

气相色谱 - 质谱法测定大气中 98 种挥发性有机物

刘殿丽, 王明刚, 来艳春, 赵文建, 徐艳敏, 王辉

(中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司, 辽宁 辽阳 111003)

摘要:通过色谱 - 质谱联用法(简称 GC - MS), 利用低温冷阱技术对大气中的 VOCs 进行浓缩富集, 然后经过加热解吸分别至毛细管色谱柱和 FID 检测器及 MS 检测器, 对大气中 98 种挥发性有机化合物(VOCs)进行分离、定性、定量测定。方法检出限为 $0.008 \times 10^{-9} \sim 0.100 \times 10^{-9}$ (V/V); 线性相关系数的平方值为 $0.9927 \sim 1$, 相对标准偏差为 $4.0\% \sim 20.2\%$, 总体标准偏差为 $0.1542 \sim 0.9521$ 。

关键词:环境空气; 色谱 - 质谱联用; 可挥发性有机物

中图分类号: O657.7 + 1; O657.6; X831

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2015)05 - 0034 - 03

Determination of 98 Volatile Organic Compounds in Atmosphere by GC-MS

LIU Dian-li, WANG Ming-gang, LAI Yan-chun, ZHAO Wen-jian, XU Yan-min, WANG Hui

(Liaoyang Petrochemical Company, Petro China Co. Ltd., Liaoyang, Liaoning 111003, China)

Abstract: A method was established for the determination of 98 volatile organic compounds (VOCs) in atmosphere by GC-MS. VOCs in atmosphere were concentrated using cold trap technology followed by thermal desorption into a capillary column for gas chromatography with FID detection and MS. The 98 VOCs were separated, qualitatively and quantitatively determined. The method detection limits ranged between 0.008 and 0.090 ppb (V/V), and the linearity coefficients R^2 were between 0.9927 and 1 . The relative standard deviations were in the range of $4.0\% \sim 20.2\%$ and the population standard deviations were in the range of $0.1542 \sim 0.9521$.

Key words: Ambient air; GC-MS; Volatile organic compounds

大气中的挥发性有机化合物是形成光化学烟雾的主要物质之一^[1], 吸入人体后严重危害健康。

目前, 测定大气中 VOCs 的标准方法有 3 种: 第一, 气相色谱法测定环境空气中的甲烷以及以甲烷计的挥发性总烃含量^[2]; 第二, 用气相色谱法测定固定污染源排气中非甲烷烃^[3]; 第三, 利用固体吸附/热脱附 - 气相色谱法测定环境空气中的苯系物^[4]。前 2 种方法大气样品不经浓缩用注射器或气体进样阀直接进样(进样体积为 1 mL), 测定灵敏度低; 第 3 种方法是在常温下将苯系物吸附在色谱柱子里, 加热解吸后进行气相色谱测定, 但是常温下对非芳烃的烃类吸附效果不好, 只适合测定部分芳烃化合物。

上述方法依据色谱峰的保留时间定性, 对于未知的组分定性不够准确且局限于测定离线样品, 不能实现在线连续监测及远程控制。

采用将大气中挥发性有机物低温冷凝预浓缩

富集系统^[5], 加热解吸后, 由载气带入气相色谱毛细管柱中, 经色谱分离后由氢火焰离子化检测器和质谱进行 VOCs 的定性和定量分析^[6]。

C2 ~ C5 轻烃组分用氢火焰离子化检测器定性和外标法定量, C6 以上的烷烃、含氧烃类、卤代烃类等用质谱法定性和内标法定量, 内标气和外标气均需要在苏玛罐中贮存, 离线气体采样在能够保证及时分析的状态下可以使用铝箔采样袋, 若分析时间超过 4 h, 则需要使用苏玛罐采样^[7]。

用于样品的分析体积可根据样品中有机物含量来调节 1 ~ 300 mL, 可准确测定大气中微量有机物含量。该方法既能测定有异味的大气离线样品, 又能实现大气的在线连续自动监测, 同时还实现了远程控制操作。

收稿日期: 2015 - 01 - 20; 修订日期: 2015 - 06 - 26

作者简介: 刘殿丽(1964—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事石油化工分析技术、环境监测技术工作。

1 实验部分

1.1 VOCs测定原理及测定流程

气体样品分别注入2路系统,一路气体经过低温除水(-100℃)、低温(-157℃)冷凝浓缩富集、加热解吸(100℃)后在载气(氮气)的带动通入GC色谱柱及FID检测器,另外一路气体经过低温除水(-20℃)、低温(-157℃)冷凝浓缩富集、加热解吸(100℃)后在载气(氮气)的带动下进入GC/MS色谱柱及四级杆质谱检测器(MS)。FID检测器对碳数在5以下($\leq C_5$)的VOCs测定;MS检测器对碳数在6以上($\geq C_6$)的VOCs进行测定。

色谱升温程序:初始温度38℃停留4min;升温速率为6℃/min升至180℃停留5min。

质谱质量扫描范围:29~200u;扫描模式:选择离子扫描;质谱定量方式为内标法,内标物为溴氯甲烷、1,4-二氯代苯、氯苯-d5及溴氟苯。

1.2 仪器和材料

1.2.1 TH-PKU300B挥发性有机物自动监测仪。

1.2.2 氢气气体发生器

1.2.3 色谱柱

GC毛细管色谱柱:DM-PLOT 1203(15m×320μm×3μm);GC/MS毛细管色谱柱:DB624(60m×250μm×1.4μm)。

1.2.4 载气及其他气体

GC载气:氮气,纯度>99.99%,用于FID检测器;GC-MS载气:氮气,纯度>99.999%,用于MS检测器;燃气:氢气,纯度>99.9%,用于FID检测器;助燃气:干燥压缩空气,用于FID检测器;内标标准气体:以氮气为底气,含溴氯甲烷、1,4-二氯代苯、氯苯-d5、溴氟苯,浓度都为 4.0×10^{-9} (V/V)的标气,用于MS定性定量的内标物,德国Linde公司生产。外标标准气体:以氮气为底气,含98种可挥发性有机物的组分分别为 4.0×10^{-9} (V/V)的标气,用于FID和MS定性定量的外标物,德国Linde公司生产;取样罐:苏玛罐;取样袋:铝箔袋。

1.3 试验步骤

1.3.1 在线连续自动检测

按照设定的采样频率、速度和时间,定时自动抽取一定量大气样品进行自动在线连续自动监测,数据存储在计算机上,可远程监控测定情况。

1.3.2 有异味大气的离线检测

将有异味的大气样品抽取到专用气体取样袋中,将袋的接口连接到外标进样口处,设定进样速

度、进样时间等参数,启动仪器并运行方法,仪器自动将VOCs测定结果存储在计算机上。

2 结果与讨论

2.1 内标标准曲线制作

内标标准气体进样量始终为120mL,通过调整外标标准气体的进样体积(30,75,150,375和750mL)改变标准样品浓度,以待测组分浓度与内标物浓度的比值为横坐标,以待测组分峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标,制作每一种物质的内标标准曲线,以4种有代表性的化合物乙烷、环己烷、苯、三甲苯的标准曲线为例,内标物分别为溴氯甲烷、溴氯烷、1,4-二氯代苯和溴氟苯,见图1。98种化合物(除去内标物)的质谱总离子流见图2。98种物质的出峰顺序和保留时间分别为小分子烷烃、小分子烯烃、小分子醛、大分子烷烃、大分子烯烃、含氧烃、卤代烃、芳烃。

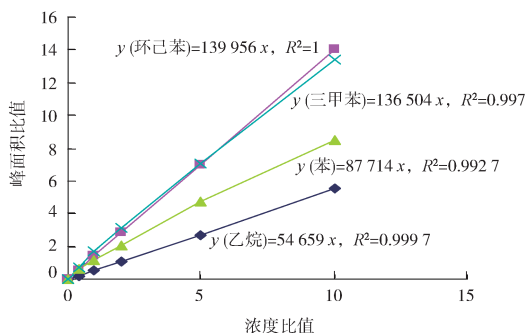


图1 内标标准曲线

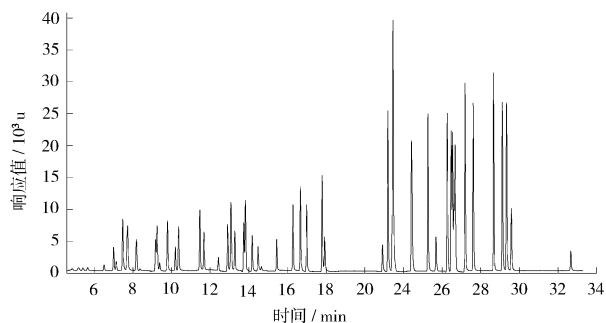


图2 总离子流

2.2 精密度试验

通过对标准气体进行10次测定,测定体积每次300mL,选择6种代表性组分的测定结果,按照格鲁布斯(Grubbs)法进行检验,其中1次测定结果离散剔除,其余9次在合理误差范围内,方法的精

密度数据见表1。

表1 精密度测定数据

项目	测量结果				
	丙烷	二戊稀	苯	1,4-二甲苯与1,3-二甲苯	1,3-二乙基苯
φ (平均值)/ 10^{-9}	3.86	4.86	3.48	7.57	3.40
φ (理论值)/ 10^{-9}	4.00	4.00	4.00	8.00	4.00
总体标准偏差/ 10^{-9}	0.154 2	0.982 1	0.570 0	0.491 5	0.646 7
相对标准偏差/%	4.0	20.2	16.4	6.5	19.0

2.3 检出限范围试验

通过稀释标准样品,当进样体积为300 mL(样品流速为60 mL/min,进样时间为5 min)时,测定

响应值和信噪比值,按照信号值为3倍信噪比时的浓度得出本方法的检出限范围,见表2。

表2 方法检出限范围

化合物	C2~C5 碳氢化合物	C6 以上碳氢化合物	卤代烃	含氧化合物
方法检出限/ 10^{-9}	0.008~0.050 丙烷 \leq 0.020	0.008~0.100 苯 \leq 0.010	0.010~0.040 四氯化碳 \leq 0.030	0.010~0.090 MTBE ^① \leq 0.030

①MTBE为甲基叔丁基醚

2.4 方法实际应用

按照建立的分析方法,对某化工厂附近的有异

味的大气进行监测,VOCs测定结果见表3。

表3 某化工厂附近有异味的大气VOCs检测结果

化合物名称	$\varphi/10^{-9}$	化合物名称	$\varphi/10^{-9}$
乙烷	1.73	1,3-丁二烯	3.93
丙烷	8.48	1-戊烯	1.79
丙烯	9.94	反-2-戊烯	7.85
异丁烷	1.38	顺-2-戊烯	3.15
正丁烷	1.84	2-甲基1,3-丁二烯	2.92
反-2-丁烯	6.35	丙烯醛	1.86
1-丁烯	8.21	2,3-二甲基丁烷	7.35
2-丁烯	1.60	3-甲基戊烷	2.03
2-甲基丁烷	1.66	正己烷	3.53
正戊烷	3.71	苯	7.38

3 结语

利用低温冷阱技术对大气中VOCs浓缩富集,经过加热解吸,用色谱-质谱联用法测定大气中可挥发性非甲烷有机化合物含量,灵敏度高。通过设定测定程序,可对大气进行在线连续自动监测和离线监测,实现对大气有机物污染状况评定。

[参考文献]

[1] 陈玲,赵建夫.环境监测[M].北京:化学工业出版社,2004:181.
 [2] 环境保护部.HJ 604-2011 环境空气 总烃的测定 气相色谱法[S].北京:中国环境科学出版社,2011.

[3] 环境保护总局.HJ/T 38-1999 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法[S].北京:中国环境科学出版社,1999.
 [4] 环境保护部.HJ 583-2010 环境空气 苯系物的测定[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
 [5] 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:自然科学版,2004(S1):198-201,205.
 [6] 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版增补版.北京:中国环境科学出版社,2003:570.
 [7] 杨积德,谭译.苏玛罐采样GC/MS法测定空气中的臭氧前驱物[J].广州化工,2012,40(10):118-120.