

Thermo
SCIENTIFIC

赛默飞世尔科技
环境监测专题

DSQ II 气相色谱质谱联用仪检测室内空气中苯、甲苯、二甲苯、乙苯和苯乙烯等 7 种有害物质

钱志荣¹ 吴建兵¹ 王惠芳¹ 朱曼洁² 王勇为²

(1 张家港市疾病预防控制中心; 2 赛默飞世尔科技有限公司)

TVOC 是空气中挥发性有机物的总称, 包括多环芳烃、挥发性有机物和醛类化合物. TVOC 中有些化合物具有基因毒性. 目前认为, TVOC 能引起机体免疫水平失调, 影响中枢神经系统功能, 还可能影响消化系统, 严重时可损伤肝脏和造血系统, 出现变态反应等. 室内的 TVOC 含: 苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯、十一烷等. 检测这类 TVOC 物质, 国内常见的方法为气相色谱法, 但是由于质谱有其独特的性能, 可以在缩短分析时间的同时提供较高的灵敏度, 进而实现提高操作效率的最终目的.

本文用活性炭吸附大气中的有害成分, 再用二硫化碳解析, 解析液用 DSQ II 气相色谱质谱联用仪分析, 建立了一种高效快速的室内空气中苯等 7 种有害物质的气质联用同时测定的方法.

1 实验部分

1.1 色谱质谱条件

气相色谱质谱联用仪 (Trace Ultra DSQ II, Thermo Scientific); TR-5MS 色谱柱 (30m × 0.25mm × 0.25μm, Thermo Scientific); 柱温箱: 40℃ 保持 0.5min, 5℃ min⁻¹ 升至 60℃, 保持 2.5min, 30℃ min⁻¹ 升至 120℃, 保持 3min 进样口温度: 200℃, 分流进样, 分流比为 45:1; 进样量: 1μl 载气流量: 0.9ml min⁻¹; 传输线温度: 200℃; 离子源温度: 200℃; 扫描方式: Full Scan (m/z 50—500); 溶剂延迟: 2.9min.

1.2 样品采样及处理

在采样地打开活性炭管, 两端孔径至少 2mm, 与空气采样器入气口垂直连接, 以 0.5l min⁻¹ 的速度抽取 20L 空气. 采样后, 将管的两端套上塑料帽, 并记录采样时的温度和大气压力. 样品可保存 5d 将采样管中的活性炭倒入溶剂解析瓶中, 加入 1ml 二硫化碳, 塞紧管塞, 放置 1h, 并且不时振摇, 取 1μl 进样. 同时分析未经采样的活性炭管作为空白对照.

2 结果与讨论

2.1 色谱分离

如图 1 所示, 所有的样品在大约 8min 的时间内出完, 相比以前常用的气相色谱方法, 此种方法大大缩短了分析时间, 有利于进行大量的实验室常规分析操作. 这 7 种化合物, 除了对二甲苯和间二甲苯没有完全分开, 其它的化合物均能得到良好的分离 (其中邻二甲苯和苯乙烯在总离子流图上没有分离, 但是可以通过提取离子得到分离, 且最终定量结果不受相互影响). 如果需要分离对二甲苯和间二甲苯, 则可以使用强极性的色谱柱, 如 TR-Wax.

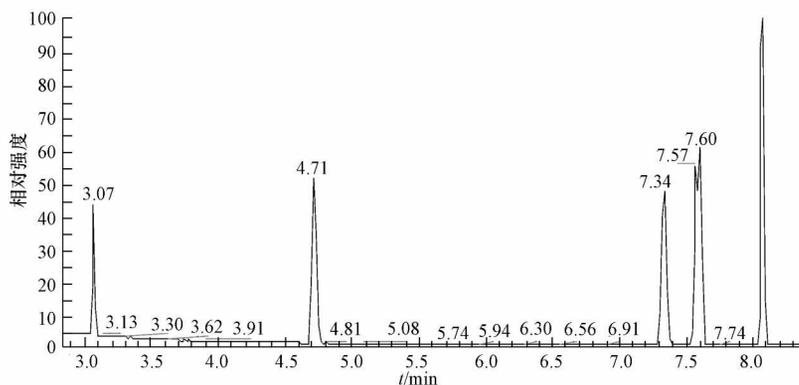


图 1 各化合物的 TIC 图

2.2 标准曲线及方法学验证

配制三个浓度梯度的混标溶液,浓度($\mu\text{g m}^{-3}$)分别为:苯 0.214, 0.856和 13.7;甲苯 0.213, 0.85和 13.6;对二甲苯和间二甲苯的总浓度 0.42, 1.681和 26.9;邻二甲苯 0.216, 0.863和 13.8;乙苯 0.222, 0.847和 13.55;苯乙烯 0.229, 0.888和 14.2. 各个化合物的标准曲线 R^2 均大于 0.99, 线性关系良好. 按照信噪比等于 3 计算出各化合物的最低检测限分别为:苯: $0.004\mu\text{g m}^{-3}$; 甲苯: $0.001\mu\text{g m}^{-3}$; 对二甲苯和间二甲苯: $0.002\mu\text{g m}^{-3}$; 邻二甲苯: $0.001\mu\text{g m}^{-3}$; 乙苯: $0.001\mu\text{g m}^{-3}$; 苯乙烯: $0.002\mu\text{g m}^{-3}$.

分别向活性炭管中加入已知浓度的混标,测定回收率,最终各化合物的回收率在 89.1%—105.2% 之间. 配制中浓度的混标,重复进样 6 次检测精密度,最终各化合物的精密度在 3%—6.8% 之间,方法学的验证表明此方法快速有效.

2.3 样品检测

用 QuanLab Form™ 软件 (Thermo Scientific) 处理标准品和未知样品. QuanLab Form™ 可以确定 1 个定量离子和 2 个定性离子的比例,从而更准确地完成定性定量的工作. 图 2 表示样品中甲苯和邻二甲苯的最终检测结果. 在图 2A 中,样品中检测到了甲苯,并且利用 QuanLab™ 软件进行离子比例确认,三个离子均出现且离子比例和标准品相似,所以确定在样品中检测到了甲苯. 在图 2B 中,样品中未检测到邻二甲苯,所以虽然样品中检测到了邻二甲苯的定量离子,但是定性离子或是其比例均与标准品不符(用框标出),所以 QuanLab™ 软件提示这个样品未检出.

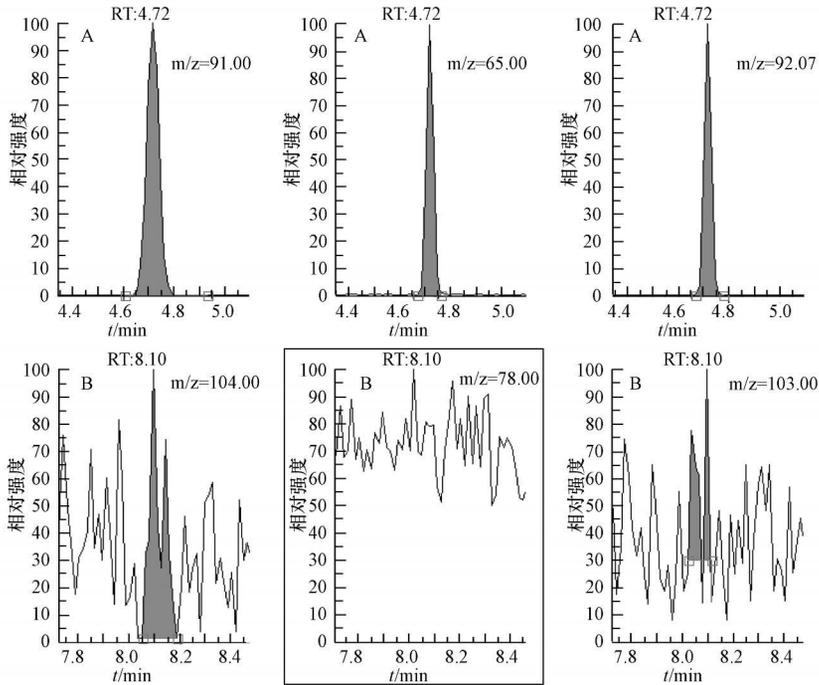


图 2 离子比例确认
(A 甲苯; B 邻二甲苯)

当空气中水蒸气或水雾量太大,以致在碳管中凝结时,将严重影响活性炭的穿透容量和采样效率. 空气湿度在 90% 以下,活性炭管的采样效率符合要求.

测定苯等 7 种有害物质,国家标准规定的采样及检测方法需要几种不同的检测方法,本法只用一种方法采样及检测,方法简便、高效、快速、准确、灵敏度高、实用性强,采用气相色谱质谱联用的方法,可对有害物质进行准确定性定量,排除其它有害物质的干扰,苯等 7 种有害物质定性检测的结果均符合中华人民共和国国家卫生标准所规定的相关要求. 本法可作日常检测常规分析和快速分析.