

正压罐采样-预浓缩-GC/MS法测定空气中痕量卤代烃

由希华,张凤菊,李琳,曹方方,李红莉*
(山东省生态环境监测中心,山东 济南 250101)

摘要:采用正压罐采样-预浓缩-GC/MS法同时测定空气中16种卤代烃,通过优化试验条件,使16种痕量卤代烃在30 min内实现分离,目标物分别在40 pmol/mol~200 pmol/mol和5 pmol/mol~100 pmol/mol范围内线性良好,方法检出限为4 pmol/mol~55 pmol/mol。标准气体6次测定结果的RSD为1.0%~7.2%,空白样品加标回收率为72.5%~125%。

关键词:卤代烃;预浓缩;气质联用法;环境空气

中图分类号:O657.63 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2024)02-0049-04

Determination of Trace Halogenated Hydrocarbons in Air by Canister Collecting-Preconcentration-GC/MS

YOU Xihua, ZHANG Fengju, LI Lin, CAO Fangfang, LI Hongli*
(Shandong Provincial Eco-environment Monitoring Center, Jinan, Shandong, 250101, China)

Abstract: 16 halogenated hydrocarbons in air were simultaneously determined by canister collecting-preconcentration-GC/MS. By optimizing the test conditions, 16 trace halogenated hydrocarbons were separated within 30 min. The target objects had good linearity in the range of 40 pmol/mol to 200 pmol/mol and 5 pmol/mol to 100 pmol/mol. The method detection limits were from 4 pmol/mol to 55 pmol/mol. The RSDs of 6 measurements of standard gas ranged from 1.0% to 7.2%. The recoveries of blank samples were from 72.5% to 125%.

Key words: Halogenated hydrocarbon; Preconcentration; GC-MS; Ambient air

臭氧层物质(ODS)是一类能够穿越对流层进入平流层破坏臭氧层的卤素化合物。ODS包括的种类很多,常见的有氟氯烃(CFCs)、氢氯氟烃(HCFCs)、四氯化碳等,这些卤化物在紫外线的辐射下产生一系列复杂的化学反应,生成有卤素的氧化物和纯氧,会破坏臭氧层。ODS无毒、无味、热稳定性好,不可燃、化学性质稳定且密度大于空气,主要存在于平流层,可造成严重的臭氧损耗,甚至形成臭氧空洞,使地球上的生物遭受紫外线的伤害,影响人类和生物的生存^[1-6]。而氢氟烃(HFCs)作为温室气体则会促进全球气候变暖。上述痕量卤代烃也成为《蒙特利尔议定书》和《京都议定书》中受控物质^[7-9]。为了更好地保护臭氧层和防止全球气候变暖,需要对环境空气中的ODS和HFCs进行监测。

ODS及HFCs类物质在大气中浓度极低(pmol/mol级别),由于沸点低、极性高、难分离,二

氧化碳和水对其测定存在干扰,为检测带来了较大难度^[10-13],且目前国内尚无标准方法,探寻一种简单、可靠、适用性强、准确度高、灵敏度好的检测方法具有一定意义。今建立正压罐采样,预浓缩-GC/MS法测定痕量卤代烃,通过优化预浓缩和气质联用的试验条件,使空气中16种ODS和HFCs可同时测定。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890B/5977B气相色谱/质谱分析仪,美国安捷伦科技有限公司;Gas-Pro毛细管柱

收稿日期:2023-02-21;修订日期:2024-02-28

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2020ZD21)

作者简介:由希华(1978—),女,山东海阳人,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

*通信作者:李红莉 E-mail: lihongli1225@163.com

(60 m×0.320 mm), 3100D 型自动清罐仪, 4600D 型动态稀释仪, 7200 型预浓缩仪, 7016D 型自动进样器; RGSZ-1 型苏玛罐正压采样器, 青岛容广电子技术有限公司; 3.2 L 的苏玛罐, 美国 ENTECH 公司。

4 L 大气本底浓度的标气 (16.3 pmol/mol ~ 270 pmol/mol), 由中国计量科学研究院提供。

1.2 样品采集与测定

样品采集: 选择 3 L 预真空、电抛光和钝化处理的不锈钢罐, 用正压采样器采集环境空气样品。将清洗好的采样罐连接正压采样器, 采样至罐内压力达 2.07×10^5 Pa 时停止采样, 关闭采样阀, 标注采样信息, 带回实验室, 待测。

样品测定: 将装有标气的苏玛罐安装在自动进样器上, 取 1 200 mL 标准样品, 经 Nafion 管除水、三级冷阱预浓缩后进入气相色谱/质谱仪分析, 建立目标组分的工作曲线。取 1 200 mL 待测样品, 经 Nafion 管除水、三级冷阱预浓缩仪去除干扰物质, 聚焦后进入气相色谱/质谱仪分析, 根据峰面积和工作曲线得到各组分含量, 再根据进样体积算出待测样品的浓度。采用交叉连续进样的方式测定^[14-15], 质谱参数见表 1。

1.3 仪器条件

预浓缩条件: 一级冷阱为空阱, 捕集温度为 -40 °C, 解吸预加热温度为 0 °C, 解吸温度为 0 °C,

烘烤温度为 130 °C; 二级冷阱为填充 Tenax 多孔聚合物树脂的捕集阱, 捕集温度为 -150 °C, 解吸温度为 220 °C, 烘烤温度为 220 °C; 三级冷阱聚焦温度为 -190 °C, 解吸温度为 80 °C。

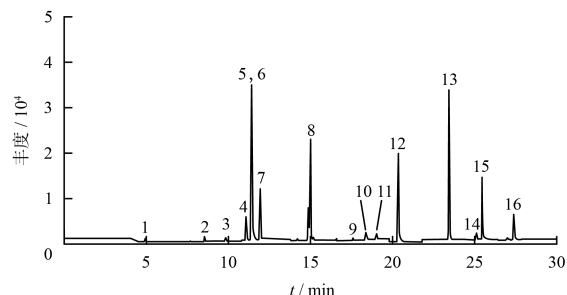
气相色谱参数: 程序升温, 40 °C 保持 2 min, 5 °C/min 升至 100 °C 保持 2 min, 再以 10 °C/min 升至 150 °C, 保持 5 min, 再以 10 °C/min 升至 220 °C, 保持 5 min; 柱流量为 1.5 mL/min; 进样口温度为 220 °C。

质谱参数: MSD 传输线温度为 280 °C, 离子源温度为 230 °C, 四极杆温度为 150 °C; EI 电压为 70 eV, 扫描模式选择离子扫描 SIM^[16]。

2 结果与讨论

2.1 标定系统

使用大气本底浓度的卤代烃标准气体按照上述样品分析方法进样 1 200 mL, 在 1.3 条件下, 采用 SIM 模式测定, 16 种卤代烃的混合标准气体总离子流见图 1。



1—三氟甲烷; 2—二氟甲烷; 3—五氟一氯乙烷; 4—五氟乙烷; 5—1,1,1-三氟乙烷; 6—二氯二氟甲烷; 7—一氯二氟甲烷; 8—1,1,1,2-四氟乙烷; 9—1,1,1-二氟乙烷; 10—1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷; 11—1-氯-1,1-二氟乙烷; 12—三氯氟甲烷; 13—1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷; 14—一氟二氯乙烷; 15—三氯甲烷; 16—四氯化碳。

图 1 16 种卤代烃的总离子流

Fig. 1 Total ion flow of 16 halogenated hydrocarbons

使用大气本底浓度 ODS 和 HFCs 标准物质, 分析时采用空气样品和标气样品交替分析, 即 S-X-S-X-S (S 为标气, X 为样品气), 根据获得的色谱峰信号计算空气样品中目标化合物的浓度^[15], 计算公式如下。

$$C_x = \frac{2 \times C_s \times A_x}{H_{x1} + H_{x2}}$$

式中: C_x 为空气样品中目标物质的浓度; A_x 为目标物峰面积; C_s 为标准气中目标物的浓度; H_{x1} 和 H_{x2} 分别为前后两个标准气样品的峰面积。

表 1 质谱参数

Table 1 Mass spectrum parameter

化合物	定量离子 辅助定性离子	
	m/z	m/z
三氟甲烷 (HFC-23)	69	51
二氟甲烷 (HFC-32)	51	33
五氟一氯乙烷 (CFC-115)	85	69, 119
五氟乙烷 (HFC-125)	101	51, 69
1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a)	69	65
二氯二氟甲烷 (CFC-12)	85	87, 50
一氯二氟甲烷 (HCFC-22)	51	67
1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	69	83
1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	51	65, 47
1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷 (CFC-114)	85	135, 87
1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)	65	85
三氯氟甲烷 (CFC-11)	101	103, 105
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (CFC-113)	101	151, 153
一氟二氯乙烷 (HCFC-141b)	81	83
三氯甲烷 (CHCl_3)	83	85, 49
四氯化碳 (CCl_4)	117	119, 121

2.2 方法检出限

大气本底浓度的标准气体进样 1 200 mL, 按照

样品分析方法平行做 7 组试验, 根据公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算各组分的方法检出限, 结果见表 2。

表 2 低、高浓度卤代烃精密度试验结果

Table 2 Precision test results of low and high concentration of halogenated hydrocarbons

化合物	标准浓度/ ($\text{pmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	检出限/ ($\text{pmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	测定下限/ ($\text{pmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	背景值/ ($\text{pmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	低浓度		高浓度	
					均值/ ($\text{pmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	RSD/%	均值/ ($\text{pmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	RSD/%
HFC-23	85.2	19	76	31	87.3	2.7	216.7	2.8
HFC-32	29.5	12	48	21	51.9	3.0	88.2	4.3
CFC-115	35.5	13	52	30	43.9	5.4	121.8	3.2
HFC-125	120	24	96	113	47.2	4.0	120.5	4.0
HFC-143a	26.7	10	40	24	35.8	6.2	123.2	5.1
CFC-12	10.8	7	28	10	271.6	1.3	617.6	1.0
HCFC-22	8.77	4	16	9	185	2.1	516	1.0
HFC-134a	226.8	40	160	228	93	2.3	209	3.6
HFC-152a	503	55	220	501	47.9	6.3	86.3	7.0
CFC-114	70.0	16	64	70	36.1	4.5	100.2	7.2
HCFC-142b	16.3	8	32	16	44.6	4.4	87.8	5.6
CFC-11	29.1	12	48	25	202.6	3.0	467.8	1.3
CFC-113	24.7	13	52	22	68.8	5.6	214.0	2.6
HCFC-141b	270	34	136	252	42.7	4.1	110.1	4.4
CHCl ₃	16.9	8	32	14	36.0	6.3	87.5	4.0
CCl ₄	77.2	19	76	79	68.9	3.1	200.2	2.9

其中, 背景值为美国国家海洋与大气管理局 (NOAA) 负责的 14 个大气本底观测站点 2019 年的平均浓度。

由表 2 可知, 上述 16 种目标化合物的方法检出限在 4 pmol/mol ~ 55 pmol/mol 之间, 测定下限在 16 pmol/mol ~ 220 pmol/mol 之间, 方法检出限较低, 均明显低于大气背景值, 表明该方法能对环境空气 16 种目标化合物进行定量分析。

2.3 精密度与准确度

使用高纯氮气稀释标准浓度气体, 配制成 40 pmol/mol ~ 200 pmol/mol 和 5 pmol/mol ~ 100 pmol/mol 的标准系列, 进样体积 1 200 mL, 按 1.2 所述, 在 1.3 条件下平行测定 6 次, 结果见表 2。由表 2 可知, 16 种卤代烃的 RSD 均在 10% 以内, 说明该方法精密度良好。

采用空白加标回收试验验证方法准确性, 结果见表 3。由表 3 可见, 16 种目标物加标回收率为 72.5% ~ 125%, 表明方法准确度良好。

2.4 实际样品的测定

在某区域环境空气采样点, 按 1.2 所述采集 6 个空气样品, 并在 1.3 条件下测定, 结果检出大部分目标物, CFC-12 和 HCFC-22 最高, CFC-

12 和背景点浓度持平, 而 HCFC-22 浓度则明显高于背景点浓度。该区域空气中监测数据表明, 《蒙特利尔议定书》中已淘汰物种的浓度基本和背景点浓度持平, 说明 CFCs 已经得到很好的控制, 证实了我国对 CFCs 类物质的有效减排。

表 3 加标回收试验结果

Table 3 Results of recovery test

化合物	加标量/ ($\text{pmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	测定值/ ($\text{pmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	加标回收率/%
HFC-23	80	76	95.5
HFC-32	40	46	115
CFC-115	41	36	87.8
HFC-125	39	38	97.4
HFC-143a	40	37	92.5
CFC-12	238	215	90.3
HCFC-22	197	180	91.4
HFC-134a	79	71	89.9
HFC-152a	40	31	77.5
CFC-114	34	28	82.4
HCFC-142b	40	50	125
CFC-11	203	197	97.0
CFC-113	79	68	86.1
HCFC-141b	40	31	77.5
CHCl ₃	40	29	72.5
CCl ₄	78	65	83.3

3 结语

使用正压采样器实现大体积进样,采用 Nafion 管联合三级冷阱预浓缩富集,有效去除样品中的水分,避免其对低沸点组分的干扰,提高了检测灵敏度。采取交叉连续进样方式,使用 SIM 模式进行扫描,采用大气本底浓度 ODS 和 HFCs 标准物质作为标准气体定量,避免使用二级稀释标气带来的稀释误差,同时对三级预浓缩条件和气相色谱条件进行优化,可有效提高检测准确度。该方法简单快捷,检出限低,可用于空气中痕量卤代烃的测定。该方法在实验室现有仪器的基础上进行优化,对二氧化碳的干扰无法完全去除,二氧化碳被富集会占据吸附管吸附容量,从而影响灵敏度,采用 SIM 模式,可有效避免二氧化碳的干扰。后期可以考虑在采样时去除水和二氧化碳对样品测定的干扰。

[参考文献]

- [1] 吕达. 消耗臭氧层物质(ODS)管理研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(1): 13-16.
- [2] 吴家翔, 周志恩, 陈刚才, 等. 消耗臭氧层物质建设项目管理现状与展望[J]. 环境影响评价, 2015, 37(5): 84-87.
- [3] 张凤菊, 张保良, 曹方方, 等. 山东省传输通道城市大气中 VOCs 污染特征及化学活性研究[J]. 环境监测管理与技术, 2022, 34(3): 21-24.
- [4] 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): 46-49.
- [5] ZENG L W, DANG J, GUO H, et al. Long-term temporal variations and source changes of halocarbons in the Greater Pearl River Delta region, China[J]. Atmospheric Environment, 2020, 234: 117550.
- [6] SARKAR S, FAN W H, JIA S G, et al. A quantitative assessment of distributions and sources of tropospheric halocarbons measured in Singapore[J]. Science of the Total Environment, 2018, 619(620): 528-544.
- [7] MOLINA M J, ROWLAND F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes; Chlorine atom-catalysed destruction of ozone [J]. Nature, 1974, 249(5460): 810-812.
- [8] ROWLAND F S. Chlorocarbon compounds and stratospheric ozone [J]. Journal of Photochemistry, 1976, 5(3): 180.
- [9] RAMANATHAN V. Greenhouse effect due to chlorofluorocarbons; Climatic implications [J]. Science, 1975, 190(4209): 50-52.
- [10] 黄忠辉, 贺辉, 聂鹏, 等. 预浓缩-GC-MSD/ECD 测定环境空气中痕量卤代烃[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2755-2761.
- [11] 杜明月, 郭龙, 林勇, 等. 罐采样-预浓缩-气相色谱质谱法测定环境空气中 10 种消耗臭氧层物质[J]. 化学试剂, 2021, 43(11): 1551-1555.
- [12] 周伟峰. 气相色谱-质谱法检测空气中 15 种消耗臭氧层物质方法研究[J]. 能源与环保, 2021, 43(10): 23-27.
- [13] 张凤菊, 金玲仁, 李红莉, 等. 预浓缩-气质连用法测定高山大气中氯氟烃[J]. 中国环境监测, 2016, 32(3): 105-109.
- [14] 姚波, 周凌晔, 张芳, 等. 气相色谱-电子捕获检测法在线观测 12 种卤代温室气体[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 1158-1162.
- [15] 姚波, 周凌晔, 刘钊, 等. 北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2449-2453.
- [16] 环境保护部. 硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法: HJ 1058—2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [17] 熊燕娜, 臧文超, 焦永杰, 等. 发达国家工业场地拆迁过程中污染防治管理经验及启示[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(1): 1-5.
- [18] 刘玮晶, 刘焯, 汪子意, 等. 典型工业遗留场地土壤污染特征分析及风险评估[J]. 环境监测管理与技术, 2021, 33(4): 40-44.
- [19] 郑菲. 典型 DNAPLs 在饱和多孔介质中的运移及修复研究[D]. 南京: 南京大学, 2015.
- [20] KANG X Y, KOKKINAKI A, KITANIDIS P K, et al. Improved characterization of DNAPL source zones via sequential hydrogeophysical inversion of hydraulic-head, self-potential and partitioning tracer data[J]. Water Resources Research, 2020, 56(8): 1-26.
- [21] 牛真茹, 李飞飞, 袁震, 等. 高密度电法与钻探法点面结合综合探查场地埋层空间分布特征[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2021, 38(2): 79-86.
- [22] 陈梦舫, 韩璐, 罗飞. 污染场地土壤与地下水精细化风险评估理论与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2022.
- [23] 姜勇, 徐刚, 杨洁, 等. 高密度电法在原位修复土壤过程中的监控研究[J]. 环境监测管理与技术, 2020, 32(6): 18-22.
- [24] 杨勇, 何艳明, 栾景丽, 等. 国际污染场地土壤修复技术综合分析[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(10): 92-98.
- [25] 黄中敏, 刘战胜. 地球物理方法在地下水有机污染 DNAPLs 的调查与监测中的应用[J]. 环境科技, 2006, 19(4): 39-42.
- [26] 朱建勇, 邓亚平, 施小清, 等. 高密度电阻率法探测 DNAPLs 污染的适宜性探讨[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(1): 144-151.
- [27] 高尚, 王磊, 龙涛, 等. 污染地块中高密度非水相液体(DNAPLs)迁移特征及判定调查技术研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(4): 289-299.
- [28] DOOLITTLE J A. Using ground-penetrating radar to increase the quality and efficiency of soil surveys[J]. Research, 1987, 20: 11-32.
- [29] 陈峰. 高密度电法在污染场地调查中的应用研究[J]. 环境与发展, 2018, 30(7): 25-26.