

顶空 -GCMS 法测定组合聚醚中 3 种氯氟烃含量

GCMS-321

摘要：本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合 HS-20 顶空自动进样器建立了组合聚醚中二氟一氯甲烷、一氟三氯甲烷和一氟二氯乙烷的检测方法。样品置于密封顶空瓶中，50°C 平衡后，经 GCMS 进行分析，以 SIM 方式进行采集，内标法定量。在 5~100 μg 的浓度范围内相关系数 R 在 0.999 以上。5 μg 标准溶液放入 6 个 20 mL 顶空瓶中连续进样，峰面积 RSD% 均小于 3%。该方法简单易操作，是组合聚醚中 3 种氯氟烃含量的理想分析方法。

关键词：气相色谱质谱联用仪 组合聚醚 氯氟烃

在制冷、灭火器材、泡沫塑料等行业，卤代烷被大量使用。这些大量使用的卤代烷很多都能够穿越对流层，进入平流层破坏大气臭氧层，臭氧层越来越薄甚至形成臭氧空洞，使更多的紫外线进入地球表面危害人类生存环境，这类物质被称为消耗臭氧层物质（氯氟烃）。氯氟烃包括的种类很多，常见的如氯氟烃（CFCs）、氢氯氟烃（HCFCs）、哈龙（Halon）、四氯化碳（CTC）、甲基氯仿（TCA）等。

一氟三氯甲烷（CFC-11）是第一代氯氟烃类发泡剂，HCFCs 是 CFC-11 的替代品，目前我国使用很普遍。当前我国使用的氯氟烃主要以二氟一氯甲烷

（HCFC-22）、一氟二氯乙烷（HCFC-141b）和一氯二氟乙烷（HCFC-142b）为主。就工业产品而言，聚氨酯泡沫塑料是当前氢氯氟烃使用量最多的行业。组合聚醚是聚氨酯泡沫塑料的生产原料，检测组合聚醚中受控的 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 具有重要的现实意义。

参考《组合聚醚中 HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 顶空 / 气相色谱 - 质谱法（征求意见稿）》，本文利用 GCMS 结合顶空进样分析组合聚醚中 3 种氯氟烃的含量，方法操作简单、灵敏度高，完全满足组合聚醚中 3 种氯氟烃检测要求。

实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20 条件：

平衡温度：50°C

平衡时间：15 min

定量环温度：65°C

GCMS 条件：

色谱柱：GsBP-PLOT GasPro (60 m×0.32 mm)

柱温程序：40°C (2 min) _10°C/min _150°C _5°C/min _200°C

载气控制方式：恒线速度

线速度：37.8 cm/s

进样方式：分流进样

分流比：10:1

离子化方式：EI

传输线温度：75°C

样品瓶加压用气压：120 kPa

进样时间：0.5 min

离子源温度：200°C

接口温度：200°C

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集模式：SIM

样品前处理

取 1 g 样品，用甲醇定容至 10 mL，取 5 mL 到 20 mL 顶空瓶中，在上述分析条件下进 GCMS 进行分析。

结果与讨论

3.1 仪器性能检查

取 20 μ L 4- 溴氟苯标准溶液 ($\rho=25 \mu\text{g/mL}$)，用甲醇定容至 10 mL，取 5 mL 到 20 mL 顶空瓶中，用 GCMS 进行分析 (调谐文件采用标准调谐模式)。4- 溴氟苯的关键离子丰度结果见图 1，质量数 50、75、95、96、173、174、175、176 和 177 相对丰度均符合要求。

质谱检查

• 计数 1

数据	数据文件路径	样品名称	样品 ID	分析日期	数据文件状态
数据1:	E:\BFB调谐数据\BFB调谐数据-HS20.qgd			2019/6/27 14:08:17	正常

• 4-溴氟苯

m/z	质谱检查评定标准	相对丰度	状态
50	15 to 40% of mass 95	27.688233	通过
75	30 to 60% of mass 95	39.160186	通过
95	Base Peak, 100% Relative Abundance	100.000000	通过
96	5 to 9% of mass 95	6.263856	通过
173	< 2% of mass 174	0.938156	通过
174	> 50% of mass 95	67.955708	通过
175	5 to 9% of mass 174	7.235438	通过
176	> 95% but < 101% of mass174	98.035516	通过
177	5 to 9% of mass 176	6.069109	通过

图 1 4- 溴氟苯离子相对丰度

3.2 标准溶液色谱图

标准溶液色谱图和质量色谱图见图 2 和图 3，各物质组分信息详见表 1。

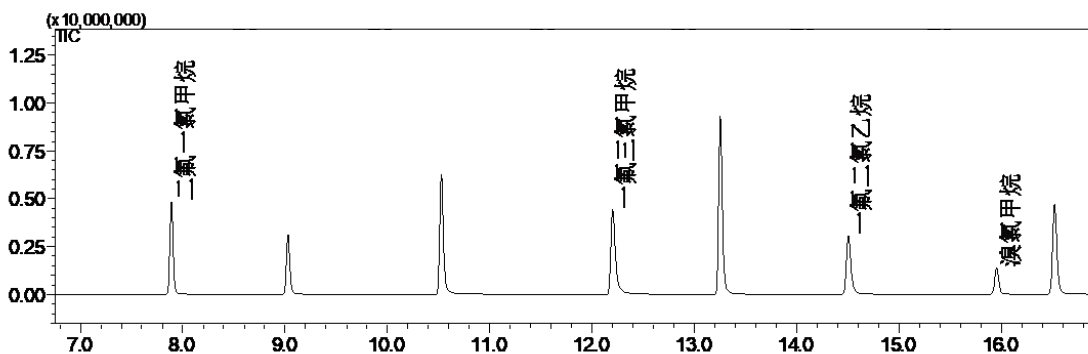


图 2 标准溶液色谱图 (100 μ g)

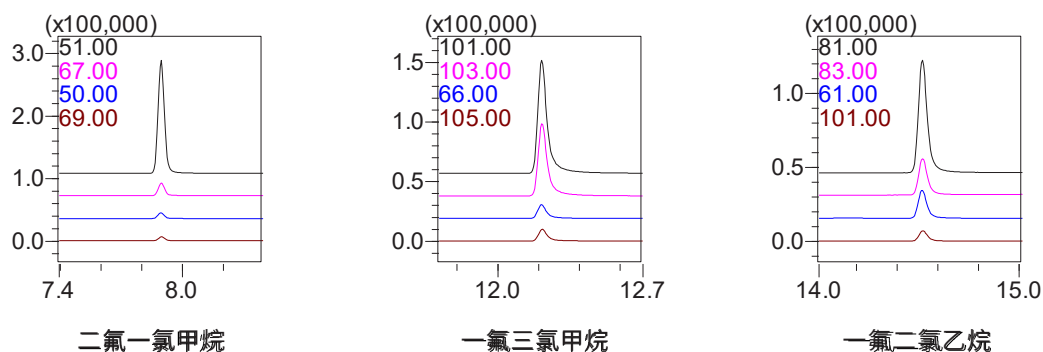


图 3 3 种氯氟烃标准溶液质量色谱图 (5 µg)

表 1 氯氟烃组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	二氟一氯甲烷	Chlorodifluoromethane	75-45-6	7.895	51	67, 50, 69
2	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	12.212	101	103, 66, 105
3	一氟二氯乙烷	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	1717-00-6	14.517	81	83, 61, 101
4	溴氯甲烷 (内标)	Bromochloromethane	74-97-5	15.964	130	49, 128, 93

3.3 标准曲线及检出限

用甲醇分别配制浓度为 1、2、5、10、20 µg/mL 标准溶液，取 5 mL 到 20 mL 顶空瓶，得到目标化合物绝对量分别为 5、10、25、50、100 µg 的混标系列，每个顶空瓶中加入 50 µL 溴氯甲烷的内标溶液 (2 mg/mL)，内标绝对量为 100 µg，以目标化合物绝对量与内标绝对量比值为横坐标，峰面积比值为纵坐标建立标准曲线，化合物标准曲线如图 3 所示。

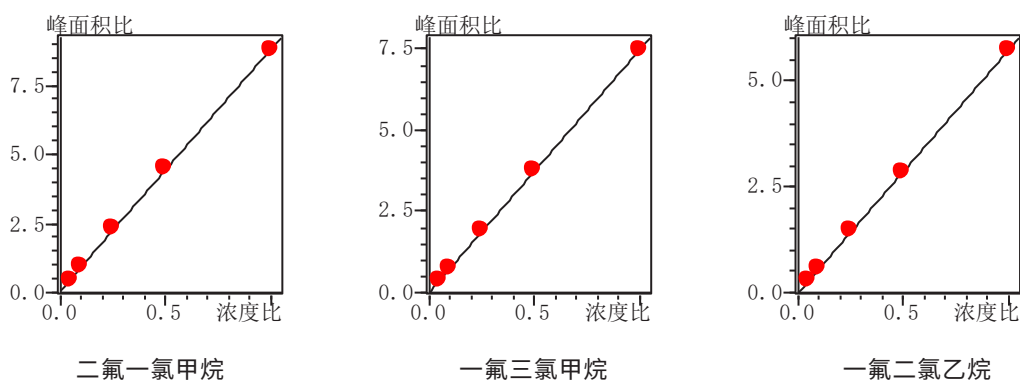


图 4 氯氟烃标准曲线

配制 0.05 µg 标准样品进样分析，以 3 倍信噪比计算 3 种氯氟烃方法检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

表 2 各有机磷类农药标准曲线线性系数和检出限 (mg/L)

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (ng/g)
1	二氟一氯甲烷	0.9997	2.90
2	一氟三氯甲烷	0.9999	4.66
3	一氟二氯乙烷	0.9999	6.12

3.4 重复性实验

分别取 5 mL 浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液，放入 6 个 20 mL 顶空瓶中，每个顶空瓶中加入 50 μL 溴氯甲烷的内标溶液 (2 mg/mL)，连续进样，考察仪器的重复性，结果见表 3。

表 3 3 种氯氟烃峰面积重复性结果

No.	组分名称	RSD(%)
1	二氟一氯甲烷	2.56
2	一氟三氯甲烷	1.26
3	一氟二氯乙烷	1.27

3.5 样品测试

取 1 g 样品，用甲醇定容至 10 mL，取 5 mL 到 20 mL 顶空瓶中，再加入 50 μL 溴氯甲烷的内标溶液 (2 mg/mL)，用 GCMS 进行分析，样品色谱图和测定结果分别如图 5、表 4 所示。

表 4 样品中 3 种氯氟烃浓度

No.	组分名称	浓度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
1	二氟一氯甲烷	N.D.
2	一氟三氯甲烷	N.D.
3	一氟二氯乙烷	5.79

注：N.D. 表示未检出

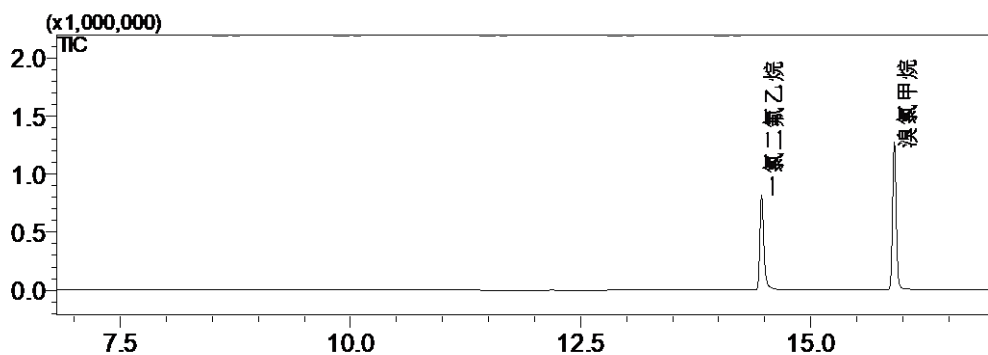


图 5 样品色谱图

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合顶空进样分析组合聚醚中二氟一氯甲烷、一氟三氯甲烷和一氟二氯乙烷的含量，在 5~100 μg 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。5 μg 标准溶液放入 6 个 20 mL 顶空瓶中连续进样，峰面积 RSD% 均小于 3%，表明方法的精密度良好。该方法操作简单，定量数据准确可靠，完全满足组合聚醚中 3 种氯氟烃的检测要求。