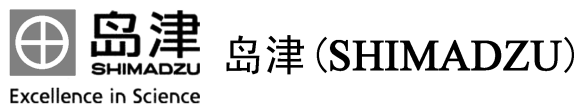


姚常浩, 伍跃辉, 贾立明, 等. SUMMA 罐捕集-GC/MS 法测定空气中挥发性有机物[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2149-2151



## SUMMA 罐捕集-GC/MS 法测定空气中挥发性有机物

姚常浩<sup>1</sup> 伍跃辉<sup>1</sup> 贾立明<sup>1\*</sup> 陈 鑫<sup>2</sup> 杜英秋<sup>3</sup>

(1. 黑龙江省环境监测中心站, 哈尔滨, 150056; 2. 中国环境监测总站水环境监测室, 北京, 100012;  
3. 农业部谷物及制品质量监督检验测试中心(哈尔滨), 哈尔滨, 150000)

**摘 要** 采用预冷冻浓缩系统进样和气相色谱-质谱(GC-MS)联用检测,建立了测定空气中 13 种挥发性有机化合物的分析方法,该方法利用苏玛(SUMMA)罐采集空气样品,经过零下 160 ℃ 冷冻浓缩后解析进样,用 GC-MS 检测.分析结果表明,该方法对空气样品分析的精密度高,重复性好.SUMMA 罐捕集的空气样品具有很好的代表性,样品无污染,可应用于各种复杂环境条件下的样品采集,还可以与多种仪器串联检测不同种类的污染物质.

**关键词** SUMMA 罐, 预冷冻浓缩, 挥发性有机物, 气相色谱-质谱.

挥发性有机化合物(VOCs)是指沸点在 50—260 ℃ 之间,室温下饱和蒸汽压超过 133.32 Pa 的易挥发性化合物.这类化合物是大气环境中典型的污染物,其主要成分为烃类、含氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等,易被皮肤、黏膜吸收,也是室内外空气中普遍存在且组成复杂的一类有机污染物<sup>[1-3]</sup>.目前,常用检测方法主要有被动采样-热脱附-气相色谱法、活性炭吸附-二硫化碳解析-气相色谱法、SUMMA 罐采样-预冷冻浓缩-气相色谱法等,除了气相色谱检测外,还有液相色谱和化学分析法<sup>[4-8]</sup>等.在这些方法中,由于自动化程度高和精密性、准确度高,热脱附法和预冷冻浓缩法又被更多的用来与气相色谱质谱联用,检测大气中的 VOCs 类物质.而热脱附法的被动采样所使用的吸附管负载能力有限,不适宜应用在工厂、垃圾焚烧厂等重污染地区采集高浓度样品,而且采集不同物质还要选择不同的载体,各种载体的残留对 VOCs 对检测结果有较大影响,需要执行严格的老化和保存程序,因此,应用范围有局限性.

本文利用经硅烷化处理的不锈钢 SUMMA 罐采集空气样品,然后通过预冷冻浓缩系统进行样品的预冷冻浓缩,用气相色谱-质谱联用仪测定环境空气中的挥发性有机物.该方法灵敏度高,重复性好,适用于环境空气和室内空气中多种痕量挥发性有机物的监测分析.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

气相色谱质谱联用仪(GCMS-QP2010 Ultra);DB-624 石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×1.8 μm);美国 ENTECH 大气预浓缩系统:包括 3100A 罐清洗仪、4600A 动态稀释仪、7100A 大气预浓缩仪;不锈钢 SUMMA 采样罐(ENTECH 公司):其内壁经特殊镀镍磨光处理,或相同等级处理者,容积为 3.2 L.

氮气(99.999%),氦气(99.999%),液氮(-180 ℃,沸点),TO-14 标准气体,含 40 种化合物.

#### 1.2 样品采集

预先利用 3100A 型罐清洗仪,在 200 ℃ 的条件下,对采样罐反复清洗 5 次,并抽真空至 50 mtorr.利用采样罐的负压状态吸取气体样品,完成采样.采样方式分为瞬时采样法和 24 h 连续采样法.由于瞬时采样法的时间代表性差,已经很少有人使用,因此本文采用 24 h 连续采样的方法.

在采用 24 h 连续采样时,考虑到长时间采样过程中的天气变化,以及雨雪冰雹等天气状况对采样罐和采样过程的损伤和影响.因此,将采样罐放置在室内或者其他防护设备中,通过一根硅烷化处理过的不锈钢管连接到外部,并在采样端安装保护罩头,尽可能避免将杂质和雨水吸收到采样罐中.通过质量流量计设置采样罐的采样流量为 2.0 mL·min<sup>-1</sup>,采集 24 h,记录采样罐压力后,带回实验室向罐内充氮气,至罐内压力与绘制标准曲线时罐内的压力相同.

\* 通讯联系人, Tel: 18004513543; E-mail: yao-chang-hao@163.com

1.3 标准曲线

利用 ENTECH4600 型动态稀释仪和高纯氮气将初始浓度为  $1000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的混合标气按体积比为 1:199 比例稀释,稀释后气体浓度为  $5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,再利用注射器将  $5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  的标气进一步稀释到  $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  和  $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  两个浓度.将上述两种浓度的标气连接到 7100A 型浓缩仪上,通过调整进样体积得到不同浓度点并配置标准曲线.气体浓度稀释可参照如下公式进行操作,并计算求得  $C_1$ :

$$C_1=C_0V/(V_0P_1/101.3)$$

其中, $C_1$ :稀释后所得标准样品浓度; $C_0$ :待稀释标准样品浓度; $V$ :抽取待稀释标准样品体积; $V_0$ :采样罐体积; $P_1$ :稀释后罐内实际压力.

1.4 仪器参数

参照美国 EPA TO-14 标准,预浓缩仪的三级冷阱 M1、M2、M3 的浓缩条件为冷阱 1:捕集温度  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;预热温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;解析温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;烘烤温度  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  (10 min).冷阱 2:捕集温度  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;预热温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;解析温度  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;烘烤温度  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5 min).冷阱 3:捕集温度  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;解析温度  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;烘烤温度  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  (10 min).

色谱参数条件:初始柱温  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min,程序升温速率  $3.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,从  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  升到  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,接着程序升温速率  $6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,升到  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,继续程序升温速率  $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,升温至  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 9 min.离子源温度  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,接口温度  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,溶剂切除时间 3 min,进样体积为 100 mL.

1.5 定量方法

目标化合物以保留时间进行定性,用校准曲线对目标化合物进行定量,采用外标法进行定量.

2 结果与讨论

2.1 精密度的、准确度和方法检出限

在选定好的分析条件下,对已配好浓度的标准气体进样 100 mL 进行重复 7 次测定,所得相对标准偏差均小于 5%.在选定好的分析条件下,对已知浓度的标准气体进样 100 mL 进行检测,测得回收率均在 80%—120%之间.方法检出限按照 HJ 168—2010 规定方法计算,对空白样品进行一定浓度加标,进样 100 mL,平行测定 7 次,计算出各种待测物质的相对标准偏差,则方法检出限  $\text{MDL}=t_{(n-1,0.99)}\times S.13$  种挥发性有机物的检出限在  $0.2\text{—}0.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,详见表 1.

表 1 质量保证与质量控制参数

| 名称        | 回归方程             | 相关系数  | 精密度的/% | 检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) |
|-----------|------------------|-------|--------|-----------------------------------------|
| Freon-12  | $y=20.09x-32.85$ | 0.999 | 3.25   | 0.2                                     |
| 一氯甲烷      | $y=10.97x-30.35$ | 0.998 | 4.11   | 0.4                                     |
| 氯乙烯       | $y=15.02x-21.91$ | 0.999 | 4.68   | 0.4                                     |
| Freon-11  | $y=20.05x-31.65$ | 0.997 | 2.36   | 0.5                                     |
| Freon-113 | $y=25.18x-20.78$ | 0.996 | 3.55   | 0.5                                     |
| 二氯甲烷      | $y=17.57x-18.57$ | 0.999 | 3.69   | 0.3                                     |
| 三氯甲烷      | $y=23.33x-10.38$ | 0.998 | 4.23   | 0.6                                     |
| 四氯化碳      | $y=19.12x-15.03$ | 0.996 | 4.31   | 0.7                                     |
| 1,2-二氯乙烯  | $y=25.86x-17.28$ | 0.999 | 2.61   | 0.8                                     |
| 苯         | $y=24.34x-15.98$ | 0.999 | 2.98   | 0.8                                     |
| 三氯乙烯      | $y=24.84x-16.02$ | 0.995 | 3.25   | 0.6                                     |
| 甲苯        | $y=15.87x-15.54$ | 0.998 | 2.99   | 0.5                                     |
| 四氯乙烯      | $y=18.65x-16.59$ | 0.999 | 3.62   | 0.6                                     |

2.2 样品分析

分别采集了哈尔滨市 4 个样品和实验室内 2 个样品,其中 1、2 号样品为市郊环境空气,3、4 号样品为城区环境空气,5、6 号样品为实验室内空气.在本文规定的分析条件下进行分析检测,得到定量结果见表 2.从表 2 中可以看出,市郊和城区的空气样品均含有挥发性有机化合物(VOCs).这主要是由于郊区工厂废气排放中的 VOCs 与城区汽车尾气排放中 VOC 浓度水平基本持平,并且在空气流动过程中相互扩散混合,所以浓度没有明显差距,并且整体浓度处于较低水平.而实验室内 VOC 浓度检测数据显示甲苯和二氯甲烷的数值明显偏高,其他成分的浓度基本处于未检出状态,这是由于实验室使用溶剂甲苯和二氯甲烷时未及时通风,导致两种溶剂在室内的瞬时浓度升高.

表 2 环境和室内空气检测结果( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

| 名称        | 市郊样品 |      | 城区样品  |      | 实验室样品  |        | 实验室样品<br>稀释 100 倍 |
|-----------|------|------|-------|------|--------|--------|-------------------|
|           | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3  | 样品 4 | 样品 5   | 样品 6   |                   |
| Freon-12  | 10.1 | 9.8  | 12.5  | 11.7 | ND     | ND     | ND                |
| 一氯甲烷      | 35.1 | 34.2 | 42.1  | 39.6 | 6.6    | 6.8    | ND                |
| 氯乙烯       | ND   | ND   | ND    | ND   | ND     | ND     | ND                |
| Freon-11  | 7.55 | 8.21 | 11.2  | 12.3 | ND     | ND     | ND                |
| Freon-113 | 4.52 | 4.21 | 5.66  | 5.35 | ND     | ND     | ND                |
| 二氯甲烷      | 33.6 | 31.5 | 23.2  | 24.6 | 112.5  | 109.1  | 6.55              |
| 三氯甲烷      | 7.77 | 8.65 | 10.22 | 9.64 | ND     | ND     | ND                |
| 四氯化碳      | ND   | ND   | ND    | ND   | ND     | ND     | ND                |
| 1,2-二氯乙烯  | ND   | ND   | ND    | ND   | ND     | ND     | ND                |
| 苯         | 15.6 | 14.2 | 19.2  | 20.6 | ND     | ND     | ND                |
| 三氯乙烯      | ND   | ND   | ND    | ND   | ND     | ND     | ND                |
| 甲苯        | 19.2 | 21.2 | 18.2  | 19.2 | 5445.2 | 4822.3 | 91.8              |
| 四氯乙烯      | 1.25 | 0.78 | 0.91  | ND   | ND     | ND     | ND                |

注: ND 为未检出。

3 结论

- (1)SUMMA 罐捕集-GCMS 法测定环境空气中痕量挥发性有机物具有较高的准确度和灵敏度,并且可以较长时间的保存样品,密闭的容器避免了样品损失和二次污染对结果造成的干扰。
- (2)样品分析的结果表明,环境空气中存在着痕量的挥发性有机物,这是由于工厂废气、汽车尾气和人类生活活动多方面原因导致的,但并不存在严重污染情况.随着降雨和风的自然条件的作用,痕量的 VOCs 会存在局部地区稀释或富集现象,这有待于进一步采样分析研究。
- (3)实验室内部甲苯和二氯甲烷瞬时浓度升高表明,在实验过程中,应该时刻注意开启通风设备,否则长时间在高浓度有机溶剂污染的环境中工作,会造成有机物中毒,危害身体健康。

参 考 文 献

[ 1 ] 魏复盛. 空气和废气监测分析方法[ M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008

[ 2 ] 应红梅, 朱丽波, 徐能斌. 空气中挥发性有机物( VOCs) 的监测方法研究[ J]. 中国环境监测, 2003, 19( 4): 24-29

[ 3 ] 朱剑禾, 王逸虹. 室内空气中的 TVOC( 总挥发性有机物) 分析方法的研究[ J]. 环境研究与监测, 2004, 17( 2): 12-13

[ 4 ] 赵丽娟. 被动采样/热脱附/GC-MS 法测定环境空气中挥发性有机物暴露量[ J]. 环境保护科学, 2011, 40( 1): 74-76

[ 5 ] 邓桂凤, 张学彬, 余翀天, 等. 热脱附-气质联用法测定环境空气中的挥发性有机物[ J]. 环境化学, 2015, 34( 3): 596-598

[ 6 ] 吴忠祥, 田文, 王倩, 等. 活性炭吸附-二硫化碳解吸-气相色谱法测定气态苯系物的实验室间比对分析研究[ J]. 中国环境监测, 2005, 21( 2): 36-40

[ 7 ] 郭亚伟, 立海燕, 宋晓娟, 等. SUMMA 罐采样-GC×MS-TOFMS 同时测定空气中有机硫化物[ J]. 中国环境检测, 2014, 30( 2): 104-107

[ 8 ] 梁榕源. 预冷冻浓缩系统与气相色谱-质谱联用测定空气中挥发性有机物[ J]. 中国环境监测, 2008, 24( 1): 17-20