

直接进样-气相色谱质谱法同时测定固定污染源排气中的含氟温室气体

王美飞, 杨丽莉, 胡恩宇, 沈敏

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要:建立了一种直接进样-气相色谱质谱法同时分离和测定固定污染源排气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫等含氟温室气体的方法。使用 CP-SilicaPLOT 毛细管填充柱可使上述 4 种目标化合物实现基线分离。分别用全扫描模式和选择离子扫描模式进行定量分析, 方法检出限分别为 0.12, 0.19, 0.10, 0.08 mg/m³ 和 2.8, 3.4, 1.7, 3.1 μg/m³。探讨了样品保存容器与保存时间对样品浓度衰减的影响, 指出 Tedlar 采样袋或铝塑复合膜采样袋可以较长时间保存样品, 在常温下, 样品可保存至少 7 d。实际样品测定结果表明方法快速、简便, 适用于固定污染源排气中含氟温室气体的测定。

关键词:含氟温室气体; 气质联用法; 固定污染源

中图分类号: X831; O657.7⁺¹

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2017)04-0017-05

Determination of Fluorinated Green House Gases in Stationary Source by Direct Injection-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Mei-fei, YANG Li-li, HU En-yu, SHEN Min

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: A method has been established for simultaneous determination of 4 kinds of fluorinated green house gases including trifluoromethane, tetrafluoromethane, hexafluoroethane and sulfur hexafluoride in stationary source gas by direct injection-gas chromatography-mass spectrometry. The above 4 target compounds are baseline separated on a CP-SilicaPLOT packed column. Full scan mode (SCAN) and select ion scanning mode (SIM) were both used for quantitative analysis. The method detection limits of the 4 target compounds were 0.12, 0.19, 0.10, 0.08 mg/m³ in SCAN mode and 2.8, 3.4, 1.7, 3.1 μg/m³ in SIM mode, respectively. The impact of containers used for sample preservation and the preservation time on the attenuation of sample concentration was discussed. The results showed that the Tedlar sampling bag or the gas sampling bag made of aluminum-plastic composite film are appropriate. In the above 2 kinds of sampling bag, the target compounds remain stable at least 7 days. The real sample test showed that the current method is quick and easy, also it can be applied to determine the above fluorinated green house gases in stationary source gas.

Key words: Fluorinated green house gases; Gas chromatography-mass spectrometry; Stationary source

三氟甲烷(CHF₃)、四氟甲烷(CF₄)和六氟乙烷(C₂F₆)作为氢氟烃(HFCs)与全氟化碳(PFCs)家族中的典型代表,是理想的等离子蚀刻气体,在微电子工业中具有广泛应用。六氟化硫(SF₆)因其良好的电气绝缘及优异的灭弧性能而在电气工业领域被广泛利用。电子级高纯六氟化硫是一种理想的电子蚀刻剂,被大量应用于微电子技术领域。

然而,这类含氟气体却具有很强的温室效应,约为等量二氧化碳的2.3万倍。温室效应已成为世界关注的焦点^[1],有学者针对二氧化碳的浓度

变化作过研究^[2-3],但国内对于上述含氟温室气体的研究甚少。

测定固定污染源中含氟温室气体的排放浓度可为温室气体减排核算提供技术支撑,因此,建立快捷、高效测定固定污染源排气中含氟温室气体的方法具有实际意义。

收稿日期:2017-04-12;修订日期:2017-05-11

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1401)

作者简介:王美飞(1980—),女,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

文献报道多数为单组分含氟温室气体测定方法,宋新魁等^[4]用气相色谱法测定了空气中的六氟化硫;路家兵等^[5]建立了氦离子化气相色谱测定纯氙气中六氟乙烷含量的分析方法;韦桂欢等^[6]用色谱-质谱联用法测定三氟化氮中痕量六氟化硫。

目前只有叶伟红等^[7]用气质联用法测定上述4种含氟温室气体,以选择离子模式采集数据和定量分析,并讨论了在恒温恒湿环境中目标化合物的保存时间。

现综合大多数环境监测实验室的实际情况,针对污染源排放的上述温室气体,建立快速、简便的直接进样-气相色谱质谱法,在实际监测分析活动中更具可操作性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890A-7000B型气相色谱-三重四极杆质谱仪(Agilent公司,美国)。

100 mL全玻璃注射器(金坛市第二注射器厂),1 L Tedlar采样袋(ESS公司,美国);1 L Tedlar采样袋(Supelco公司,美国),1 L铝塑复合膜采样袋(北京浩辰环保科技有限公司)。

三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫混合标准气体(10.0×10^{-6} mol/mol,底气为氮气,江苏省计量科学研究院);高纯氮气($\geq 99.999\%$,上海BOC气体工业有限公司);高纯氦气($\geq 99.999\%$,上海BOC气体工业有限公司)。

1.2 气相色谱质谱条件

CP-SillicaPLOT色谱柱($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 4 \mu\text{m}$);柱温为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$,保持7 min;恒压模式:206.9 kPa;进样口温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$,分流比10:1;接口温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$;离子源:EI,离子源温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$;四极杆温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$;进样方式为手动进样,进样体积为1 mL。

全扫描模式(SCAN)质量数为 $50 \sim 200 \text{ u}$;选择离子扫描模式(SIM)下,各目标化合物的定量离子和辅助定性离子见表1。

表1 目标化合物的定量离子和辅助定性离子

化合物	定量离子 m/z	辅助定性离子 m/z
三氟甲烷	69	51
四氟甲烷	69	50
六氟乙烷	69	119
六氟化硫	127	89

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

采用测定挥发性有机物常用的DB-VRX毛细管色谱柱($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1.4 \mu\text{m}$),对柱温 $40 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和流速 $0.5 \sim 1.2 \text{ mL/min}$ 进行正交优化试验。结果表明,四氟甲烷和六氟乙烷完全无法分开,二者的质谱基峰均为 $69(m/z)$,其他碎片很少,且相对丰度小,在两者不能分离的情况下,无法单独定量,因此DB-VRX毛细管色谱柱不适用于目标化合物的分析。

考虑到目标化合物分子量较小,尝试选用毛细管填充柱进行分离,比较了GS-GasPro、GS-CarbonPLOT、HP-Molesieve、PLOT U($25 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$,二乙烯基苯-乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚物,极性)和CP-SillicaPLOT柱对目标化合物分离效果,GS-GasPro、GS-CarbonPLOT和HP-Molesieve柱都不能有效分离4种目标化合物。在PLOT U毛细管填充柱上,四氟甲烷和六氟乙烷分离度得到明显改善,但尚未达到基线分离,且峰型较宽。而在CP-SillicaPLOT毛细管填充柱上,4种目标化合物分离较为理想,且峰型尖锐对称,色谱图见图1。故色谱柱选用CP-SillicaPLOT毛细管填充柱。

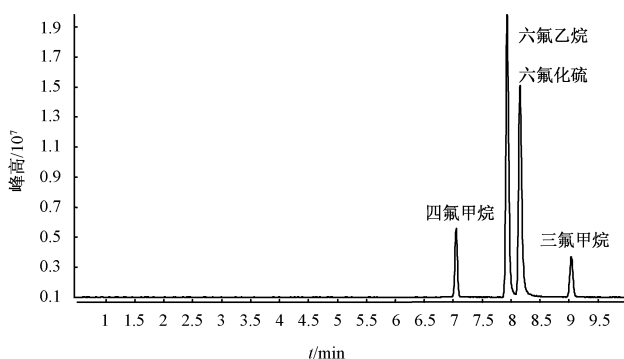


图1 目标化合物在CP-SillicaPLOT毛细管填充柱上的总离子流图

2.2 色谱条件的确定

在不影响分离度的前提下,缩短分析时间可提高工作效率。影响保留时间的主要因素是柱温和载气流速。适当升高柱温或加大载气流速,可缩短保留时间。在实际操作中,流速通过柱压来控制。现通过考察不同柱温和柱压条件下目标化合物的保留时间和分离度来确定最佳色谱条件,结果见图2(a)(b)(c)(d)(e)(f)。

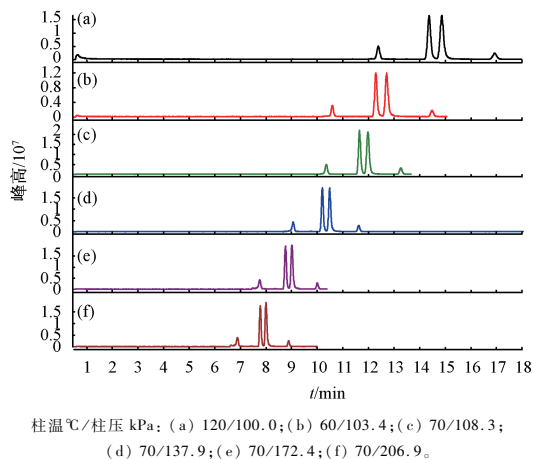


图2 柱温和柱压对保留时间的影响

由图2可见,在当前色谱条件下,增加柱压比升高柱温更能显著缩短保留时间。考虑到增加柱

压时进入质谱的载气流量也增加,势必影响离子源的真空度,继而影响灵敏度,在保证目标化合物良好分离度的前提下,最终选择条件(f),即柱温为70℃,柱压为206.9kPa作为本方法的色谱条件。

2.3 校准曲线的建立

用高纯氮气将混合标准气体分别稀释40,20,10,5和2倍,保存于Tedlar采样袋中,作为SCAN模式校准曲线浓度系列;用高纯氮气将混合标准气体分别稀释2000,1000,400,200和100倍,保存于Tedlar采样袋中,作为SIM模式校准曲线浓度系列。每个浓度进样2次,以峰面积的平均值为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制校准曲线。目标化合物的线性回归方程及相关系数见表2。结果显示,在上述浓度范围内,在SCAN模式和SIM模式下,4种目标化合物均线性良好。

表2 SCAN模式和SIM模式下目标化合物的校准曲线

化合物	SCAN 模式		SIM 模式	
	回归方程	相关系数 r	回归方程	相关系数 r
三氟甲烷	$y = 207\,475x - 280$	0.999 6	$y = 488x - 3\,641$	0.999 3
四氟甲烷	$y = 279\,492x + 18\,335$	0.999 6	$y = 1\,757x - 17\,729$	0.999 5
六氟乙烷	$y = 458\,714x - 29\,840$	0.999 9	$y = 861x - 12\,793$	0.999 5
六氟化硫	$y = 604\,336x + 83\,274$	0.999 7	$y = 156x - 1\,796$	0.999 6

2.4 方法检出限与精密度

SCAN模式:用高纯氮气将混合标准气体分别稀释100和200倍,保存于Tedlar采样袋中。根据《HJ 168—2010》^[8]的要求,以稀释100倍作为三氟甲烷和四氟甲烷的检出限测定浓度,以稀释200倍作为六氟乙烷和六氟化硫的检出限测定浓度。

SIM模式:用高纯氮气将混合标准气体分别稀释2000和10000倍,保存于Tedlar采样袋中。以稀释2000倍作为三氟甲烷和四氟甲烷的检出限测定浓度,以稀释10000倍作为六氟乙烷和六氟化硫的检出限测定浓度。

每个浓度分别进样7次,按照 $MDL = S \times t_{(n-1,0.99)}$ 计算各目标化合物的方法检出限,其中: S 为标准偏差, n 为重复分析的样品数, $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值, $t_{(6,0.99)} = 3.143$,测定结果见表3。

由表3可知,在SCAN模式下,三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的检出限分别为0.12,0.19,0.10和0.08 mg/m^3 ,7次平行测定的RSD分别为10.4%,13.2%,10.7%和8.4%。在SIM模

式下,三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的检出限分别为2.8,3.4,1.7和3.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,7次平行测定的RSD分别为7.9%,5.3%,7.4%和14.8%。

2.5 样品保存试验

研究比较了室温条件下,目标化合物在玻璃注射器、Tedlar采样袋、铝塑复合膜采样袋中保存效率随保存时间变化情况,结果见图3(a)(b)(c)。

由图3可见,目标化合物在玻璃注射器中的保存时间比气袋中的保存时间短得多。这可能是因为玻璃注射器的气密性较差,并且玻璃表面裸露的硅羟基具有很高的活性,可能会吸附目标化合物。同时对比研究显示内壁脱活玻璃注射器与普通玻璃注射器的保存效果无差别。

就玻璃注射器而言,三氟甲烷的浓度衰减较其他化合物明显(图3(a)),8h以内各目标化合物的浓度损失<20%,表明若用玻璃注射器采样,则样品应在8h以内完成分析。但在实际监测工作中,这显然很难做到,因为除了样品运输时间,实验室分析时间也得计算在内。因此,玻璃注射器不推荐作为目标化合物的保存容器。

表3 方法检出限及精密度

测定次数	SCAN 模式/(mg · m ⁻³)				SIM 模式/(μg · m ⁻³)			
	三氟甲烷	四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷	四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫
1	0.37	0.53	0.28	0.31	11.2	19.1	7.0	6.7
2	0.36	0.44	0.30	0.32	11.0	19.6	7.2	6.5
3	0.39	0.42	0.33	0.32	12.8	19.6	7.3	8.5
4	0.35	0.50	0.27	0.33	11.6	22.1	8.3	6.3
5	0.40	0.46	0.36	0.29	11.1	20.4	7.2	6.7
6	0.44	0.42	0.28	0.25	9.9	20.5	6.5	6.8
7	0.32	0.36	0.28	0.31	11.7	19.1	7.1	5.2
S	0.039	0.059	0.032	0.025	0.90	1.07	0.53	0.99
MDL	0.12	0.19	0.10	0.08	2.8	3.4	1.7	3.1
RSD/%	10.4	13.2	10.7	8.4	7.9	5.3	7.4	14.8

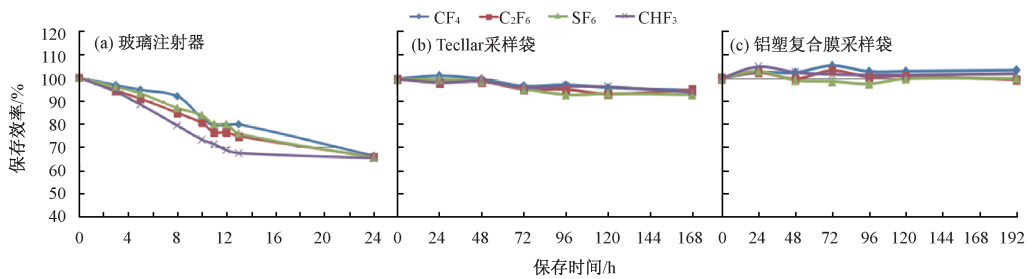


图3 目标化合物在不同采样设备中的保存效率

在 Tedlar 采样袋中(图 3(b)),4 种目标化合物的保存时间均较长,168 h(7 d)内浓度衰减均在 10% 以内。且对两个不同厂家(ESS 公司和 Supelco 公司)生产的 Tedlar 采样袋保存效果进行比较,二者无明显区别。

与 Tedlar 采样袋相比,目标化合物在铝塑复合膜采样袋中更稳定(图 3(c)),192 h(8 d)内浓度几乎无变化,甚至放置 6 个月,三氟甲烷、四氟甲烷和六氟乙烷的浓度还能保持在 85% 左右,六氟化硫的浓度还能保持在 75% 左右。这可能是因为 Tedlar 采样袋无色透明,目标化合物在接受自然光的照射后发生了缓慢的分解,而铝塑复合膜采样袋不具透光性,对目标化合物起到了很好的保护作用。因此,Tedlar 采样袋或铝塑复合膜采样袋适合作为目标化合物的保存容器,并且不需要如文献[4]所述恒温恒湿环境,在常温下,样品即可保存至少 7 d。

2.6 实际样品测定

南京市某液晶屏生产企业干法刻蚀(DE)工艺尾气,先经过 POU 装置处理,再通过碱性洗涤塔喷淋处理后排至大气中。

采集该企业尾气处理装置进口和出口废气样

品若干,以本文方法(SCAN 模式)进行测定,实际样品谱图见图 4,提取离子色谱图未见干扰,测定结果见表 4(a)(b)(c)。

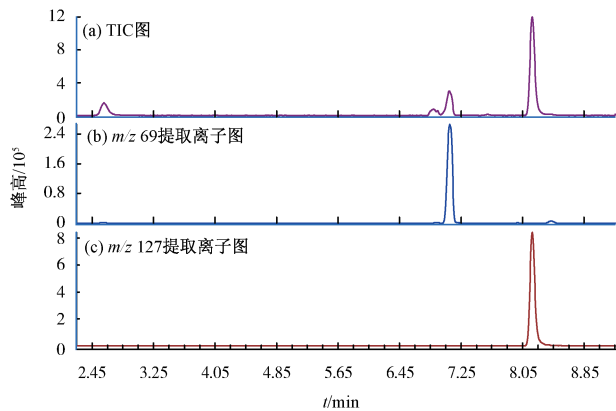


图4 实际样品总离子流色谱图(TIC)及提取离子色谱图(EIC)

表4 实际样品测定结果 mg/m³

监测点	三氟甲烷	四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫
FQ08 进口	—	11.2	—	41.4
FQ08 出口	—	10.1	—	25.4
FQ10 进口	—	3.46	—	—
FQ10 出口	—	2.16	—	—

该企业主要使用四氟甲烷和六氟化硫,因此未能检测到三氟甲烷和六氟乙烷。检测结果表明,现有处理装置对于四氟甲烷和六氟化硫的处理能力有限,处理装置排放口仍有相当量的四氟甲烷和六氟化硫排出。

3 结语

建立了一种高效分离和同时测定三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫4种含氟温室气体的气相色谱质谱法,该法采用直接进样方式,具有快速、简便的优点。详细探讨了样品保存容器和保存时间对样品浓度衰减的影响,并初步分析了导致样品浓度衰减的可能原因。通过实际样品测试验证了本文方法可应用于固定污染源排气中含氟温室气体的测定,质谱检测器的使用提高了实际样品的抗干扰能力。

[参考文献]

[1] 孙艳,吴昕贤,徐恒省,等. 苏州市不同土地利用方式对碳

排放影响的初步分析[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(6): 54-57.

[2] 解淑艳,王胜杰,王瑞斌. 1994—2010年东亚地区CO₂浓度变化特征及成因分析[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(2): 35-39.

[3] 嘉小芳,张晓春,赵亚南,等. 我国与周边国家和地区的CO₂本底浓度对比分析[J]. 大气与环境光学学报, 2017, 12(2): 120-127.

[4] 宋新魁,关世忠. 气相色谱法测定空气中的六氟化硫[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(3): 331-332.

[5] 路家兵,谢欣. 建立纯氟气中六氟乙烷含量的分析方法[J]. 深冷技术, 2004(5): 14-15.

[6] 韦桂欢,张洪彬,原霞. 色谱-质谱联用法测定三氟化氮中痕量六氟化硫[J]. 质谱学报, 2003(2): 359-362.

[7] 叶伟红,景立新,万婷婷,等. 气质联用法测固定污染源中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫[J]. 中国环境监测, 2015, 31(2): 118-120.

[8] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

(上接第16页)

样总离子流图能匹配得上的质量数和保留时间分别有4个、2个和5个。因此缩小排查范围,按照可能性大小,有侧重点地确定厂区C、A、B以备后续跟踪采样,继续比对。

3 结论

(1) 采用吹扫捕集-GC-MS技术,收集化工区不同企业样品进行图谱分析,按照峰形响应及重现性,定义“确定指纹峰”和“参考指纹峰”,以质量数和保留时间表征,建立指纹图谱库;

(2) 基于ArcGIS,将表征因子关联GPS,显示于长江流域图上,实现搜索查询功能。可以有效地筛查到质量数和保留时间相对匹配的厂区,缩小排查范围;

(3) 研究的意义在于通过GC-MS初步分析和指纹特征峰的匹配,快速缩小污染排查范围,为环境监督或污染事故的排查提供一定的技术支持。但是由于各厂的工艺排水是一个动态变化的过程,所以前期搜集的数据量越大,图谱库建立得越丰满,对于后期应用的客观性和准确性就越高。故指纹图谱需要不断地更新、完善。

[参考文献]

[1] 孙磊,乔善义,赵毅民. 中药指纹图谱应用研究进展[J]. 国际药学研究杂志, 2009(3): 36-39, 45.

[2] 洪筱坤,王智华. 中药数字化色谱指纹谱[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.

[3] 徐盛,张庆华,吴文忠,等. 化学指纹图谱的相似性评价及测试方法[J]. 科学通报, 2000, 45(6): 578.

[4] 程翼羽,陈闽军,吴永江,等. 化学指纹图谱的相似性测度及其评价方法[J]. 化学学报, 2006, 20(11): 2017-2021.

[5] 王德高,杨萌,贾宏亮,等. 原油及油制品中多环芳烃化学指纹的分布规律研究[J]. 环境污染与防治, 2008(11): 62-65.

[6] 霍莉,王少平,郑丽波. 基于ArcGIS Engine的污染源数据库系统开发与应用[J]. 长江流域资源与环境, 2007(5): 667-672.

[7] 段坤. GIS技术在环境保护中的应用及其在Web中的实现[J]. 云南环境科学, 2006(S1): 3-35.

[8] 姜晟,李旭文,张咏,等. 河流水系编码规则的研究与应用[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(1): 25-29.

[9] 王旭东,徐素宁,武强,等. 基于ArcGIS的天津市地下水环境质量评价系统[J]. 南水北调与水利科技, 2003(6): 19-22.

[10] 何丽,朱建雯,吕爱华. 基于GIS的乌鲁木齐市NO₂时空分布特征[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(3): 47-49.

栏目编辑 周立平