

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

**ThermoFisher**  
**SCIENTIFIC**

## 热脱附-气质联用法测定环境空气中的挥发性有机物

邓桂凤 张学彬 余翀天 乐西薇

(赛默飞世尔科技中国有限公司, 北京, 100007)

**摘要** 国家环境标准中规定了固定污染源废气中挥发性有机物的固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法(TD-GCMS). 综合参考了美国 EPA 的现行标准, 摸索出了适合在国内推广的检测方法, 即采用热脱附-气相色谱质谱(TD-GCMS), 对环境空气中 35 种痕量的 VOCs 进行分析检测.

**关键词** Trace GC 1310-ISQ 单四极杆气质联用, 环境空气, 挥发性有机物, HJ644, TO-17.

近日, 环保部发布了《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》等三项国家环境保护标准, 自 2015 年 2 月 1 日起实施. 2013 年 9 月, 国务院发布的“大气十条”明确规定对挥发性有机污染物进行控制, 与“大气十条”相配套的实施细则更是对大气中挥发性有机污染物的治理制定了时间表, 然而我国挥发性有机物的监测标准却一直处于缺失状态, 对实际工作的开展和评价非常不利. 近日发布的三项国家环境保护标准是对“大气十条”的检测准则的细化. 三项国家环境标准中《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734—2014) 规定了固定污染源废气中挥发性有机物的固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法(TD-GCMS).

挥发性有机物(VOCs), 一般是指在标准状态下饱和蒸汽压较高(标准状态下大雨 13.33 Pa)、沸点较低、分子量小、常温状态下易挥发的有机化合物. 目前在环境空气检测的法规中, 美国 EPA 方法中测定环境空气中挥发性有机物的方法有 TO-1、TO-14、TO-15 和 TO-17, 这些方法都与热脱附(TD)相关. 目前国内环境标准 HJ644—2013、HJ734—2014 则综合参考了美国 EPA 的现行标准, 摸索出了适合在国内推广的检测方法. 即采用热脱附-气相色谱质谱(TD-GCMS), 对环境空气中痕量的 VOCs 进行分析检测. 本文采用热脱附-气质联用法测定了环境空气中 35 种挥发性有机物(VOCs).

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂材料

Thermo Scientific™ ISQ 单四极杆气质联用仪, 包括: TRACE 1310 气相色谱, 配分流不分流进样口, ISQ LT 单四极杆质谱, Markes TD100 热脱附自动进样器, Thermo Scientific™ TraceFinder3.2 数据处理系统.

VOC 混标(35 组份, 2000  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , HJ 644—2013 环境空气挥发性有机物的测定)标准品; 购自美国 o2si smart solutions; 4-溴氟苯(BFB)溶液, 浓度 100.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 购自美国 o2si smart solutions. 吸附管、聚焦冷阱、恒流空气采样泵均来自 Markes international.

工作曲线溶液: 取适量 HJ644 标准品溶液于 50 mL 容量瓶中, 甲醇作为稀释溶剂, 配制成浓度为: 5.00、10.00、20.00、50.00、100.0、200.0  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的标准溶液, 摇匀. 分别取 1  $\mu\text{L}$  注入热脱附管中, 氮气流速为 30  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的情况下吹扫 4.5 min, 而后两端盖管, 待分析.

#### 1.2 吸附管的老化和保存

新购的吸附管需进行活化, 在氮气流量 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  状态下, 首先 100  $^{\circ}\text{C}$  活化 1 h, 然后在 200  $^{\circ}\text{C}$  活化 1 h; 再在 300  $^{\circ}\text{C}$  活化 1 h, 最后在 380  $^{\circ}\text{C}$  活化 1 h. 活化后的吸附管无需再活化, 之后的每次使用只需老化即可.

每次使用之后的老化过程为: 在氮气流量 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  状态下, 首先 100  $^{\circ}\text{C}$  活化 15 min, 然后在 200  $^{\circ}\text{C}$  活化 15 min; 再在 300  $^{\circ}\text{C}$  活化 15 min, 最后在氮气流量 40  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  状态下, 380  $^{\circ}\text{C}$  活化 15 min. 老化后的吸附管两端应立即密封, 如果不马上使用则应保存在装有硅胶混合物的干燥器内, 待用.

#### 1.3 TD100 条件

预脱附流速及时间: 1 min, 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 吸附管脱附温度及时间: 300  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min; 冷阱捕集方式及吹扫气流速: 分流, 分流流速 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 吹扫气流速 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 冷阱温度: 25  $^{\circ}\text{C}$ , 冷阱吹扫时间: 2 min; 冷阱加热温度及时间: 300  $^{\circ}\text{C}$  保持 3 min; 脱附过程分流比例: 10:1; 冷阱加热速率: 40  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 传输线温度: 150  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 1.4 GC 条件

色谱柱: Thermo Scientific™ TG-624 (60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.8  $\mu\text{m}$ ). 升温程序: 35  $^{\circ}\text{C}$  (5 min), 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  至 230  $^{\circ}\text{C}$  (1 min)

进样口:进样口温度:off;splitless;载气:高纯氮(99.999%),恒流模式,流速:1.6 mL·min<sup>-1</sup>

### 1.5 MS 条件

离子源温度:220 °C 传输线温度:250 °C 离子化方式:EI, 70 eV 扫描方法:全扫描模式扫描,扫描范围:m/z 35—300. 35 种 VOCs 保留时间及特征离子见表 1.

表 1 34 种 VOCs 保留时间及特征离子

序号	化合物名称	CAS No.	定量离子	辅助离子	保留时间/min	序号	化合物名称	CAS No.	定量离子	辅助离子	保留时间/min
1	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	76-13-1	151	101,103	8.08	18	四氯乙烯	127-18-4	166	164,131	21.04
2	1,1-二氯乙烯	75-35-4	61	96,63	8.13	19	1,2-二溴乙烷	106-93-4	107	109	22.25
3	氯丙烯	107-05-1	41	39,76	9.18	20	氯苯	108-90-7	112	77,114	23.52
4	二氯甲烷	75-09-2	49	84,86	9.59	21	乙苯	100-41-4	91	106	23.73
5	1,1-二氯乙烷	75-34-3	63	65	11.35	22	1,1,2,2-四氯乙烷	630-20-6	83	85	23.75
6	顺式-1,2-二氯乙烯	156-59-2	61	96,98	12.18	23	2 个(间,对-二甲苯)	108-38-3/ 106-42-3	91	106	24.07
7	三氯甲烷	67-66-3	83	85,47	13.58	24	邻-二甲苯	95-47-6	91	106	25.19
8	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	97	99,61	13.94	25	苯乙烯	100-42-5	104	78,103	25.26
9	四氯化碳	56-23-5	117	119	14.24	26	4-乙基甲苯	622-96-8	105	120	27.71
10	苯	71-43-2	78	77,50	14.83	27	1,3,5-三甲基苯	108-67-8	105	120	27.92
11	1,2-二氯乙烷	107-06-2	62	64	15.07	28	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	105	120	29.01
12	三氯乙烯	79-01-6	130	132,95	16.43	29	1,3-二氯苯	541-73-1	146	148,111	29.88
13	1,2-二氯丙烷	78-87-5	63	41,62	17.13	30	1,4-二氯苯	106-46-7	146	148,111	30.17
14	反式-1,3-二氯丙烯	10061-02-6	75	39,77	18.95	31	苜基氯	100-44-7	91	126	30.61
15	甲苯	108-88-3	91	92	19.69	32	1,2-二氯苯	95-50-1	146	148,111	31.27
16	顺式-1,3-二氯丙烯	10061-01-5	75	39,77	20.46	33	1,2,4-三氯苯	120-82-1	180	182,184	36.02
17	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	97	83,61	20.93	34	六氯丁二烯	87-68-3	225	227,223	36.39

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性、检出限及相对标准偏差(RSD)

配制混合标准溶液,采用甲醇稀释,配制浓度为:5.00、10.00、20.00、50.00、100.0、200.0 μg·mL<sup>-1</sup>的标准溶液,摇匀.分别取 1 μL 注入热脱附管中,氮气吹扫 4.5 min 后两端盖管密封,待分析,考察各组分的线性.实验结果表明,34 种组分在 5.00—200.0 ng 范围内线性关系良好,线性相关系数均大于 0.995(见表 2).对浓度为 10.00 ng 标准样品平行测试 3 次,RSD 在 0.71%—8.02% 之间,重复性良好.采用标液逐级稀样的方法确定检测限,在该方法下仪器对 34 种 VOCs 的测限范围为 0.67—3.33 μg·m<sup>-3</sup>,仪器灵敏度高(见表 2).

表 2 保留时间、线性及检出限数据(n=5)

序号	保留时间/min	线性范围/ng	R <sup>2</sup>	检出限/(μg·m <sup>-3</sup> )	RSD/%	序号	保留时间/min	线性范围/ng	R <sup>2</sup>	检出限/(μg·m <sup>-3</sup> )	RSD/%
1	8.08	10.00—200.0	0.9974	3.33	1.17	18	21.04	10.00—200.0	0.9998	0.67	2.33
2	8.13	10.00—200.0	0.9997	3.33	3.35	19	22.25	10.00—200.0	0.9984	0.67	4.31
3	9.18	10.00—200.0	0.9998	3.33	0.60	20	23.52	5.00—100.0	0.9985	0.67	6.08
4	9.59	10.00—200.0	0.9991	3.33	8.83	21	23.73	10.00—200.0	0.9979	0.67	4.53
5	11.35	10.00—200.0	0.9989	3.33	4.74	22	23.75	5.00—100.0	0.9987	0.67	5.34
6	12.18	10.00—200.0	0.9982	3.33	4.94	23	24.07	5.00—100.0	0.9989	0.67	4.70
7	13.58	10.00—200.0	0.9980	3.33	2.73	24	25.19	5.00—100.0	0.9970	0.67	4.67
8	13.94	10.00—200.0	0.9981	3.33	5.47	25	25.26	5.00—100.0	0.9987	0.67	7.76
9	14.24	10.00—200.0	0.9990	3.33	3.77	26	27.71	5.00—100.0	0.9991	0.67	5.94
10	14.83	10.00—200.0	0.9992	3.33	0.75	27	27.92	5.00—100.0	0.9983	0.67	6.21
11	15.07	10.00—200.0	0.9987	3.33	5.77	28	29.01	10.00—200.0	0.9990	3.33	5.68
12	16.43	10.00—200.0	0.9995	3.33	3.39	29	29.88	5.00—100.0	0.9993	0.67	4.85
13	17.13	10.00—200.0	0.9981	3.33	3.19	30	30.17	5.00—100.0	0.9994	0.67	5.30
14	18.95	10.00—200.0	0.9983	3.33	5.06	31	30.61	10.00—200.0	0.9994	3.33	6.97
15	19.69	10.00—200.0	0.9988	3.33	5.19	32	31.27	5.00—100.0	0.9994	0.67	5.60
16	20.46	5.00—100.0	0.9985	0.67	2.68	33	36.02	5.00—100.0	0.9965	0.67	6.60
17	20.93	5.00—100.0	0.9984	0.67	3.67	34	36.39	10.00—200.0	0.9987	3.33	6.16

注: \* 序号代表化合物同表 1.

## 2.2 实际样品及样品加标

于办公室一固定座位上,放置恒流空气采样泵,设定采样流速为  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,采样时间 15 min,即每根吸附管的吸附空气量为 1.5 L.平行采 6 份样品,其中 3 份作为环境空气的本底.另外 3 份作为加标回收率的背景.在 3 根加标回收的样品管中,标准品质量为 10.00 ng,平行 3 份.注入标液后在氮气下吹扫 4.5 min,而后将样品管进样分析,所得结果即为回收率结果.实验结果表明,加标回收率均在 61.53%—122.23%之间,RSD 小于 11.64%,满足分析检测要求.

表 3 低浓度(10.00 ng)回收率( $n=3$ )

序号	本底含量/ng	加标(测得平均值)10.00 ng	回收率	RSD/%	序号	本底含量/ng	加标(测得平均值)10.00 ng	回收率	RSD/%
1	3.92	14.18	102.62%	4.16	18	2.29	11.49	92.00%	1.14
2	0.31	6.46	61.53%	2.14	19	0.00	8.05	80.49%	3.69
3	0.00	10.07	100.69%	2.88	20	0.00	8.38	83.84%	2.25
4	22.53	34.75	122.23%	3.26	21	3.98	12.09	81.02%	3.53
5	0.00	7.08	70.79%	2.70	22	0.00	10.07	100.74%	1.02
6	0.00	7.89	78.90%	1.10	23	2.15	10.29	81.36%	6.85
7	0.00	11.36	113.64%	0.57	24	0.00	9.76	97.63%	7.54
8	0.00	6.85	68.45%	8.12	25	1.16	8.88	77.21%	7.77
9	2.34	11.26	89.12%	7.00	26	1.26	9.86	86.05%	2.83
10	1.87	10.72	88.56%	9.89	27	0.00	7.71	77.07%	1.25
11	0.65	8.38	77.34%	7.08	28	1.87	9.83	79.54%	3.62
12	2.70	10.27	75.65%	11.64	29	1.63	13.20	115.76%	1.06
13	1.41	8.91	75.00%	2.63	30	7.33	16.26	89.26%	1.37
14	0.00	8.85	88.46%	1.12	31	0.00	9.83	98.29%	1.68
15	7.50	15.92	84.16%	8.14	32	1.69	13.48	117.88%	2.44
16	0.82	9.75	89.27%	2.44	33	2.59	12.37	97.83%	2.43
17	0.00	9.97	99.70%	9.53	34	2.46	13.59	111.31%	1.67

\* 序号代表化合物同表 1

## 3 结论

本文采用热脱附-气质联用法(TD-GC/MS)测定环境空气中的 35 种挥发性有机污染物.该方法操作简单,灵敏度高,能够满足环境空气中痕量 VOCs 的分析检测.