

热脱附/气相色谱-质谱法测定模拟工业源挥发性有机物

莫家乐, 曹美苑, 周咪, 蔡慧华
(广东环境保护工程职业学院, 广东 佛山 528216)

[摘要] 文章研究了 Tenax TA 吸附管收集模拟工业源挥发性有机物(VOCs), 利用热脱附/气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行定性定量分析。采用制气装置将混合液体标样通过高纯氦气吹扫气化, 经 Tenax 管收集, 制得模拟工业源 VOCs 样品。样品置于热脱附仪二次解析后直接进 GC-MS 分析。结果表明, 通过优化热脱附仪条件及色谱条件, 能对 57 种模拟工业源 VOCs 实现准确、快速的定性定量分析。

[关键词] 挥发性有机物; 气相色谱质谱法; 热脱附

[中图分类号] O65

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2014)06-0184-03

Study on Volatile Organic Compounds of Simulated Industrial Sources by Thermal Desorption/Gas Chromatography Mass Spectrometry

Mo Jiale, Cao Meiyuan, Zhou Mi, Cai Huihua
(Guangdong Vocational College of Environment Protection Engineering, Foshan 528216, China)

Abstract: The paper researches the method of qualitative and quantitative analysis which using the Tenax TA sorbent tube to collect volatile organic compounds (VOCs) of simulated industrial sources and using thermal desorption/gas chromatography- mass spectrometry (GC-MS) to analyze. VOCs solution vaporized with the high purity helium purging, collected by Tenax tube and analyzed by GC-MS after desorption from thermal desorption instrument. The results show that by optimizing the thermal desorption instrument conditions and chromatographic conditions, 57 kinds of VOCs of simulated industrial sources can be qualitative and quantitative analyzed rapidly and accurately.

Keywords: volatile organic compounds; gas chromatography mass spectrometry method; thermal desorption

近年来, 我国灰霾天气多发, 严重危害人体健康和生态环境^[1], 已引起全社会的广泛关注。挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs)是灰霾形成的重要前体物之一, 不少 VOCs 具有较高的化学反应活性, 在光照条件下与氮氧化物发生光化学反应生成臭氧及其他光化学氧化物^[2], 或参与大气中一些自由基反应, 生成二次有机气溶胶, 进而形成灰霾^[3]。研究人员认为^[4], 工业活动中使用挥发性溶剂, 是 VOCs 的第一大污染源。工业源 VOCs 的成分更为复杂^[5], 检测存在一定的困难。

目前, 国内对复杂工业源 VOCs 气体的定性定量分析研究并不多, 国家环保部 HJ644-2013 标准^[6]指导可使用装填 Carboxen C、Carboxen B、Carboxen 1000 吸附管采样, 热脱附/气相色谱质谱法测定环境空气中 35 种 VOCs。Tenax TA 吸附管与上述吸附管相比, 具有吸附效率高, 重复性高等特点。本文采用 Tenax TA 吸附管进行模拟工业源 VOCs 样品采集, 热脱附/气相色谱质谱联用(GC-MS)进行定性定量分析, 对研究工业源 VOCs 种类、含量, 进而制定大气污染防治指南具有一定的基础意义。

1 实验部分

1.1 试剂

甲醇(色谱纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); VOCs 混合气标(自制, 美国 J&K 公司等); 高纯氦气(99.999%, 广州市卓正气体有限公司)。

1.2 仪器

气相色谱-质谱联用仪(型号 7890A-5975C, 美国 Agilent 公司); 热脱附仪(型号 TD-100, 英国 Markes); Tenax TA 吸附管(英国 Markes)。

1.3 模拟工业源 VOCs 样品制备

采用外标法制备混合标准系列。具体操作为: 以色谱纯甲醇稀释 57 种 VOCs 混合液体标样, 配制各单一组分梯度浓度分别为 5, 10, 20, 50 和 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标准溶液, 以微量注射器分别注入 1 μL 上述梯度浓度的 VOCs 溶液进空白 Tenax 吸附管, 以 100 mL/min 的氦气通过吸附管, 吹扫 5 min 后取下吸附管密封, 制得模拟工业源 VOCs 标准系列。

1.4 实验条件

热脱附仪条件: 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 以高纯氦气为载气吹扫样品 3 min, 吹脱出来的 VOCs 气体进入 -11 $^{\circ}\text{C}$ 的电子冷阱, 完成富集。以大约 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 的升温速率将冷阱迅速升温至 260 $^{\circ}\text{C}$, 脱附

时间 1 min。热脱附仪传输线温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

色谱条件: 采用 HP-VOC 色谱柱(60 $\text{m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.80\text{ }\mu\text{m}$)对样品进行分离。色谱升温程序为: 起始温度 35 $^{\circ}\text{C}$, 保留 2 min, 随后以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 140 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ 并保留 3 min, 后运行温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 时间 3 min。进样口温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 恒压模式, 压力 12 psi, 分流比 15 : 1。

质谱条件: 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 。采用全扫描模式, 0~6 min 质谱扫描范围为 35~180 amu, 6 min 以后质谱扫描范围为 33~280 amu。质谱传输线温度 235 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.5 质量控制

新的空白 Tenax 吸附管使用前用热脱附仪在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 30 min, 并测定空白值。以 1.3 中实验方法向空白吸附管注入 1 μL 浓度为 5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准溶液制备标准吸附管系列, 按照 1.4 中的分析方法连续进样 7 次, 计算方法检测限; 以相同方式向现场空白吸附管注入 1 μL 浓度为 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标准溶液制备加标吸附管系列, 连续进样 5 次, 取 5 次平均值计算加标回收率。

2 结果与讨论

2.1 热脱附条件优化

本文考察了在 250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 以高纯氦气为载气分别吹扫样品 2 min、3 min、5 min, 吹脱出来的 VOCs 气体进入 -11 $^{\circ}\text{C}$ 的电子冷阱, 完成富集, 迅速升温至 260 $^{\circ}\text{C}$, 二次脱附时间均为 1 min。在 2 min 吹扫条件下, 重复测定同一吸附管 VOCs 残留量, 结果显示吸附管内仍有残留 VOCs。在 3 min、5 min 吹扫条件下, 重复测定, 未见残留 VOCs, 因此确定吹扫条件为 3 min。

2.2 色谱条件优化

本文考察了 HP-5MS 色谱柱(规格: 30 $\text{m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)及 HP-VOC 色谱柱(规格: 60 $\text{m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.80\text{ }\mu\text{m}$)对 57 种 VOCs 混合气体的分离情况, 结果显示后者同一色谱分析条件下分离效果显著优于前者。考察 6 种程序升温条件后最终确定 1.4 实验条件下的色谱条件为最佳条件; 考察分流比为 10 : 1、15 : 1、20 : 1、50 : 1, 确定最佳定性定量条件为分流比 15 : 1。

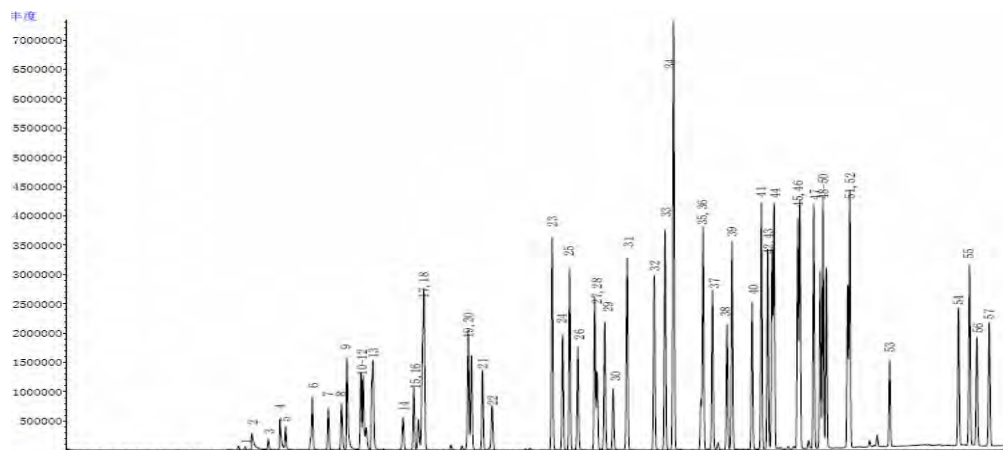
2.3 模拟工业源 VOCs 色谱图

HP-VOC 色谱柱可将 57 种模拟工业源 VOCs 混合气体良好分离, 全部实现准确定性, 其中间二甲苯和对二甲苯为共流出物, 相关文献^[7]也表明两者在非极性毛细管柱中共流出。VOCs 混合物色谱图如图 1 所示。

[收稿日期] 2014-03-03

[基金项目] 2012 年广东省省级环保专项资金项目

[作者简介] 莫家乐(1986-), 男, 广东肇庆人, 硕士研究生, 主要研究方向化学分析技术。



1. 正戊烷; 2. 丙酮; 3. 1,1-二氯乙烯; 4. 乙酸甲酯; 5. 二氯甲烷; 6. 反-1,2-二氯乙烯; 7. 1,1-二氯乙烷; 8. 异丙醚; 9. 2-丁酮; 10. 顺-1,2-二氯乙烯; 11. 乙酸乙酯; 12. 2,2-二氯丙烷; 13. 碳酸二甲酯; 14. 1,1,1-三氯乙烷; 15. 1,2-二氯乙烷; 16. 环己烷; 17. 3-甲基己烷; 18. 苯; 19. 三氯乙烯; 20. 1,2-二氯丙烷; 21. 溴代二氯甲烷; 22. 甲基环己烷; 23. 甲苯; 24. 1,1,2-三氯乙烷; 25. 正辛烷; 26. 1,3-二氯丙烷; 27. 乙酸正丁酯; 28. 二溴一氯甲烷; 29. 1,1-二溴乙烷; 30. 1,2-二溴乙烷; 31. 乙基环己烷; 32. 氯苯; 33. 乙苯; 34. 间/对二甲苯; 35. 苯乙烯; 36. 邻二甲苯; 37. 环己酮; 38. 1,1,2,2-四溴乙烷; 39. 异丙苯; 40. 溴苯; 41. 正丙苯; 42. 2-氯甲苯; 43. 4-氯甲苯; 44. 1,3,5-三甲苯; 45. 叔丁苯; 46. 1,2,4-三甲苯; 47. 仲丁苯; 48. 1,3-二氯苯; 49. 对异丙基甲苯; 50. 1,4-二氯苯; 51. 1,2-二氯苯; 52. 正丁苯; 53. 1,2-二溴-3-氯丙烷; 54. 1,2,4-三氯苯; 55. 萘; 56. 六氯丁二烯; 57. 1,2,3-三氯苯

图1 模拟工业源挥发性有机物气相色谱图

Fig.1 GC spectra of VOCs of simulated industrial sources

2.4 质量保证结果

质谱全扫描模式下,以主要目标离子质荷比(m/z)定性及定量分析。57种VOCs的最低检出限(MDL)在0.9~58.5 ng之间,89.5

%的物质回收率在97%以上,大部分物质的相关系数R达到0.995以上。以上质量保证数据均表明,本文实验方法可有效对57种VOCs实现定性定量分析。

表1 57种模拟工业源VOCs测定回归方程、相关系数、最低检出限及回收率

序号	VOCs 物质	主要目标离子/(m·z ⁻¹)	回归方程	R	MDL/ng	回收率/%
1	正戊烷	43	y=7735x+1607981	0.9999	22.4	61
2	丙酮	58	y=5074.7x+210185	0.9995	32.1	97
3	1,1-二氯乙烯	61	y=1277.8x+4629	0.9967	28.6	78
4	乙酸甲酯	43	y=6590.9x+133422	0.9999	25.2	98
5	二氯甲烷	49	y=1294.8x+41849	0.9996	22.0	104
6	反-1,2-二氯乙烯	96	y=7787.3x-128704	0.9991	20.9	54
7	1,1-二氯乙烷	63	y=5653.7x+130456	0.9997	26.3	100
8	异丙醚	45	y=12028x-220450	0.9928	21.0	112
9	2-丁酮	72	y=11343x+961802	0.9999	10.6	102
10	顺-1,2-二氯乙烯	61	y=5389x-243435	0.9921	22.1	101
11	乙酸乙酯	43	y=10133x+287616	0.9999	10.3	103
12	2,2-二氯丙烷	63	y=2407.7x-35818	0.9997	36.5	110
13	碳酸二甲酯	45	y=7908.9x+127289	0.9999	15.9	101
14	1,1,1-三氯乙烷	97	y=5473.4x-127719	0.9974	16.9	94
15	1,2-二氯乙烷	62	y=6616.3x+21631	0.9994	11.5	100
16	环己烷	56	y=5895.9x-294023	0.9940	58.5	91
17	3-甲基己烷	43	y=5768.9x+76860	0.9950	30.6	102
18	苯	78	y=17542x+648539	0.9993	21.1	99
19	三氯乙烯	130	y=5404.9x+49786	0.9997	12.1	99
20	1,2-二氯丙烷	63	y=7753.2x-49681	0.9990	10.7	102
21	溴代二氯甲烷	83	y=8349.5x-282718	0.9926	7.2	102
22	甲基环己烷	83	y=22435x+484248	0.9999	28.4	104
23	甲苯	91	y=16688x-15565	0.9992	8.5	103
24	1,1,2-三氯乙烷	97	y=9982x+432981	0.9989	7.0	103
25	正辛烷	43	y=9480.5x+19819	0.9994	17.8	101
26	1,3-二氯丙烷	63	y=13645x+548366	0.9998	7.3	103
27	乙酸正丁酯	43	y=7133.6x-143737	0.9980	8.5	106
28	氯代二溴甲烷	129	y=6835.6x-166651	0.9968	6.0	101
29	1,1-二溴乙烷	107	y=6878.8x-97550	0.9980	8.2	100
30	1,2-二溴乙烷	107	y=16578x+25105	0.9988	6.8	102
31	乙基环己烷	83	y=16419x-101857	0.9991	17.2	95

续表 1

序号	VOCs 物质	主要目标离子/(m·z ⁻¹)	回归方程	R	MDL/ng	回收率/%
32	氯苯	112	y=25203x+371708	0.9999	6.8	102
33	乙苯	91	y=31690x+1.84092E6	0.9959	7.1	103
34	间/对二甲苯	91	y=4997.3x-161760	0.9947	7.9	107
35	苯乙烯	104	y=20878x+89055	0.9997	0.9	99
36	邻二甲苯	91	y=10738x+96031	0.9998	6.7	102
37	环己酮	55	y=10917x-134722	0.9986	7.5	103
38	1,1,2,2-四氯乙烷	83	y=22651x+7208	0.9997	6.6	102
39	异丙苯	105	y=11259x-120511	0.9987	6.7	102
40	溴苯	77	y=28957x+440500	0.9998	6.6	102
41	正丙苯	91	y=21926x-38192	0.9998	7.0	103
42	2-氯甲苯	91	y=12892x-335990	0.9974	8.6	101
43	4-氯甲苯	91	y=15081x-421801	0.9972	9.2	102
44	1,3,5-三甲基苯	105	y=20849x-396042	0.9983	6.0	101
45	叔丁苯	119	y=23070x-63741	0.9998	5.8	99
46	1,2,4-三甲基苯	105	y=27749x+93176	0.9999	6.3	100
47	仲丁苯	105	y=13741x-399582	0.9967	6.2	101
48	1,3-二氯苯	146	y=23659x-86255	0.9998	5.6	99
49	对异丙基甲苯	119	y=13799x-388937	0.9969	5.8	99
50	1,4-二氯苯	146	y=13502x-472883	0.9957	6.1	98
51	1,2-二氯苯	146	y=23813x-33542	0.9998	5.1	97
52	正丁苯	91	y=11008x-422999	0.9984	5.1	100
53	1,2-二溴-3-氯丙烷	157	y=20134x-525862	0.9979	6.1	100
54	1,2,4-三氯苯	180	y=30652x-582997	0.9989	5.0	101
55	萘	128	y=5694x-275556	0.9942	6.3	101
56	六氯丁二烯	225	y=2857.6x-127108	0.9948	6.6	101
57	1,2,3-三氯苯	180	y=3056.9x-178776	0.9914	7.4	101

3 结论

本文研究了 Tenax TA 吸附管收集模拟工业源 VOCs, 利用热脱附/气相色谱质谱法, 通过优化热脱附条件及色谱条件, 建立定性定量分析成分复杂的工业源 VOCs 的方法。该方法具备准确、灵敏、快速等优点, 对监测环境空气、工业源中 VOCs 等工作具有一定的实用价值。

参考文献

- [1]侯美伶, 王杨君. 灰霾的成因、污染特征及健康危害[J]. 广东化工, 2011, 38(6): 134-135.
- [2]Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14): 2063-2101.
- [3]魏巍, 王书肖, 郝吉明, 等. 中国人为源VOC 排放清单不确定性研究

- [J]. 环境科学, 2011, 32(2): 305-312.
- [4]Wei W, Wang S X, Chatani S, et al. Emission and speciation of non-methane volatile organic compounds from anthropogenic sources in China[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42: 4976-4988.
- [5]陈颖, 叶代启, 刘秀珍, 等. 我国工业源VOCs排放的源头追踪和行业特征研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(1): 48-55.
- [6]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[S].
- [7]EPA/625/R-96/010b. Compendium Method TO-14A Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography[S].

(本文文献格式: 莫家乐, 曹美苑, 周咪, 等. 热脱附/气相色谱-质谱法测定模拟工业源挥发性有机物[J]. 广东化工, 2014, 41(6): 184-186)

(上接第 183 页)

[2]文伯霞, 刘立尧, 刘毅. 金属化学分析备要[M]. 四川: 四川省机械工程师学会理化检测分会成都市机械工程师学会理化计量专业委员会出版, 1991: 42-48.

(本文文献格式: 杨戎. 碱融分光光度法测定钛铁中二氧化硅[J]. 广东化工, 2014, 41(6): 183)

(上接第 190 页)

参考文献

- [1]吴彩金, 张德权, 胡涛. Excel 处理化工原理干燥速率曲线测定实验技巧探讨[J]. 广东化工, 2010, (6): 169-172.
- [2]刘景梅, 马风云, 姚劲. Aspen Plus 结合 Excel 用于直管阻力测定实验的分析与拓展[J]. 广东化工, 2013, 40(12): 220-221.
- [3]闫秀. Excel 在精馏操作型计算中的应用[J]. 广东化工, 2012, 39(3): 189-191.
- [4]王宇, 胡赞, 曹仲义, 等. Origin 软件在化工原理实验数据拟合中的应用[J]. 实验技术与管理, 2010, (1): 86-93.
- [5]王小华, 曾翠连, 刘志雄, 等. Origin 处理化工原理实验数据[J]. 化学工程与装备, 2009, (7): 237-239.
- [6]柴诚敬. 化工原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [7]化学化工物性数据手册(无机卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [8]夏清, 陈常贵. 化工原理[M]. 天津: 天津大学出版社, 2005.

(本文文献格式: 张继国. 化工原理蒸发教学的新探索[J]. 广东化工, 2014, 41(6): 189-190)



图 5 Excel 计算结果界面
Fig.5 The calculation results interface of Excel