

采用吸附管采样-热脱附 气相色谱-质谱法分析

环境空气中挥发性有机物

李鑫, 刘鑫顺

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 本文使用禾信GCMS 1000气相色谱-质谱联用仪, 按照HJ 644-2013方法对环境空气进行加标回收实验。检测结果表明, 在 $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ - $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的加标量范围内, 目标物的标准曲线相关系数 R^2 均大于0.995, 精密度为1.95%-21.26%, 加标回收率为61.3%-129.0%, 方法检出限在 $0.08\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ - $0.83\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内, 均满足HJ 644-2013标准要求。

关键词: 空气 挥发性有机物

挥发性有机物(VOCs)是指在常温下, 沸点 50°C 至 260°C 的各种有机化合物, 包括多非甲烷碳氢化合物、含氧有机化合物、卤代烃、含氮有机化合物和含硫有机化合物等几大类。大多数 VOCs 具有令人不适的特殊气味, 并具有毒性、刺激性、致畸性和致癌作用, 特别是苯、甲苯及甲醛等对人体健康会造成很大的伤害, 因此环境空气中的挥发性有机物的检测对保障人体健康和保护环境起到非常重要的作用。

本文参考《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附 气相色谱-质谱法》标准 (HJ 644-2013), 使用二次热解析仪和气相色谱-质谱联用仪进行环境空气中 35 种挥发性有机物的检测分析, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足环境空气中 35 种挥发性有机物检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

将吸附管连接到采样泵上, 打开采样泵, 以 $100\text{mL}/\text{min}$ 的采样流量采集 20min, 采样体积为 2L。样品采集完成后, 迅速取下吸附管, 密封吸附管两端, 待测。

1.2 仪器条件

表 1 仪器方法参数

模 块	参 数	值
热脱附	吸附管脱附温度	300°C
	吸附管脱附时间	5min

色 谱	聚焦管脱附温度	300° C
	聚焦管脱附时间	3min
	传输线温度	150° C
	氮气流量	40mL/min
	进样口温度	200° C
	进样方式	分流（分流比5:1）
	色谱柱系统	DB-624 UI（30m×0.25mm×1.4μm）
	升温程序	起始温度35° C，保持3 min，以11° C/min升至200° C
	载气	氦气
	柱流量	1.2mL/min 恒流模式
质 谱	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	230° C
	接口温度	280° C
	检测器电压	-1720V
	质量采集范围	35amu~270amu
	采集速率	1000amu/s
	采集模式	全扫描（SCAN）和选择离子（SIM）

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过微量注射器移取1 μ L 25mg/L 4-溴氟苯（BFB）的溶液，直接注入气相色谱仪进行分析，得到BFB质谱图，对质谱图进行离子丰度评价。评价结果见图1，BFB各离子丰度比均符合HJ 644-2013标准要求。

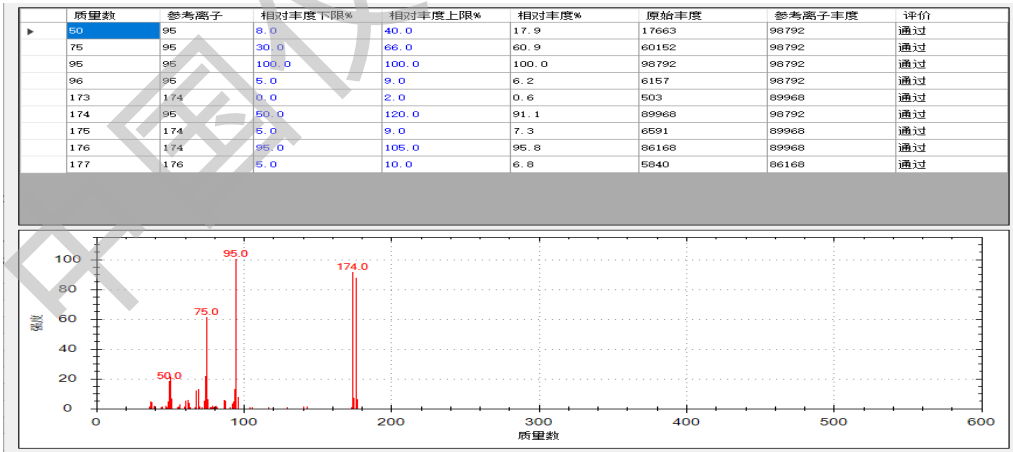


图1 BFB 性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

目标物总离子流图见图2，加标浓度为100mg/L。各目标物出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

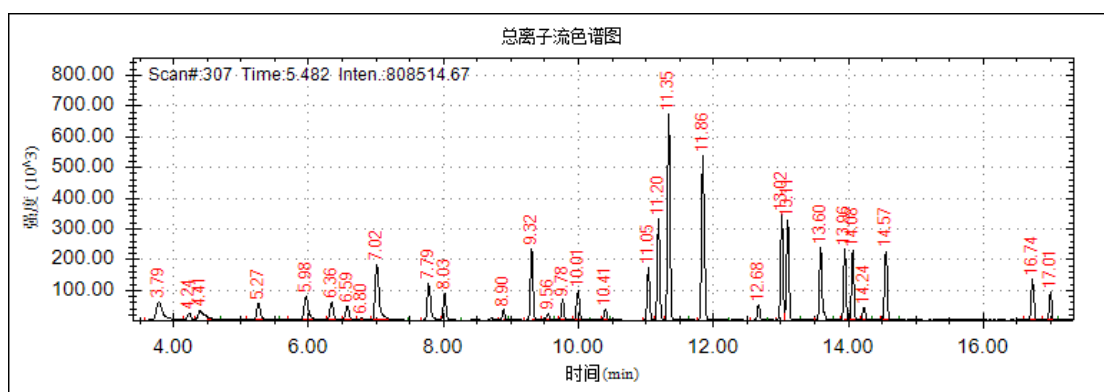


图 2 HJ 644-2013 目标物的总离子流图

表 2 目标物的保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS	RT, min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	1,1-二氯乙烯	75-35-4	3.79	61.1	96.0,63.0
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	76-13-1	3.82	151.0	101.0,103.1
3	氯丙烯	107-05-1	4.24	41.1	39.1,76.1
4	二氯甲烷	75-09-2	4.41	49.0	84.0,86.0
5	1,1-二氯乙烷	75-34-3	5.27	63.1	65.0
6	顺式-1,2-二氯乙烯	156-59-2	5.98	61.1	96.0,98.0
7	三氯甲烷	67-66-3	6.36	83.0	85.0,47.0
8	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	6.59	97.0	99.0,61.1
9	四氯化碳	56-23-5	6.80	117.0	119.0
10	苯	71-43-2	7.02	78.1	77.1,50.1
11	1,2-二氯乙烷	107-06-2	7.02	62.1	64.1
12	三氯乙烯	79-01-6	7.79	130.0	132.0,95.0
13	1,2-二氯丙烷	78-87-5	8.03	63.1	62.1,41.1
14	顺式-1,3-二氯丙烯	542-75-6	8.90	75.1	39.1,77.1
15	甲苯	108-88-3	9.32	91.1	92.1
16	反式-1,3-二氯丙烯	542-75-6	9.56	75.1	39.1,77.1
17	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	9.78	97.0	61.0,83.0
18	四氯乙烯	127-18-4	10.01	166.0	131.1,164.0
19	1,2-二溴乙烷	106-93-4	10.41	107.0	109.1
20	氯苯	108-90-7	11.05	112.1	77.1,114.1
21	乙苯	100-41-4	11.20	91.1	106.1
22	间,对-二甲苯	108-38-3/ 106-42-3	11.35	91.1	106.2
23	邻-二甲苯	95-47-6	11.86	91.1	106.2
24	苯乙烯	100-42-5	11.87	104.1	78.1,103.1
25	1,1,2,2-四氯乙烷	630-20-6	12.68	83.0	85.0
26	4-乙基甲苯	622-96-8	13.02	105.1	120.2
27	1,3,5-三甲基苯	108-67-8	13.11	105.1	120.2

28	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	13.60	105.1	120.2
29	1,3-二氯苯	541-73-1	13.96	146.1	148.1,111.1
30	1,4-二氯苯	106-46-7	14.08	146.1	148.0,111.1
31	苳基氯	100-44-7	14.24	91.2	126.1
32	1,2-二氯苯	95-50-1	14.57	146.1	148.1,111.1
33	1,2,4-三氯苯	120-82-1	16.74	180.1	182.0,184.1
34	六氯丁二烯	87-68-3	17.01	224.9	226.9,222.9

2.3 标准曲线

利用二次热解析仪中“液体进样制备标准系列”的功能制备目标物含量分别为 5、10、25、50 和 100ng 的标准系列管进行分析。35 种挥发性有机物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，均符合标准的要求，详见表 3。

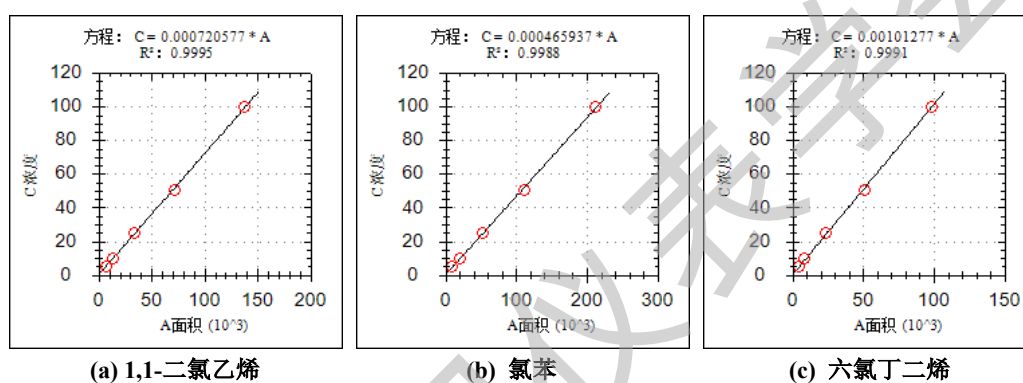


图3 三种代表性物质标准曲线图：(a) 1,1-二氯乙烯；(b) 氯苯；(c) 六氯丁二烯

表3 目标物标准曲线的线性相关系数 R^2

序号	化合物	线性相关系数 R^2	序号	化合物	线性相关系数 R^2
1	1,1-二氯乙烯	0.9995	18	四氯乙烯	0.9985
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	0.9987	19	1,2-二溴乙烷	0.9981
3	氯丙烯	0.9988	20	氯苯	0.9988
4	二氯甲烷	0.9998	21	乙苯	0.9993
5	1,1-二氯乙烷	0.9960	22	间,对-二甲苯	0.9995
6	顺式-1,2-二氯乙烯	0.9953	23	邻-二甲苯	0.9996
7	三氯甲烷	0.9985	24	苯乙烯	0.9998
8	1,1,1-三氯乙烷	0.9984	25	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9980
9	四氯化碳	0.9989	26	4-乙基甲苯	0.9996
10	苯	0.9978	27	1,3,5-三甲基苯	0.9993
11	1,2-二氯乙烷	0.9984	28	1,2,4-三甲基苯	0.9996
12	三氯乙烯	0.9993	29	1,3-二氯苯	0.9996
13	1,2-二氯丙烷	0.9974	30	1,4-二氯苯	0.9996
14	顺式-1,3-二氯丙烯	0.9986	31	苳基氯	0.9960
15	甲苯	0.9990	32	1,2-二氯苯	0.9999

16	反式-1,3-二氯丙烯	0.9973	33	1,2,4-三氯苯	0.9996
17	1,1,2-三氯乙烷	0.9992	34	六氯丁二烯	0.9991

2.4 空气加标回收实验

1) 精密度

分别对环境空气进行加标量为 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的各六次平行实验，对精密度进行评估，具体详见下表 4。加标量为 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的目标物的相对标准偏差（RSD）在 3.38%-21.26% 范围内，加标量为 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，RSD 分别在 2.27%-17.81% 和 1.95%-12.79% 范围内，均符合标准中实验室内相对标准偏差（1.10%-24.90%）。

表 4 目标物空气加标的精密度

序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
		10	25	100			10	25	100
1	1,1-二氯乙烯	18.27%	7.85%	6.62%	18	四氯乙烯	5.13%	3.40%	2.04%
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	10.71%	3.38%	3.90%	19	1,2-二溴乙烷	9.94%	10.09%	5.48%
3	氯丙烯	14.98%	12.15%	8.45%	20	氯苯	4.29%	4.10%	4.22%
4	二氯甲烷	20.76%	9.74%	4.63%	21	乙苯	3.95%	4.05%	3.09%
5	1,1-二氯乙烷	18.15%	17.81%	12.79%	22	间,对-二甲苯	3.59%	3.42%	3.10%
6	顺式-1,2-二氯乙烯	10.23%	8.90%	6.56%	23	邻-二甲苯	4.74%	4.00%	3.36%
7	三氯甲烷	4.86%	5.09%	3.78%	24	苯乙烯	5.27%	5.01%	4.79%
8	1,1,1-三氯乙烷	8.69%	5.23%	2.38%	25	1,1,2,2-四氯乙烷	14.72%	8.91%	6.37%
9	四氯化碳	21.26%	17.06%	9.52%	26	4-乙基甲苯	6.60%	5.36%	4.82%
10	苯	4.01%	3.52%	2.20%	27	1,3,5-三甲基苯	4.83%	4.62%	3.84%
11	1,2-二氯乙烷	4.05%	3.18%	3.56%	28	1,2,4-三甲基苯	5.69%	5.33%	4.84%
12	三氯乙烯	8.83%	7.37%	5.39%	29	1,3-二氯苯	6.46%	5.70%	5.44%
13	1,2-二氯丙烷	5.39%	5.66%	3.07%	30	1,4-二氯苯	8.29%	5.86%	2.96%
14	顺式-1,3-二氯丙烯	8.82%	6.71%	6.16%	31	苄基氯	13.32%	11.07%	10.23%
15	甲苯	3.38%	2.27%	2.25%	32	1,2-二氯苯	5.87%	5.66%	1.95%
16	反式-1,3-二氯丙烯	12.21%	10.79%	8.10%	33	1,2,4-三氯苯	5.10%	5.80%	2.15%

17	1,1,2-三氯乙烷	5.13%	5.59%	4.62%	34	六氯丁二烯	6.64%	5.19%	4.97%
----	------------	-------	-------	-------	----	-------	-------	-------	-------

2) 准确度

对环境空气加标样品的方法回收率进行分析评估，其结果详见下表 5。加标量为 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的回收率分别为 61.3%-119.1%、62.2%-122.2%、78.0%-129.0%，均符合标准中实验室加标回收率（53.4%-132.0%）。

表 5 目标物质的加标回收率

序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
		10	25	100			10	25	100
1	1,1-二氯乙烷	88.6%	97.1%	87.0%	18	四氯乙烯	108.2%	105.4%	103.1%
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟	99.6%	102.7%	98.0%	19	1,2-二溴乙烷	114.9%	110.3%	117.8%
3	氯丙烯	91.7%	86.0%	80.5%	20	氯苯	111.9%	110.7%	110.4%
4	二氯甲烷	119.1%	100.0%	102.3%	21	乙苯	107.1%	107.4%	108.2%
5	1,1-二氯乙烷	61.3%	84.2%	95.5%	22	间,对-二甲苯	105.0%	105.4%	107.9%
6	顺式-1,2-二氯乙烯	118.1%	103.9%	104.5%	23	邻-二甲苯	105.5%	105.8%	108.4%
7	三氯甲烷	85.0%	97.4%	113.4%	24	苯乙烯	107.8%	108.6%	113.3%
8	1,1,1-三氯乙烷	73.6%	89.5%	114.6%	25	1,1,2,2-四氯乙烷	113.9%	101.6%	109.5%
9	四氯化碳	72.5%	62.2%	78.0%	26	4-乙基甲苯	104.5%	107.2%	113.9%
10	苯	116.8%	110.7%	105.4%	27	1,3,5-三甲基苯	107.1%	106.3%	112.8%
11	1,2-二氯乙烷	105.4%	105.0%	109.3%	28	1,2,4-三甲基苯	109.2%	108.0%	113.5%
12	三氯乙烯	110.7%	113.3%	104.8%	29	1,3-二氯苯	106.2%	108.5%	115.8%
13	1,2-二氯丙烷	98.2%	99.2%	110.2%	30	1,4-二氯苯	106.1%	108.2%	116.4%
14	顺式-1,3-二氯丙烯	89.1%	94.0%	129.0%	31	苣基氯	113.2%	122.2%	102.6%
15	甲苯	118.5%	109.5%	106.1%	32	1,2-二氯苯	106.4%	108.4%	116.3%
16	反式-1,3-二氯丙烯	102.6%	101.1%	108.2%	33	1,2,4-三氯苯	110.0%	110.9%	117.6%
17	1,1,2-三氯乙烷	100.3%	104.4%	118.6%	34	六氯丁二烯	115.1%	111.2%	119.4%

3) 检出限

方法 HJ 644 建议对 2 L 环境空气进行加标回收。计算的仪器检出限 (5mg/L) 可转换为方法检出限 (2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2L 样品)。从下表 6 可知, 目标物的方法检出限在 0.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -0.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, 全部物质检出限均符合 HJ 644-2013 中对应的标准要求。

表 6 目标物的方法检出限与标准要求方法检出限

序号	化合物	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准要求 方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	序号	化合物	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准要求 方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	1,1-二氯乙 烯	0.18	0.30	18	四氯乙烯	0.18	0.40
2	1,1,2-三氯 -1,2,2-三氯 乙烷	0.42	0.50	19	1,2-二溴 乙烷	0.22	0.40
3	氯丙烯	0.22	0.30	20	氯苯	0.26	0.30
4	二氯甲烷	0.83	1.00	21	乙苯	0.14	0.30
5	1,1-二氯乙 烷	0.23	0.40	22	间,对-二 甲苯	0.12	0.60
6	顺式-1,2- 二氯乙烯	0.36	0.50	23	邻-二甲 苯	0.18	0.60
7	三氯甲烷	0.35	0.40	24	苯乙烯	0.14	0.60
8	1,1,1-三氯 乙烷	0.28	0.40	25	1,1,2,2-四 氯乙烷	0.37	0.40
9	四氯化碳	0.41	0.60	26	4-乙基甲 苯	0.16	0.80
10	苯	0.31	0.40	27	1,3,5-三 甲基苯	0.15	0.70
11	1,2-二氯乙 烷	0.14	0.80	28	1,2,4-三 甲基苯	0.16	0.80
12	三氯乙烯	0.29	0.50	29	1,3-二氯 苯	0.25	0.60
13	1,2-二氯丙 烷	0.32	0.40	30	1,4-二氯 苯	0.30	0.70
14	顺式-1,3- 二氯丙烯	0.32	0.50	31	苄基氯	0.45	0.70
15	甲苯	0.25	0.40	32	1,2-二氯 苯	0.21	0.70
16	反式-1,3- 二氯丙烯	0.44	0.50	33	1,2,4-三 氯苯	0.14	0.70
17	1,1,2-三氯 乙烷	0.31	0.40	34	六氯丁二 烯	0.08	0.60

2.5 结论

本文依据标准 HJ 644-2013, 利用禾信 GCMS 1000 分析了环境空气加标中 35 种挥发性有机物。结果得出: 目标物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995, 符合标准要求; 加标精密度 RSD 在 1.95%-21.26% 范围, 均符合标准中实验室内相对标准偏差 (1.10%-24.90%); 环境空气加标回收率在 61.3%-129.0% 范围, 均符合标准中实验室加标回收率 (53.4%-132.0%); 目标物方法检出限在 $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $0.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内, 均符合 HJ 644-2013 所要求的标准方法检出限。上述结果表明禾信 GCMS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度, 完全满足 HJ 644-2013 标准要求。

参考文献

[1] HJ 644-2013 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附 气相色谱-质谱法