

GCMS 结合液氮制冷预浓缩仪检测环境空气中 34 种 ODS 和 F-GHG_s

GCMS-387

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪结合 ENTECH 7200 液氮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 ENTECH 7200 除水、除二氧化碳、浓缩富集、脱附后，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 20 pmol/mol 的浓度下，峰面积 RSD% 为 0.41-7.18%，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 0.01-0.40 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-QP2020 气相色谱质谱联用仪结合 ENTECH 7200 液氮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-QP2020 气相色谱质谱联用仪

ENTECH 7200 液氮制冷预浓缩仪

1.2 分析条件

ENTECH 7200 条件：

M1 阱捕集温度：-60°C

M1 阱捕集流速：60 mL/min

M1 阱转移到 M2 阱温度：10°C

M2 阱捕集温度：-60°C

M2 阱转移到 M3 阱温度：220°C

M2 阱解析时间：3 min

M3 阱聚焦温度：-180°C

M3 阱解析温度：80°C

M3 阱解析时间：1 min

传输线温度：100°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_200°C (4 min)

进样方式：分流

分流比：10:1

进样口温度：200°C

离子化方式：EI

离子源温度：200°C

接口温度：200°C

载气控制方式：恒线速度

检测器电压：调谐电压 +0.4 kV

线速度：43.2 cm/sec

采集模式：SIM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

采用限流阀控制采样流速将空气样品采集到苏玛罐中，通过 ENTECH-7016D 自动进样装置从苏玛罐抽取 500 mL 空气样品进入 ENTECH 7200+ 岛津 GCMS 离线监测系统进行测试。



图 1 ENTECH 7200+ 岛津 GCMS 离线监测系统

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

标准气体色谱图如图 2 所示，各物质组分信息详见表 1，部分 ODS 和 F-GHGs 质量色谱图见图 3。

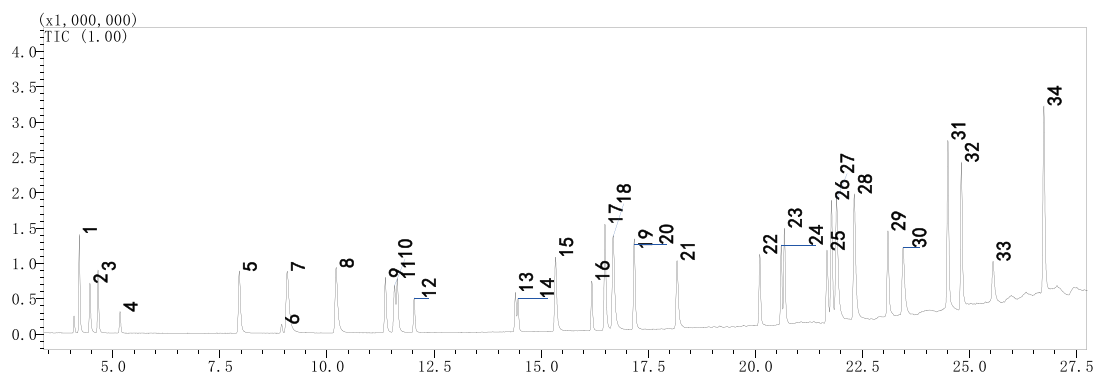


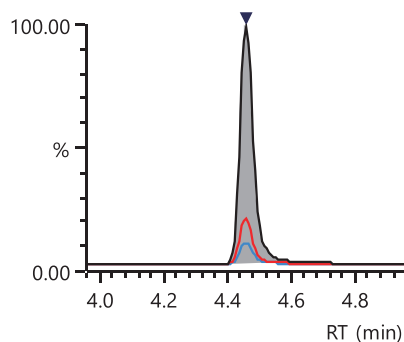
图 2 标准气体色谱图

表 1 34 种 ODS 和 F-GHGs 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	六氟乙烷	Perfluoroethane	76-16-4	4.211	69	119
2	六氟化硫	Sulfur hexafluoride	2551-62-4	4.459	127	89,108
3	一氟三氟甲烷	Chlorotrifluoromethane	75-72-9	4.650	69	85,50
4	三氟甲烷	Trifluoromethane	75-46-7	5.162	51	50
5	三氟溴甲烷	Bromotrifluoromethane	75-63-8	7.949	69	129,148
6	二氟甲烷	Difluoromethane	75-10-5	8.935	51	52

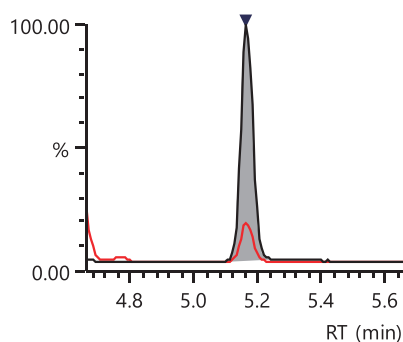
7	八氟丙烷	Perfluoropropane	76-19-7	9.077	69	169,119
8	五氟乙烷	Chloropentafluoroethane	76-15-3	10.217	85	119,135
9	五氟乙烷	Pentafluoroethane	354-33-6	11.366	101	51,50
10	二氯二氟甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	11.577	85	87,101
11	1,1,1-三氟乙烷	1,1,1-Trifluoroethane	420-46-2	11.644	69	65,64
12	一氯二氟甲烷	Chlorodifluoromethane	75-45-6	12.030	51	67,50
13	1,1,1,2-四氟乙烷	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	811-97-2	14.402	83	69,63
14	氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	14.457	52	49,47
15	二氟一氯溴甲烷	Bromochlorodifluoromethane	353-59-3	15.338	85	129,131
16	1,1-二氟乙烷	1,1-Difluoroethane	75-37-6	16.183	51	65,47
17	七氟丙烷	1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane	431-89-0	16.496	69	151,82
18	1,2-二氯四氟乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	16.689	85	135,137
19	1-氯-1,1-二氟乙烷	1-Chloro-1,1-Difluoroethane	75-68-3	17.183	65	45
20	溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	17.167	94	96,93
21	三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	18.178	101	103,66
22	碘甲烷	Iodomethane	74-88-4	20.104	142	141,127
23	1,1,1,3,3-五氟丙烷	1,1,1,3,3-Pentafluoropropane	460-73-1	20.611	64	115
24	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	20.582	49	84,86
25	1-氟-1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloro-1-Fluoroethane	1717-00-6	21.440	81	61
26	1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷	1,1-Dichloro-2,2,2-trifluoroethane	306-83-2	21.438	133	135
27	1,1,2-三氟三氯乙烷	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	76-13-1	21.476	151	101,103
28	1,2-二溴四氟乙烷	1,2-Dibromotetrafluoroethane	124-73-2	21.782	179	181,129
29	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	22.545	83	85,47
30	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	23.042	117	119,121
31	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	24.217	130	132,95
32	1,1,1,3,3-五氟丁烷	1,1,1,3,3-Pentafluorobutane	406-58-6	24.602	65	133
33	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	25.368	97	99,61
34	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	26.596	166	129,164

Q 127.00 (+)



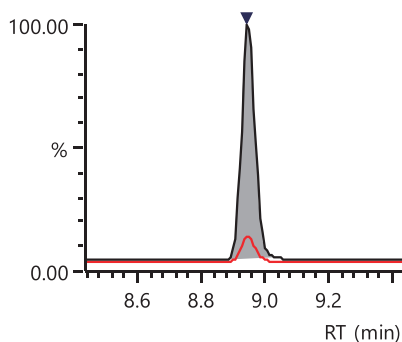
六氟化硫

3.07e5 Q 51.00 (+)



三氟甲烷

7.41e4 Q 51.00 (+)



二氟甲烷

7.57e4

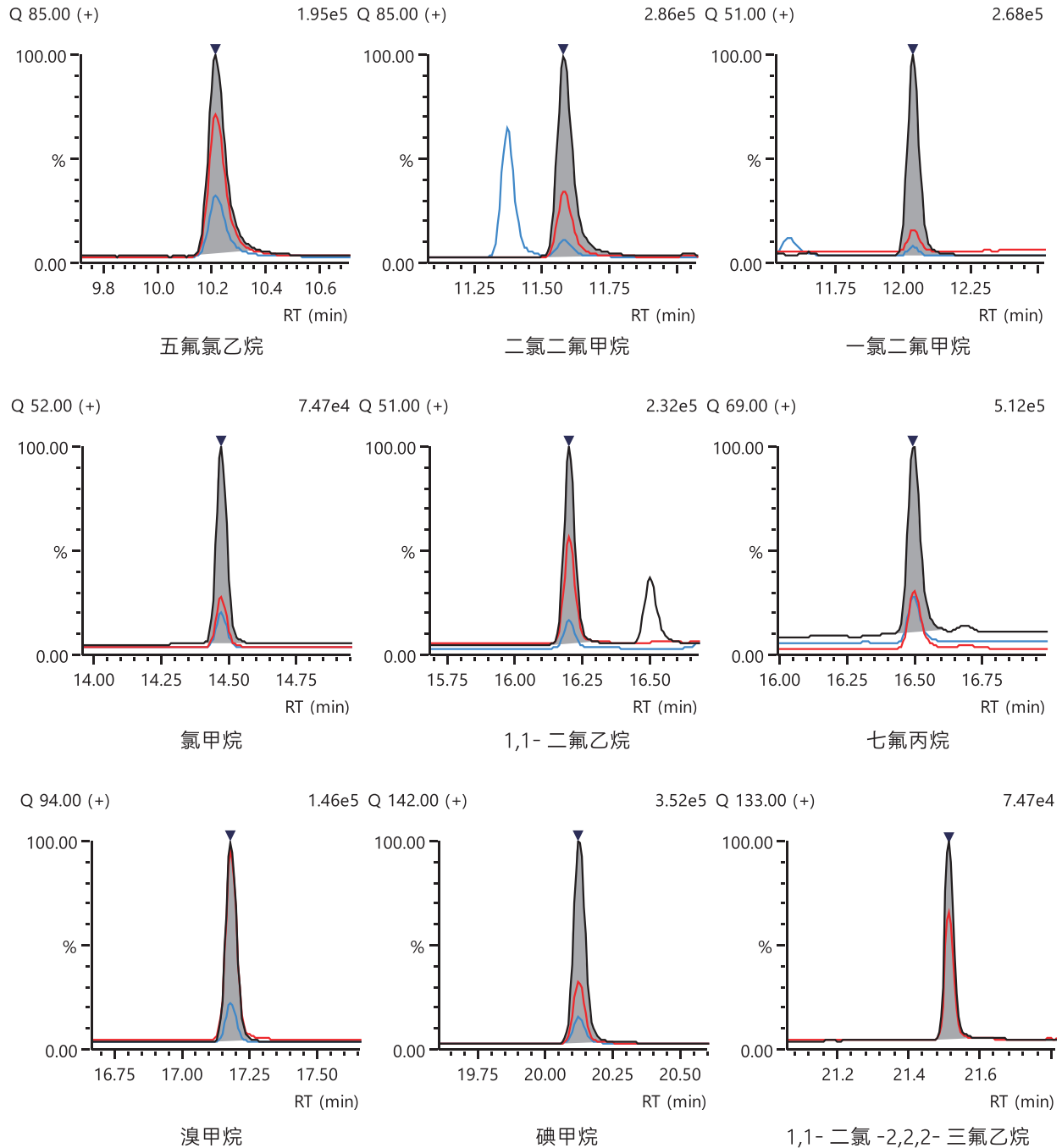
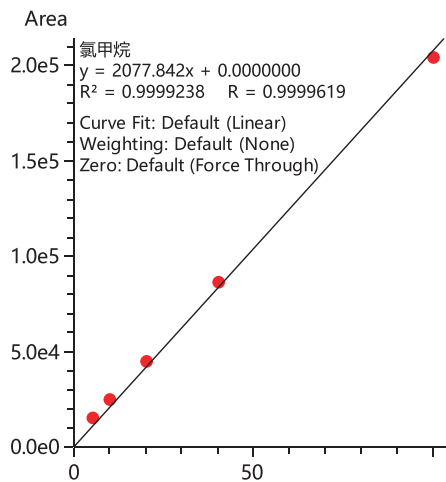
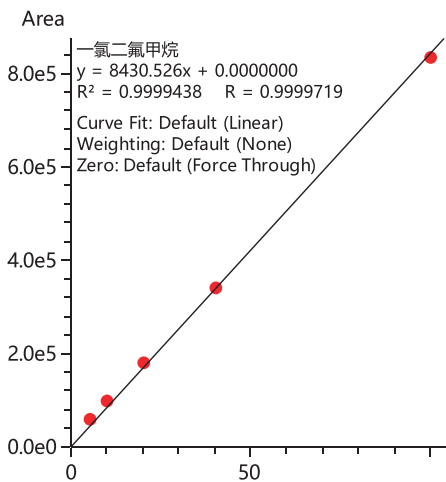
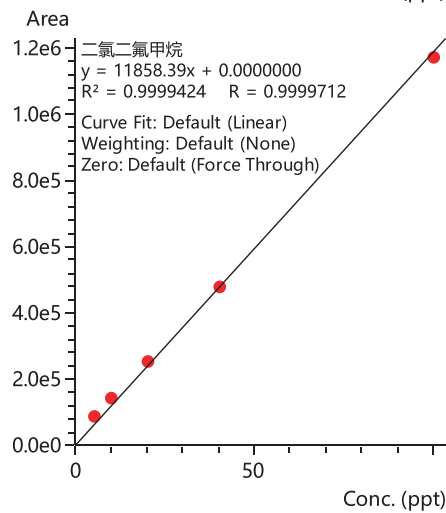
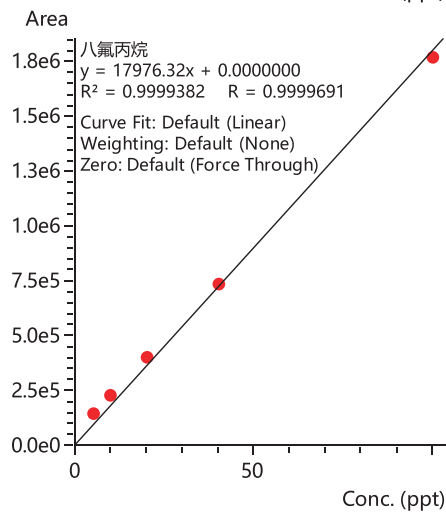
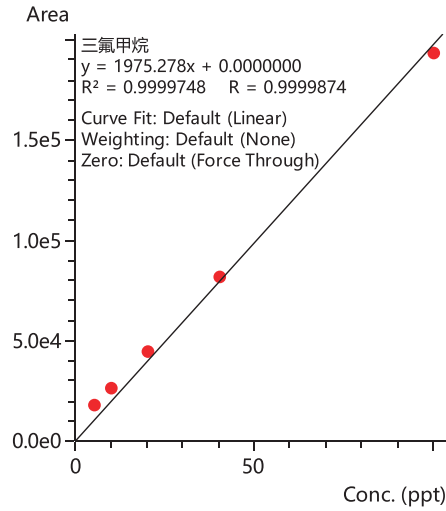
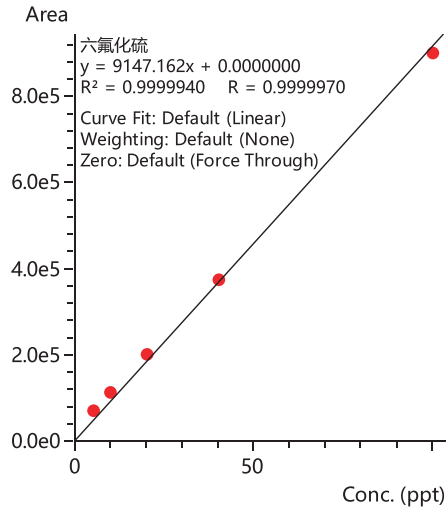


图3 部分 ODS 和 F-GHG 质量色谱图

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 ENTECH 7200 的采样体积分别为 25、50、100、200 和 500 mL，使进入到监测系统的 ODS 和 F-GHG 浓度分别为 5、10、20、40 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。



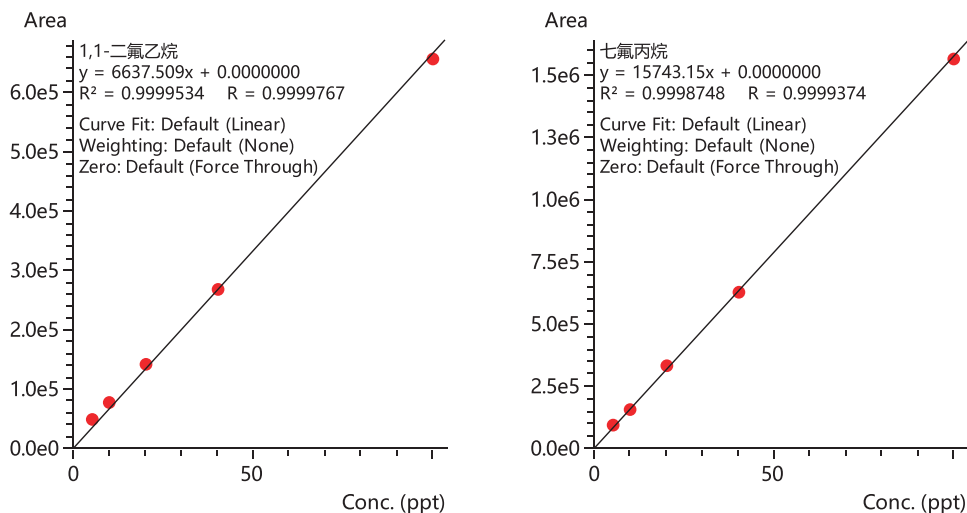


图 4 部分 ODS 和 F-GHG 校准曲线

2.3 重复性及检测限

控制 ENTECH 7200 的采样体积为 100 mL，标准气体连续进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积 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 相关系数、重复性结果及检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	峰面积 RSD%(n=6)	检出限 (pmol/mol)
1	六氟乙烷	0.9977	0.41	0.01
2	六氟化硫	0.9950	0.52	0.01
3	一氟三氟甲烷	0.9996	0.44	0.02
4	三氟甲烷	0.9963	0.90	0.02
5	三氟溴甲烷	0.9987	0.76	0.04
6	二氟甲烷	0.9999	2.38	0.03
7	八氟丙烷	0.9996	0.86	0.04
8	五氟氯乙烷	0.9999	1.77	0.02
9	五氟乙烷	0.9997	0.78	0.01
10	二氯二氟甲烷	0.9999	1.53	0.02
11	1,1,1- 三氟乙烷	0.9996	0.95	0.10
12	一氟二氟甲烷	0.9998	1.81	0.02
13	1,1,1,2- 四氟乙烷	0.9995	1.38	0.05
14	氯甲烷	0.9998	2.61	0.08
15	二氟一氟溴甲烷	0.9999	0.94	0.02
16	1,1- 二氟乙烷	0.9998	1.57	0.05
17	七氟丙烷	0.9995	1.52	0.10
18	1,2- 二氟四氟乙烷	0.9999	2.45	0.04

19	1- 氯 -1,1- 二氟乙烷	0.9998	3.71	0.10
20	溴甲烷	0.9986	0.74	0.02
21	三氯氟甲烷	0.9999	1.92	0.01
22	碘甲烷	0.9997	1.14	0.01
23	1,1,1,3,3- 五氟丙烷	0.9995	2.79	0.02
24	二氯甲烷	0.9997	1.22	0.02
25	1- 氟 -1,1- 二氯乙烷	0.9956	6.38	0.10
26	1,1- 二氯 -2,2,2- 三氟乙烷	0.9981	5.92	0.07
27	1,1,2- 三氟三氯乙烷	0.9991	7.18	0.02
28	1,2- 二溴四氟乙烷	0.9986	4.32	0.05
29	三氯甲烷	0.9969	2.51	0.40
30	四氯化碳	0.9999	5.56	0.16
31	三氯乙烯	0.9997	1.69	0.01
32	1,1,1,3,3- 五氟丁烷	0.9997	5.90	0.20
33	1,1,1- 三氯乙烷	0.9999	5.58	0.20
34	四氯乙烯	0.9998	1.01	0.01

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪结合 ENTECH-7200 液氮制冷预浓缩仪测定环境空气中 34 种 ODS 和 F-GHG_s 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 20 pmol/mol 的浓度下，峰面积 RSD% 均小于 7.20%，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，可以有效检测环境空气中 ODS 和 F-GHG_s 含量。

岛津应用云

