

固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定固定污染源废气中50种挥发性有机物

陈海秀, 李军, 李冠华

(江苏康达检测技术股份有限公司, 江苏 苏州 215000)

摘要:采用Tenax GR吸附-热脱附-气质联用法对固定污染源废气中50种挥发性有机物(VOCs)进行测定。结果显示, Tenax GR吸附管对于丙酮、环戊酮、2-庚酮、2-壬酮及六甲基二硅氧烷的吸附能力相对较差, 但丙酮、环戊酮、2-庚酮、2-壬酮在2~30 ng范围内呈现良好的线性关系, 且相关系数(R^2) > 0.99, 六甲基二硅氧烷在2~50 ng范围内呈现良好的线性关系, $R^2 = 0.994$, 其他45种化合物在2~100 ng范围内呈现良好的线性关系, $R^2 > 0.995$ 。当采样体积为300 mL时, 50种化合物的检出限为0.000 3~0.009 6 mg/m³, 测定下限为0.001 1~0.038 4 mg/m³, 相对标准偏差(RSD) < 15.98%, 加标回收率为78.15%~120.90%。该方法操作简单、灵敏度高、准确性好, 能够满足固定污染源废气中痕量VOCs的快速检测。

关键词: Tenax GR吸附; 挥发性有机物; 热脱附; 气相色谱-质谱

中图分类号: X831; O657.7⁺¹

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2020)01-0036-05

Determination of 50 Volatile Organic Compounds in Stationary Source Emission

CHEN Hai-xiu, LI Jun, LI Guan-hua

(Jiangsu Kangda Testing Technology Co. Ltd., Suzhou, Jiangsu 215000, China)

Abstract: The determination of 50 volatile organic compounds in stationary source emission was carried out by Tenax GR thermal desorption-gas chromatography mass spectrometry method. The experimental results indicated that Tenax GR tubes has lower adsorption capacity for acetone, cyclopentanone, 2-heptanone, 2-nonone and hexamethyldisiloxane than other 45 VOCs, but the concentration of acetone, cyclopentanone, 2-heptanone and 2-nonone was linearly in the range of 2~30 ng and the coefficients efficiency were above 0.99, the concentration of hexamethyldisiloxane was linearly in the range of 2~50 ng and the coefficients efficiency was 0.994, the concentration of other 45 VOCs was linearly in the range of 2~100 ng and the coefficients efficiency were above 0.995. When the sampling volume was 0.3 L, the detection limit of 50 VOCs was between 0.000 3~0.009 6 mg/m³ and the quantitation limit was between 0.001 1~0.038 4 mg/m³, the relative standard deviations (RSD) was below 15.98% and the recoveries were between 78.15%~120.90%. The method is simple, sensitive and accurate for the detection of trace VOCs in stationary source emission.

Key words: Tenax GR adsorption; VOCs; Thermal desorption; Gas chromatography mass spectrometry

挥发性有机物(VOCs)是指常温下沸点在50~260℃的各种有机化合物,对环境系统、空气质量、人体健康等方面均具有重要影响^[1-3]。随着城市化进程的推进, VOCs排放量大幅度增加,且组成成分越来越复杂,固定污染源废气是大气环境中VOCs的重要来源之一,做好固定污染源废气中的VOCs监测显得尤为重要。国家环境标准《固定污染源废气挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱

附/气相色谱-质谱法》(HJ 734—2014)中规定了24种VOCs的测定方法,也有相关研究报道了关于固定污染源废气中VOCs的检测分析方法^[4-5],但针对的分析目标物较少。随着VOCs排放行业与VOCs种类的增多,增加VOCs分析目标物种类十分重要。现建立了固体吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定固定污染源废气中50种VOCs的检测方法,该方法上机测试时间短、分析灵敏度高,为我

收稿日期:2019-07-11;修订日期:2019-09-18

作者简介:陈海秀(1990—),女,硕士,从事环境检测工作。

国 VOCs 检测方法标准体系的完善提供参考依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器:TD-20/GCMS-QP 2020 型固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);PR-5300 配气装置(日本 GL Sciences 公司);MK-H 201 型解析管老化装置(北京北仪铭科科技有限公司);Tenax GR 吸附管(日本岛津公司);10 μ L 微量注射器(日本岛津公司);GF 1010 精密气体流量计(日本 GL Sciences 公司);DB-VRX 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 1.80 μ m,美国 Agilent 公司)。

试剂:22 种 VOCs 混标标准品(2 000 mg/L,包括丙酮、异丙醇、正己烷、乙酸乙酯、苯、六甲基二硅氧烷、3-戊酮、正庚烷、甲苯、环戊酮、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙苯、对/间二甲苯、2-庚酮、苯乙烯、邻二甲苯、苯甲醚、1-癸烯、2-壬酮、1-十二烯)、2 种 VOCs 混标标准品(2 000 mg/L,包括乳酸乙酯和苯甲醛)、35 种 VOCs 混标标准品(2 000 mg/L,包括 1,1-二氯乙烯、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、氯丙烯、1,1-二氯乙烷、二氯甲烷、顺式-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、苯、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、顺式-1,3-二氯丙烯、甲苯、反式-1,3-二氯丙烯、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯、1,2-二溴乙烷、氯苯、乙苯、对/间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、4-乙基甲苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、苜基氯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯),以上 VOCs 混标标准品均购自美国 o2si smart solutions 公司;甲醇、乙腈(色谱纯,上海星可高纯溶剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 实验条件

热脱附条件:吸附管脱附温度 230 $^{\circ}$ C,脱附时间 5 min,脱附流速 60 mL/min;冷阱温度 -10 $^{\circ}$ C,冷阱脱附温度 280 $^{\circ}$ C,脱附时间 5 min,传输线温度 250 $^{\circ}$ C。

气相色谱条件:升温程序为初始温度 40 $^{\circ}$ C,保持 2 min,以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C,再以 15 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C,最后以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C,保持 1 min;分流比 10:1,柱流速 1.39 mL/min,进样口

温度 250 $^{\circ}$ C。

质谱条件:电离模式为电子轰击离子源(EI),离子源温度 200 $^{\circ}$ C,接口温度 230 $^{\circ}$ C;全扫描模式扫描,扫描范围为 35~300(m/z)。

1.2.2 标准曲线的绘制

用甲醇稀释 22 种 VOCs 混标标准品及 35 种 VOCs 混标标准品,配制成质量浓度分别为 2,5,10,20,30,50 和 100 mg/L 的标准溶液,摇匀,因 2 种 VOCs 混标标准品中的苯甲醛与醇类可发生反应生成苯甲醛二甲缩醛,导致苯甲醛线性较差,故用乙腈单独稀释并摇匀。配制好的工作溶液分别取 1.0 μ L 注入老化好的空白吸附管,用 60 mL/min 的氮气吹扫吸附管 3 min,迅速取下吸附管,用密封帽将两端密封,上机测试,建立标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 Tenax GR 吸附管填充物均匀性实验

在采样过程中,吸附管填充物的均匀性是保证样品吸附一致的前提,是保证测定结果可靠性的基础,若吸附管之间的填充物填充得较为紧实,则吸附管氮气通过速率相对较小,反之若填充得较为疏松,吸附管氮气通过速率相对较大。那么在实际采样中采样流速一致的情况下,会造成样品通过不同吸附管速率的不一致,影响样品在吸附管中的吸附,造成结果偏差。

从 60 根 Tenax GR 吸附管中随机抽取 20 根,在氮气吹扫流速为 60 mL/min 条件下用精密气体流量计依次测定氮气通过吸附管后的流速,结果见表 1。由表 1 可见,20 根 Tenax GR 吸附管氮气通过流速均在 60 mL/min 左右,并无太大差别,说明吸附管中的填充物较为均匀。

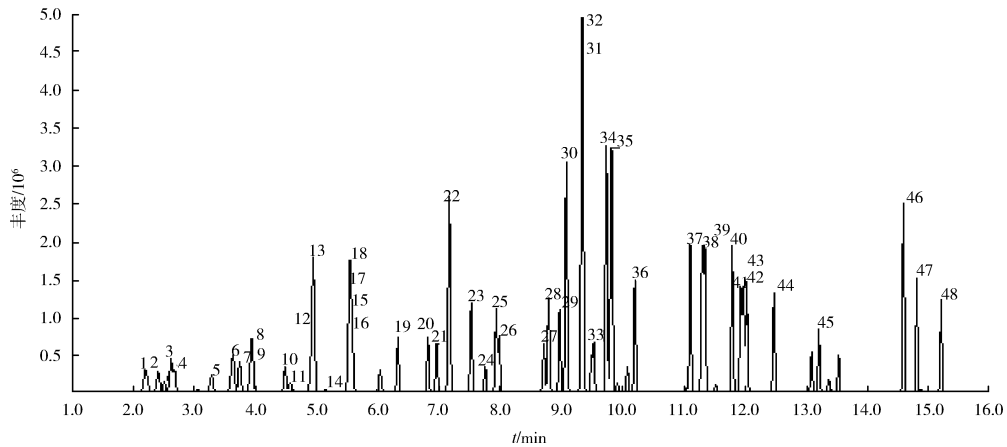
表 1 Tenax GR 吸附管氮气通过速率 mL/min

管序号	流速	管序号	流速
1	60.1	11	59.2
2	60.2	12	59.4
3	59.7	13	59.3
4	59.6	14	60.1
5	59.6	15	59.9
6	59.4	16	60.6
7	59.4	17	59.6
8	59.5	18	59.3
9	59.4	19	59.3
10	59.6	20	59.6

2.2 50 种 VOCs 的标准谱图

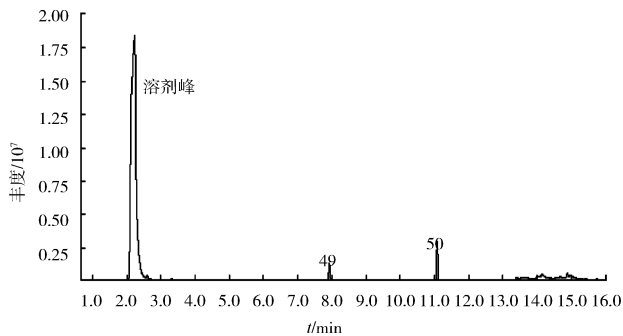
将用甲醇及乙腈配制好的 2 种标准溶液在同一

分析条件下分 2 次进样,经热脱附,色谱分离获得 50 种挥发性有机化合物的总离子流图,见图 1 和图 2。



1—异丙醇;2—丙酮;3—1,1-二氯乙烯;4—氯丙烯;5—1,1-二氯乙烷;6—正己烷;7—顺式-1,2-二氯乙烯;8—氯仿;9—乙酸乙酯;10—1,2-二氯乙烷;11—1,1,1-三氯乙烷;12—四氯化碳;13—苯;14—六甲基二硅氧烷;15—3-戊酮;16—1,2-二氯丙烷;17—正庚烷;18—三氯乙烯;19—顺式-1,3-二氯丙烯;20—反式-1,3-二氯丙烯;21—1,1,2-三氯乙烷;22—甲苯;23—环戊酮;24—1,2-二溴乙烷;25—乙酸丁酯;26—四氯乙烯;27—1,1,2,2-四氯乙烷;28—氯苯;29—丙二醇单甲醚乙酸酯;30—乙苯;31/32—对/间二甲苯;33—2-庚酮;34—苯乙烯;35—邻二甲苯;36—苯甲醛;37—4-乙基甲苯;38—1,3,5-三甲苯;39—1-癸酮;40—1,2,4-三甲基苯;41—1,3-二氯苯;42—苯基氯;43—1,4-二氯苯;44—1,2-二氯苯;45—2-壬酮;46—1-十二烯;47—1,2,4-三氯苯;48—六氯丁烯。

图 1 48 种 VOCs 的标准总离子流图



49—乳酸乙酯;50—苯甲醛。

图 2 乳酸乙酯和苯甲醛的标准总离子流图

由图 1 和图 2 可知,异丙醇和丙酮、氯仿和乙酸乙酯、对/间二甲苯、四氯化碳和苯、3-戊酮、1,2-二氯丙烷、正庚烷和三氯乙烯的色谱峰因沸点相近而未完全分离,其他物质均基本或完全分离。不同于氢火焰检测器,实验中用到的气相色谱-质谱联用技术可依据各化合物不同的特征离子实现定性与定量的目的。

2.3 标准曲线及检出限

采用 1.2.2 的步骤建立标准曲线,见表 2(表中化合物序号与图 1、图 2 相对应)。由表 2 可见,

除丙酮、六甲基二硅氧烷、环戊酮、2-庚酮及 2-壬酮外,苯系物如苯、甲苯、乙苯、对/间二甲苯、苯乙烯在 4~200 ng 范围内具有良好的线性关系,相关系数(R^2) > 0.995,其余 VOCs 在 2~100 ng 范围内均具有良好的线性关系, R^2 为 0.994 3~0.999 9。

实验过程中丙酮、六甲基二硅氧烷、环戊酮、2-庚酮及 2-壬酮在高浓度点时响应偏低,可能由于吸附达到饱和或吸附不完全,六甲基二硅氧烷在 2~50 ng 范围内线性关系良好, R^2 为 0.994 5,丙酮、环戊酮、2-庚酮及 2-壬酮在 2~30 ng 范围内线性关系良好, R^2 > 0.99。依据《环境监测 分析方法标准制修订 技术导则》(HJ 168—2010)^[6],对加标 2 ng 的空白样品重复测定 10 次,按照公式 $MDL = t_{(0.99, n-1)} \times S$ 计算方法检出限(n 为样品的平行测定次数; t 为自由度为 $n-1$,置信度为 0.99 时的 t 值; S 为 10 次测定结果的标准偏差),以 4 倍检出限作为测定下限。50 种 VOCs 的检出限为 0.08~2.88 ng,测定下限为 0.32~11.52 ng(当采样体积为 300 mL 时,50 种 VOCs 的检出限为 0.000 3~0.009 6 mg/m³,测定下限为 0.001 1~0.038 4 mg/m³)。

表 2 标准曲线及检出限 ($n=10$)

化合物序号	特征离子	线性范围/ng	相关系数 R^2	标准偏差 (S)/ng	检出限/ng	测定下限/ng
1	45/59	2~100	0.999 3	0.21	0.59	2.36
2	43/58	2~30	0.991 4	1.02	2.88	11.52
3	61/96	2~100	0.997 4	0.28	0.79	3.16
4	41/39	2~100	0.999 6	0.19	0.54	2.16
5	63/65	2~100	0.999 4	0.19	0.54	2.16
6	57/59	2~100	0.995 9	0.35	0.99	3.96
7	61/98	2~100	0.999 2	0.14	0.39	1.56
8	83/85	2~100	0.999 4	0.21	0.59	2.36
9	45/61	2~100	0.998 3	0.32	0.90	3.60
10	62/64	2~100	0.998 7	0.10	0.28	1.12
11	97/99	2~100	0.994 3	0.30	0.85	3.40
12	117/119	2~100	0.997 9	0.37	1.04	4.16
13	78/77	4~200	0.999 6	0.21	0.59	2.36
14	147/148	2~50	0.994 5	0.14	0.42	1.68
15	57/86	2~100	0.997 0	0.17	0.48	1.92
16	63/62	2~100	0.998 9	0.11	0.31	1.24
17	43/57	2~100	0.999 1	0.10	0.28	1.12
18	130/132	2~100	0.999 0	0.09	0.25	1.00
19	75/39	2~100	0.998 9	0.06	0.17	0.68
20	75/39	2~100	0.999 3	0.04	0.11	0.44
21	97/83	2~100	0.999 3	0.06	0.17	0.68
22	91/92	4~200	0.999 7	0.26	0.73	2.92
23	55/84	2~30	0.998 1	0.10	0.28	1.12
24	107/109	2~100	0.998 8	0.05	0.14	0.56
25	56/73	2~100	0.999 4	0.07	0.20	0.80
26	166/164	2~100	0.999 5	0.34	0.96	3.84
27	133/131	2~100	0.999 0	0.06	0.17	0.68
28	112/77	2~100	0.999 2	0.05	0.14	0.56
29	45/72	2~100	0.998 1	0.09	0.25	1.00
30	91/106	4~200	0.999 7	0.11	0.31	1.24
31/32	91/106	4~200	0.999 0	0.23	0.65	2.60
33	58/71	2~30	0.998 5	0.08	0.23	0.92
34	104/78	4~200	0.999 7	0.11	0.31	1.24
35	91/106	4~200	0.999 7	0.10	0.28	1.12
36	108/78	2~100	0.999 1	0.05	0.14	0.56
37	105/120	2~100	0.999 6	0.46	1.30	5.20
38	105/120	2~100	0.999 6	0.05	0.14	0.56
39	56/55	2~100	0.998 9	0.07	0.20	0.80
40	105/120	2~100	0.999 5	0.05	0.14	0.56
41	146/148	2~100	0.999 0	0.04	0.11	0.44
42	91/126	2~100	0.999 4	0.04	0.11	0.44
43	146/148	2~100	0.999 5	0.45	1.27	5.08
44	146/148	2~100	0.999 5	0.11	0.31	1.24
45	58/57	2~30	0.997 1	0.11	0.31	1.24
46	55/56	2~100	0.996 9	0.06	0.17	0.68
47	180/182	2~100	0.999 5	0.04	0.11	0.44
48	225/227	2~100	0.999 4	0.03	0.08	0.32
49	45/207	2~100	0.999 4	0.21	0.59	2.52
50	106/105	2~100	0.999 9	0.64	1.81	7.24

2.4 精密度和加标回收率

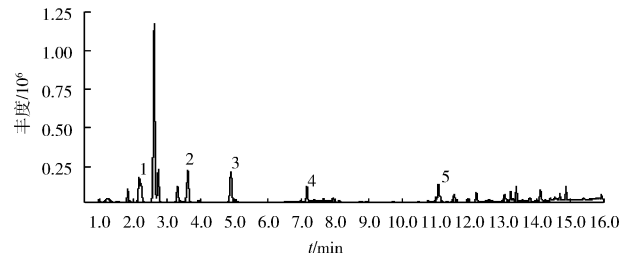
在老化后的空白吸附管中加入 10 mg/L 的混合标准溶液 1 μ L, 平行测定 6 次, 见表 3 (化合物序号与图 1、图 2 相对应)。由表 3 可见, 50 种 VOCs 的相对标准偏差 (RSD) < 19.86%, 加标回收率为 78.15% ~ 120.90%, 满足分析检测要求。

表 3 精密度和回收率 ($n=6$) %

化合物序号	回收率	RSD	化合物序号	回收率	RSD
1	94.35	12.35	26	109.20	6.03
2	100.35	11.88	27	102.20	6.78
3	93.15	19.86	28	103.28	6.69
4	89.33	12.72	29	98.78	7.32
5	99.62	9.02	30	110.43	6.15
6	119.10	15.45	31/32	117.84	6.30
7	102.80	7.17	33	81.27	5.17
8	103.90	6.12	34	104.71	5.89
9	103.90	6.44	35	108.44	6.57
10	103.58	4.25	36	98.78	7.29
11	105.67	15.98	37	113.22	11.65
12	117.75	14.77	38	102.37	6.58
13	110.12	7.00	39	94.03	7.77
14	103.30	17.27	40	100.62	6.19
15	120.90	4.83	41	102.12	7.19
16	105.60	6.09	42	96.60	6.53
17	104.93	4.57	43	101.45	6.71
18	105.67	5.34	44	100.42	6.90
19	100.90	5.99	45	78.15	6.78
20	99.62	6.20	46	94.53	7.89
21	105.12	6.75	47	100.77	5.61
22	110.77	6.88	48	100.22	6.20
23	82.40	6.55	49	87.05	2.52
24	101.38	7.48	50	103.35	5.82
25	101.92	7.96			

2.5 实际样品分析

在康达检测公司二楼的一处排气筒采集 300 mL 废气, 并上机测定, 获得样品总离子流图 (图 3), 同时用 2 套标准曲线分别对样品谱图进行分析, 结果显示, 该样品中主要检测出 5 种 VOCs 成分, 分别为丙酮 0.073 mg/m³、正己烷 0.116 mg/m³、甲苯 0.019 mg/m³、四氯化碳 0.181 mg/m³ 及苯甲醛 0.087 mg/m³, 这几种物质除苯甲醛外均是实验室经常用到的有机溶剂, 沸点较低, 容易挥发。



1—丙酮; 2—正己烷; 3—四氯化碳; 4—甲苯; 5—苯甲醛。

图 3 固定污染源气体样品总离子流图

3 结语

通过对检出限、精密度和准确度等指标的验证发现, 采用 Tenax GR 吸附-热脱附气相色谱-质谱法可同时对固定污染源废气中 50 种 VOCs 进行检测, 当采样体积为 300 mL 时, 50 种化合物的检出限范围为 0.000 3 ~ 0.009 6 mg/m³, 测定下限为 0.001 1 ~ 0.038 4 mg/m³, 相对标准偏差 (RSD) < 15.98%, 加标回收率为 78.15% ~ 120.90%。此方法操作简单、灵敏度高、准确性好, 能够满足固定污染源废气中痕量 VOCs 的快速检测, 可为了解环境状况及对环境质量控制提供技术支持。

[参考文献]

- [1] ZHAO Q, WANG Q, LI Y J, et al. Influence of volatile organic compounds (VOCs) on pulmonary surfactant monolayers at air-water interface; Implication for the pulmonary health [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 562: 402-408.
- [2] BUNCHA G, PERRY C S, ABRAHAM L, et al. Evaluation of impact of shale gas operations in the Barnett Shale region on volatile organic compounds in air and potential human health risks [J]. Science of the Total Environment, 2014 (468-469): 832-842.
- [3] SONG X H, LI H, LI C R, et al. Effects of VOCs from leaves of Acer truncatum Bunge and Cedrus deodara on human physiology and psychology [J]. Urban Forestry & Urban Greening, 2016, 19: 29-34.
- [4] 林琳. 固定污染源废气中 17 种挥发性有机污染物气相色谱-质谱分析方法研究 [J]. 分析仪器, 2018(5): 84-87.
- [5] 谢倩红. 吸附/热脱附-气相色谱法测定废气中多种挥发性有机物 [J]. 广东化工, 2019, 46(8): 174-175.
- [6] 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.