

· 监测技术 ·

热脱附 - GC/MS 法测定垃圾填埋场周围空气中氯代烃

张志众¹, 李云凯¹, 李兵²

(1. 唐山学院环境与化学工程系, 河北 唐山 063000;

2. 河北沧州燕赵环境监测技术服务有限公司, 河北 沧州 061001)

摘要: 采用热脱附 - 冷阱捕集 - GC/MS 法测定垃圾填埋场周围空气中 24 种氯代烃, 通过试验优化并确定热脱附质谱的最佳处理条件。方法在 5.00 mg/L ~ 100 mg/L 范围内线性良好, 24 种氯代烃的方法检出限为 0.060 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 0.200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 测定下限为 0.240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 0.800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。空白加标回收率为 91.8% ~ 110%, 6 次测定结果的 RSD 均 < 5%。实际样品测定结果为 0.112 mg/m³ ~ 0.412 mg/m³, 表明离垃圾填埋场最近的居民区环境中氯代烃为未检出或痕量分布, 对生命体危害极低。

关键词: 氯代烃; 热脱附; 气相色谱 - 质谱联用法; 垃圾填埋场; 空气

中图分类号: O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1006 - 2009(2019)06 - 0046 - 03

Determination of Chlorohydrocarbon in Air around Landfill by Thermal Desorption-GC/MS Method

ZHANG Zhi-zhong¹, LI Yun-kai¹, LI Bing²

(1. Department of Environmental and Chemical Engineering Department, Tangshan University, Tangshan, Hebei 063000, China; 2. Hebei Cangzhou Yanzhao Environmental Monitoring Technology Service Co.

LTD, Cangzhou, Hebei 061001, China)

Abstract: 24 kinds of Chlorohydrocarbon in the air around the landfill site were detected by thermal desorption-cold trap-gas chromatography-mass spectrometry. The optimized conditions were determined through experiments. The method had a good linearity in the range of 5.00 mg/L ~ 100 mg/L. The detection limits of 24 kinds of Chlorohydrocarbon were 0.060 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 0.200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and the lower determination limits were 0.240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ 0.800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The recoveries were 90% ~ 110%, the RSDs were less than 5% ($n=6$). The results of actual samples were 0.112 mg/m³ ~ 0.412 mg/m³, indicating Chlorohydrocarbon in the residential area nearest to the landfill was not detected and had little harm to life.

Key words: Chlorohydrocarbon; Thermal desorption; GC-MS; Landfill site; Air

氯代烃属挥发性有机物, 其来源相当广泛, 主要由工业、尾气, 以及生活垃圾焚烧和降解产生。当空气中的氯代烃浓度达到一定范围时, 会使动物细胞发生癌变, 危害生命。填埋垃圾由各种成分、多种形态的颗粒组成, 且固体颗粒间的空隙往往同时充满固体、液体^[1], 会发生复杂的化学反应, 生成多种氯代烃。热脱附法^[2-4]利用特殊极性和非极性物质吸附空气中的氯代烃, 再通过冷阱捕集将目标化合物聚集分析, 有效地筛选出目标化合物, 减少其他物质的干扰, 该方法样本使用量小且灵敏度高^[5], 弥补了传统前处理方法的不足^[6]。气相

色谱 - 质谱联用法选择性好, 检出限低^[7], 被用于测定挥发性有机物。赵海波等^[2]通过热脱附 - 气相色谱 - 质谱法测定了空气中 24 种不同挥发性有机物; 高翔云等^[8]通过气相色谱 - 质谱法测定沉积物中的有机氯和多氯联苯。

今采用热脱附 - 有毒物冷阱捕集 - 气相色谱

收稿日期: 2018 - 09 - 13; 修订日期: 2019 - 11 - 02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21607121); 河北省高等学校科学技术研究指导基金资助项目 (Z2017055)

作者简介: 张志众 (1979—), 男, 河北唐山人, 讲师, 研究生, 从事高校环境工程专业教育工作。

质谱法直接测定垃圾填埋场周围空气中氯代烃的含量。通过对比居民区环境空气中氯代烃的浓度,确定空气污染程度。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

安捷伦 7820A - 5977B 型气相色谱质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司;Markes TD100 - XR 型热脱附仪,英国 Markes 公司;HP - SM5 型毛细管柱(30 m × 25 mm × 0.25 μm);TD 样品管;特殊材料冷阱(能够解析出有毒的复杂化合物)。

2 000 mg/L 替代物标准溶液(甲苯 - d₈), 2 000 mg/L 标准贮备液,包括 1,1 - 二氯乙烯、1,1,2 - 三氯 - 1,2,2 - 三氟乙烷、氯丙烯、二氯甲烷、1,1 - 二氯乙烷、顺式 - 1,3 - 二氯丙烯、三氯甲烷、1,1,1 - 三氯乙烷、1,2 - 二氯乙烷、四氯化碳、1,2 - 二氯丙烷、三氯乙烯、顺式 - 1,3 - 二氯丙烯、反式 - 1,3 - 二氯丙烯、1,1,2 - 三氯乙烷、四氯乙烯、氯苯、1,3 - 二氯苯、1,4 - 二氯苯、苜基氯、1,2 - 二氯苯、1,2,4 - 三氯苯、六氯丁二烯、1,1,2,2 - 四氯乙烷,上海安普实验科技股份有限公司;25 mg/L 的 4 - 溴氟苯(介质为甲醇),北京坛墨质检科技有限公司;甲醇(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 样品的采集与保存

在采集样品前,先将吸附管在热脱附仪中老化 30 min,随后拧紧专用螺帽,用铝箔纸密封,放在装有活性炭和硅胶的干燥器中。采样时,将吸附管带有箭头的一端连接采样器,以低流量采集 300 mL。采样完成后立即密封吸附管,放入干燥器中,于保温箱中 4 ℃ 以下保存。若不能及时分析,则将干燥器放入无有机试剂冰箱中保存,可保存 7 d。

1.3 仪器条件

热脱附分析仪:吸附管和聚焦冷阱初始温度均为 35 ℃;干吹流量 50 mL/min,干吹扫时间为 2 min;吸附管脱附温度为 325 ℃;吸附采样管脱附时间为 3 min;聚焦管脱附时间为 5 min;聚焦冷阱脱附温度为 325 ℃;一级脱附流量 40 mL/min;传输线温度为 130 ℃;聚焦管老化温度为 348 ℃。

气相色谱仪:进样口温度 200 ℃;分流比 5:1;柱流量 1.2 mL/min;程序升温初始温度 30 ℃,保持 3 min,以 11 ℃/min 升温到 200 ℃保持 3 min。关闭载气节省选项。

质谱仪:离子源温度 230 ℃^[8];离子化能量 70 eV;扫描方式为全扫描,扫描范围为 35 u ~ 270 u(0 min → 6 min),33 u ~ 270 u(6 min → 结束);传输线温度 300 ℃^[7]。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

为了保证测定氯代烃总离子色谱图的完整性,适当地调整质谱条件中的扫描阈值的范围。以全扫描的方式分析 50 mg/L 的标准溶液,获得各离子的定性色谱图。在标准质谱图中查找特征定量离子,再从中选出辅助定性离子,以确定相对应的化合物。

对于难以辨认的色谱峰,采用 EIC 方法选择质谱图段,再从中选出特征定量离子。由于某些化合物极易挥发(如 1,1,1,2,2 - 四氯乙烷),为保证选择的准确性,通过测量其单种标准贮备液以确定峰的保留时间,再从总离子色谱图中定性。待所有物质确定后,得到各种化合物(50 mg/L 的标准溶液)的总离子流见图 1。

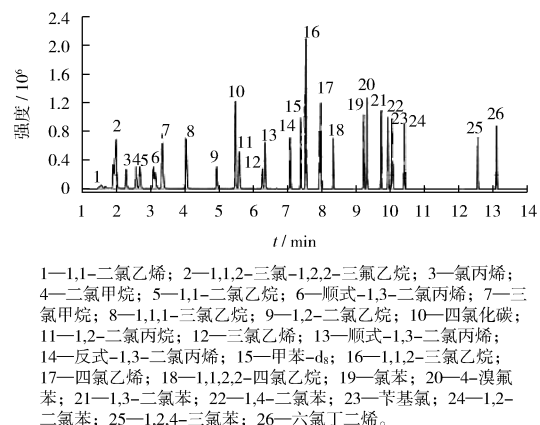


图 1 24 种氯代烃总离子流

Fig. 1 Total ion current of 24 kinds of Chlorohydrocarbon

2.2 方法效能验证

用甲醇将标准贮备液稀释配制成 5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 的标准系列,用微量注射器分别吸取 1 μL 注入空白吸附管中,在流量调节器中干吹 4 min 后,放入热脱附中解吸并测定,结果见表 1。

向空白吸附管中加入 1 μL 15 mg/L 的标准溶液,在 1.3 条件下平行测定 7 次,得到 7 次测定结

表 1 方法效能验证结果

Table 1 Validation results of method effectiveness

化合物	特征(辅助定量) 离子质荷比	标准曲线	相关系数 R	检出限 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	加标回 收率/%	RSD/%
1,1-二氯乙烯	61(96,63)	$y = 8.19 \times 10^3 x - 3.79 \times 10^3$	0.999 7	0.090	108	3.0
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	151(101,103)	$y = 5.39 \times 10^3 x + 5.18 \times 10^3$	0.999 4	0.093	107	2.9
氯丙烯	41(39,76)	$y = 7.48 \times 10^3 x + 5.61 \times 10^3$	0.999 6	0.090	110	3.1
二氯甲烷	49(84,86)	$y = 6.20 \times 10^3 x - 4.92 \times 10^3$	0.999 8	0.067	91.8	2.3
1,1-二氯乙烷	63(65)	$y = 1.02 \times 10^4 x + 9.28 \times 10^3$	0.999 5	0.103	96.3	3.0
顺式-1,3-二氯丙烯	61(96,98)	$y = 8.05 \times 10^3 x + 7.19 \times 10^3$	0.999 5	0.110	98.3	1.2
三氯甲烷	83(85,47)	$y = 1.11 \times 10^4 x + 1.08 \times 10^4$	0.999 4	0.087	94.0	1.2
1,1,1-三氯乙烷	97(99,61)	$y = 9.53 \times 10^3 x + 8.15 \times 10^3$	0.999 5	0.092	106	1.0
1,2-二氯乙烷	62(64)	$y = 8.10 \times 10^3 x + 8.57 \times 10^3$	0.999 2	0.123	109	2.0
四氯化碳	117(119)	$y = 8.40 \times 10^3 x + 1.81 \times 10^4$	0.999 1	0.200	102	1.3
1,2-二氯丙烷	63(41,62)	$y = 6.16 \times 10^3 x + 4.85 \times 10^3$	0.999 5	0.100	107	1.7
三氯乙烯	130(132,95)	$y = 7.52 \times 10^3 x + 6.43 \times 10^3$	0.999 4	0.094	102	1.4
顺式-1,3-二氯丙烯	75(39,77)	$y = 1.08 \times 10^4 x + 6.71 \times 10^3$	0.999 6	0.170	109	1.7
反式-1,3-二氯丙烯	75(39,77)	$y = 1.02 \times 10^4 x + 5.59 \times 10^3$	0.999 7	0.080	108	1.3
1,1,2-三氯乙烷	97(83,61)	$y = 6.57 \times 10^3 x + 3.56 \times 10^3$	0.999 7	0.090	101	0.9
四氯乙烯	166(164,131)	$y = 8.03 \times 10^3 x + 5.77 \times 10^3$	0.999 5	0.110	109	1.7
氯苯	112(77,114)	$y = 1.84 \times 10^3 x + 1.06 \times 10^4$	0.999 7	0.080	101	1.7
1,3-二氯苯	146(148,111)	$y = 1.59 \times 10^4 x + 4.04 \times 10^3$	0.999 9	0.102	103	1.2
1,4-二氯苯	146(148,111)	$y = 1.61 \times 10^4 x + 4.62 \times 10^3$	0.999 9	0.098	102	1.0
苯基氯	91(126)	$y = 2.19 \times 10^3 x - 1.94 \times 10^3$	0.999 7	0.060	107	0.8
1,2-二氯苯	146(148,111)	$y = 1.51 \times 10^4 x + 3.40 \times 10^3$	0.999 9	0.110	102	0.3
1,2,4-三氯苯	180(182,184)	$y = 1.27 \times 10^4 x - 3.20 \times 10^3$	0.999 8	0.070	97.2	2.3
六氯丁二烯	225(227,223)	$y = 7.39 \times 10^3 x - 1.36 \times 10^3$	0.999 8	0.060	99.8	1.0
1,1,2,2-四氯乙烷	83(85)	$y = 279x - 530$	0.999 9	0.080	98.9	1.0

果的标准偏差 s , 按照 $\text{MDL} = t \times s$ 计算方法的检出限, 测定下限为 4 倍的检出限, 结果见表 1。

向空白吸附管中加入 1 μL 50 mg/L 的标准溶液, 按照样品分析的全部步骤做加标回收试验, 平行测定 6 次, 计算其 RSD 和加标回收率, 结果见表 1。

试验表明, 数据的重复性皆在 5% 以下, 稳定性好, 标准曲线相关系数均在 0.999 以上, 方法检出限为 0.060 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 检出下限为 0.240 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.800 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 加标回收率为 91.8% \sim 110%, RSD 为 0.3% \sim 3.1%, 说明方法的精密度与准确度良好。

2.3 实际样品测定

用 TD 采样管分别在距离垃圾填埋场 100 m 处和距离垃圾填埋场最近的居民区采集样品, 用上述方法测定, 结果见表 2。

对比发现, 垃圾填埋场周围的空气中氯代烃物质种类和测定值都远大于距离最近的居民区, 且居民区环境中氯代烃的含量大多低于仪器检出限, 呈痕量分布, 对生命体危害极低。

表 2 实际样品测定结果 mg/m^3 Table 2 Actual sample determination results mg/m^3

化合物	自然背景下 测定值	垃圾填埋场 周围测定值	居民区环 境测定值
1,1-二氯乙烯	—	0.221	0.091
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	—	0.135	—
氯丙烯	—	0.341	0.097
二氯甲烷	—	0.154	—
1,1-二氯乙烷	—	0.215	—
顺式-1,3-二氯丙烯	—	0.214	—
三氯甲烷	—	0.127	—
1,1,1-三氯乙烷	—	0.321	0.112
1,2-二氯乙烷	—	0.182	—
四氯化碳	—	0.231	—
1,2-二氯丙烷	—	0.145	—
三氯乙烯	0.052	0.412	0.084
顺式-1,3-二氯丙烯	—	0.124	—
反式-1,3-二氯丙烯	—	—	—
1,1,2-三氯乙烷	—	0.267	0.094
四氯乙烯	0.081	0.112	0.097
氯苯	—	0.251	0.087
1,3-二氯苯	—	0.123	—
1,4-二氯苯	—	0.134	—
苯基氯	—	—	—
1,2-二氯苯	—	0.212	—
1,2,4-三氯苯	—	—	—
六氯丁二烯	—	0.411	0.083
1,1,2,2-四氯乙烷	—	0.217	—

(下转第 59 页)