPS J B, BEENS J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions[J]. Chromatogr. A, 1999(856): 331-347.
- [7] 花瑞香,阮春海,王京华,等. 全二维气相色谱法用于不同石油馏分的族组成分布研究[J]. 化学学报, 2002, 60(12): 2185-2191.
- [8] 阮春海,叶芬,孔宏伟,等. 石油样品全二维气相色谱分析分离特性[J]. 分析化学, 2002(5): 548-551.
- [9] 俞是明,陈晓秋,莫秀娟,等. 热脱附-气相色谱-质谱法测定空气中挥发性有机物[J]. 理化检验(化学分册), 2011(11): 1278-1282.