

# 毛细柱捕集阱和填充柱捕集阱的优劣势探讨

祖彪 廖楠

辽宁省生态环境监测中心

DOI:10.12238/eep.v6i3.1770

**[摘要]** 针对目前环境空气监测中普遍使用大气预浓缩仪的现状,结合VOCs准确定量分析的技术需求,选取填充柱捕集阱和毛细柱捕集阱两种不同原理的大气预浓缩仪进行关键技术指标测试比较。测试结果表明,毛细柱捕集阱在除水、聚焦、残留等关键技术指标上均优于填充柱捕集阱,是未来大气预浓缩捕集技术的发展方向之一。

**[关键词]** 挥发性有机物; 大气预浓缩仪; 填充柱捕集阱; 毛细柱捕集阱

**中图分类号:** O741+.6 **文献标识码:** A

## Discussion on the Advantages and Disadvantages of Capillary Column Trap and Packed Column Trap

Biao Zu Nan Liao

Liaoning Provincial Ecological and Environmental Monitoring Center

**[Abstract]** In response to the current situation of widespread use of atmospheric preconcentration devices in environmental air monitoring, combined with the technical requirements for accurate and quantitative analysis of VOCs, two different principles of atmospheric preconcentration devices, namely packed column trap and capillary column trap, were selected for testing and comparison of key technical indicators. The test results show that the capillary column trap is superior to the packed column trap in key technical indicators such as water removal, focusing, and residue, and is one of the development directions of future atmospheric preconcentration capture technology.

**[Key words]** volatile organic compounds; atmospheric preconcentration instrument; filling column trap; capillary column trap

### 引言

挥发性有机物(VOCs)是大气中广泛存在的一类重要痕量有机化合物,其成分复杂,主要包括非甲烷碳氢化合物、卤代烃、含氧有机化合物、含氮有机化合物、含硫有机化合物等<sup>[1]</sup>。VOCs是二次有机气溶胶及臭氧的重要前体物<sup>[2]</sup>,对区域大气复合污染有重要影响<sup>[3]</sup>;此外,部分VOCs为有毒有害气体,会刺激人体感觉器官、增加患癌风险等<sup>[4-5]</sup>。因此,空气中VOCs的准确监测和污染特征研究显得尤为重要。

VOCs在环境空气中浓度一般为ppb甚至ppt级别<sup>[6-8]</sup>,样品采集后直接进样很难满足检出限要求;同时空气中水蒸气和二氧化碳含量较高,会对分析系统和结果造成干扰,需要在进样前去除<sup>[9]</sup>。大气预浓缩仪通过低温、吸附剂或二者结合等方式,对VOCs组分进行富集,同时去除样品中的水和二氧化碳等杂质,以提高方法性能<sup>[10]</sup>。其中捕集阱是该系统中的关键环节,不同捕集原理、不同吸附剂均会影响杂质的去除效率、目标组分的捕集和解吸效率,进而影响分析结果。目前市面上的捕集阱主要有

两类:填充柱捕集阱、毛细柱捕集阱,其中填充柱捕集阱是主流的捕集方式,配合液氮制冷,具有灵敏度高、检出限低等特点;毛细柱捕集阱则是近几年新兴的捕集方式,无需制冷剂,并具有良好的除水效果。

大气预浓缩仪广泛应用于环境空气VOCs的监测工作中,但少有文献对比分析不同捕集原理预浓缩仪在VOCs检测中的应用情况。本文针对两种不同捕集原理的预浓缩仪,对比研究了填充柱捕集阱和毛细柱捕集阱在VOCs检测分析过程中的除水效果、聚焦效果、残留水平等指标,以期VOCs监测工作提供技术参考。

### 1 原理

吸附是指流体(气体或液体)与固体多孔物质接触时,流体中的一种或多种组分传递到多孔物质外表面和微孔内表面富集在这些表面上形成单分子层或多分子层的过程。被吸附的流体称为吸附质,多孔固体颗粒本身称为吸附剂,捕集阱是内部填充吸附剂的一个捕集装置,通常情况下是在低温下可以吸附被测物质,高温下解析被测物质。

捕集阱通过内部填料填充方式的不同可以分为填充柱捕集阱和毛细柱捕集阱, 填充柱捕集阱就是传统捕集阱, 在一定长度的石英玻璃或者不锈钢管内填充一定量的吸附剂, 这些吸附剂可捕集VOCs。

毛细柱捕集阱是选择一段特殊填料的毛细色谱柱作为捕集阱, 用来捕集样品中的VOCs, 毛细柱的填料可以选择性吸附关注的目标组分, 同时去除杂质, 根据目标组分的特点选择合适的色谱柱填料, 完成样品捕集和杂质去除。目标组分在毛细柱内随着样品气一起运动, 基于相似相容的原理, 在一定的温度下, 目标组分保留性更强, 可以在色谱柱内停留, 杂质保留性更弱或无保留, 直接穿过色谱柱, 实现目标组分的捕集。通过对色谱柱的瞬间加热, 目标组分瞬间从捕集阱内释放, 完成目标组分解吸。为了保证捕集阱有更好的捕集效果, 色谱柱有更高的理论塔板数, 因此色谱柱通常选择0.53mm内径, 甚至更低, 填料填充在色谱柱内壁表面, 厚度控制在20 $\mu$ m以内, 长度在2-5米之间, 如果需要捕集的VOCs种类很多, 沸点和极性的差异很大, 可以选择不同极性的色谱柱串联, 作为一个多重毛细柱捕集, 来实现对不同极性和不同沸点物质的捕集。

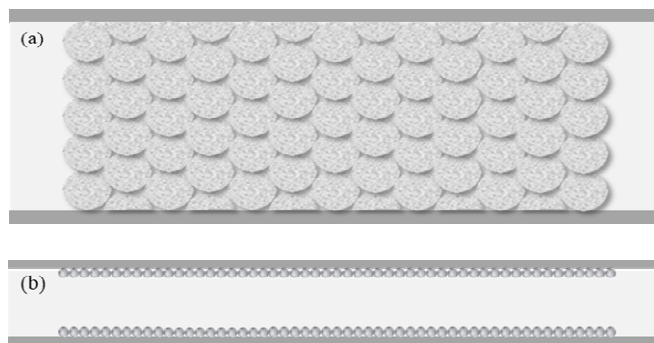


图1 (a)为填充柱捕集方式, (b)为毛细柱捕集方式

## 2 试验部分

### 2.1 仪器与试剂

SUMMA罐, 内壁熔融硅惰性化处理, 体积6L; Entech7016自动进样装置, 可进行16个苏玛罐样品自动进样; Entech7200/7200CTS预浓缩仪, 浓缩气体样品中的挥发性有机物并注入气相色谱质谱联用系统; Entech4700高精度稀释仪, 用于将高浓度的混合标准气体稀释到ppb级浓度校准标准气体, 也可用于样品稀释, 美国Entech公司。Agilent 7890B/5977B气相色谱-质谱联用仪, 美国Agilent公司。

标准气: 65种有毒有害挥发性有机物(TO-15)、57种臭氧前体物(PAMs)及13种醛酮类化合物标准气体, 1.0ppmv; 内标气: 溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-D<sub>5</sub>、对溴氟苯, 1.0ppmv, 均购于Linde公司。高纯氮气、高纯氦气纯度均大于99.999%; 超纯水: 电阻率18.25M $\Omega$ ·cm。

### 2.2 分析条件

7200预浓缩条件: M1除水阱: 除水温度: -40 $^{\circ}$ C; 解吸温度: 10 $^{\circ}$ C; 阀温: 80 $^{\circ}$ C; 烘烤温度: 150 $^{\circ}$ C。M2捕集阱: Tenax阱; 捕

集温度: -75 $^{\circ}$ C; 捕集流速: 60mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>; M1-M2温度: -60 $^{\circ}$ C; M2-M3温度: 220 $^{\circ}$ C; 烘烤温度: 150 $^{\circ}$ C。M3聚焦阱: 预冷温度-190 $^{\circ}$ C, 聚焦温度-180 $^{\circ}$ C, 聚焦时间: 2min, 进样时间1min。传输线温度: 100 $^{\circ}$ C; 基准进样体积: 200mL。

7200CTS预浓缩条件: M1捕集阱: 毛细管柱捕集阱, 捕集温度: 35 $^{\circ}$ C; 捕集流速: 20mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>; 解析温度: 140 $^{\circ}$ C; 阀温: 150 $^{\circ}$ C; 烘烤温度: 150 $^{\circ}$ C。M2聚焦阱: 毛细管柱捕集阱, 聚焦温度: 35 $^{\circ}$ C; 流速: 10mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>; 捕集时间: 3min; 解析温度: 170 $^{\circ}$ C; 进样时间: 1.3min; 烘烤温度: 180 $^{\circ}$ C。传输线温度: 140 $^{\circ}$ C; 基准进样体积: 200mL。

色谱条件: 色谱柱: Agilent DB<sup>-1</sup>(60m $\times$ 0.25mm, 1.4 $\mu$ m); 进样口温度200 $^{\circ}$ C。载气为氦气, 载气流量为0.96561mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>。

色谱柱升温程序(7200): 初始温度5 $^{\circ}$ C, 保持6min; 以5min<sup>-1</sup>速率升温至170 $^{\circ}$ C, 保持5min; 以15 $^{\circ}$ C $\cdot$ min<sup>-1</sup>速率升温至190 $^{\circ}$ C, 保持10min。

色谱柱升温程序(7200CTS): 初始温度35 $^{\circ}$ C, 保持6min; 以5min<sup>-1</sup>速率升温至170 $^{\circ}$ C, 保持5min; 以15 $^{\circ}$ C $\cdot$ min<sup>-1</sup>速率升温至190 $^{\circ}$ C, 保持10min。

质谱条件: 电子轰击离子源(EI), 离子源温度230 $^{\circ}$ C, 四极杆温度150 $^{\circ}$ C; BFB调谐; 溶剂延迟时间7min; 数据采集时间7~55.3min; 全扫描模式, 扫描范围: m/z25~280。

## 3 结果与讨论

### 3.1 除水效果

采集的空气样品中含有水分, 如果除水效果不好, 一些水溶性的VOCs就会产生吸附, 导致回收率降低; 水分还会影响色谱柱的寿命, 使柱流失加大, 进而使离子源污染的几率加大; 如果质谱进入大量水分会影响真空度, 降低离子源的离子化效率。若预浓缩仪的除水效果不理想, 对样品富集和分析都会造成不良影响: 造成保留时间偏移或峰型变差、数据重现性和准确度下降等<sup>[1]</sup>。

为对比不同捕集原理的除水效果, 配制10ppbv相对湿度为50%的TO-15标气, 分别用7200和7200CTS分析, 得到TIC图如图2所示。可以看到使用填充柱捕集阱处理的水峰, 其宽度大约是0.5-1分钟, 对质谱图前段的化合物产生明显影响。填充柱捕集阱通过低温结合填料的选择实现目标组分的捕集和二氧化碳、水等干扰物质的去除, 但是低温也会导致干扰物质同时被保留在捕集阱中。这样面临着—个难题: 升高捕集阱的捕集温度, 目标组分会穿透, 降低捕集阱的捕集温度, 干扰物质会增加, 尤其是水分。同时填充柱捕集阱内部填料颗粒较大且形状不一, 水分要花费很长的时间才能从内部扩散出来, 这也是填充柱捕集阱除水率不高的原因。在25 $^{\circ}$ C情况下, 50%的相对湿度相当于1.5 $\times$ 10<sup>5</sup>ppb的水含量。对于填充捕集阱, 即使除去97%的水分, 依然有4.5 $\times$ 10<sup>5</sup>ppb的水分残留。而毛细柱捕集阱使用了疏水性吸附剂, 并且吸附剂颗粒极小, 即使捕集了水也能很快扩散出去, 捕集阱几乎不保留水, 除水率可以达到99.99%以上。从质谱图来看, 毛细柱捕集阱的水峰远远低于填充柱捕集阱, 对质谱图前段的化合物几乎没有影响。

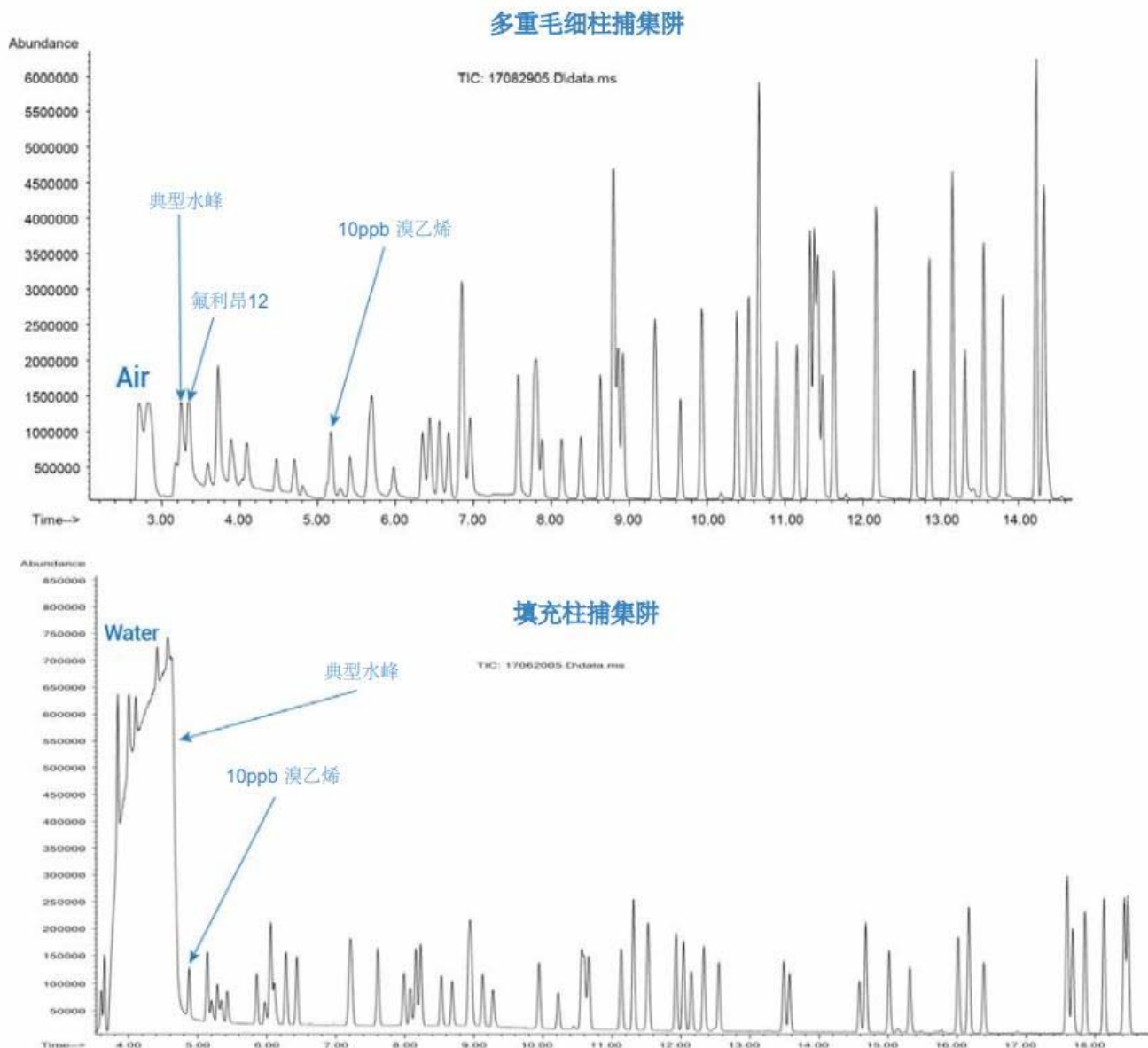


图2 相对湿度50%的10ppbv标气水峰对比

为进一步验证毛细柱捕集阱的除水能力,对不同湿度的标气进行测试,对比分析结果。通过加超纯水的方式,分别配制相对湿度为25%、50%、100%,浓度为5ppbv的T0-15、PAMs和醛酮类物质的混合标气,使用7200CTS进行测试,结果如表1所示。结果表明,所有组分不同湿度的相对标准偏差(RSD)均在15%以内,RSD最大的是间甲基苯甲醛,为13.67%,其次是溴甲烷(11.49%)。乙醛、丙醛、丙烯醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、正丁醛、苯甲醛、戊醛、己醛、丙酮、2-丁酮等水溶性组分的RSD分别为5.01%、0.69%、1.71%、4.59%、2.21%、2.33%、2.89%、1.71%、0.16%、0.27%、1.68%,均在10%以内,表明系统除水效果好,不同湿度对分析结果没有明显影响。

### 3.2 聚焦效果

聚焦过程指通过超低温将目标组分聚焦在空阱中,然后通过迅速升温将目标组分瞬间转移至气相色谱中,使得峰宽降低、

峰形更尖锐。色谱峰和质谱峰的峰宽会在一定程度上影响检出限,相同峰面积的情况下,峰宽越宽意味着峰高越低,信噪比越小。色谱分析法检出限的表达方式显示检出限与半峰宽呈正比<sup>[12]</sup>,表明峰宽越宽,检出限越高。因此在对检出限有严格要求的应用中,要求峰宽越窄越好。而且峰宽窄可以提高色谱峰之间的分离度,进而提高结果的准确度和精密性,同时有利于未知物质的定性。

配制10ppbv的T0-15和PAMs的混合标气,分别用7200和7200CTS分析,对比填充柱捕集阱和毛细柱捕集阱峰型图,可以看出特征离子碎片以及部分苯系物TIC图中峰宽的差异。碎片94、64分别是溴甲烷、氯乙烷的特征离子碎片,二者在填充柱捕集阱、毛细柱捕集阱的谱图如图3-4所示,两个碎片在填充柱捕集阱上的峰宽均是0.2min,在毛细柱捕集阱上的峰宽则是0.1min,比填充柱捕集阱减小了一半。

表1 不同湿度下目标组分的浓度和相对标准偏差

序号	组分	浓度(ppbv)			平均值 (ppbv)	相对标准偏差 (%)
		相对湿度 25%	相对湿度 50%	相对湿度 100%		
1	间甲基苯甲醛	4.813	5.496	6.327	5.55	13.67
2	溴甲烷	4.598	4.464	3.693	4.25	11.49
3	2,3-二甲基丁烷	4.238	3.563	4.181	3.99	9.37
4	异丙醇	4.773	4.891	4.192	4.62	8.10
5	正戊烷	4.497	5.138	4.922	4.85	6.72
6	正壬烷	5.469	6.074	5.481	5.67	6.10
7	2-甲基戊烷	5.030	4.512	4.880	4.81	5.54
8	乙醛	4.936	5.231	5.456	5.21	5.01
9	反式-2-丁烯	4.638	5.124	4.910	4.89	4.98
10	癸烷	4.455	4.92	4.673	4.68	4.97
11	氯甲烷	4.784	4.901	4.455	4.71	4.91
12	丁烯醛	4.976	5.046	5.416	5.15	4.59
13	正己烷	4.731	4.363	4.687	4.59	4.37
14	间乙基甲苯	4.501	4.721	4.360	4.53	4.02
15	二氯甲烷	4.979	5.162	4.768	4.97	3.97
16	丁二烯	4.785	5.104	4.797	4.90	3.69
17/18	间/对-二甲苯	5.153	5.215	4.868	5.08	3.64
19	丙烷	4.646	4.943	4.669	4.75	3.48
20	1,2,3-三甲苯	4.897	5.158	4.835	4.96	3.45
21	二氟二氯甲烷	4.781	4.985	4.657	4.81	3.44
22	对乙二基苯	4.613	4.856	4.553	4.67	3.43
23	环戊烷	4.847	5.153	4.900	4.97	3.29
24	邻二氯苯	5.122	5.259	4.939	5.11	3.14
25	2,2-二甲基丁烷	4.818	5.008	4.721	4.85	3.01
26	1-己烯	4.814	5.015	4.731	4.85	3.01
27	氯苯	4.86	4.923	4.655	4.81	2.91
28	间乙二基苯	4.72	4.888	4.615	4.74	2.90
29	一氟三氯	4.773	5.011	4.762	4.85	2.90
30	苯甲醛	5.331	5.318	5.063	5.24	2.89
31	1,1-二氯乙烯	4.764	5.003	4.763	4.84	2.85
32	1,2-二氯乙烷	4.743	5.013	4.936	4.90	2.84
33	异丁烷	4.43	4.259	4.196	4.30	2.82
34	异丙苯	5.308	5.426	5.130	5.29	2.82
35	3-甲基戊烷	4.411	4.585	4.342	4.45	2.82
36	邻-二甲苯	5.086	5.168	4.893	5.05	2.80

37	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	4.704	4.919	4.677	4.77	2.78
38	邻乙基甲苯	4.968	5.187	5.235	5.13	2.77
39	1,2,4-三甲苯	4.989	5.209	5.257	5.15	2.77
40	对二氯苯	4.981	5.163	4.891	5.01	2.76
41	三溴甲烷	5.585	5.644	5.355	5.53	2.76
42	甲基叔丁基醚	4.733	4.947	4.710	4.80	2.72
43	乙苯	5.125	5.245	4.970	5.11	2.70
44	氯代甲苯	5.432	5.582	5.290	5.43	2.69
45	正丁烯	4.759	4.997	4.804	4.85	2.61
46	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	5.107	5.161	4.912	5.06	2.59
47	1,3,5-三甲苯	5.253	5.444	5.180	5.29	2.58
48	氯乙烷	4.703	4.930	4.734	4.79	2.57
49	丙烯	4.842	5.082	4.908	4.94	2.51
50	2,4-二甲基戊烷	4.830	5.000	4.765	4.87	2.49
51	顺式-2-戊烯	4.746	4.980	4.816	4.85	2.48
52	氯乙烯	4.744	4.968	4.789	4.83	2.45
53	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	4.728	4.908	4.693	4.78	2.42
54	正丁烷	4.849	5.061	4.862	4.92	2.41
55	反式-2-戊烯	4.806	5.026	4.843	4.89	2.41
56	二硫化碳	4.833	5.011	4.794	4.88	2.37
57	顺-1,2-二氯乙烯	4.848	4.996	4.772	4.87	2.34
58	正丁醛	4.914	5.041	4.812	4.92	2.33
59	异戊烷	4.756	4.957	4.770	4.83	2.32
60	1,1-二氯乙烷	4.774	4.929	4.721	4.81	2.25
61	甲基丙烯醛	4.339	4.525	4.380	4.41	2.21
62	2-甲基庚烷	5.070	5.130	4.924	5.04	2.10
63	四氯乙烯	5.432	5.548	5.323	5.43	2.07
64	十一烷	4.235	4.385	4.229	4.28	2.06
65	甲基环戊烷	4.813	4.889	4.693	4.80	2.06
66	顺-1,3-二氯丙烯	5.159	5.247	5.374	5.26	2.05
67	2-甲基-1,3-丁二烯	4.855	5.020	4.838	4.90	2.05
68	正丙苯	5.138	5.305	5.109	5.18	2.04
69	2-己酮	4.794	4.991	4.892	4.89	2.01

70	乙酸乙酯	4.741	4.897	4.727	4.79	1.97
71	间二氯苯	4.989	5.088	4.896	4.99	1.92
72	1,4-二氧六环	4.756	4.929	4.901	4.86	1.91
73	反-1,3-二氯乙烯	4.875	4.984	5.061	4.97	1.88
74	乙酸乙酯	4.811	4.952	4.782	4.85	1.88
75	反-1,2-二氯乙烯	4.857	4.980	4.810	4.88	1.80
76	1-戊烯	4.773	4.907	4.749	4.81	1.77
77	顺式-2-丁烯	4.783	4.927	4.783	4.83	1.72
78	丙烯醛	4.853	5.022	4.948	4.94	1.71
79	戊醛	4.889	5.017	5.050	4.99	1.71
80	1,2,4-三氯苯	5.016	5.070	4.903	5.00	1.71
81	2-丁酮	4.774	4.914	4.774	4.82	1.68
82	二溴一氯甲烷	5.090	5.192	5.024	5.10	1.66
83	1,1,2-三氯乙烷	4.720	4.872	4.774	4.79	1.61
84	2-甲基己烷	4.803	4.913	4.764	4.83	1.60
85	对乙基甲苯	5.262	5.373	5.221	5.29	1.49
86	4-甲基-2-戊酮	4.929	5.056	4.942	4.98	1.40
87	四氯乙烯	4.991	5.058	4.923	4.99	1.35
88	四氢呋喃	4.689	4.814	4.743	4.75	1.32
89	一溴二氯甲烷	5.059	5.117	4.994	5.06	1.22
90	萘	5.012	5.072	4.952	5.01	1.20
91	3-甲基己烷	4.910	4.961	4.848	4.91	1.15
92	甲基丙烯酸甲酯	4.924	5.002	4.900	4.94	1.08
93	2,2,4-三甲基戊烷	4.855	4.932	4.832	4.87	1.07
94	三氯甲烷	4.808	4.903	4.826	4.85	1.04
95	3-甲基庚烷	5.082	5.144	5.042	5.09	1.01
96	苯	4.813	4.899	4.817	4.84	1.00

97	正辛烷	5.471	5.577	5.501	5.52	0.99
98	甲苯	4.651	4.698	4.610	4.65	0.95
99	苯乙烯	4.995	5.062	4.971	5.01	0.94
100	正庚烷	4.891	4.937	4.850	4.89	0.89
101	1,1,1-三氯乙烷	4.837	4.909	4.838	4.86	0.85
102	2,3,4-三甲基戊烷	4.908	4.948	4.865	4.91	0.85
103	1,2-二溴乙烷	4.974	4.986	4.910	4.96	0.82

104	1,2-二氯丙烷	4.966	4.957	4.897	4.94	0.76
105	四氯化碳	4.774	4.845	4.795	4.80	0.76
106	十二烷	5.041	5.077	5.002	5.04	0.74
107	丙醛	4.963	4.97	4.908	4.95	0.69
108	2,3-二甲基戊烷	4.863	4.924	4.898	4.90	0.63
109	环己烷	4.855	4.892	4.832	4.86	0.62
110	三氯乙烯	4.875	4.924	4.875	4.89	0.58
111	甲基环己烷	4.905	4.926	4.884	4.91	0.43
112	丙酮	4.954	4.963	4.937	4.95	0.27
113	己醛	4.713	4.701	4.715	4.71	0.16

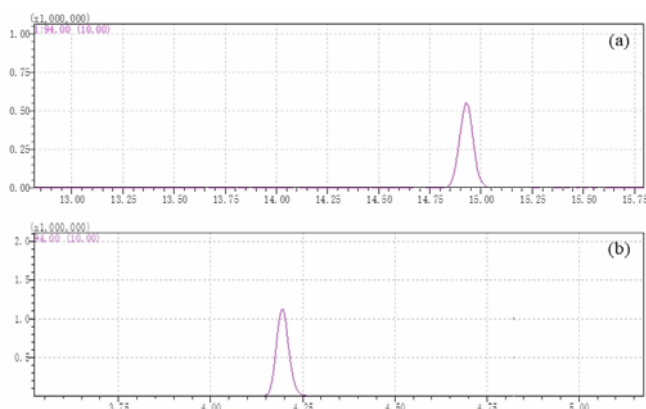


图3 94碎片在填充柱捕集阱(a)、毛细柱捕集阱(b)的峰宽对比

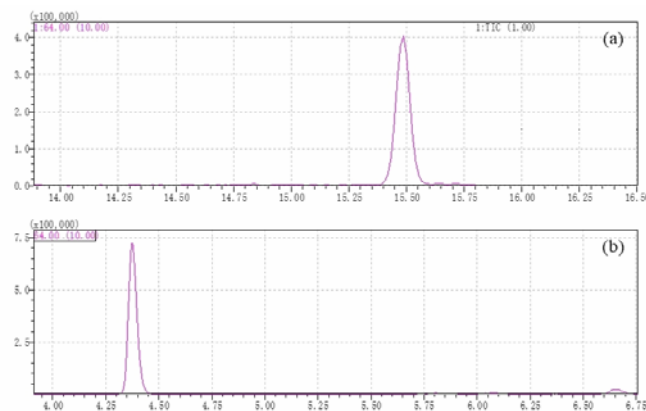
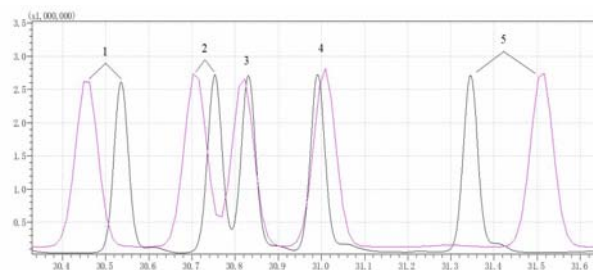


图4 64碎片在填充柱捕集阱(a)、毛细柱捕集阱(b)的峰宽对比



图中：1——正丙苯，2——间乙基甲苯，3——对乙基甲苯，4——1,3,5-三甲苯，5——邻乙基甲苯。

图5 部分芳香烃在填充柱捕集阱(粉色)、毛细柱捕集阱(黑色)的TIC图

图5是部分芳香烃的TIC图对比,粉色是填充柱捕集阱的结果,黑色是毛细柱捕集阱的结果,填充柱捕集阱上各组分的峰宽范围为0.12-0.14min,毛细柱捕集阱上各组分的峰宽均在0.1min以内,整体上比填充柱捕集阱小0.04min。填充柱捕集阱内部充满填料,填料颗粒本身均匀性差,由于加热降温引起吸附剂填料在捕集阱中收缩不均匀,从而产生不均匀的捕集流量和解析流量,导致被测物质在捕集阱内分布广泛,不能同步从捕集阱中解吸出来,使得峰型变宽。而毛细柱捕集阱的填料填充在捕集阱的表面,涂层仅在阱壁上且用小颗粒的吸附剂形成疏水材质,可提供更好更快的化合物释放,更少的残留物以及更彻底的除水,从而使峰宽变窄,响应值提高。值得注意的是,填充柱捕集阱解吸出的目标组分是经过空阱在-190℃条件下聚焦,而毛细柱捕集阱在无空阱聚焦的情况下峰宽更优,进一步验证了毛细柱捕集方式的快速解吸和良好聚焦效果。

表2 两种捕集阱氮气空白结果

序号	物质名称	填充柱捕集阱空白(ppbv)	毛细柱捕集阱空白(ppbv)
1	丙烯	0.000	0.000
2	二氟二氯甲烷	0.000	0.000
3	氯甲烷	0.000	0.000
4	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	0.008	0.000
5	氯乙烯	0.000	0.000
6	丁二烯	0.000	0.000
7	溴甲烷	0.000	0.000
8	氯乙烷	0.000	0.000
9	丙烯醛	0.000	0.000
10	丙酮	0.000	0.000
11	一氟三氯甲烷	0.000	0.000
12	异丙醇	0.027	0.000
13	1,1-二氯乙烯	0.008	0.000
14	二氯甲烷	0.021	0.000
15	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.009	0.000
16	二硫化碳	0.014	0.000
17	反-1,2-二氯乙烯	0.017	0.000
18	1,1-二氯乙烷	0.014	0.000
19	甲基叔丁基醚	0.009	0.000
20	乙酸乙烯酯	0.000	0.000
21	2-丁酮	0.028	0.000
22	顺-1,2-二氯乙烯	0.018	0.000
23	乙酸乙酯	0.000	0.000
24	正己烷	0.000	0.000
25	三氯甲烷	0.015	0.001
26	四氢呋喃	0.020	0.000
27	1,2-二氯乙烷	0.023	0.000
28	1,1,1-三氯乙烷	0.020	0.000
29	苯	0.023	0.005
30	四氯化碳	0.016	0.000
31	环己烷	0.000	0.000
32	1,2-二氯丙烷	0.016	0.000

33	一溴二氯甲烷	0.023	0.000
34	1,4-二氧六环	0.041	0.000
35	三氯乙烯	0.019	0.000
36	甲基丙烯酸甲酯	0.022	0.000
37	正庚烷	0.000	0.000
38	4-甲基-2-戊酮	0.034	0.000
39	反-1,3-二氯乙烯	0.017	0.000
40	顺-1,3-二氯乙烯	0.015	0.000
41	1,1,2-三氯乙烷	0.024	0.000
42	甲苯	0.031	0.003
43	2-己酮	0.035	0.000
44	二溴一氯甲烷	0.022	0.000
45	1,2-二溴乙烷	0.023	0.000
46	四氯乙烯	0.029	0.000
47	氯苯	0.037	0.007
48	乙苯	0.048	0.006
49/50	间/对-二甲苯	0.074	0.005
51	三溴甲烷	0.026	0.000
52	苯乙烯	0.053	0.008
53	四氯乙烷	0.046	0.002
54	邻-二甲苯	0.048	0.002
55	对-乙基甲苯	0.068	0.006
56	1,3,5-三甲苯	0.075	0.006
57	1,2,4-三甲苯	0.083	0.000
58	氯代甲苯	0.021	0.009
59	对-二氯苯	0.054	0.013
60	间-二氯苯	0.047	0.014
61	邻-二氯苯	0.065	0.009
62	1,2,4-三氯苯	0.039	0.011
63	萘	0.048	0.013
64	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	0.105	0.002

### 3.3 残留水平

系统的残留水平表征了分析系统的洁净程度,能反映系统的耐污染能力,并且干净的系统也有利于得到更低的检出限。若系统的残留水平不符合要求,会导致检测结果出现“假阳性”,影响结果的准确性。环境标准《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样 气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)中也要求,运输空白、实验室空白中目标物的浓度均应低于方法测定下限<sup>[13]</sup>。

配制30ppbv的T0-15标气,分别用7200和7200 CTS分析,分析完成后烘烤2min,再进行氮气空白分析,对比填充柱捕集阱和毛细柱捕集阱的残留水平如表2所示。结果表明,在相同烘烤时间的条件下,毛细柱捕集阱的空白明显低于填充柱捕集阱,二者TVOC分别为0.122ppbv、1.578ppbv。其中六氯丁二烯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、间/对-二甲苯、对-乙基甲苯等高沸点物质在毛细柱捕集阱的残留情况改善得更为明显。

如上文所述,填充柱捕集阱的填料内径比毛细柱捕集阱大10倍左右,且形状不一,由于热胀冷缩,填料在加热时会出现膨胀现象,堵塞目标组分解吸的路径,目标组分要花费很长的时间



才能从内部扩散出来,样品运行完成之后,一般烘烤8-20分钟才可以烘烤干净,而毛细柱捕集阱,吸附剂填料内径更小,目标组分容易从吸附剂中释放出来,所需的烘烤时间短,一般只需要1-2分钟,即可保证易残留的高沸点物质充分解吸。

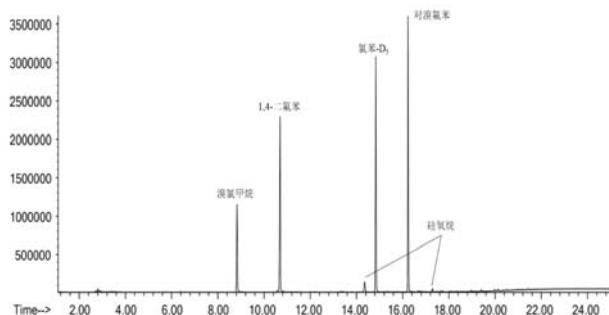


图6 毛细柱捕集阱在分析高浓度标气后的氮气空白TIC图

#### 4 结论

(1) 对于相同湿度的样品,毛细柱捕集阱的水峰远远低于填充柱捕集阱,对质谱图前段的低沸点化合物几乎没有影响。对于不同湿度的样品,毛细柱捕集阱分析的所有组分RSD均在15%以内;乙醛、丙醛、丙烯醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、正丁醛、苯甲醛、戊醛、己醛、丙酮、2-丁酮等水溶性组分的RSD均在10%以内,表明毛细柱捕集阱除水效果显著,不同湿度对分析结果没有明显影响。

(2) 从聚焦效果来看,毛细柱捕集阱在无空阱聚焦的情况下,峰宽优于经过空阱聚焦的填充柱捕集阱,部分特征离子碎片峰宽可减小一半,部分芳香烃峰宽整体上减小了0.04min,验证了毛细柱捕集方式的快速解吸和良好聚焦效果。

(3) 对于系统残留水平,在相同烘烤时间的条件下,毛细柱捕集阱的空白明显低于填充柱捕集阱,其中六氯丁二烯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、间/对-二甲苯、对乙基甲苯等高沸点物质在毛细柱捕集阱的残留情况改善得更为明显。

#### [参考文献]

[1] He C, Cheng J, Zhang X, et al. Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(7): 4471-4568.

[2] Yang W Q, Zhang Y L, Wang X M, Li S, Zhu M, Yu Q Q, Li G H, Huang Z H, Zhang H N, Wu Z F, Song W, Tan J H, Shao M. Volatile organic compounds at a rural site in Beijing: influence of

temporary emission control and wintertime heating[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18(17): 12663-12683.

[3] Wang S X, Hao J M. Air quality management in China: issues, challenges, and options[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(1): 2-13.

[4] Huang Z H, Zhang Y L, Yan Q, Zhang Z, Wang X M. Real-time monitoring of respiratory absorption factors of volatile organic compounds in ambient air by proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 547-555.

[5] Zhang Z, Wang X M, Zhang Y L, Lv S J, Huang Z H, Huang X Y, Wang Y S. Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: Exposure levels, source implications and health risks[J]. Science of The Total Environment, 2015, 511: 792-800.

[6] 王伶俐, 李海燕, 陈程, 等. 长三角北部沿海城市2018年大气VOCs分布特征[J]. 环境科学学报, 2020, 40(4): 1385-1400.

[7] 徐慧, 张晗, 邢振雨, 等. 厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 11-17.

[8] 王梦璇. 石家庄市大气环境VOCs污染特性分析与控制对策研究[D]. 河北: 河北科技大学, 2018.

[9] 王鑫. 安徽省大气中挥发性有机物污染特征、来源解析及健康风险评估[D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2020.

[10] 杜祯宇, 单丹滢, 张秀蓝, 等. 我国大气VOCs监测现状及挑战[J]. 环境影响评价, 2021, 43(2): 12-17.

[11] 曹方方, 张凤菊, 聂晓玲, 等. 罐采样/气相色谱-质谱法分析环境空气中57种臭氧前体物[J]. 中国环境监测, 2019, 35(4): 115-122.

[12] 杨淳, 郑姗, 刘洋, 等. 分析化学中“检出限”的物理意义及测定方法探究[J]. 大学化学, 2018, 33(5): 51-55.

[13] 中华人民共和国环境保护部. HJ759-2015, 环境空气挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.

#### 作者简介:

祖彪(1982-), 男, 汉族, 辽宁阜新人, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向: 环境空气质量监测与分析。

廖楠(1980-), 女, 汉族, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向: 环境空气质量监测与分析。