

· 监测技术 ·

苏玛罐采样 - GC - FID/MS 同时测定环境空气中多种 VOCs

梁柳玲¹, 李青倩¹, 章洁文², 陈蓓¹, 黄焕婷¹, 王锦¹, 田艳^{1*}

(1. 广西壮族自治区生态环境监测中心, 广西南宁 530028;

2. Entech 仪器有限公司, 加利福尼亚州 西米谷 93065)

摘要:采用苏玛罐采样 - 大气预浓缩仪结合气相冷柱箱与 Deans Switch 中心切割技术, 将 C₂ ~ C₃ 组分切割至 HP - PLOT/Q + PT 柱, 用 FID 检测器分析, 其余组分通过 DB - 1 柱子分离后进入质谱分析, 实现 1 次进样同时测定环境空气中 57 种 PAMS 和 65 种 TO - 15。结果表明: 108 种 VOCs 在 0.15 nmol/mol ~ 8.0 nmol/mol 范围内线性良好, 检出限为 0.04 μg/m³ ~ 2.8 μg/m³, 相对响应因子的 RSD < 30%。

关键词:挥发性有机物; 预浓缩; 冷柱箱; GC - FID/MS; 环境空气

中图分类号: O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1006 - 2009(2021)01 - 0038 - 05

Simultaneous Determination of VOCs in Air by SUMMA Canister Sampling-GC-FID/MS

LIANG Liu-ling¹, LI Qing-qian¹, ZHANG Jie-wen², CHEN Bei¹, HUANG Huan-ting¹,

WANG Jin¹, TIAN Yan^{1*}

(1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Ecological and Environmental Monitoring Centre, Nanning,

Guangxi 530028, China; 2. Entech Instruments Ltd., Simi Valley, California 93065, America)

Abstract: With SUMMA canister sampling-air preconcentrator, gas phase cold oven and Deans Switch cutting technique, C₂ and C₃ components were trapped into HP-PLOT/Q + PT column and determined by FID detector. Other components were separated by DB-1 column and determined by mass detector (MS). It was realized for simultaneous determining 57 kind of PAMS compounds and 65 kind of TO-15 compounds in ambient air with just one injection. The results showed that 108 kinds of VOCs had good linearity in the range of 0.15 nmol/mol to 8.0 nmol/mol, the detection limits were from 0.04 μg/m³ to 2.8 μg/m³, the RSD of relative response factor was not more than 30%.

Key words: Volatile organic compounds; Pre-concentration; Cold oven; GC-FID/MS; Ambient air

环境空气中挥发性有机物(VOCs)通常为 μg/m³ 级甚至更低, 浓缩大气中 VOCs 的方法主要有有机溶剂吸收^[1]、吸附剂吸附^[2-3] 及苏玛罐采样冷冻捕集等^[4-5]。溶剂吸收和吸附剂法对不同的化合物须选择不同的吸收液和吸附填料, 对多组分同时测定有一定的局限性。苏玛罐冷冻捕集法因自动化程度高、可全组分分析、对环境友好、可重复进样等优点而被广泛使用。李虹杰等^[6] 采用低温空管冷冻浓缩技术 - GC/MS - FID 法监测环境空气中 VOCs, 不过该方法为自动监测方法, 双路采样、双路进样, 样品分别采用 MS 和 FID 分析。许百环^[7]

采用苏玛罐 - 冷阱富集 - 冷柱温箱 - GC - MS 同时测定环境空气中 57 种臭氧前体物(PAMS)和 65 种美国环境保护署的 TO - 15 系列物质, 而气质联用分析法对 C₂ ~ C₃ 碳氢化合物的灵敏度比 FID 差。周志洪等^[8] 采用苏玛罐 - 大气预浓缩仪 -

收稿日期: 2019 - 12 - 05; 修订日期: 2020 - 12 - 14

基金项目: 广西重点研发计划基金资助项目(桂科 AB16380292)

作者简介: 梁柳玲(1983—), 女, 广西柳州人, 高级工程师, 硕士, 主要从事有机物监测方面的研究。

* 通信作者: 田艳 E-mail: 175220638@qq.com

FID - MS 分析大气中 104 种 VOCs, 缺少醛、酮和恶臭类化合物, 且仅研究了中、高浓度样品测定。

今采用苏玛罐、大气预浓缩仪、GC 冷柱温箱, 结合 Deans Switch 中心切割技术, 组分分别流入 MS 和 FID 测定, 在不降低灵敏度的基础上实现 1 次采样、1 次进样同时测定环境空气中低浓度 57 种 PAMS 和 65 种 TO - 15 (部分组分重复)。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890B/5977B 型气相色谱 - 质谱联用仪 (含冷柱温箱 + Deans Switch 中心切割 + FID 检测器), 美国安捷伦科技有限公司; 7200 型大气预浓缩仪, 4700 型高精度稀释仪, 3100 型罐清洗系统, 美国 ENTECH 公司。

1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的 57 种 PAMS 标准气体, 1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的 65 种 EPA TO - 15 系列标准气体, 1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的 4 种内标标准气, 德国 Linde 公司。

混合标准使用气: 用微量注射器在苏玛罐罐口加入 60 μL 纯水, 拧紧密封铜帽, 打开隔离阀, 通过真空使纯水自动吸入罐体形成水蒸气, 使用气体稀释装置, 将 PAMS 标准气和 TO - 15 标准气混合, 用高纯氮气 (纯度 > 99.999%) 将其稀释至 4 nmol/mol , 可保存 20 d。内标标准使用气: 使用气体稀释装置, 用高纯氮气将内标标准气稀释至 100 nmol/mol , 可保存 30 d。

1.2 样品采集与保存

参照《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱 - 质谱法》(HJ 759—2015)^[9] 对样品进行采集和保存。

1.3 仪器分析条件

大气预浓缩仪分析条件: 一级冷阱温度 -40 $^{\circ}\text{C}$, 二级冷阱温度 -100 $^{\circ}\text{C}$, 二级冷阱解吸温度 220 $^{\circ}\text{C}$, 三级冷阱聚焦温度 -190 $^{\circ}\text{C}$, 解吸进样温度 80 $^{\circ}\text{C}$,

进样体积 400 mL, 传输线温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 。

升温程序: 初温 -20 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 150 $^{\circ}\text{C}$, 再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 min。进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 分流比 30:1。色谱柱 1 为 DB - 1 型 (60 m \times 0.25 mm \times 1.0 μm), 恒流, 流量 1.0 mL/min; 色谱柱 2 为 HP - PLOT/Q + PT 型 (30 m \times 0.32 mm \times 20 μm), 恒流, 流量 2.3 mL/min; 阻尼柱为空柱 (3.5 m \times 0.15 mm \times 0 μm)。中心切割时间为 11.60 min。

离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 全扫描, 扫描范围 20 u ~ 300 u, BFB 调谐, EI 源, 溶剂延迟 0 min。

FID 温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 氢气流量 35 mL/min, 空气流量 400 mL/min, 尾吹气流量 30 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 分析结果

Deans Switch 电磁阀打开时, 5 种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ 碳氢化合物从 DB - 1 色谱柱流出, 进入 HP - PLOT/Q + PT 色谱柱分离, 最终进入 FID 检测。5 种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ 碳氢化合物在 HP - PLOT/Q + PT 色谱柱上获得了很好地分离, 乙烯不分裂, 且灵敏度较高, 结果见表 1。Deans Switch 电磁阀关闭时, 其他 103 种物质从 DB - 1 色谱柱流出后通过限流器进入 MS, 结果见表 2。

2.2 方法检出限与标准曲线

配制浓度为表 1—表 2 中所述的标准气体样品, 对其进行连续 7 次重复测定。保留时间在二氟二氯甲烷和乙酸乙酯之间的化合物用一溴一氯甲烷作内标, 保留时间在正己烷和环己烷之间的化合物用 1,4 - 二氯苯作内标, 保留时间在 2 - 甲基己烷和正壬烷之间的化合物用氯苯 - d5 作内标, 保留时间在异丙苯和六氯丁二烯之间的化合物用 4 - 溴氟苯作内标。计算各种目标化合物测定结果的

表 1 FID 测定组分的检出限和标准曲线

Table 1 Detection limit and standard curve of VOCs determined by GC-FID

化合物	类型	保留时间 t/min	MDL 加标量 r $\text{}/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$	MDL $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	线性范围 r $\text{}/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$	相关系数	
						一次拟合	二次拟合
乙烯	PAMS	14.872	0.25	0.11	0.15 ~ 8.0	0.999 3	0.999 6
乙炔	PAMS	15.669	0.25	0.07	0.15 ~ 8.0	0.999 7	0.999 9
乙烷	PAMS	16.381	0.25	0.08	0.15 ~ 8.0	0.999 7	0.999 9
丙烯	PAMS & TO - 15	23.739	0.25	0.2	0.15 ~ 8.0	0.999 8	0.999 8
丙烷	PAMS	24.516	0.25	0.17	0.25 ~ 8.0	0.998	0.999 6

标准偏差 S , 根据公式 $MDL = S \times t_{(n-1,0.99)}$ 计算方 法检出限, 其中 $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度

表 2 GC-MS 测定组分的检出限和标准曲线

Table 2 Detection limit and standard curve of VOCs determined by GC-MS

化合物	保留时间 t/min	定量(辅助) 离子	MDL 加标量 r $\rho/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$	MDL $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	线性范围 r $\rho/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$	相关系数	
						一次拟合	二次拟合
二氟二氯甲烷	11.693	85(87,101)	0.15	0.19	0.15~8.0	0.999 8	0.999 8
一氯甲烷	12.709	50(52)	0.15	0.06	0.15~8.0	0.999 2	0.999 7
异丁烷	13.549	43(41,42)	0.05	0.04	0.15~8.0	0.999 6	0.999 6
1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	13.623	13(585,137)	0.05	0.1	0.15~8.0	0.998	0.999 2
氯乙烯	14.082	62(64)	0.15	0.07	0.15~8.0	0.999 4	0.999 4
1-丁烯	14.727	41(55,56)	0.15	0.06	0.15~8.0	0.999 7	0.999 8
1,3-丁二烯	14.876	54(53,50)	0.15	0.06	0.15~8.0	0.998	0.999 6
正丁烷	15.146	43(58,41)	0.15	0.07	0.15~8.0	0.999 8	0.999 9
反-2-丁烯	15.676	56(41,39)	0.25	0.14	0.15~8.0	0.999 7	0.999 7
一溴甲烷	15.993	94(96,93)	0.15	0.12	0.15~8.0	0.999 6	0.999 8
顺-2-丁烯	16.384	56(55,41)	0.25	0.14	0.15~8.0	0.999 7	0.999 9
氯乙烷	16.796	64(49,66)	0.25	0.17	0.15~8.0	0.999 9	0.999 9
乙醇	17.92	45(46,31)	0.5	0.26	1.0~8.0	0.998	0.999 1
丙烯醛	18.572	56(55)	0.25	0.2	0.5~8.0	0.998	0.999 3
丙酮	19.031	58(43)	0.25	0.44	0.25~8.0	0.999 6	0.999 8
异戊烷	19.004	57(56,43)	0.15	0.09	0.15~8.0	0.999 8	0.999 9
一氟三氯甲烷	19.375	101(103,105)	0.05	0.09	0.15~8.0	0.999 5	0.999 7
异丙醇	20.013	45(43)	0.15	0.08	0.15~8.0	0.999 9	0.999 9
1-戊烯	19.793	55(70,42)	0.15	0.08	0.15~8.0	0.999 2	0.999 9
正戊烷	20.404	43(42,41)	0.05	0.05	0.15~8.0	0.999 5	0.999 8
异戊二烯	20.624	67(68,53)	0.15	0.05	1.0~8.0	0.995	0.995
反-2-戊烯	20.803	55(70,39)	0.05	0.06	0.15~8.0	0.999 1	0.999 8
1,1-二氯乙烯	21.012	61(96,98)	0.05	0.07	0.15~8.0	0.999 3	0.999 8
顺-2-戊烯	21.231	55(70,42)	0.05	0.09	0.15~8.0	0.999 1	0.999 8
二氯甲烷	21.329	49(84,86)	0.15	0.11	0.15~8.0	0.999	0.999 4
二硫化碳	21.876	76(78)	0.25	0.17	0.15~8.0	0.999 2	0.999 9
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	21.987	151(153,101)	0.05	0.11	0.15~8.0	0.999 8	0.999 9
2,2-二甲基丁烷	22.322	71(56,57)	0.25	0.2	0.15~8.0	0.999 5	0.999 9
反-1,2-二氯乙烯	23.354	96(98,61)	0.15	0.1	0.15~8.0	0.999 7	0.999 9
1,1-二氯乙烷	23.729	63(65)	0.05	0.06	0.15~8.0	0.999 9	0.999 9
环戊烷	23.861	55(70)	0.25	0.21	0.25~8.0	0.999 7	0.999 8
甲基叔丁基醚	23.908	73(57,41)	0.15	0.08	0.15~8.0	0.999 4	0.999 9
2,3-二甲基丁烷	23.921	43(71)	0.15	0.16	0.15~8.0	0.998	0.999 2
乙酸乙烯酯	24.033	43(86)	0.25	0.28	0.15~8.0	0.999 8	0.999 7
2-甲基戊烷	24.097	71(57)	0.25	0.19	0.15~8.0	0.999 5	0.999 9
2-丁酮	24.516	43(57,72)	0.25	0.28	0.25~8.0	0.999 3	0.999 8
3-甲基戊烷	24.867	56(57,41)	0.25	0.19	0.15~8.0	0.999 1	0.999 9
1-己烯	25.15	56(55,84)	0.25	0.22	0.15~8.0	0.998	0.999 8
顺-1,2-二氯乙烯	25.305	96(98,61)	0.15	0.1	0.15~8.0	0.999 1	0.999 9
乙酸乙酯	25.694	43(88,70)	0.25	0.24	0.15~8.0	0.999 7	0.999 7
正己烷	25.714	57(56,86)	0.25	0.39	0.15~8.0	0.999 4	0.999 9
三氯甲烷	25.849	83(85,47)	0.05	0.07	0.15~8.0	0.999 7	0.999 9
四氢呋喃	26.548	71(72,42)	0.5	0.24	0.5~8.0	0.998	0.998
1,2-二氯乙烷	27.142	62(64,98)	0.05	0.06	0.15~8.0	0.999 5	0.999 8
甲基环戊烷	27.202	69(84)	0.25	0.2	0.15~8.0	0.999 4	0.999 8
2,4-二甲基戊烷	27.266	85(57,43)	0.25	0.22	0.15~8.0	0.999 7	0.999 8
1,1,1-三氯乙烷	27.614	97(99,61)	0.05	0.07	0.15~8.0	0.999 2	0.999 9
苯	28.407	78(77,52)	0.05	0.18	0.15~8.0	0.999 7	0.999 9
四氯化碳	28.684	117(119,121)	0.05	0.34	0.15~8.0	0.998	0.999 9

续表

化合物	保留时间 <i>t</i> /min	定量(辅助) 离子	MDL 加标量 <i>r</i> $\rho/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$	MDL $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	线性范围 <i>r</i> $\rho/(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$	相关系数	
						一次拟合	二次拟合
环己烷	28.924	84(56)	0.05	0.09	0.15~8.0	0.999 5	0.999 5
2-甲基己烷	29.089	85(56)	0.15	0.12	0.15~8.0	0.999 3	0.999 4
2,3-二甲基戊烷	29.265	56(71,57)	0.05	0.06	0.15~8.0	0.999 1	0.999 4
3-甲基己烷	29.541	71(70,56)	0.25	0.22	0.15~8.0	0.999 4	0.999 5
1,2-二氯丙烷	29.791	63(62,76)	0.05	0.06	0.15~8.0	0.999 4	0.999 6
1,4-二氧六烷	30.142	88(58)	2	2.8	2.0~8.0	0.995	0.997
一溴二氯甲烷	30.105	83(85)	0.05	0.1	0.15~8.0	0.999 4	0.999 8
三氯乙烯	30.183	13(295,130)	0.15	0.15	0.15~8.0	0.999 7	0.999 8
2,2,4-三甲基戊烷	30.267	57(41,56)	0.05	0.05	0.15~8.0	0.9991	0.999 2
甲基丙烯酸甲酯	30.382	69(100,99)	0.25	0.27	0.15~8.0	0.998	0.999 3
正庚烷	30.642	71(56,70)	0.05	0.05	0.15~8.0	0.999 3	0.999 4
顺-1,3-二氯-1-丙烯	31.627	75(110,77)	0.15	0.1	0.15~8.0	0.998	0.999 7
4-甲基-2-戊酮	31.688	5(885,100)	0.5	0.38	0.25~8.0	0.999	0.999 7
甲基环己烷	31.931	83(98,55)	0.15	0.09	0.15~8.0	0.998	0.999 4
反-1,3-二氯-1-丙烯	32.505	75(110,39)	0.25	0.2	0.15~8.0	0.996	0.999 4
1,1,2-三氯乙烷	32.876	97(83,99)	0.15	0.19	0.15~8.0	0.999 9	0.999 9
2,3,4-三甲基戊烷	33.153	71(70,55)	0.25	0.27	0.15~8.0	0.999 2	0.999 6
甲苯	33.433	91(92,65)	0.05	0.04	0.15~8.0	0.999 7	0.999 8
2-甲基庚烷	33.666	57(70,99)	0.05	0.04	0.15~8.0	0.999 6	0.999 7
2-己酮	33.754	5(843,100)	0.25	0.28	0.15~8.0	0.996	0.999 7
3-甲基庚烷	34.017	85(84,56)	0.25	0.31	0.15~8.0	0.999 7	0.999 8
二溴一氯甲烷	34.21	129(127,131)	0.05	0.1	0.15~8.0	0.998	0.999 8
1,2-二溴乙烷	34.689	109(107)	0.05	0.09	0.15~8.0	0.999 2	0.999 8
正辛烷	35.121	85(71,57)	0.25	0.38	0.15~8.0	0.999 3	0.999 7
四氯乙烯	35.553	166(164,129)	0.15	0.33	0.15~8.0	0.999 4	0.999 9
氯苯	36.863	11(277,114)	0.05	0.06	0.15~8.0	0.999 7	0.999 9
乙苯	37.548	91(106,105)	0.05	0.05	0.15~8.0	0.999 1	0.999 6
对+间二甲苯	37.885	91(106,105)	0.05	0.04	0.15~8.0	0.999 2	0.999 5
三溴甲烷	38.095	173(171,175)	0.25	0.6	0.15~8.0	0.996	0.999 6
苯乙烯	38.557	104(103,78)	0.15	0.11	0.15~8.0	0.998	0.999 3
1,1,2,2-四氯乙烷	38.719	83(85,95)	0.05	0.37	0.15~8.0	0.999 7	0.999 7
邻二甲苯	38.776	91(106)	0.05	0.04	0.15~8.0	0.999 4	0.999 5
正壬烷	39.063	57(71,85)	0.05	0.05	0.15~8.0	0.999 1	0.999 3
异丙苯	39.86	105(120)	0.05	0.06	0.15~8.0	0.999 2	0.999 8
正丙苯	40.829	91(120)	0.05	0.05	0.15~8.0	0.999 8	0.999 8
间乙基甲苯	41.011	105(120)	0.15	0.1	0.15~8.0	0.999 2	0.999 8
对乙基甲苯	41.109	105(120)	0.05	0.06	0.15~8.0	0.999 2	0.999 9
1,3,5-三甲基苯	41.23	105(120)	0.05	0.05	0.15~8.0	0.997	0.999 7
邻乙基甲苯	41.639	105(120)	0.05	0.05	0.15~8.0	0.998	0.999 8
1,2,4-三甲基苯	42.067	105(120)	0.05	0.04	0.15~8.0	0.997	0.999 5
正癸烷	42.175	57(85,71)	0.05	0.09	0.15~8.0	0.999	0.999 5
氯代甲苯	42.351	91(126)	0.5	0.46	0.5~8.0	0.97	0.998
1,3-二氯苯	42.418	146(148,111)	0.25	0.39	0.15~8.0	0.999 6	0.999 6
1,4-二氯苯	42.55	146(148,111)	0.25	0.57	0.15~8.0	0.999 3	0.999 3
1,2,3-三甲基苯	42.962	105(120)	0.05	0.06	0.15~8.0	0.998	0.999 4
1,2-二氯苯	43.279	146(148,111)	0.15	0.17	0.15~8.0	0.999 5	0.999 8
间二乙基苯	43.546	105(119,134)	0.25	0.21	0.15~8.0	0.999 2	0.999 3
对二乙基苯	43.742	119(105,134)	0.25	0.31	0.15~8.0	0.999 2	0.999 2
正十一烷	44.788	57(71,85)	0.25	0.24	0.15~8.0	0.999 2	0.999 2
1,2,4-三氯苯	46.948	182(180,109)	0.5	0.64	0.15~8.0	0.98	0.998
正十二烷	47.144	57(71,85)	0.25	0.26	0.15~8.0	0.999 2	0.999 5
萘	47.346	128(129,127)	0.25	0.24	0.15~8.0	0.98	0.997
六氯丁二烯	48.194	225(223,262)	0.25	0.71	0.15~8.0	0.999 5	0.999 8

为 $n-1$ 时的 t 值, n 为重复测定的次数。108 种 VOCs 的方法检出限为 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 见表 1—表 2。

分别抽取 15 mL、25 mL、50 mL、100 mL、200 mL、300 mL、400 mL、600 mL 和 800 mL 标准气体,同时加入 25.0 mL 内标标准使用气,配制目标物摩尔比分别为 0.2 nmol/mol、0.3 nmol/mol、0.5 nmol/mol、1.0 nmol/mol、2.0 nmol/mol、3.0 nmol/mol、4.0 nmol/mol、6.0 nmol/mol 和 8.0 nmol/mol,内标摩尔比为 6.25 nmol/mol。乙酸乙烯酯、氯代甲苯、1,2,4-三氯苯和萘采用平均相对响应因子法制作标准曲线时,虽然平均 RSD 满足 $\leq 30\%$ 的要求^[9],但已明显呈现向上弯的二次曲线。

所有物质采用二次拟合的相关系数基本上都优于一次拟合,且所有物质的相关系数均能达到 0.995 以上。采用一次或二次曲线拟合时,相关系数优劣基本取决于高浓度点,而低浓度点对相关系数的贡献并不明显。采用相对响应因子拟合时,优劣基本取决于低浓度点,而高浓度点对相关系数的贡献并不明显。低浓度样品采用平均相对响应因子法制作标准曲线进行定量,当相对响应因子的相对标准偏差超过 15% 时,对高浓度样品的定量偏差较大,建议改用一次拟合或二次拟合做标准曲线进行定量。

2.3 精密度与准确度

用上述方法分别测定 0.15 nmol/mol、0.5 nmol/mol、2 nmol/mol 3 个摩尔比的标准样品,重复测定 7 次,RSD 分别为 1.9%~19.7%、4.1%~19.9%、4.6%~18.4%,回收率分别为 62.3%~138%、61.2%~126%、70.0%~119%。

2.4 保留时间重复性

在连续测定 182 个实际样品时发现,每进一定数量的实际样品,保留时间会出现周期性向前漂移的情况,且轻组分向前漂移尤为明显,在正戊烷之前出峰的组分保留时间比平均保留时间提前 0.2 min 以上,正戊烷之后出峰的组分保留时间重现性较好。

出现保留时间漂移可能有两种原因,一种是氮气流量不稳定,考虑是否在做预浓缩时,同时使用

了其他耗气量大的前处理设备;另一种是由样品中的水分引起。由于没有使用其他耗气量大的前处理设备,因而样品保留时间漂移是由样品中的水分引起的。南方春季空气湿度较大,容易引起保留时间漂移的情况发生。若在上样前采用氮气加压稀释,则不出现保留时间漂移的情况。故即便采用 6 L 罐体采集空气样品,有充足的样品进行浓缩的情况下,仍需在实验室做加压稀释处理。

3 结语

采用大气预浓缩系统结合冷柱箱与切割技术,通过气质联用仪配置 FID 检测器,对环境空气中 108 种有机污染物进行测试,该方法灵敏度高,仪器线性好,1 次进样有效分离,分析时间短,样品处理方式简单,易操作,定性、定量效果好,测定期间要注意南方空气湿度对测定结果的影响。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 608-609.
- [2] 张志众, 李云凯, 李兵. 热脱附-GC/MS 法测定垃圾填埋场周围空气中氯代烃[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(6): 46-48.
- [3] 环境保护部. HJ 645—2013 环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [4] 王荟, 高占敏, 赵艳, 等. 超低沸点挥发性有机物测定中的要点分析[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(4): 46-48.
- [5] 杜健, 李宁, 钱萌, 等. 预浓缩-气相色谱法分析 30 种挥发性有机物气体标准样品[J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2375-2385.
- [6] 李虹杰, 肖庆, 韩长绵, 等. 低温空管冷冻浓缩技术-GC-MS-FID 法自动监测环境空气中 VOCs[J]. 中国环境监测, 2017, 33(6): 100-110.
- [7] 许百环. 苏玛罐-冷阱富集-GC-MS 同时测定环境空气中 108 种 VOCs[J]. 广东化工, 2017, 44(18): 227-231.
- [8] 周志洪, 冯爽. 使用罐采样-大气预浓缩仪结合 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统分析大气中 104 种挥发性有机物[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1869-1872.
- [9] 环境保护部. HJ 759—2015 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.