

GC及GC/MS分析大气中气相有机污染物

杜尧国 徐自力

(吉林大学环境科学系)

郭海忱

(吉林大学分析测试中心)

摘 要

采用毛细管气相色谱法及毛细管气相色谱-质谱法,结合低温吸附、冷凝浓缩等技术测定了大气中气相有机污染物。本法以液氮为致冷剂,高分子微球GDX-102为吸附剂,铜毛细管为浓缩管,可测定大气中ppb级的气相有机物,准确度能满足环境样品的分析要求。讨论了大气气相有机物的浓缩条件以及样品的定性和定量分析,并利用此法测定了长春市某交通要道的大气气相有机污染物。

随着工业及交通业的发展,气相有机污染物在城市大气中普遍存在,它不仅直接污染环境,危害人体健康,而且在紫外光照射下, NO_2 、 SO_2 等与其还会发生光化学反应,进一步产生二次污染物,如臭氧、醛、过氧化硝酸酯、烷基硝酸酯、气溶胶等,造成比一次污染更大的危害。因此在考虑大气污染时,大气中存在的气相有机污染物是一种不容忽视的重要因素。

大气气相有机污染物的测定通常采用气相色谱及气相色谱-质谱分析技术。由于大气气相有机污染物含量很低(ppm甚至ppb级),因此,测定前常须对样品中被测成分进行浓缩处理,适用于大气气相有机污染物浓缩的方法有三种:溶剂吸收法^[1],低温冷凝法^[2,3],固体吸附剂吸附法^[4,5]。溶剂吸收法由于浓缩对象有一定的局限性,所以在污染物种类复杂的情况下,后两种方法效果更好些,如把低温冷凝法和固体吸附剂吸附法结合起来,则效果更加理想。为了得到较好的分离效果和色谱峰形^[6],进行了第二次浓缩及解吸,然后使用气相色谱仪以及气相色谱-质谱仪进行定性和定量分析。

实 验 方 法

1. 试剂

GDX-102高分子微球,天津化学试剂二厂;

过氯酸镁,北京南尚乐化工厂;

标样:甲烷、戊烷、戊烯、己烷、环己烷、苯、庚烷、辛烷等,天津化学试剂二厂产色谱纯试剂。

2. 仪器及其操作条件

3700气相色谱仪(配FID检测器),美国Varian公司生产;

3390A积分记录仪,美国HP公司生产;

4510色-质联用仪,美国Finnigan-MAT质谱公司生产;

石英毛细管柱,美国J.W公司,30m×0.245mmDB-5石英毛细管柱,15m×0.245mmDX-1石英毛细管柱;

色谱操作条件:气化室温度150℃,FID检测器温度200℃,柱初始温度25℃,柱终止温度140℃,升温速度2℃/min,载气N₂流速1ml/min,分馏比1:30,氢气流速22ml/min,空气流速150ml/min。

色谱-质谱仪操作条件:电子轰击型离子源,电子能量70eV,发射电流0.25mA,电子倍增器电压1000V,分辨率2000,质量扫描范围(m/e)33-650,扫描时间间隔1s。

3. 测定方法

将采有10L气体的采样袋按图1与分析系统连接,切换六通阀与四通阀,使它们处于进样位置,用液氮预冷装有GDX-102微球的U型吸附管(长110mm,内径4mm的玻璃管,GDX-102微球在使用前于150℃条件下通脱氧的高纯氮气净化8h),开启机械泵,使被分析的气体以0.4L/min的流速通过干燥管(装有过氯酸镁和碱石棉的长150mm和内径5mm的玻璃管)和吸附管。抽气完毕,切换六通阀和四通阀,使它们处于热解吸位置,以保证吸附管处于一封闭系统。取走液氮,在120℃条件下加热吸附管,10min后,切换六通阀和四通阀,使它们处于进样位置。此时,载气经过吸附管,将已脱附的样品带入经预冷的铜毛细管,使样品进行第二次冷凝浓缩。2min后,用沸水加热铜毛细管,至此被浓缩的有机物全部进入毛细管气相色谱或气相色谱-质谱仪进行分析测定。

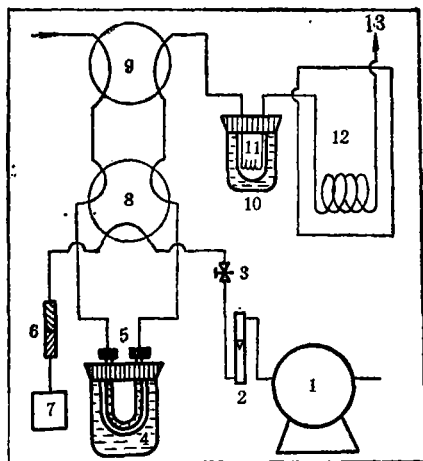


图1 浓缩分析装置图

1—机械泵; 2—浮子流速计; 3—针形调节阀; 4,10—液氮; 5—吸附管; 6—干燥管; 7—气袋; 8—六通阀; 9—四通阀; 11—铜毛细管; 12—石英毛细管柱

Fig.1 Diagram of enrichment and analytical device

用高纯氮气做空白实验,未发现杂质峰。利用质谱及部分色谱标样的相对保留值进行定性分析,并采用外标法进行定量分析。

结 果 与 讨 论

1. 最佳操作条件的选择

1.1 第二次冷凝浓缩对分析测定的影响

图2、3表明,第二次冷凝浓缩可减少样品组分在柱内的纵向扩散,改进了峰形,

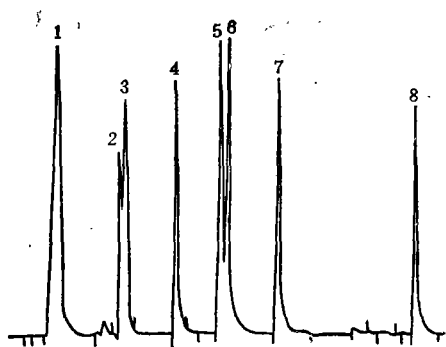


图 2 样品经第二次冷凝浓缩所得的GC图

1—甲烷; 2—戊烯; 3—戊烷; 4—己烷; 5—苯;
6—环己烷; 7—庚烷; 8—辛烷

Fig.2 GC profile of sample concentrated by double freezing

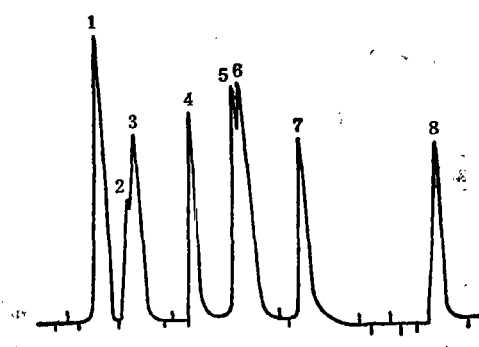


图 3 样品未经第二次冷凝浓缩所得的GC图

1—甲烷; 2—戊烯; 3—戊烷; 4—己烷; 5—苯;
6—环己烷; 7—庚烷; 8—辛烷

Fig.3 GC profile of sample not concentrated by double freezing

从而提高分辨率和灵敏度。

2.2 低温冷凝时采样速度对分析的影响

为了考察不同采样速度对分析的影响, 分别选用了三个流速 1.0、0.6、0.4 L/min, 对甲烷、戊烯、戊烷、己烷、苯、环己烷、庚烷、辛烷标准气样进行了二次冷凝浓缩分析, 并以回收率为参数来选择合适的采样速度。结果如表1所示, 采样速度为 1.0 L/min 时吸附不完全, 测定灵敏度较低。随着采样速度的降低, 吸附效率逐渐增高。但采样速度不宜过低, 因过低的采样速度, 会使分析时间拖得过长, 从而影响测定。采样速度为 0.4 L/min 时吸附效率已令人满意, 故选择此采样速度。

表 1 不同采样速度下的回收率

Table 1 Recovery at different sampling rate

采样速度 (L/min)	甲 烷	戊 烯	回 戊 烷	收 己 烷	率 苯	(%) 环己烷	庚 烷	辛 烷
1.0	61.53	63.21	62.32	62.52	63.02	57.28	56.12	42.31
0.6	82.81	83.56	82.15	83.32	84.16	83.87	80.53	70.02
0.4	99.01	99.97	99.21	99.98	100.5	96.83	92.81	79.32

2.3 气体干燥剂的选择

空气中存在着大量的水及 CO_2 , 它们严重干扰气相有机物的气相色谱分析, 并降低吸附剂对有机气体的吸附效率, 因此在吸附柱前安装除水及除 CO_2 的干燥管。我们比较了过氧酸镁、碳酸钾、碱石棉, 碱石灰的干燥效果。碱石灰颗粒大时, 二氧化碳去除不净, 严重干扰分析, 颗粒小时, 对样品吸附严重。碳酸钾为粉末状物质, 吸水后易结块, 使采样系统阻力增大, 影响采样, 同时它也吸附有机物。实验结果表明, 选择过氧

酸镁和碱石棉为干燥剂效果最好。

2.4被吸附的有机物热解吸时间的选择

为了考察被吸附有机物热解吸时间对分析的影响,选择热解吸时间为5、10、15min对标准气体戊烷、己烷、庚烷、辛烷进行了二次冷凝浓缩测定,结果如表2所示。

表2 不同热解吸时间的回收率

Table 2 Recovery at different thermal desorption time

解吸时间 (min)	戊 烷	回 己 烷 收 率 (%)	庚 烷	辛 烷
5	107.83	106.54	87.46	36.76
10	99.21	99.98	92.82	70.33
15	47.16	65.56	74.96	94.80

表2表明,热解吸时间以10min为宜,时间短不利于高碳数有机物的回收,时间长则不利于低碳数有机物的回收。

2. 分析方法精密度和准确度的检验

利用标准气体进行二次冷凝浓缩分析,对分析结果进行精密度和准确度的检验。从表3看,变异系数均小于2.00%,对于环境样品,这样的精密度是符合要求的。查t分布表,当显著性水平 $\alpha=0.01$ 时, $t_{0.01}=4.60$,所求得的t均小于 $t_{0.01}$,故可认为这种分析方法准确可靠。

表3 分析方法的精密度和准确度

Table 3 Precision and accuracy of analysis

物 质	配制浓度 (mg/m ³)	五 次 测定平均值	标准偏差	变异系数 (%)	t值
1-戊烯	0.06982	0.07175	0.00133	1.85	3.06
戊 烷	0.07954	0.07862	0.00060	0.76	3.21
己 烷	0.08128	0.07813	0.00127	1.63	3.40
苯	0.11691	0.11516	0.00084	0.73	3.29
环己烷	0.11345	0.11225	0.00141	1.26	1.53
庚 烷	0.10909	0.11147	0.00123	1.10	1.31
辛 烷	0.11891	0.11633	0.00186	1.60	3.21

3. 实际气样分析

为了提高低碳有机物及复杂环境气样的分离效果,我们把两根石英毛细管柱用自制的金属接头连接起来,对长春市某交通要道大气中C₄—C₁₁的有机物进行了分析。

利用标样和质谱分别在DB-5(60×0.245mm)和DX-1(30m×0.245mm)石英毛细管柱上进行了定性分析,共鉴定了110种有机物,测定的色谱图见图4、5。从测定结果看,尽管DX-1(30m)的柱长较DB-5(60m)短一倍,但DX-1的分离效果优于DB-5;从GC/MS/DS分析结果来看,DB-5的分析结果均是碳氢化合物,而DX-1分析结果既包括DB-5测得的碳氢化合物,又出现一部分极性较强的化合物。DB-5柱的固定液为聚甲

基苯基乙烯基硅氧烷,极性较弱,DX-1柱的固定液为经交联的甲基硅酮固定的聚乙二醇。对分析复杂的大气气相有机物,DX-1柱优于DB-5柱。从定性结果看,有五种物质属于美国环境保护局特别规定的必须监测和控制的37种挥发性气体^[7],它们是:甲苯、二甲苯、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷。

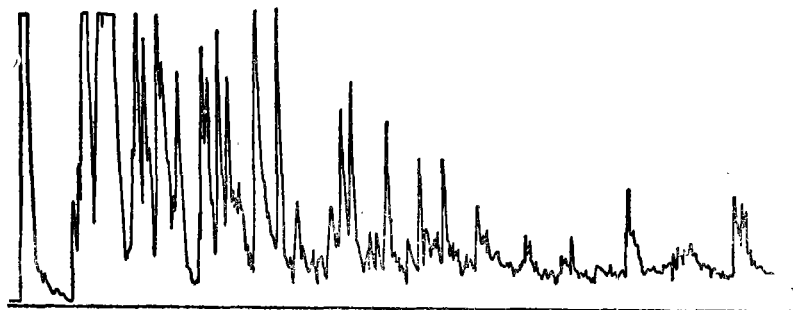


图 4 DB-5柱测实际大气样品的FID气相色谱图

Fig.4 FID-GC profile of real air sample using DB-5 capillary column

利用外标法对40种有机物进行了定量分析,结果如表4。从定量结果看,大气气相有机物浓度处于1—100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围。

表 4 实际大气样品定量分析结果

Table 4 Quantitative analytical results of real air sample

序 号	化合物名称	浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	序 号	化合物名称	浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	丁 烷	13.46	21	甲基环己烷	108.2
2	2-丁烯	13.71	22	2,2,3,4-四甲基戊烷	3.501
3	2-甲基1-丁烯	90.27	23	5-甲基1-己烯	28.64
4	2-甲基丁烷	134.7	24	1,5-二甲基环戊烯	8.071
5	戊 烷	72.46	25	5-甲基1-庚烯	23.35
6	2-戊烯	77.46	26	甲 苯	53.88
7	2,3-二甲基丁烷	120.3	27	3-甲基庚烷	51.81
8	2-甲基戊烷	22.53	28	1-甲基,3-乙基环戊烷	3.366
9	3-甲基戊烷	49.82	29	1,2-二甲基环己烷	6.750
10	己 烷	40.53	30	2,4-二甲基己烷	41.56
11	2-乙基1-丁烯	11.47	31	辛 烷	41.97
12	3,3-二甲基环丁烯	9.842	32	2,4-二甲基庚烷	87.41
13	甲基环戊烷	49.38	33	乙基环己烷	21.44
14	亚甲基环戊烷	3.457	34	1,1,3,3-四甲基环己烷	77.34
15	苯	36.86	35	3,7-二甲基1-辛烯	48.63
16	2-甲基己烷	36.48	36	邻二甲苯	66.34
17	3-甲基己烷	32.54	37	4-乙基庚烷	22.23
18	1,3-二甲基环戊烷	18.60	38	2,3-二甲基-3-乙基戊烷	13.14
19	1,2-二甲基环戊烷	2.672	39	4-甲基壬烷	40.13
20	庚 烷	180.2	40	2,6-二甲基壬烷	12.97

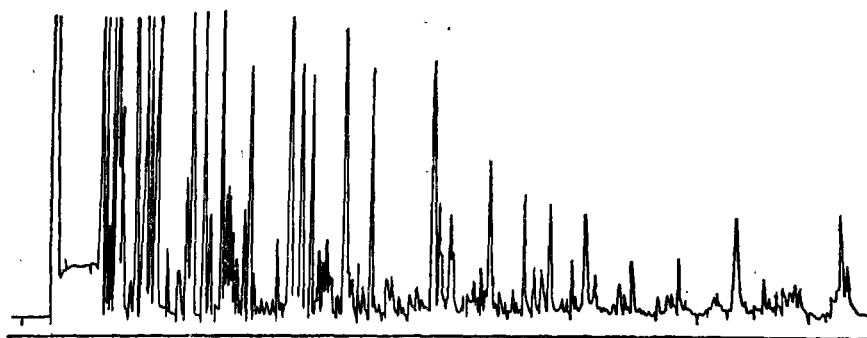


图 5 DX-1柱测实际大气样品的FID气相色谱图

Fig.5 FID-GC profile of real air sample using DX-1 capillary column

结 论

本方法可测定ppb级的 C_4 — C_{11} 的大气气相有机污染物,灵敏度较高,变异系数小于2.00%,符合环境样品的分析要求。测量方便,从浓缩样品到色谱分析完毕,共需时间约90min。我们利用GC-MS及部分色谱标样对110种城市大气气相有机污染物进行了定性分析,利用外标法对其中的40种有机污染物进行了定量分析。

参 考 文 献

- [1] 袁荣尧,李金龙,1983.气相色谱法测定大气中 C_2 — C_6 醛。环境化学,2(5):72—76
- [2] McClenny A, 1984. Automated Cryogenic Preconcentration and Gas Chromatographic Determination of Volatile Organic Compounds in Air. *Anal. Chem.*, 56:2947—2951
- [3] Arnts R, 1985. Precolumn Sample Enrichment Device for Analysis of Ambient Volatile Organics by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr.*, 329:399—405
- [4] 柏平伸幸,牧野和夫,桐田久和子,1987.吸着捕集——化学发光室素检出器付きガスクロマトグラフィー——(ンとる大気中のアセトニトリルとアクリロニトリルの測定。分析化学,33:402—406
- [5] Pellizzari D, Carpenter H, Bunch E, 1975. Collection and Analysis of Trace Organic Vapor-Pollutants in Ambient Atmospheres. *Envir. Sci. Technol.*, 9(6):556—560
- [6] Ciccioli P, Brancaleoni E, Cecinato A et al., 1986. Gas Chromatographic Evaluation of the Organic Components Present in the Atmosphere at Trace Levels with the Aid of Carbopack B for Pre-concentration of the Sample. *J. Chromatogr.*, 351:433—449

1989年9月6日收到。

ANALYSIS OF ORGANIC GASEOUS POLLUTANTS IN ATMOSPHERE USING GC AND GC-MS

Du Yaoguo Xu Zili

(Department of Environmental science, Jilin University)

Guo Haichen

(Analytical and Testing Center, Jilin University)

ABSTRACT

Analysis of organic gaseous pollutants in atmosphere has been studied by capillary GC and GC-MS methods combined with concentration technique of double freezing and absorbtion. The first cryogenic trap immersed in liquid nitrogen contained the porous polymer beads of GDX-102. The second cryogenic trap immersed in liquid nitrogen was a copper capillary column. The optimum condition of the experiments and qualitative-quantitative analysis of the air samples were discussed. The sensitivity of this technique is ppb level. The organic gaseous pollutants in atmosphere of a traffic crossing in Changchun city were determined by this method.