

GCMS 法测定大气醛类恶臭物质的采样袋适用性研究

曹爱丽

(浦东新区环境监测站, 上海 200135)

摘要:采用气袋采样-GCMS 分析法测定大气中丙醛等 5 种醛类恶臭物质,对 Tedler 等 5 种不同材质采样袋进行适用性研究。结果表明,Tedler 2 号采样袋对低浓度醛类回收率影响最小,低浓度醛类在其中能稳定存放 12 h,在 PVDFs 采样袋中低浓度醛类须在 6 h 内测定,高浓度醛类在 Tedler 2 号采样袋和 PVDFs 采样袋中能较稳定地保存 24 h,24 h 内的回收率在 78% 以上。

关键词:醛类恶臭物质;气袋采样-GCMS 法;回收率

中图分类号:O657.7⁺1

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)02-0033-04

Study on Sampling Bag Applicability in Determination of Aldehyde Odors in Ambient Air Using GCMS Method

CAO Ai-li

(Pudong Environmental Monitoring Station, Shanghai 200135, China)

Abstract: Aldehyde odors such as propanal in ambient air were determined using bag sampling-GCMS method, and different bags such as Tedler were studied. The results showed that aldehyde odors of low concentration level were more stable in Tedler 2 sampling bags, and the recovery was stable in 12 hours. Aldehydes of low concentration level in PVDFs bags should be determined in 6 hours. Aldehydes of high concentration level could be stored in Tedler 2 and PVDFs sampling bags for 24 hours, within which the recovery was above 80%.

Key words: Aldehyde odors; Bag sampling-GCMS method; Recovery

汽车尾气、工业排放、餐饮油烟等是醛类污染物的重要来源,这类污染物不但影响空气质量,还对人体健康具有较大危害^[1-2]。自 20 世纪 60 年代洛杉矶光化学烟雾事件发生后,国内外对大气中的醛酮类化合物进行了广泛深入的研究,低分子醛类恶臭物质被许多国家列为重点控制的污染物。目前,我国《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)中对 8 项恶臭污染物加以管控,但未涉及丙醛等 5 种低分子醛类;上海市地方标准《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)中规定了丙醛、正丁醛、正戊醛等 3 种恶臭物质的排放限值,但缺乏相应的监测分析方法。

目前,醛类物质的测定方法主要有高效液相色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法等,气样采集方法主要有吸附管衍生化采集、有机溶液吸收、冷阱采样、酸溶液吸收、气袋采样等^[3-8]。气袋采

样-预浓缩-GCMS 法灵敏度高、分离度好、定性定量准确,能有效分离和定性同分异构体,因此本实验采用该方法来测定大气中丙醛、正丁醛、异丁醛、正戊醛、异戊醛 5 种醛类物质。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:Entech 公司自动进样装置(带 0.5 mL 进样环),进样体积 0.5~500 mL;Entech 公司 7200 预浓缩系统;Entech 公司 4600 动态稀释仪;Agilent 6890/5977 气相色谱-质谱仪。

Tedler 采样袋 1 号(美国),Tedler 采样袋 2 号(美国),材质均为聚氟乙烯膜;FEP 采样袋(日

收稿日期:2018-01-04;修订日期:2018-02-08

作者简介:曹爱丽(1985—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

本),材质为聚全氟乙丙烯膜,又称氟树脂;PVDFs采样袋(日本),材质为共聚偏氟乙烯膜;PET采样袋(澳大利亚),材质为耐高温聚酯薄膜;铝塑复合采样袋(中国),材质为尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜。各种材质气袋体积均为3L。

试剂:由丙醛、正丁醛、异丁醛、正戊醛、异戊醛组成的混合标气(上海神开气体),各化合物摩尔分数均为10 $\mu\text{mol/mol}$;内标气体为溴氯甲烷,摩尔分数为1 $\mu\text{mol/mol}$;内标使用气摩尔分数为5 nmol/mol 。

1.2 标气配置

将气袋抽真空后,连接至动态稀释仪,根据需要设置不同稀释比,配制气袋样品。

1.3 预浓缩仪条件

气袋连接至自动进样装置,其中的样品通过进样装置进入3级冷阱(M1、M2、M3)预浓缩系统进行浓缩。M1、M2、M3的预浓缩条件为:1级冷阱-40 $^{\circ}\text{C}$,预热温度10 $^{\circ}\text{C}$,解析温度10 $^{\circ}\text{C}$,烘烤温度150 $^{\circ}\text{C}$;2级冷阱-110 $^{\circ}\text{C}$,解析温度230 $^{\circ}\text{C}$,烘烤温度220 $^{\circ}\text{C}$;3级冷阱-185 $^{\circ}\text{C}$,聚焦时间3 min,解析温度80 $^{\circ}\text{C}$,进样时间1 min,烘烤温度150 $^{\circ}\text{C}$,烘烤时间3 min;传输线100 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 气相色谱-质谱仪条件

色谱柱:DB-5 MS或同等极性色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1.00 μm);升温程序:0 $^{\circ}\text{C}$ 保持0 min,10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至140 $^{\circ}\text{C}$,再以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至220 $^{\circ}\text{C}$ 维持4 min;载气(He)流量1 mL/min;进样口温度150 $^{\circ}\text{C}$;离子源为EI源(70 eV)。以全扫描方式(SCAN)进行定性和定量分析,见表1。

表1 5种醛类及溴氯甲烷(内标)质谱定性定量离子

名称	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
丙醛	57,58	57
异丁醛	72,43,41	72
正丁醛	72,44,41,39	72
异戊醛	44,41,58,39	44
正戊醛	44,41,58	44
溴氯甲烷	130,49	130

2 结果与讨论

2.1 低浓度醛类测定谱图

在6种采样袋中分别充入摩尔分数为10 nmol/mol 的混合标气,按照给定的条件进行测定,测定谱图见图1(a)(b)(c)(d)(e)(f)。

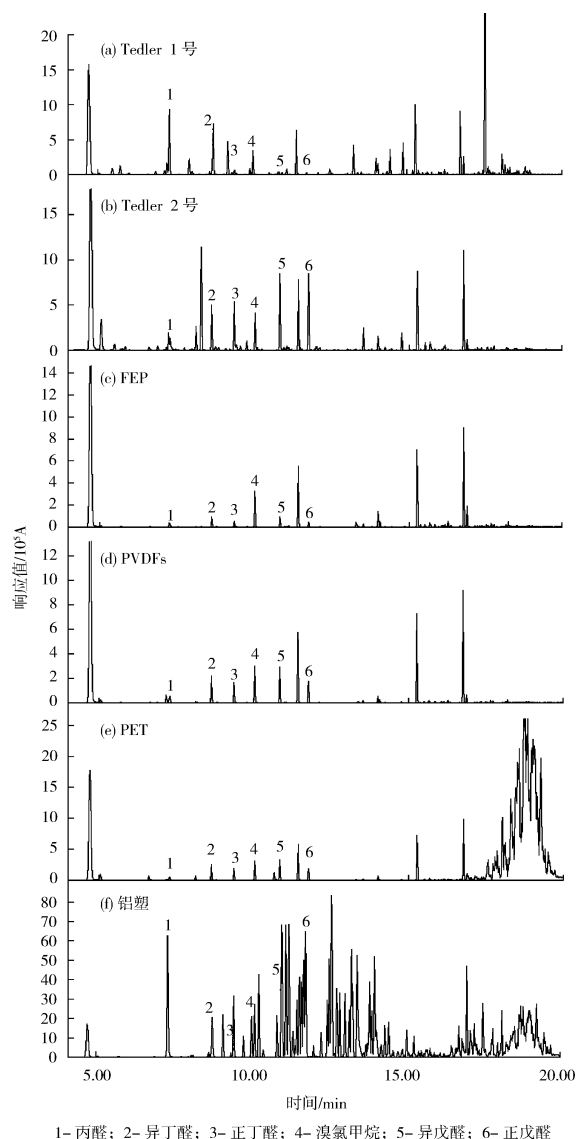


图1 低浓度醛类在6种采样袋内测定谱图

由图1(a)(b)(c)(d)(e)(f)可知,Tedler 1号、Tedler 2号、FEP、PVDFs及PET采样袋色谱图中无其他影响定性定量的物质,采样袋对目标物的回收率无较大干扰。铝塑复合采样袋内杂质较多,杂质对目标物定量影响较大,无法计算回收率,因此只对其他5种采样袋进行研究。

2.2 低浓度醛类在5种采样袋中回收率变化及精密度结果

《DB 31/1025—2016》中规定丙醛、正丁醛、正戊醛的厂界排放限值为0.11~0.26 mg/m^3 ,相当于30~100 nmol/mol ,选择10 nmol/mol 作为低浓度点,在5种采样袋中分别充入混合标气,按照上述分析方法,分别在0,6,12 h测定各化合物回收率及精密度,进样体积为500 mL,结果见表2。

表 2 低浓度醛类在 5 种采样袋中回收率及精密度结果

采样袋	时间/ h	回收率/%					相对标准偏差 RSD/%				
		丙醛	异丁醛	正丁醛	异戊醛	正戊醛	丙醛	异丁醛	正丁醛	异戊醛	正戊醛
Tedler 1 号	0	18	15	8	7	7	4	3	3	5	6
	6	11	20	8	5	2	6	0	0	2	2
	12	4	28	10	7	3	7	7	2	4	8
Tedler 2 号	0	125	127	120	109	104	5	8	3	4	6
	6	108	110	106	96	91	4	5	4	4	8
	12	96	93	94	88	85	5	5	8	6	7
FEP	0	34	38	26	25	14	6	6	7	7	3
	6	30	33	22	19	9	5	6	3	5	8
	12	32	35	24	20	10	6	5	5	6	5
PVDFs	0	86	98	84	90	70	6	5	5	5	6
	6	67	79	66	63	52	3	3	3	3	3
	12	68	80	68	64	52	3	4	3	5	3
PET	0	86	97	84	88	68	5	6	5	9	8
	6	70	76	66	64	49	3	5	4	4	4
	12	66	72	62	59	45	2	6	5	5	5

由表 2 可知,在 5 种采样袋中,Tedler 1 号和 FEP 采样袋对 5 种目标物有较强吸附和干扰,目标物 0 ~ 12 h 回收率均不足 40%;Tedler 2 号采样袋中 5 种目标物的平均回收率在 12 h 内从 117% 降至 91%,采样袋对目标物的回收率无较大干扰;PVDFs 采样袋 0 h 回收率为 70% ~ 98%,6 h 内回收率降至 52% ~ 79%;PET 采样袋 0 h 回收率为 68% ~ 97%,6 h 内回收率降至 49% ~ 76%,但谱图中 17 min 后有高浓度杂峰干扰,经定性为长链烷烃,考虑到高浓度杂质可能影响仪器的灵敏度,不建议使用 PET 采样袋。

由上可知,Tedler 2 号采样袋对目标物回收率影响最小,5 种低浓度醛类在其中能稳定存放 12 h,PVDFs 采样袋对低浓度醛类干扰较少,定性定量准确,须在 6 h 内测定。另外,Tedler 1 号与 2 号采样袋虽材质相同,但属于不同厂家的产品,

对醛类测定的影响差别较大,因此使用时应进行测试。

5 种醛类在不同采样袋中测定的相对标准偏差 RSD 为 0% ~ 8%,符合检测要求。

2.3 高浓度醛类在 2 种采样袋中回收率变化及精密度结果

根据低浓度醛类在 5 种采样袋中回收率评价结果,为进一步验证采样袋对高浓度醛类的适用性,选择回收率较好的 Tedler 2 号采样袋和 PVDFs 采样袋进一步验证。《DB 31/1025—2016》中规定丙醛、正丁醛、正戊醛的有组织排放限值为 20 mg/m³,相当于 6 μmol/mol,现选择 10 μmol/mol 作为高浓度点,在 2 种采样袋中分别充入混合标气,按照上述分析方法,分别在 0,6,12,24 h 测定各化合物回收率及精密度,进样体积 0.5 mL,结果见表 3。

表 3 高浓度醛类在 2 种采样袋中回收率及精密度结果

%

采样袋	时间/ h	回收率/%					相对标准偏差 RSD/%				
		丙醛	异丁醛	正丁醛	异戊醛	正戊醛	丙醛	异丁醛	正丁醛	异戊醛	正戊醛
Tedler 2 号	0	112	108	105	116	96	5	8	5	6	6
	6	103	101	97	93	86	3	3	7	9	8
	12	90	90	88	80	80	5	6	5	8	6
	24	83	80	83	78	79	6	5	5	3	5
PVDFs	0	130	122	120	106	105	2	5	5	6	5
	6	111	101	97	83	80	3	1	7	3	6
	12	108	99	96	80	80	9	5	8	8	6
	24	99	93	95	78	79	3	5	3	7	7

由表 3 可知, Tedler 2 号采样袋中 5 种醛类在 0~12 h 内的平均回收率从 107% 降至 86%, 24 h 的平均回收率为 81%; PVDFs 采样袋中 5 种醛类在 0~6 h 内的平均回收率从 117% 降至 94%, 24 h 的平均回收率为 89%。由此可知, 5 种高浓度醛类在 Tedler 2 号和 PVDFs 采样袋中均能较稳定地保存 24 h, 24 h 内的回收率在 78% 以上。

5 种醛类在 2 种采样袋中测定的相对标准偏差 RSD 为 1%~9%, 符合检测要求。

3 结论

(1) Tedler 2 号采样袋对低浓度醛类回收率影响最小, 5 种低浓度醛类在其中能稳定存放 12 h, PVDFs 采样袋对低浓度醛类干扰较少, 须在 6 h 内测定。

(2) Tedler 1 号与 2 号采样袋虽材质相同, 但属于不同厂家的产品, 对 5 种醛类测定的影响差别较大, 因此使用时应进行测试。

(3) 丙醛等 5 种高浓度醛类在 Tedler 2 号采样袋和 PVDFs 采样袋中均能较稳定地保存 24 h, 24 h

内的回收率在 78% 以上。

[参考文献]

- [1] 何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 等. 2014 年北京 APEC 期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 801-806.
- [2] 吕辉雄, 蔡全英. 大气中羰基化合物的研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1533-1539.
- [3] 李利荣, 王艳丽, 崔连喜, 等. 恶臭成分的仪器分析方法研究进展[J]. 分析测试学报, 2015, 34(6): 724-733.
- [4] 周志军, 刘应希, 曾俊宁, 等. 空气中 13 种醛酮类有机污染物的高效液相色谱同时测定法[J]. 环境与健康杂志, 2005, 22(4): 297-299.
- [5] 祝惠英, 郭素荣, 石磊. 毛细管气相色谱法测定空气中低分子醛酮化合物[J]. 青岛大学学报, 2002, 17(1): 90-96.
- [6] 谭培功, 于彦彬, 蒋海威, 等. 青岛市大气中醛酮类化合物的分析及浓度变化[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5): 451-455.
- [7] 周民锋, 徐小平, 顾海东, 等. 衍生气相色谱法在环境监测中的应用[J]. 中国环境监测, 2014, 30(2): 108-114.
- [8] 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, 2004, 23(S1): 198-205.

· 简讯 ·

伦敦控制空气污染新举措惹争议

人民日报报道 为了治理伦敦的空气污染, 继 2008 年实行了“低排放区域”政策后, 伦敦市长办公室决定将于 2019 年 4 月 8 日起在伦敦市中心实施“超低排放区域”政策, 代替此前的征收“汽车尾气税”。近日, 伦敦市交通局与市长办公室正在探讨在 2020 年后将这一区域扩大至全伦敦范围。分析认为, 此举将有助于改善伦敦空气污染现状, 然而也有民众担心, 逐年收紧的排放收费制度大大增加了他们的生活成本。

伦敦的空气污染在欧洲发达城市中是比较严重的。1952 年发生在伦敦的雾霾事件, 造成了大约 1.2 万人死亡。1956 年伦敦出台了世界上第一部空气污染防治法案《清洁空气法》, 开始着手治理空气污染。根据英国《每日电讯报》的报道, 英国每年约有 4 万人因空气污染而加速死亡, 空气污染还会造成心脏病、肺病和哮喘等。

对此, 伦敦市采取了一系列措施控制空气污染。去年 4 月, 伦敦市长办公室发布了“超低排放区域”的执行时间表。在实行此项政策后, 未达到“欧 4”标准的汽油车和未达到“欧 6”标准的柴油车一旦驶入伦敦核心区将需缴费。汽车、小货车和摩托车需缴纳 12.5 英镑(1 英镑约合 8.8 人民币), 而大客车、重型货车等需缴纳高达 100 英镑的费用。

伦敦市长萨迪克·汗自上任后一直积极推动伦敦空气质量改善。如今, 伦敦市交通局和市长办公室正在探讨是否要将缴费区域从核心区扩展至整个伦敦。萨迪克·汗表示, 为了让人们摆脱伦敦“有毒、致命的”空气, 将“超低排放区域”进一步扩大。到 2020 年, 所有重型汽车进入伦敦将需缴费; 到 2021 年, 进入北部和南部环城线的汽车、货车和摩托车将缴费。伦敦交通局预测, 实施扩大后的“超低排放区域”政策后, 约有 10 万人将从中受益, 到 2021 年, 约有 64% 的路面能将排放量降至法律标准以下。

然而, 一些伦敦民众对此并不买账。此前, 伦敦就已开始向高峰时段驶入核心区域的车辆征收 11.5 英镑的“拥堵费”; 去年 10 月起又向未达到排放标准的老旧车辆征收 10 英镑的“汽车尾气税”。大多数的反对者表示, 逐年收紧的排放收费制度大大增加了他们的生活成本。有研究机构担心, 不符合排放标准的老旧车辆大多来自无力更换新车的低收入家庭, 这些举措会让这些家庭更加举步维艰。

摘自 www.jshb.gov.cn 2018-02-26