文章类型：论文|刊号（ISSN）：2630-4740 /（中图刊号）：715GL012

热脱附/GC-MS 联用技术测定空气中挥发性有机物

李金辉　冯芳敏　朱聪玲　杨延瑛
青海金云环境科技有限公司
DOI:10.12238/eep.v3i8.1000

[摘　要] 通过建立热脱附/GC-MS联用仪测定环境空气中的34种挥发性有机物,结果表明：方法检出限0.06-0.66μg/m³,精密度＜11.0%,该方法精密度高,适用于空气中VOC的测定。
[关键词] 挥发性有机物(VOCs)；热脱附/GC-MS；环境空气
中图分类号：P95　文献标识码：A

VOCs是沸点在50℃-260℃,易挥发性有机物,我国环境中VOCs主要为机动车排放尾气、固定燃烧源、溶剂涂料、油品储运等[1-3]。VOCs是破坏臭氧的前体物质,对人体具有毒害作用[4],本文采用热脱附/GC-MS联用技术,旨在建立快速测定的环境空气VOCs。

1 实验部分

1.1主要仪器

Agilent7890B-5977B气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司)、DB-624MS色谱柱(60m×0.25mm×1.4um,美国安捷伦公司)、老化装置(北京中惠普)热脱附装置(MARKERS-TD100xr)、吸附管：不锈钢或玻璃材质、、便携式个体采样器(深圳国技)、校准流量计(美国安捷伦公司)、微量注射器(5.0、25.0、50.0、100、250和500μl)

1.2主要试剂

1.2.1甲醇(CH3OH)：农药残留分析纯级。

1.2.2标准贮备溶液：ρ=2000mg/L,市售有证标准溶液。

1.2.3 4-溴氟苯(BFB)溶液：ρ=25mg/L,市售有证标准溶液,或用高浓度标准溶液配制。

1.3实验方法

1.3.1标准曲线的配制。用微量注射器分别移取25.0、50.0、125、250和500ul的标准贮备溶液至10ml容量瓶中,用甲醇定容,配制目标物浓度分别为5.00、10.0、25.0、50.0和100mg/L的标准系列。

表 1　BFB 关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8-40%	174	大于质量 95 的 50%
75	质量 95 的 30-80%	175	质量 174 的 5%-9%
95	基峰, 100%	176	质量 174 的 93%-101%
96	质量 95 的 5-9%	177	质量 176 的 5%-9%
173	小于质量 174 的 2%		

表 2　34 种挥发性有机物标准曲线方程、相关系数及检出限

物质名称	线性方程	相关系数	检出限(μg/m³)
1,1-二氯乙烯/1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	Y=78695.294105x- 267337.024452	R^2 = 0.9979	0.15
氯丙烯	Y=51267.854632x- 268580.039147	R^2 = 0.9971	0.19
二氯甲烷	Y=73235.964098x + 256952.859745	R^2 = 0.9987	0.08
1,1-二氯乙烷	Y=124911.103687x-179059.128941	R^2 = 0.9962	0.06
顺式-1,2-二氯乙烯	Y=68008.228815x+26986772.05865	R^2 = 0.9997	0.08
三氯甲烷	Y= 178175.896164 x - 12841.283021	R^2 = 0.9972	0.09
1,1,1-三氯乙烷	Y=110641.748151 x -131057.166026	R^2 = 0.9970	0.05
四氯化碳	Y= 81173.267842x + 11813.875009	R^2 = 0.9949	0.10
苯	Y=414411.873105 x + 24327.413010	R^2 = 0.9960	0.22
1,2-二氯乙烷	Y=120390.910353 x -123748.429358	R^2 = 0.9967	0.67
三氯乙烯	Y= 156485.246381 x-229072.352359	R^2 = 0.9966	0.33
1,2-二氯丙烷	Y= 105006.744831 x-136086.634997	R^2 = 0.9964	0.37
顺式-1,3-二氯丙烯	Y=192334.829387 x -435689.037820	R^2 = 0.9961	0.45
甲苯	Y= 471940.28218x + 914126.319387	R^2 = 0.9980	0.20
反式-1,3-二氯丙烯	Y=174959.348979 x -443799.819691	R^2 = 0.9964	0.26

Copyright © This word is licensed under a Commons Attibution-Non Commercial 4.0 International License.

文章类型：论文|刊号（ISSN）：2630-4740 /（中图刊号）：715GL012

表 2　34 种挥发性有机物标准曲线方程、相关系数及检出限

物质名称	线性方程	相关系数	检出限(μg/m³)
1,1,2-三氯乙烷	Y=127363.211605 x -181203.309612	R^2 = 0.9962	0.35
四氯乙烯	Y=182787.211688 x -255861.038154	R^2 = 0.9964	0.30
1,2-二溴乙烷	Y= 145495.11430 x -354427.358060	R^2 = 0.9962	0.16
氯苯	Y= 375695.60019 x - 286917.583737	R^2 = 0.9957	0.25
乙苯	Y=527210.45741x + 174569.969504	R^2 = 0.9986	0.19
间,对-二甲苯	Y=657074.060244x+2392400.14562	R^2 = 0.9963	0.38
邻二甲苯	Y=450786.94698 x - 204081.021625	R^2 = 0.9951	0.49
苯乙烯	Y= 399961.62882 x - 588716.791925	R^2 = 0.9954	0.56
1,1,2,2-四氯乙烷	Y=196379.74314 x - 336370.257269	R^2 = 0.9953	0.34
4-乙基甲苯	Y=526586.33987 x + 310648.869097	R^2 = 0.9975	0.63
1,3,5-三甲基苯	Y=459906.816466x- 330498.748691	R^2 = 0.9992	0.51
1,2,4-三甲基苯	Y=461237.146198 x +761044.139866	R^2 = 0.9974	0.79
1,3-二氯苯	Y=316409.682447 x - 315627.993379	R^2 = 0.9954	0.48
1,4-二氯苯	Y=316230.572602 x - 316931.299178	R^2 = 0.9954	0.66
苄基氯	Y=369308.199494 x- 958225.663189	R^2 = 0.9967	0.62
1,2-二氯苯	Y= 290091.074709 x -295717.358333	R^2 = 0.9957	0.42
1,2,4-三氯苯	Y= 222575.043837 x -232660.803729	R^2 = 0.9962	0.38
六氯丁二烯	Y= 142089.286080 x -245646.973003	R^2 = 0.9967	0.59

用微量注射器移取1.0μl标准系列溶液注入热脱附仪中,按照仪器参考条件,依次从低浓度到高浓度进行测定,绘制校准曲线。

1.3.2色谱条件。进样口温度：220℃；载气：氦气；不分流进样；柱流量(恒流模式)：1.0ml/min；升温程序：初始温度40℃,保持9min,以3℃/min升温到180℃保持5min。扫描方式：全扫描；扫描范围：35～270amu；离子化能量：70eV；接口温度：280℃。

1.3.3仪器性能检查。用微量注射器移取1.0μlBFB溶液,直接注入气相色谱仪进行分析,用四级杆质谱得到的BFB关键离子丰度应符合表1中规定的标准,否则需对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。

1.3.4样品的采集。采样流量：10～200ml/min；采样体积：2L。当相对湿度大于90%时,应减小采样体积,但最少不应小于300ml。

2 结果与分析

2.1 VOCS出峰顺序

1—1,1-二氯乙烯；2—1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷；3—氯丙烯；4—二氯甲烷；5—1,1-二氯乙烷；6—反式-1,2-二氯乙烯；7—三氯甲烷；8—1,2-二氯乙烷；9—1,1,1-三氯乙烷；10—四氯甲烷；11—1,2-二氯丙烷；12—三氯乙烯；13—苯；14—反式-1,3-二氯丙烯；15—甲苯；16—顺式-1,3-二氯丙烯；17—1,1,2-三氯乙烷；18— 四氯乙烯；19—1,2-二溴乙烷；20—氯苯；21—乙苯；22—间,对-二甲苯；23—邻-二甲苯；24—苯乙烯；25—1,1,2,2-四氯乙烷；26—4-乙基甲苯；27—1,3,5-三甲基；28—1,2,4-三甲基苯；29—1,3-二氯苯；30—1,4-二氯苯;31—苄基氯;32—1,2-二氯苯；33—1,2,4-三氯苯；34—六氯丁二烯。

2.2标准曲线

按照上述GC-MS条件进行标准物质的测定,以浓度(ug/L)为横坐标,响应值为纵坐标绘制标准曲线。按照样品分析全步骤,对浓度值为估计方法检出值2-5倍样品进行7次平行测定,计算7次的标准偏差,乘以t值(t=3.143)计算方法检出限。标准曲线线性方程、相关系数、方法检出限见表1。

2.3精密度

按照色谱条件,连续测定6次浓度为50ng的标准溶液,计算精密度,2.46-10.6%。

3 结论

本实验通过使用热脱附/GC-MS联用仪测定环境空气中34种挥发性有机物,其方法检出限、精密度和准确度均能达到检测要求,适用于环境空气挥发性有机物的测定。

[参考文献]

[1]汤大纲,鲍林发,谢邵东.中国大气挥发性有机物和氨排放研巧[R].北京:中国环境科学研究院,2005:114-115.

[2]李娜.济南市环境空气中VOCs组分特征及转化规律研究[J].山东建筑大学学报,2014,(7):44-48.

[3]陆思华,白郁华,张广山,等.大气中挥发性有机化合物(VOCs)的人文来源研究[J].环境科学学报,2006,26(5):575-763.

Copyright © This word is licensed under a Commons Attibution-Non Commercial 4.0 International License.