

气袋采样-苏玛罐转移-GC/MS法测定废气中醛类恶臭物质

曹爱丽

(上海市浦东新区环境监测站,上海 200135)

摘要:采用气袋采样-苏玛罐转移-GC/MS法测定废气中5种醛类恶臭物质,醛类同分异构体能够被完全分离、定性定量。保存时间验证试验表明,5种低浓度醛类在Tedler采样袋和PVDFs采样袋中能稳定存放12 h,高浓度醛类能较稳定地保存24 h,转移至苏玛罐中的样品能够稳定存放至少14 d。方法在 $4 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-8}$ 范围内线性良好,方法检出限为 $0.127 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.207 \mu\text{g}/\text{m}^3$,混合标气6次测定结果的RSD为3.4%~8.8%,加标回收率为103%~114%。

关键词:醛类恶臭物质;气袋;苏玛罐;气相色谱-质谱联用法;废气

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)02-0050-04

Bag Sampling-SUMMA Canister Transferring-GC/MS Determination of Malodorous Aldehyde Compounds in Waste Gas

CAO Ai-li

(Pudong Environmental Monitoring Center, Shanghai 200135, China)

Abstract: The concentrations of propionaldehyde, n-butanal, isobutyraldehyde, n-valeraldehyde and isovaleraldehyde in waste gas were determined by gas chromatography-mass spectrometry with bag sampling and SUMMA canister transferring. The isomers of these 5 aldehydes were entirely separated, qualitatively and quantitatively analyzed. The compounds with low concentration could be stable in Tedler or PVDFs sampling bags for 12 hours, while with high concentration, 24 hours, according to storage time verification test. The samples were stable for at least 14 days when transferred into SUMMA canisters. The method had good linearity in the range of $4 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-8}$. The detection limits were $0.127 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.207 \mu\text{g}/\text{m}^3$, the RSDs and recoveries of 6 repeated measurements for mixed standard substances were 3.4%~8.8% and 103%~114%, respectively.

Key words: Aldehyde malodorous substance; Sampling bag; SUMMA canister; GC-MS; Waste gas

随着我国城市化进程的加快,环境问题日益严峻,恶臭污染也越来越受到人们关注^[1]。恶臭物质种类很多,主要有含硫^[2]、含氧化合物等,醛类属于含氧化合物中的一种,汽车尾气、工业排放等都是醛类污染物的重要来源^[3]。这类污染物能通过光化学反应生成自由基、二次气溶胶等,影响空气质量^[4-5],对人体健康也有较大危害。

《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)中对8项恶臭污染物加以管控,然而未涉及丙醛等5种低分子醛类。虽然上海市地标《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)中规定了丙醛等3种恶臭物质的排放限值,但缺乏相应的监测分析方法。醛类物质的采集方法有吸附管衍生化

采集、有机溶液吸收等,测定方法有液相色谱法、气相色谱法等^[6-10]。传统的衍生化方法^[11-15]测定灵敏度高、选择性好,对同分异构体却难以分离。日本采用吸附管采集后经热脱附-GC/MS测定^[16],该方法定性能力强、灵敏度高,可对于复杂样品需要对吸附剂做验证试验。今采用气袋采样-苏玛罐转移-GC/MS法测定废气中丙醛等5种醛类,气袋采样后,样品由气袋转入苏玛罐后经预浓缩系统进入GC-MS分析,结果令人满意。

收稿日期:2018-03-12;修订日期:2019-02-21

基金项目:上海市环境保护局地标《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)制定基金资助项目(沪环科[2016]-54号)

作者简介:曹爱丽(1985—),女,上海人,工程师,硕士,从事环境监测工作。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890/5977 型气相色谱-质谱仪,气密性注射器(1 mL),美国 Agilent 科技有限公司;Entech 7016D 型苏玛罐自动进样装置,Entech 7200 型预浓缩系统,Entech 4600 型动态稀释仪(带自动加湿功能,配气湿度约 40%),Entech 3100 型清罐仪,苏玛罐转接头(气袋转移用),Entech 硅烷化苏玛罐(6 L),美国 Entech 仪器公司。聚氟乙烯膜 Tedler 采样袋,全氟乙丙烯膜(氟树脂)FEP 采样袋,共聚偏氟乙烯膜 PVDFs 采样袋,耐高温聚酯薄膜 PET 采样袋,尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜铝塑复合采样袋,体积均为 3 L。

由丙醛、正丁醛、异丁醛、正戊醛、异戊醛组成的混合标气,各化合物体积分数分别为 1×10^{-5} ,上海神开气体技术有限公司;内标气体为溴氯甲烷,体积分数为 1×10^{-6} ,北京 Restek 科技有限公司。利用 Entech 4600 型动态稀释仪和高纯氮气,将醛类标气稀释成 2×10^{-8} 的混合标气,将内标气稀释成 5×10^{-9} 的内标气。

1.2 样品采集及转移

按照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732—2014)中的采样方法,在真空箱内用气袋采样,采样完成后,旋紧阀门,将气袋放入避光保温的容器带回实验室尽快分析。对于高浓度或是 6 h 内无法分析的样品,在苏玛罐上连接转接头,使用气密性注射器吸取适量样品后转移至苏玛罐内保存。

1.3 仪器条件

预浓缩条件:气袋或苏玛罐连接至自动进样装置,样品通过进样装置进入 3 级冷阱(M1、M2、M3)预浓缩系统浓缩。M1、M2、M3 的预浓缩条件为 1 级冷阱 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$,预热温度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,解吸温度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,烘烤温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;2 级冷阱 $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$,解吸温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,烘烤温度 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$;3 级冷阱 $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$,聚焦时间 3 min,解吸温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样时间 1 min,烘烤温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,烘烤时间 3 min。传输线 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

气相色谱-质谱条件:DB-5MS 或同等极性色谱柱($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1.00\text{ }\mu\text{m}$),升温程序为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 0 min,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,再以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min。载气(He)流量 $1\text{ mL}/\text{min}$,进样口温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,离子源为 EI 源(70 eV)。以全扫描方式(SCAN)定性。

1.4 测定

采用内标法定量分析,在自动进样器上接内标气罐,每个样品加入等量的内标物,根据线性拟合校准曲线计算各目标组分的含量。每个样品重复进样 2 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 气袋的选择

选择 1×10^{-8} 作为低体积分点,在 5 种采样袋中,分别充入 1×10^{-8} 的混合标气,按照 1.3 所述,在 0 h、6 h、12 h 后分别测定,进样体积 500 mL,结果见表 1。试验表明,铝塑复合采样袋内杂质较多,杂质对目标物定量影响较大,无法计算回收率。由表 1 可知,Tedler 采样袋中 5 种目标物的平均回收率在 12 h 内降解较少,且总离子流图中无其他影响定性定量的物质,采样袋对目标物的回收率无较大干扰。FEP 采样袋中目标物 12 h 内的降解较大。PVDFs 采样袋中目标物 12 h 内降解比例约 20%,且 6 h~12 h 降解不明显。PET 采样袋中目标物 6 h 内降至 49%~76%,6 h~12 h 降解不明显。另外,谱图显示 17 min 后有高浓度杂峰干扰,经定性为长链烷烃,为气袋本底。综上,Tedler 采样袋和 PVDFs 采样袋对目标物回收率影响最小,5 种低浓度醛类在其中能稳定存放 12 h,故选择 Tedler 采样袋和 PVDFs 采样袋作为试验用气袋。

2.2 气袋保存时间验证

为进一步验证采样袋对高体积分数醛类的适用性,选择回收率较好的 Tedler 采样袋和 PVDFs 采样袋进一步验证。选择 1×10^{-5} 作为高体积分点,在 2 种采样袋中分别充入 1×10^{-5} 的混合标气,按照 1.3 所述,在 0 h、6 h、12 h、24 h 后分别测定,进样体积为 0.5 mL,结果见表 1。由表 1 可知,Tedler 采样袋中 5 种醛类在 12 h 内的平均降解比例为 21%,24 h 的平均回收率为 81%;PVDFs 采样袋中 5 种醛类在 6 h 内的平均降解比例为 23%,6 h~24 h 降解不明显。说明 5 种高浓度醛类在 Tedler 采样袋和 PVDFs 采样袋中能较稳定地保存 24 h,24 h 内的回收率在 80% 以上。

2.3 气袋稀释至苏玛罐效果验证

在气袋中配制 1×10^{-5} 的标气,分别在 0 h、6 h 后使用气密性注射器抽取 3.2 mL 标气,通过转接头转移至抽真空的苏玛罐(3.2 L),再将苏玛罐接

表1 醛类在采样袋中3个时间段的回收率

Table 1 Recoveries of aldehydes in sampling bags at 3 time intervals

采样袋	时间 <i>t</i> /h	低体积分数回收率/%					高体积分数回收率/%				
		丙醛	异丁醛	丁醛	异戊醛	戊醛	丙醛	异丁醛	丁醛	异戊醛	戊醛
Tedler	0	125	127	120	109	104	112	108	105	116	96
	6	108	110	106	96	91	103	101	97	93	86
	12	96	93	94	88	85	90	90	88	80	80
	24						83	80	83	78	79
FEP	0	34	38	26	25	14					
	6	30	33	22	19	9					
	12	32	35	24	20	10					
PVDFs	0	86	98	84	90	70	130	122	120	106	105
	6	67	79	66	63	52	111	101	97	83	80
	12	68	80	68	64	52	108	99	96	80	80
	24						99	93	95	78	79
PET	0	86	97	84	88	68					
	6	70	76	66	64	49					
	12	66	72	62	59	45					

至稀释仪上充入氮气至1个大气压,配制成 1×10^{-8} 的标气样品并测定。试验表明,0 h、6 h后各物质的回收率分别为105%~130%、80%~110%,平均降解率为19%。说明气袋稀释至苏玛罐这一方法在6 h内具有较好的准确度。

2.4 苏玛罐保存时间验证

使用气密性注射器从气袋中吸取适量样品,通过接头转移至抽真空的苏玛罐,再将苏玛罐接至稀释仪上充入氮气至1个大气压,配制成 8×10^{-9} 的标气样品,分别保存1 d、3 d、7 d、14 d之后测定。结果苏玛罐内样品在1 d~14 d内的回收率差别很小,几乎没有降解。故认为转移至苏玛罐中的样品能够稳定存放至少14 d。

2.5 方法效能验证试验

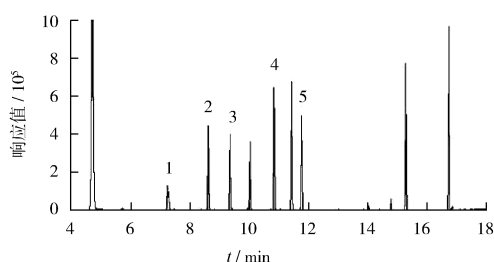
在动态稀释仪上,将 1×10^{-5} 的混合标气稀释成 2×10^{-8} 并储存于苏玛罐中,再利用自动进样装置的稀释功能,稀释成 4×10^{-10} 、 8×10^{-10} 、 1×10^{-9} 、 2×10^{-9} 、 4×10^{-9} 、 8×10^{-9} 、 1.6×10^{-8} 、 2.0×10^{-8} 的混合标准系列,按照上述分析方法测定,内标法定量,以目标物体积分数对应峰面积响应值绘制标准曲线,结果见表2。由表2可知,5种醛类在 4×10^{-10} ~ 2.0×10^{-8} 范围内线性良好。对含 2.0×10^{-8} 的混合标气和 5×10^{-9} 的内标气进样,总离子流见图1。由图1可见,5种醛类能完全分离,峰形较好,互不干扰。

对 4×10^{-10} 的混合标气重复测定7次,进样体积500 mL,按照公式 $L = t_{(\alpha-1, 0.99)} \times S$,其中自

表2 线性方程及相关系数

Table 2 Linear equation and correlation coefficient

组分	定量(辅助定性离子)	线性方程	相关系数 <i>r</i>
丙醛	57(58)	$y = 7.48 \times 10^{-2}x + 2.19 \times 10^{-3}$	0.999 5
异丁醛	72(43,41)	$y = 0.368x + 6.88 \times 10^{-3}$	0.999 7
丁醛	72(44,41)	$y = 0.274x + 3.08 \times 10^{-3}$	0.999 8
异戊醛	44(41,58)	$y = 0.555x + 2.26 \times 10^{-2}$	0.999 5
戊醛	44(41,58)	$y = 0.664x + 2.41 \times 10^{-2}$	0.999 6



1—丙醛; 2—异丁醛; 3—丁醛; 4—异戊醛; 5—戊醛。

图1 5种醛类混合标气总离子流

Fig. 1 TIC of mixed standard gases of 5 aldehydes compounds

由度为6,单侧99%置信区间的*t*值为3.143。结果表明,标准状态下方法检出限为 $0.127 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.207 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中丙醛、正丁醛和正戊醛的检出限均优于标准中^[11]的检出限($0.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。

在动态稀释仪上,配制 8×10^{-9} 的混合标气,并用苏玛罐采集,按照上述分析方法,进样体积500 mL,重复测定6次,结果丙醛、异丁醛、丁醛、异戊醛、戊醛6次测定结果的RSD分别为7.6%、

8.8%、6.1%、6.8%、3.4%，加标回收率分别为114%、109%、105%、107%、103%，说明该方法精密度和准确度良好。

2.6 样品测定

按照上述方法采集某厂区污染源废气，进样体积为500 mL。结果表明，废气中丙醛、异丁醛、正丁醛、异戊醛、正戊醛的测定结果分别为21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、6.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、7.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，说明该方法适用于实际样品的测定。

3 结语

采用气袋采样，直接或转移至苏玛罐后预浓缩进样，GC-MS法测定废气中丙醛、异丁醛、正丁醛、异戊醛、正戊醛，结果表明，方法能有效分离同分异构体，定性定量能力强，检出限低，精密度和准确度良好。该方法无溶剂污染，样品保存时间长，适用于废气中丙醛等醛类恶臭物质的测定。

[参考文献]

- [1] 李伟芳, 李佳音, 翟增秀, 等. 我国人群对标准气味物质的愉悦度测评特征[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(1): 58-60.
- [2] 孟天竹, 张金波, 蔡祖聪. 气相色谱法测定土壤中挥发性硫化物[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(1): 46-49.
- [3] 李利荣, 王艳丽, 崔连喜, 等. 恶臭成分的仪器分析方法研究进展[J]. 分析测试学报, 2015, 34(6): 724-733.
- [4] 何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 等. 2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 801-806.
- [5] 吕辉雄, 蔡全英. 大气中羰基化合物的研究进展[J]. 环境学报, 2009, 18(4): 1533-1539.
- [6] 周志军, 刘应希, 曾俊宁, 等. 空气中13种醛酮类有机污染物的高效液相色谱同时测定法[J]. 环境与健康杂志, 2005, 22(4): 297-299.
- [7] 祝惠英, 郭素荣, 石磊. 毛细管气相色谱法测定空气中低分子醛酮化合物[J]. 青岛大学学报, 2002, 17(1): 90-96.
- [8] 谭培功, 于彦彬, 蒋海威, 等. 青岛市大气中醛酮类化合物的分析及浓度变化[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5): 451-455.
- [9] 周民锋, 徐小平, 顾海东, 等. 衍生气相色谱法在环境监测中的应用[J]. 中国环境监测, 2014, 30(2): 108-114.
- [10] 徐能斌, 应红梅, 朱丽波, 等. 预浓缩系统与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(Z1): 198-205.
- [11] 环境保护部. HJ 683—2014 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [12] 国家质量技术监督局. GB/T 18204.26—2000 公共场所空气中甲醛的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [13] USEPA. USEPA TO-11A. Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC) [S]. Washington D. C.: USEPA, 1999.
- [14] USEPA. USEPA TO-5. Method for the determination of aldehydes and ketones in ambient air using high performance liquid chromatography (HPLC) [S]. Washington D. C.: USEPA, 1984.
- [15] 马贺伟. 低分子醛酮类物质的GC-MS测定[J]. 皮革科学与工程, 2015, 25(6): 58-61.
- [16] 日本环境省. 日本恶臭防治法 特别恶臭物质的测定方法之醛类化合物的测定方法[S/OL]. [2017-06-30]. <http://www.env.go.jp/hourei/10/000022.html>.
- [8] 鲜启明, 黄沛力. 乳胶制品中N-亚硝胺析出物的GC-MS/SIM检测[J]. 分析测试学报, 2008, 27(4): 445-447.
- [9] RIPOLLES C, PITARCH E, SANCHO J V, et al. Determination of eight nitrosamines in water at the ng/L levels by liquid chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry [J]. Analytical Chemical Acta, 2011, 702(1): 62-71.
- [10] PLANAS C, PALACIOS O, VENTURA F, et al. Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent [J]. Talanta, 2008, 76(4): 906-913.
- [11] 张缓, 姜启兴, 许艳顺, 等. 采珠后河蚌副产物的营养成分分析及评价[J]. 食品工业科技, 2012, 33(19): 346-349.
- [12] 李风华, 陈金东. 同位素稀释-气相色谱-质谱法测定白酒中23种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(2): 215-218.
- [13] 李晶瑞, 马强, 李文涛, 等. 同位素稀释-顶空气相色谱-质谱联用法测定化妆品中的二恶烷残留量[J]. 色谱, 2013, 31(5): 481-484.
- [14] 孙慧宇, 陈君义, 王玥, 等. 液相色谱-同位素稀释串联质谱法测定动物源性食品中硝基呋喃类代谢物残留[J]. 分析试验室, 2011, 30(7): 115-118.
- [15] 贺小敏, 陈浩. 同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中8种全氟化合物[J]. 食品科学, 2014, 35(8): 193-197.
- [16] 张一, 王磊, 王佳璇, 等. 固相萃取-UPLC-MS/MS法测定水中全氟化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(1): 43-46.
- [17] 董军, 武法伟, 刘文, 等. 不同前处理方法对GC-MS法测定水中多种SVOCs效率的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(6): 50-53.

(上接第49页)