

GCMS 结合电子制冷预浓缩仪检测环境空气中 34 种 ODS 和 F-GHG_s

GCMS-350

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪结合 MARKES 公司 UNITY-xr 电子制冷预浓缩仪建立了离线检测环境空气中 34 种 ODS 和 F-GHG_s 的方法。环境空气样品置于苏玛罐中，经 UNITY-xr 电子制冷预浓缩仪富集、脱附、除水、除二氧化碳和浓缩后，进入 GCMS 进行分析，以 SIM 方式进行采集，外标法定量。结果显示：所有化合物在 10 pmol/mol 的浓度下，峰面积 RSD% 为 0.72-5.26%，在 5~100 pmol/mol 的浓度范围内线性相关系数均大于 0.995，检出限为 0.01-0.46 pmol/mol。本方法简单易操作、重复性好、检出限低，可用于环境空气中 ODS 和 F-GHG_s 分析。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 预浓缩仪 环境空气 ODS F-GHG_s

臭氧层是指大气层的平流层中臭氧浓度相对较高的部分，其主要作用是吸收对人体有害的短波紫外线，防止其到达地球，以保护地球表面生物不受紫外线侵害，降低人类患皮肤癌、白内障和免疫系统疾病的概率，被誉为“地球生物生存繁衍的保护伞”。

消耗臭氧层物质（Ozone-Depleting Substances, 简称 ODS）是一类能够穿越对流层进入平流层破坏臭氧层的卤素化合物。ODS 包括的种类很多，常见的如氯氟烃（CFCs）、氢氯氟烃（HCFCs）、四氯化碳（CTC）、哈龙（Halon）、甲基氯仿（TCA）等。

含氟温室气体（Fluorinated Greenhouse Gases,

简称 F-GHG_s）是含有氟原子使地球表面变暖的气体，具体指《京都议定书》包括的氢氟碳化物（HFCs）、全氟碳化物（PFCs）、六氟化硫和三氟化氮。

臭氧层破坏和全球变暖已经成为世界性的环境难题，为了更好地保护臭氧层，减缓全球变暖的步伐，我们需要对环境空气中的 ODS 和 F-GHG_s 进行监测。本文使用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪结合 MARKES 公司 UNITY-xr 电子制冷预浓缩仪建立了环境空气中 34 种 ODS 和 F-GHG_s 的离线检测方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪

UNITY-xr 电子制冷预浓缩仪

1.2 分析条件

UNITY-xr 条件：

样品吹扫时间：4 min

流路吹扫时间：4 min

冷阱吹扫时间：2 min

冷阱解析时间：3 min

样品吹扫流速：50 mL/min

冷阱捕集温度：-30°C

冷阱解析温度：280°C

UNITY 接口温度：120°C

加热阀温度：120°C

传输线温度：120°C

KORI 除水冷阱低温：-30°C

KORI 除水冷阱高温：350°C

GCMS 条件：

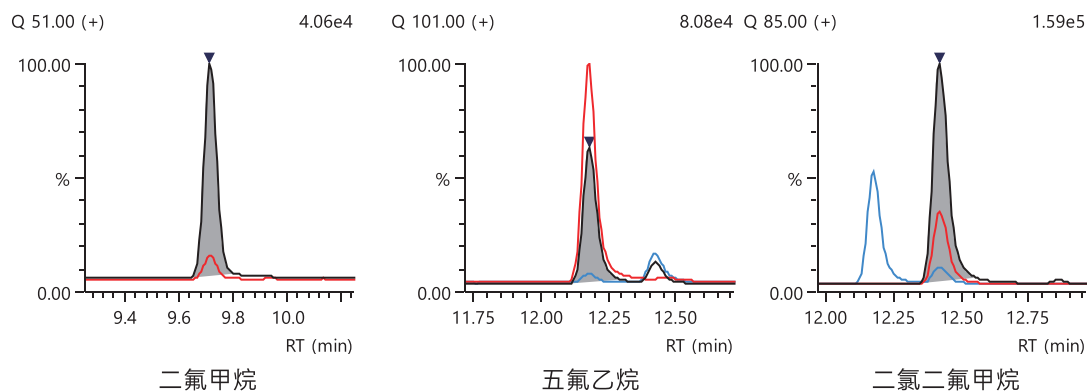
色谱柱：GsBP-PLOT GasPro (60 m×0.32 mm)

柱温程序：35°C (6 min)_8°C /min_220°C (1.54 min)

进样方式：直接

离子源温度：200°C

6	二氟甲烷	Difluoromethane	75-10-5	9.753	51	52
7	八氟丙烷	Perfluoropropane	76-19-7	9.911	69	169,119
8	五氟氯乙烷	Chloropentafluoroethane	76-15-3	11.082	85	119,135
9	五氟乙烷	Pentafluoroethane	354-33-6	12.219	101	51,50
10	二氯二氟甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	12.470	85	87,101
11	1,1,1-三氟乙烷	1,1,1-Trifluoroethane	420-46-2	12.514	69	65,64
12	一氯二氟甲烷	Chlorodifluoromethane	75-45-6	12.904	51	67,50
13	1,1,1,2-四氟乙烷	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	811-97-2	15.277	69	83
14	氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	15.351	52	49,47
15	二氟一氯溴甲烷	Bromochlorodifluoromethane	353-59-3	16.261	85	129,131
16	1,1-二氟乙烷	1,1-Difluoroethane	75-37-6	17.057	51	65,47
17	七氟丙烷	1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane	431-89-0	17.358	69	151,82
18	1,2-二氯四氟乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	17.602	85	135,137
19	1-氯-1,1-二氟乙烷	1-Chloro-1,1-Difluoroethane	75-68-3	18.087	65	45
20	溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	18.080	94	96,93
21	三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	19.111	101	103,66
22	甲基碘	Iodomethane	74-88-4	21.034	142	141,127
23	1,1,1,3,3-五氟丙烷	1,1,1,3,3-Pentafluoropropane	460-73-1	21.545	64	115
24	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	21.516	49	84,86
25	1-氟-1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloro-1-Fluoroethane	1717-00-6	22.595	81	61
26	1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷	1,1-Dichloro-2,2,2-trifluoroethane	306-83-2	22.665	133	135
27	1,1,2-三氟三氯乙烷	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	76-13-1	22.731	101	151,103
28	1,2-二溴四氟乙烷	1,2-Dibromotetrafluoroethane	124-73-2	23.061	179	181,129
29	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	23.867	83	85,47
30	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	24.378	117	119,121
31	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	25.406	130	132,95
32	1,1,1,3,3-五氟丁烷	1,1,1,3,3-Pentafluorobutane	406-58-6	25.666	65	133
33	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	26.470	97	99,61
34	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	27.646	166	129,164



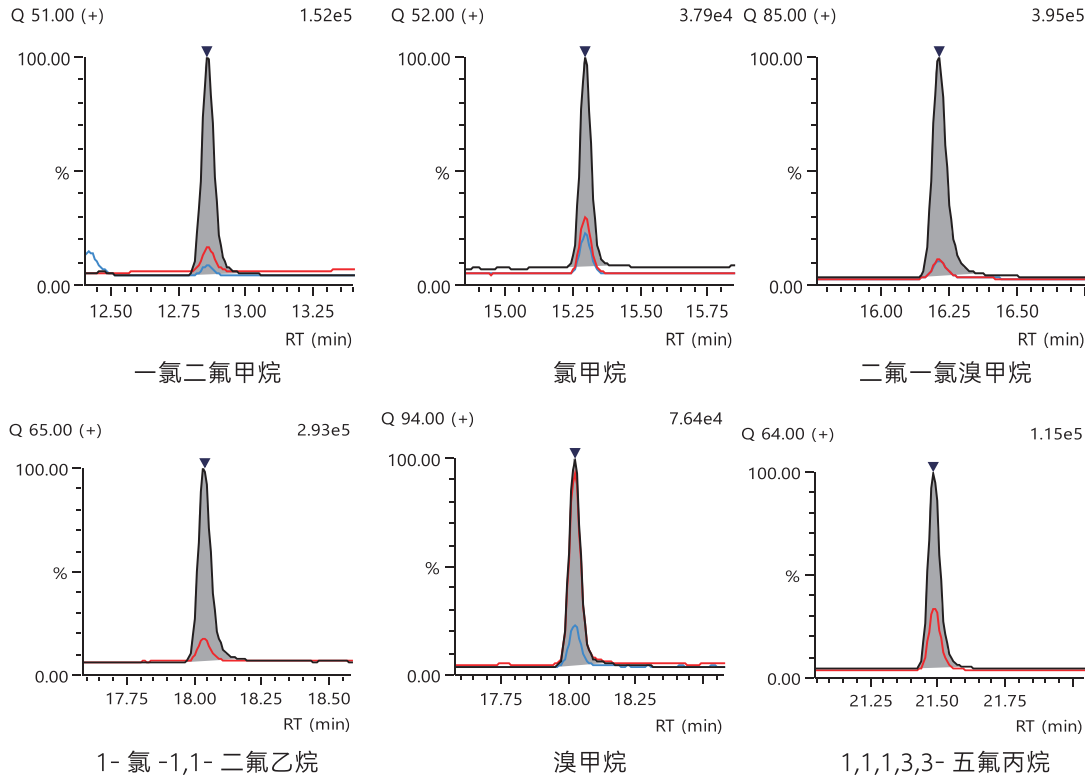
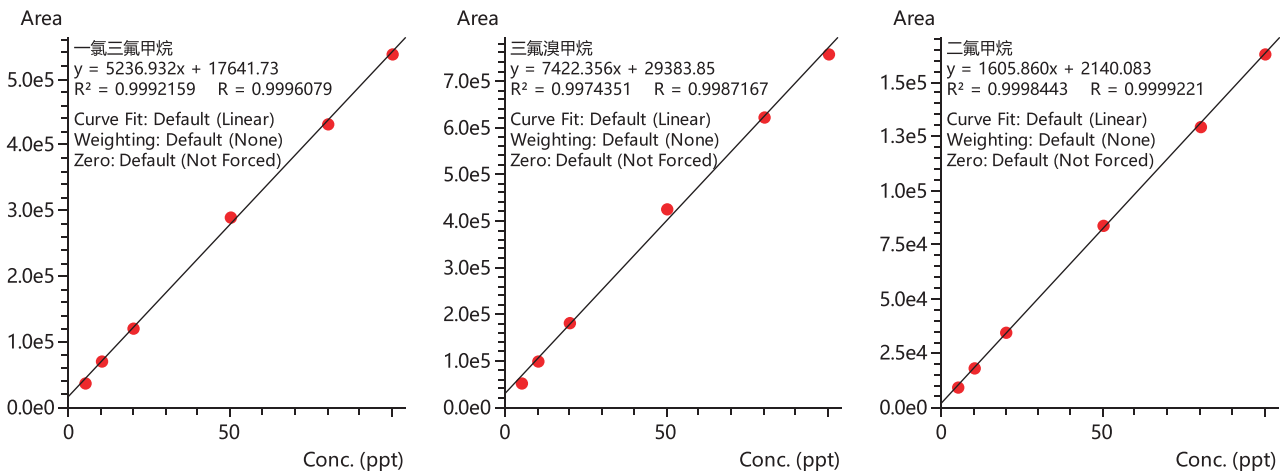
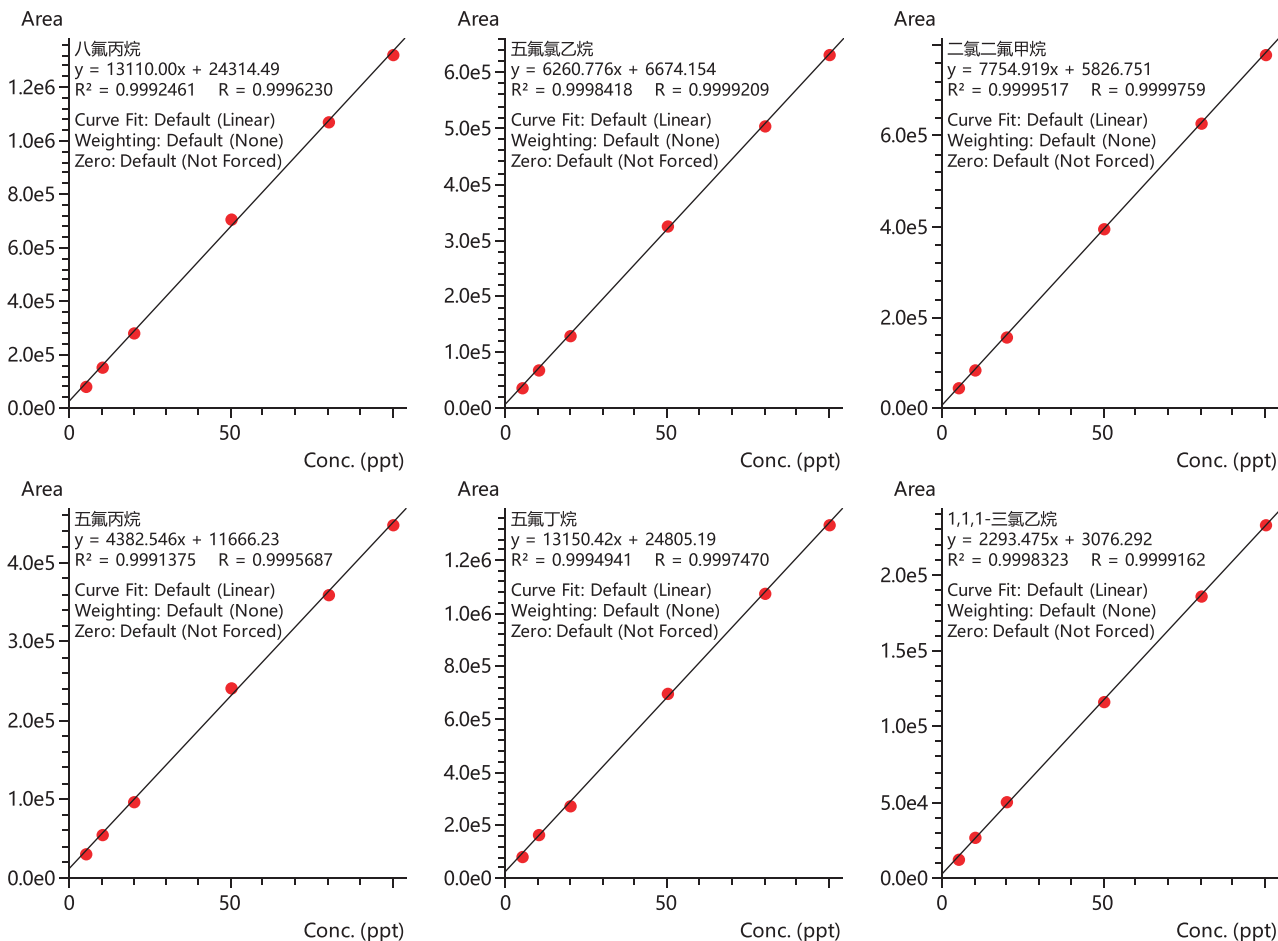


图3 部分 ODS 和 F-GHG 质量色谱图

2.2 校准曲线

配置 100 pmol/mol 的 34 种 ODS 和 F-GHG 混合气体置于 6 L 苏玛罐中，通过控制 UNITY-xr 的采样体积分别为 50、100、200、500、800 和 1000 mL，使进入到监测系统的 ODS 和 F-GHG 浓度分别为 5、10、20、50、80 和 100 pmol/mol，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立校准曲线。部分 ODS 和 F-GHG 校准曲线见图 4。




 图4 部分 ODS 和 F-GHG_s 校准曲线

2.3 重复性及检测限

控制 UNITY-xr 的采样体积为 100 mL, 连续进样 7 次, 考察仪器重复性, 各组峰面积 RSD% 见表 2。以 5 pmol/mol 的混合标准气体测定结果计算检出限 (S/N=3), 检出限结果见表 2。

 表 2 34 种 ODS 和 F-GHG_s 相关系数、重复性结果及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	峰面积 RSD%(n=7)	检出限 (pmol/mol)
1	六氟乙烷	0.9977	2.31	0.06
2	六氟化硫	0.9950	0.72	0.04
3	一氟三氟甲烷	0.9996	2.85	0.07
4	三氟甲烷	0.9963	1.08	0.09
5	三氟溴甲烷	0.9987	2.61	0.06
6	二氟甲烷	0.9999	2.81	0.22
7	八氟丙烷	0.9996	2.48	0.04
8	五氟氯乙烷	0.9999	2.05	0.06
9	五氟乙烷	0.9997	3.05	0.03

10	二氯二氟甲烷	0.9999	2.34	0.03
11	1,1,1- 三氟乙烷	0.9996	3.94	0.14
12	一氯二氟甲烷	0.9998	2.25	0.04
13	1,1,1,2- 四氟乙烷	0.9995	5.26	0.46
14	氯甲烷	0.9998	3.21	0.30
15	二氟一氯溴甲烷	0.9999	1.87	0.04
16	1,1- 二氟乙烷	0.9998	2.53	0.13
17	七氟丙烷	0.9995	2.44	0.30
18	1,2- 二氯四氟乙烷	0.9999	1.82	0.08
19	1- 氯 -1,1- 二氟乙烷	0.9998	3.19	0.06
20	溴甲烷	0.9986	4.48	0.05
21	三氯氟甲烷	0.9999	2.23	0.01
22	甲基碘	0.9997	2.70	0.01
23	1,1,1,3,3- 五氟丙烷	0.9995	3.12	0.06
24	二氯甲烷	0.9997	2.50	0.05
25	1- 氟 -1,1- 二氯乙烷	0.9956	2.74	0.10
26	1,1- 二氯 -2,2,2- 三氟乙烷	0.9981	3.45	0.10
27	1,1,2- 三氟三氯乙烷	0.9991	2.27	0.06
28	1,2- 二溴四氟乙烷	0.9986	1.88	0.03
29	三氯甲烷	0.9969	2.98	0.33
30	四氯化碳	0.9999	3.44	0.20
31	三氯乙烯	0.9997	3.53	0.03
32	1,1,1,3,3- 五氟丁烷	0.9997	5.26	0.15
33	1,1,1- 三氯乙烷	0.9999	3.46	0.20
34	四氯乙烯	0.9998	2.59	0.02

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪结合 MARKES 公司 UNITY-xr 电子制冷预浓缩仪测定环境空气中 34 种 ODS 和 F-GHGs 含量，在 5~100 pmol/mol 浓度范围内校准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上，所有化合物在 10 pmol/mol 的浓度下，峰面积 RSD% 均小于 5.30%，表明方法的精密度良好。该方法操作简单、灵敏度高、定量数据准确可靠，是环境空气中 ODS 和 F-GHGs 的理想分析方法。

岛津应用云

