

热脱附 - 气质联用法测定环境空气中的挥发性有机物

邓桂凤 余翀天

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

Trace GC 1310-ISQ 单四极杆气质联用；Markes Thermal Desorber；环境空气；挥发性有机物；HJ644；TO-17

目标

采用固体吸附剂富集环境空气中的挥发性有机物，建立一种分析环境空气中挥发性有机污染物的检测方法，满足简单、快速、灵敏度高要求，能够检测出环境空气中痕量的挥发性有机物。

引言

清洁的空气是人类赖以生存的最基本条件，也是现今民众的关注热点。大多数环境空气中的挥发性有机物都是对人体有毒有害的物质，有可能引起光化学污染和臭味等问题。因此建立高效灵敏的分析检测方法尤为重要。

挥发性有机物 (volatile organic compounds) 定义有好几种，如美国的定义，对沸点初馏点不作限定，强调参加大气光化学反应，不参加大气光化学反应的就叫作豁免溶剂，如丙酮、四氯乙烯等。而世界卫生组织和巴斯夫则对沸点或初馏点作限定，不管其是否参加大气光化学反应。国际标准 ISO 4618/1-1998 和德国 DIN 55649-2000 标准对沸点初馏点不作限定，也不管是否参加大气光化学反应，只强调在常温常压下能自挥发。由于挥发性有机物并非单一的化合物，各化合物之间的相加、相乘作用不够清楚，且不同时间地点挥发性有机物的组分也不尽相同，因此对人体健康的影响也有所变化。大体的危害如下：影响中枢神经系统，出现头晕、头痛、无力、胸闷等症状；感觉性刺激，嗅味不舒适，刺激上呼吸道及皮肤；影响消化系统，出现食欲不振、恶心等；怀疑性危害：局部组织炎症反应、过敏反应、神经毒性作用。能引起机体免疫水平失调，严重时可损伤肝脏和造血系统，出现变态反应等^[2-4]。



目前在环境空气检测的法规中，美国 EPA 的相关标准仍然受到大家的推崇。美国 EPA 方法中测定环境空气中挥发性有机物的方法有 TO-1、TO-14、TO-15 和 TO-17，这些方法都与热脱附 (TD) 相关^[1-5]。而目前国内环境标准 HJ644-2013 则综合参考了美国 EPA 的现行标准，摸索出了适合在国内推广的检测方法^[6]。即采用热脱附 - 气相色谱 (TD-GCMS)，对环境空气中痕量的 VOCs 进行分析检测。遵循 HJ644 的方法，做出完全符合标准要求的结果，证明采用赛默飞 GCMS 能够准确灵敏地检测出环境空气中的挥发性有机物。

仪器

Thermo Scientific™ ISQ 单四极杆气质联用仪，包括：
-TRACE 1310 气相色谱，配分流不分流进样口
-ISQ LT 单四极杆质谱
Markes TD100 热脱附自动进样器
Thermo Scientific™ TraceFinder3.2 数据处理系统

试剂、标准品及材料

定制 VOC 混标 (35 组份, 2000 µg/mL, HJ 644-2013 环境空气挥发性有机物种的测定) 标准品; 购自美国 o2si smart solutions;

甲醇 (CH₃OH), HPLC 级 (Fisher Scientific P/N A452-4)。

4- 溴氟苯 (BFB) 溶液, 浓度 100.0mg/L, 购自美国 o2si smart solutions。

吸附管: 不锈钢材质, 填料为 Graphitised Carbon Black+Carbonised Molecular Sieve, 由 Markes international 提供, P/N: C2-AXXX-5270。

聚焦冷阱: Air Toxic Analyser Trap, 玻璃材质, 由 Markes international 提供, P/N: U-T15ATA-2S。

恒流空气采样泵 ACTI-VOC™ low-flow pump, 由 Markes international 提供, P/N: C-LFP-01。

标准溶液的制备

工作曲线溶液: 取适量 HJ644 标准品溶液于 50 mL 容量瓶中, 甲醇作为稀释溶剂, 配置成浓度为: 5.00、10.00、20.00、50.00、100.0、200.0 µg/mL 的标准溶液, 摇匀。分别取 1 µL 注入热脱附管中, 氮气流速为 30 ml/min 的情况下吹扫 4.5 min, 而后两端盖管, 待分析。

吸附管的老化和保存

新购的吸附管需进行活化, 首先在 100°C, 氮气流量 50 ml/min 状态下活化 1h, 然后在 200°C, 氮气流量 50 ml/min 状态下活化 1h; 再而在 300°C, 氮气流量 50 ml/min 状态下活化 1h, 最后在 380°C, 氮气流量 50 ml/min 状态下活化 1h。活化后的吸附管无需再活化, 之后的每次使用只需老化即可。

每次使用之后的老化过程为: 首先在 100°C, 氮气流量 50 ml/min 状态下活化 15 min, 然后在 200°C, 氮气流量 50 ml/min 状态下活化 15 min; 再而在 300°C, 氮气流量

50 ml/min 状态下活化 15 min, 最后在 380°C, 氮气流量 40 ml/min 状态下活化 15 min。老化后的吸附管两端应立即密封, 如果不马上使用则应保存在装有硅胶混合物的干燥器内, 待用。

TD100 条件

Pre-desorption Time and Flow: 1min for dry purge at 20ml/min

Tube desorption Temp.: 320°C

Tube desorption Time: 10min, Trap in line, Trap flow 20ml/min, split flow:20ml/min

Trap purge time: 2.0min

Cold trap low temp: 25°C

Cold trap high temp:310°C for 3 min

Split ratio: 10:1 outlet split

Trap heating rate: 40°C /S

TD flow path temp: 150°C

GC 条件

色谱柱: Thermo Scientific™ TG-624 (60 m × 0.32 mm × 1.8 µm, PN: 26085-3410)

升温程序: 35°C (5 min), 5°C /min to 230 °C (1 min)

进样口: 进样口温度: off; Splitless;

载气: 高纯氮 (99.999%), 恒流模式,

流速: 1.6 mL/min

MS 条件

离子源温度: 220 °C

传输线温度: 250 °C

离子化方式: EI, 70 eV

扫描方法: 全扫描模式扫描, 扫描范围: m/z 35-300

表 1.34 种 VOCs 保留时间及特征离子

序号	化合物名称	化合物英文名称	CAS No.	定量离子	辅助离子	保留时间 min
1	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoromethane	76-13-1	151	101,103	8.08
2	1,1- 二氯乙烯	1,1 -Dichloroethene	75-35-4	61	96,63	8.13
3	氯丙烯	Allyl chloride	107-05-1	41	39,76	9.18
4	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	49	84,86	9.59
5	1,1- 二氯乙烷	1,1 -Dichloroethane	75-34-3	63	65	11.35
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	61	96,98	12.18
7	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	83	85,47	13.58
8	1,1,1- 二氯乙烷	1,1,1 -Trichloroethane	71-55-6	97	99,61	13.94
9	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	117	119	14.24
10	苯	Benzene	71-43-2	78	77,50	14.83
11	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	62	64	15.07
12	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	130	132,95	16.43
13	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	63	41,62	17.13

序号	化合物名称	化合物英文名称	CAS No.	定量离子	辅助离子	保留时间 min
14	反式-1,3-二氯乙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	75	39,77	18.95
15	甲苯	Toluene	108-88-3	91	92	19.69
16	顺式-1,3-二氯乙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	75	39,77	20.46
17	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	97	83,61	20.93
18	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	166	164,131	21.04
19	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	107	109	22.25
20	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	112	77,114	23.52
21	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	91	106	23.73
22	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	630-20-6	83	85	23.75
23	2个(间,对-二甲苯)	m,p-Xylene	108-38-3/106-42-3	91	106	24.07
24	邻-二甲苯	o-Xylene	95-47-6	91	106	25.19
25	苯乙烯	Styrene	100-42-5	104	78,103	25.26
26	4-乙基甲苯	4-Ethyltoluene	622-96-8	105	120	27.71
27	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	105	120	27.92
28	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	105	120	29.01
29	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	146	148,111	29.88
30	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	146	148,111	30.17
31	苄基氯	Benzyl chloride	100-44-7	91	126	30.61
32	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	146	148,111	31.27
33	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	180	182,184	36.02
34	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	225	227,223	36.39

结果与讨论

在正式分析标样和样品之前,首先对仪器进行BFB调谐,而后取1 μL 浓度为1.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的BFB溶液(浓度)注入热脱附管中,按照样品的条件进行解析分析,得到BFB

的总离子流图及对应的质谱图,如图1,具体得到各个特征离子的比例见表2,可以看到仪器符合BFB调谐结果。之后再开始进行标准样品管和实际样品管的分析,图2即为标准品的总离子流图。

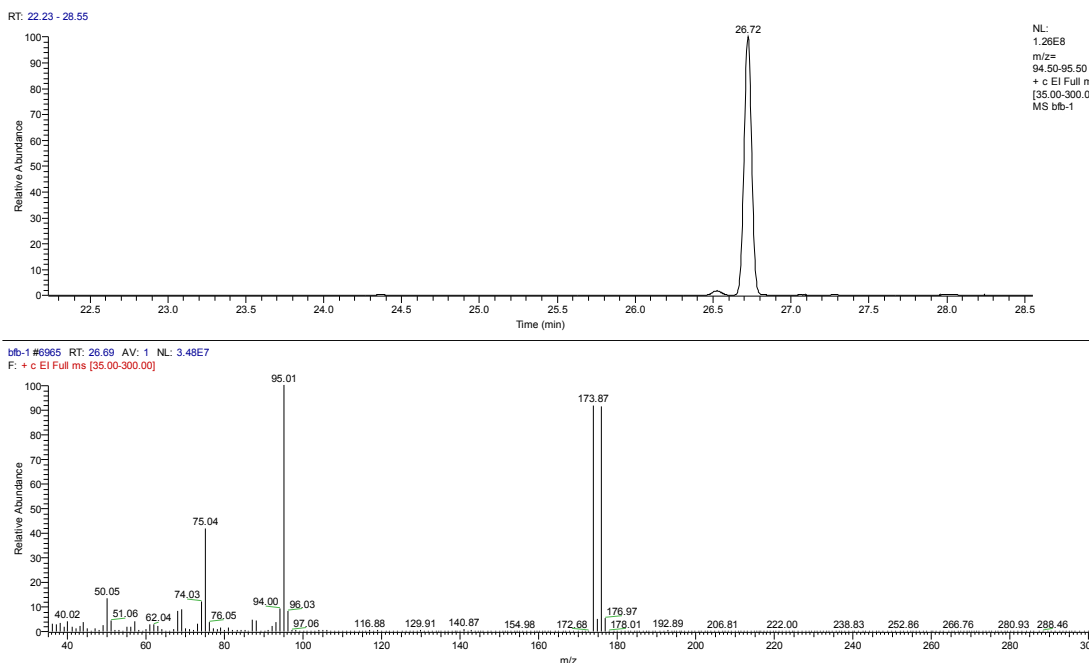
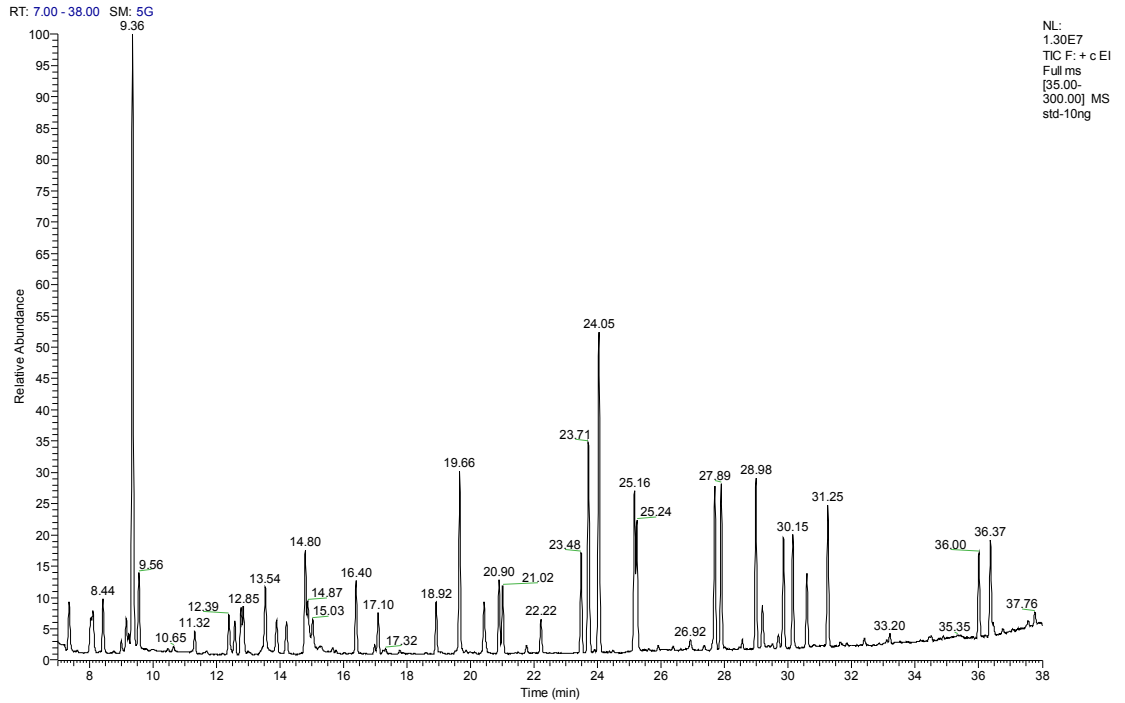


图 1. BFB 调谐液的总离子流图及对应质谱图

标准品色谱图

图 2. 标准溶液全扫描总离子流图 (10.00 μg)

线性、检出限及 RSD

配置混合标准溶液, 采用甲醇稀释, 配置成浓度为: 5.00、10.00、20.00、50.00、100.0、200.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液, 摇匀。分别取 1 μL 注入热脱附管中, 氮气吹扫 4.5 min 后两端盖管密封, 待分析, 考察各组分的线性。实验结果表明 34 种组分在 5.00-200.0 ng 范围内线性关系良好, 线性相关系数均大于 0.995 (见表 3)。对浓度为 10.00 ng 标准样品平行测试 3 针, RSD 在 0.71-8.02 % 之间, 重复性良好。该方法检测限范围为 0.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -3.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 仪器灵敏度高 (见表 2)。

表 2. BFB 调谐液要求离子比例及实测离子比例

特征离子 m/z	理论要求范围 %	实测范围 %
50	8% ~ 40%	13.45%
75	30% ~ 80%	41.82%
95	基峰, 100%	基峰, 100%
96	5% ~ 9%	8.08%
173	小于 174 的 2%	0.32%
174	大于 95 的 50%	91.58%
175	174 的 5% ~ 9%	5.55%
176	174 的 93% ~ 101%	99.76%
177	176 的 5% ~ 9%	5.80%

表 3. 保留时间、线性及检出限数据 (n=5)

序号	化合物	保留时间 min	线性范围 ng	R ²	检出限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	RSD/%
1	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoromethane	8.08	10.00-200.0	0.9974	3.33	1.17
2	1,1-Dichloroethene	8.13	10.00-200.0	0.9997	3.33	3.35
3	Allyl chloride	9.18	10.00-200.0	0.9998	3.33	0.60
4	Methylene chloride	9.59	10.00-200.0	0.9991	3.33	8.83
5	1,1-Dichloroethane	11.35	10.00-200.0	0.9989	3.33	4.74
6	cis-1,2-Dichloroethene	12.18	10.00-200.0	0.9982	3.33	4.94
7	Trichloromethane	13.58	10.00-200.0	0.9980	3.33	2.73

序号	化合物	保留时间 min	线性范围 ng	R ²	检出限 µg/m ³	RSD/%
8	1,1,1-Trichloroethane	13.94	10.00-200.0	0.9981	3.33	5.47
9	Carbon tetrachloride	14.24	10.00-200.0	0.9990	3.33	3.77
10	Benzene	14.83	10.00-200.0	0.9992	3.33	0.75
11	1,2-Dichloroethane	15.07	10.00-200.0	0.9987	3.33	5.77
12	Trichloroethylene	16.43	10.00-200.0	0.9995	3.33	3.39
13	1,2-Dichloropropane	17.13	10.00-200.0	0.9981	3.33	3.19
14	trans-1,3-Dichloropropene	18.95	10.00-200.0	0.9983	3.33	5.06
15	Toluene	19.69	10.00-200.0	0.9988	3.33	5.19
16	cis-1,3-Dichloropropene	20.46	5.00-100.0	0.9985	0.67	2.68
17	1,1,2-Trichloroethane	20.93	5.00-100.0	0.9984	0.67	3.67
18	Tetrachloroethylene	21.04	10.00-200.0	0.9998	0.67	2.33
19	1,2-Dibromoethane	22.25	10.00-200.0	0.9984	0.67	4.31
20	Chlorobenzene	23.52	5.00-100.0	0.9985	0.67	6.08
21	Ethylbenzene	23.73	10.00-200.0	0.9979	0.67	4.53
22	1,1,2,2-Tetrachloroethane	23.75	5.00-100.0	0.9987	0.67	5.34
23	m,p-Xylene	24.07	5.00-100.0	0.9989	0.67	4.70
24	o-Xylene	25.19	5.00-100.0	0.9970	0.67	4.67
25	Styrene	25.26	5.00-100.0	0.9987	0.67	7.76
26	4-Ethyltoluene	27.71	5.00-100.0	0.9991	0.67	5.94
27	1,3,5-Trimethylbenzene	27.92	5.00-100.0	0.9983	0.67	6.21
28	1,2,4-Trimethylbenzene	29.01	10.00-200.0	0.9990	3.33	5.68
29	1,3-Dichlorobenzene	29.88	5.00-100.0	0.9993	0.67	4.85
30	1,4-Dichlorobenzene	30.17	5.00-100.0	0.9994	0.67	5.30
31	Benzyl chloride	30.61	10.00-200.0	0.9994	3.33	6.97
32	1,2-Dichlorobenzene	31.27	5.00-100.0	0.9994	0.67	5.60
33	1,2,4-Trichlorobenzene	36.02	5.00-100.0	0.9965	0.67	6.60
34	Hexachlorobutadiene	36.39	10.00-200.0	0.9987	3.33	6.16

实际样品及样品加标

于办公室一固定座位上，放置恒流空气采样泵，设定采样流速为 100 ml/min，采样时间 15 min，即每根吸附管的吸附空气量为 1.5 L。平行采 6 份样品，其中 3 份作为环境空气的本底。另外 3 份作为加标回收率的背景。

在 3 根加标回收的样品管中，标准品质量为 10.00 ng，平行 3 份。注入标液后在氮气下吹扫 4.5 min，而后将样品管进样分析，所得结果即为回收率结果。实验结果表明，加标回收率均在 61.53-122.23% 之间，RSD 小于 11.64%，满足分析检测要求，具体谱图见图 3。

表 4. 低浓度（10.00 ng）回收率 (n=3)

化合物	本底含量 ng	加标（测得平均值）10.00 ng	回收率	RSD
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoromethane	3.92	14.18	102.62%	4.16
1,1-Dichloroethene	0.31	6.46	61.53%	2.14
Allyl chloride	0.00	10.07	100.69%	2.88
Methylene chloride	22.53	34.75	122.23%	3.26
1,1-Dichloroethane	0.00	7.08	70.79%	2.70
cis-1,2-Dichloroethene	0.00	7.89	78.90%	1.10
Trichloromethane	0.00	11.36	113.64%	0.57

化合物	本底含量 ng	加标 (测得平均值) 10.00 ng	回收率	RSD
1,1,1 -Trichloroethane	0.00	6.85	68.45%	8.12
Carbon tetrachloride	2.34	11.26	89.12%	7.00
Benzene	1.87	10.72	88.56%	9.89
1,2-Dichloroethane	0.65	8.38	77.34%	7.08
Trichloroethylene	2.70	10.27	75.65%	11.64
1,2-Dichloropropane	1.41	8.91	75.00%	2.63
trans-1,3-Dichloropropene	0.00	8.85	88.46%	1.12
Toluene	7.50	15.92	84.16%	8.14
cis-1,3-Dichloropropene	0.82	9.75	89.27%	2.44
1,1,2-Trichloroethane	0.00	9.97	99.70%	9.53
Tetrachloroethylene	2.29	11.49	92.00%	1.14
1,2-Dibromoethane	0.00	8.05	80.49%	3.69
Chlorobenzene	0.00	8.38	83.84%	2.25
Ethylbenzene	3.98	12.09	81.02%	3.53
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.00	10.07	100.74%	1.02
m,p-Xylene	2.15	10.29	81.36%	6.85
o-Xylene	0.00	9.76	97.63%	7.54
Styrene	1.16	8.88	77.21%	7.77
4-Ethyltoluene	1.26	9.86	86.05%	2.83
1,3,5-Trimethylbenzene	0.00	7.71	77.07%	1.25
1,2,4-Trimethylbenzene	1.87	9.83	79.54%	3.62
1,3-Dichlorobenzene	1.63	13.20	115.76%	1.06
1,4-Dichlorobenzene	7.33	16.26	89.26%	1.37
Benzyl chloride	0.00	9.83	98.29%	1.68
1,2-Dichlorobenzene	1.69	13.48	117.88%	2.44
1,2,4-Trichlorobenzene	2.59	12.37	97.83%	2.43
Hexachlorobutadiene	2.46	13.59	111.31%	1.67

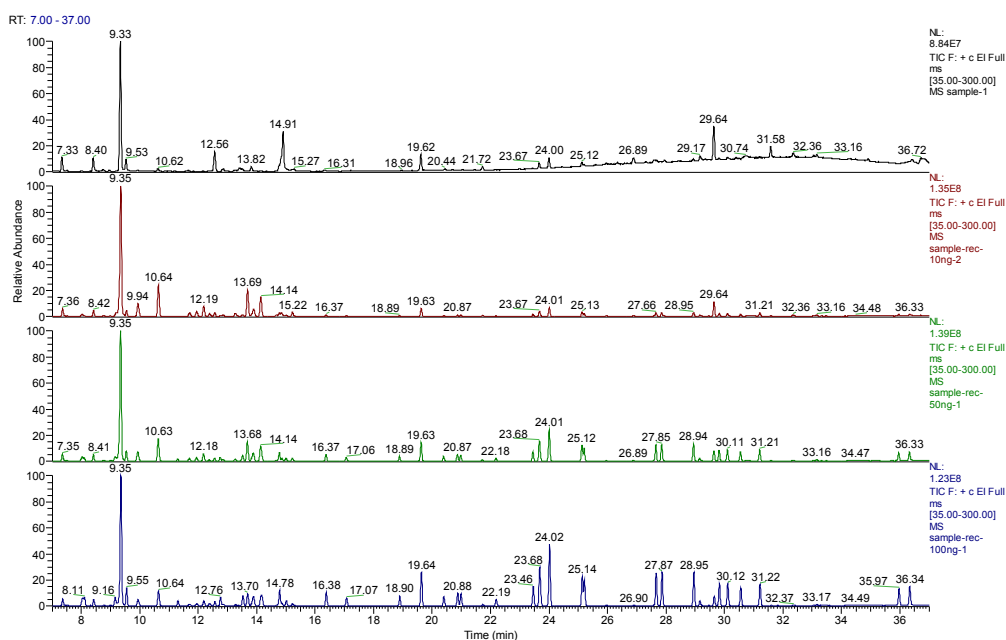


图 2. 由上至下分别为样品、10 ng 加标、50 ng 加标和 100 ng 加标总离子流图

结论

本文采用热脱附 - 气质联用法 (TD-GC/MS) 测定环境空气中的 35 种挥发性有机污染物。该方法操作简单, 灵敏度高、能够满足环境空气中痕量 VOCs 的分析检测。

参考文献

- [1] 陈云霞, 梁冰, 王国俊. 吸附浓缩 / 热脱附技术进展. 分析测试技术与仪器. 1999, 5 (1)
- [2] 美国环保局标准. Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Second Edition. January 1999.
- [3] 美国环保局标准. METHOD TO-1 METHOD FOR THE DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AMBIENT AIR USING TENAX® ADSORPTION AND GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS). Revision 1.0 April, 1984.
- [4] 国际标准 ISO16017 Indoor, ambient and workplace air-Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography-part 1:Pumped sampling. First edition 2000-11-15.
- [5] 《空气和废气监测分析方法指南》(上册)(中国环境科学出版社, 2006).
- [6] HJ644-2013 环境空气挥发性有机物的测定 吸附管采样 - 热脱附 / 气相色谱 - 质谱法

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC