

# GCMS 结合大气浓缩仪测定无组织排放监控点空气中 ODS 和 F-GHG<sub>s</sub>

GCMS-512

**摘要：** 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合液氮制冷型大气浓缩仪 Entech 7200 建立了无组织排放监控点空气中 18 种消耗臭氧层物质 (ODS) 和含氟温室气体 (F-GHG<sub>s</sub>) 的测定方法。结果显示：在 0.5~20 nmol/mol 浓度范围内，各化合物标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上，满足《环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测技术规范》的要求。浓度为 1 nmol/mol 标气，连续进样 6 次，各化合物峰面积 RSD% 范围在 0.29~4.87% 之间，精密度优良。加标实验中，加标浓度为 1 nmol/mol，各化合物回收率在 91.38~110.29% 之间。本方法定量准确可靠，可用于无组织排放监控点空气中 ODS 和 F-GHG<sub>s</sub> 的测定。

**关键词：** 气质联用仪 无组织排放监控点空气 消耗臭氧层物质 含氟温室气体

## 技术特点：

- ❖ 一针进样同时分析 18 种 ODS 和 F-GHG<sub>s</sub>。
- ❖ 液氮制冷型大气浓缩仪可以有效捕集低沸点 ODS 和 F-GHG<sub>s</sub>。

臭氧层被誉为“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，常见的如全氟氯烃 (CFCs)、含氢氯氟烃 (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<sub>s</sub>) 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，我们需要建立 ODS 和 F-GHG<sub>s</sub> 的检测方法。

本文参考《环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测技术规范》，使用岛津 GCMS 结合液氮制冷型大气浓缩仪，建立了无组织排放监控点空气中 ODS 和 F-GHG<sub>s</sub> 的测定方法。结果显示，本方法操作简单、可靠，完全满足《环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测技术规范》的要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

大气浓缩仪：Entech 7200

### 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：-120°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

升 温 程 序：35°C (6 min)\_8°C /min\_200°C (7 min)

进样方式：分流	离子化方式：EI
分流比：10:1	离子源温度：200°C
进样口温度：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
线速度：43.2 cm/sec	采集模式：Scan, 45-280amu

### 1.3 标准使用气的配制

使用气体稀释装置，用高纯氮气将标准气（浓度为 1.0 μmol/mol）稀释到不锈钢采样罐中，获得浓度为 20 nmol/mol 的标准使用气体。

### 1.4 样品前处理

使用配套的压力计验收已采样送回实验室的不锈钢采样罐，将不锈钢采样罐安装到自动进样器对应位置，大气浓缩仪抽取 400 mL 样品进行浓缩，按照 1.2 分析条件进行测定。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准气体色谱图

标准气体色谱图如图 1 所示，18 种 ODS 和 F-GHGs 组分信息详见表 1，部分 ODS 和 F-GHGs 质量色谱图见图 2。

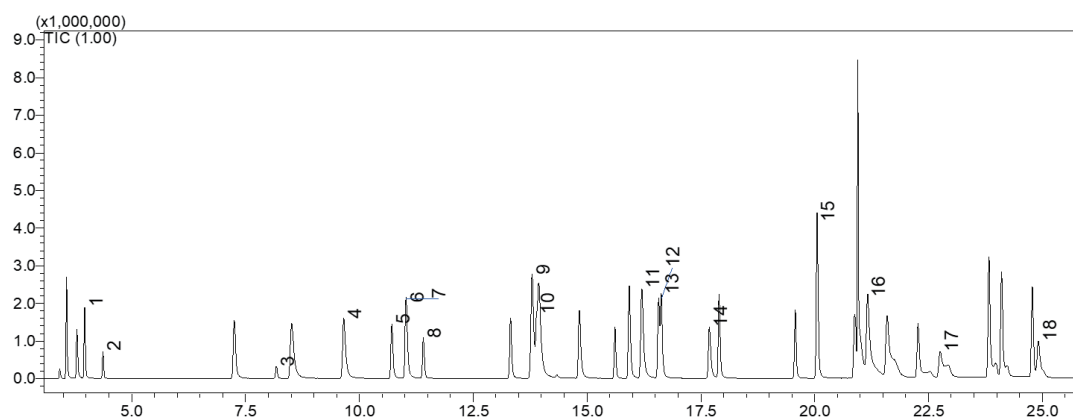


图 1 标准气体色谱图 (20 nmol/mol)

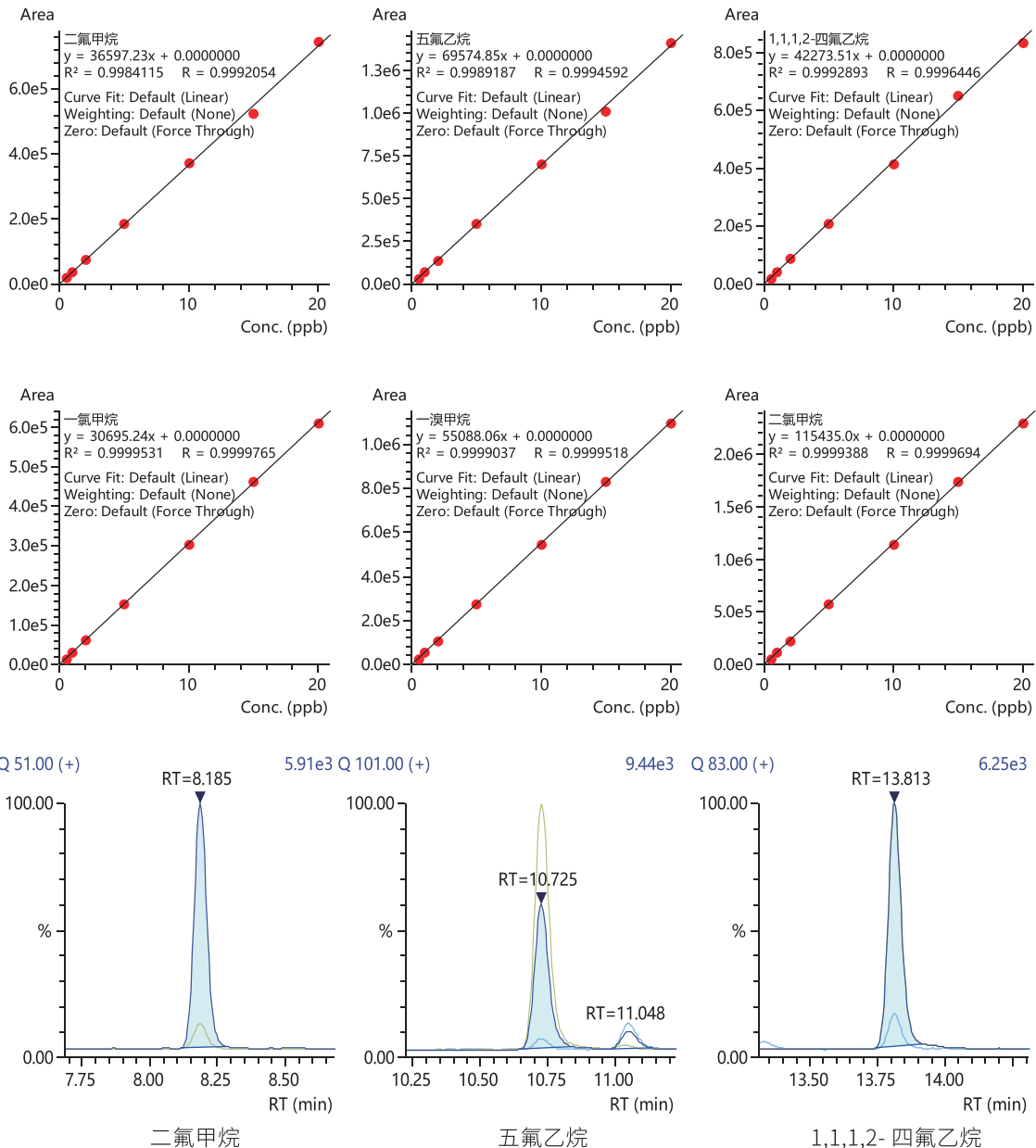
表 1 18 种 ODS 和 F-GHGs 组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	一氯三氟甲烷	Chlorotrifluoromethane	75-72-9	3.971	69	85,50
2	三氟甲烷	Trifluoromethane	75-46-7	4.373	51	50
3	二氟甲烷	Difluoromethane	75-10-5	8.185	51	52
4	一氯五氟乙烷	Chloropentafluoroethane	76-15-3	9.673	85	119,135
5	五氟乙烷	Pentafluoroethane	354-33-6	10.725	101	51,50
6	二氯二氟甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	11.047	85	87,101
7	1,1,1- 三氟乙烷	1,1,1-Trifluoroethane	420-46-2	11.031	69	65,64
8	一氯二氟甲烷	Chlorodifluoromethane	75-45-6	11.414	51	67,50
9	1,1,1,2- 四氟乙烷	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	811-97-2	13.813	83	69,63
10	一氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	13.905	52	49,47
11	二氯四氟乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	16.226	85	135,137
12	1- 氯 -1,1- 二氟乙烷	1-Chloro-1,1-Difluoroethane	75-68-3	16.661	65	45

13	一溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	16.643	94	96,93
14	三氯一氟甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	17.704	101	103,66
15	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	20.071	49	84,86
16	1,1- 二氯 -1- 氟乙烷	1,1-Dichloro-1-Fluoroethane	1717-00-6	21.157	81	61
17	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	22.900	117	119,121
18	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	25.011	97	99,61

## 2.2 标准曲线

大气浓缩仪分别抽取 10 mL、20 mL、40 mL、100 mL、200 mL、300 mL 和 400 mL 浓度为 20 nmol/mol 的标准使用气，配制目标物浓度分别为 0.5、1、2、5、10、15 和 20 nmol/mol 的 ODS 和 F-GHG 标准系列，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立标准曲线（图 2），表 2 给出了 ODS 和 F-GHG 标准曲线的线性相关系数。



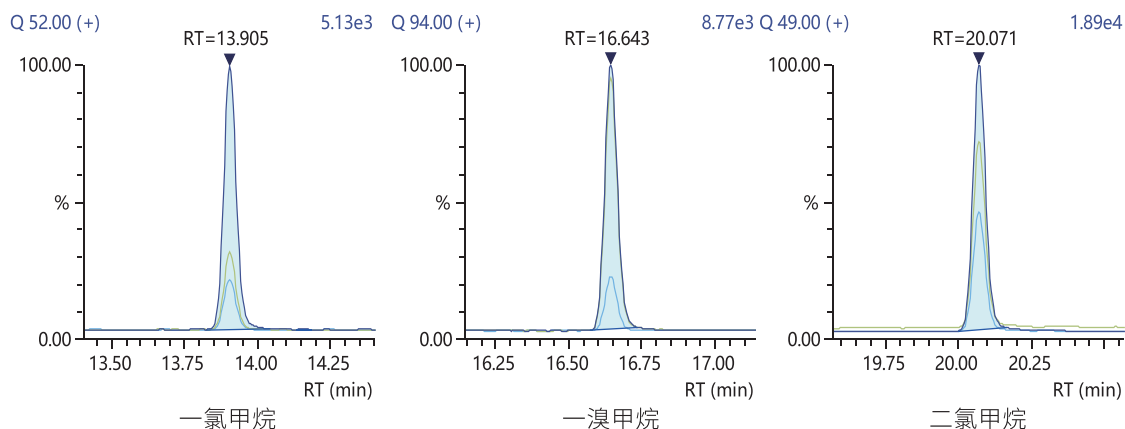


图 2 部分 ODS 和 F-GHGs 标准曲线及质量色谱图 (0.5 nmol/mol)

表 2 18 种 ODS 和 F-GHGs 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	一氯三氟甲烷	0.9966	0.84	12.02
2	三氟甲烷	0.9952	0.66	14.23
3	二氟甲烷	0.9992	0.67	7.98
4	一氯五氟乙烷	0.9997	1.56	10.84
5	五氟乙烷	0.9994	1.66	5.35
6	二氯二氟甲烷	0.9997	3.19	2.50
7	1,1,1- 三氟乙烷	0.9994	0.51	21.63
8	一氯二氟甲烷	0.9999	0.29	2.71
9	1,1,1,2- 四氟乙烷	0.9996	0.57	11.77
10	一氯甲烷	0.9999	1.20	5.12
11	二氯四氟乙烷	0.9999	2.90	11.59
12	1- 氯 -1,1- 二氟乙烷	0.9994	0.68	9.57
13	一溴甲烷	0.9999	0.70	8.02
14	三氯一氟甲烷	0.9999	4.87	7.01
15	二氯甲烷	0.9999	0.55	6.20
16	1,1- 二氯 -1- 氟乙烷	0.9997	3.66	0.98
17	四氯化碳	0.9998	0.70	3.88
18	1,1,1- 三氯乙烷	0.9998	0.96	11.06

### 2.3 重复性和检出限

对浓度为 1 nmol/mol 标准使用气重复进行 6 次分析, 得到的峰面积重复性数据如表 2 所示。根据 0.5 nmol/mol 标准使用气数据, 以 3 倍信噪比计算各化合物的检出限, 结果见表 2。

### 2.4 回收率实验

在空白样品中添加 ODS 和 F-GHGs 的混合标气, 添加浓度为 1 nmol/mol, 各化合物加标回收率结果见表 3。

表 3 ODS 和 F-GHGs 加标回收率

No.	化合物名称	回收率 (%)	No.	化合物名称	回收率 (%)
1	一氯三氟甲烷	99.63	10	一氯甲烷	100.55
2	三氟甲烷	101.38	11	二氯四氟乙烷	110.29

3	二氟甲烷	97.33	12	1- 氯 -1,1- 二氟乙烷	99.62
4	一氯五氟乙烷	101.77	13	一溴甲烷	100.87
5	五氟乙烷	102.37	14	三氯一氟甲烷	91.38
6	二氯二氟甲烷	106.13	15	二氯甲烷	102.06
7	1,1,1- 三氟乙烷	100.42	16	1,1- 二氯 -1- 氟乙烷	99.28
8	一氯二氟甲烷	100.46	17	四氯化碳	101.63
9	1,1,1,2- 四氟乙烷	99.33	18	1,1,1- 三氯乙烷	101.72

## 2.5 样品测试

按照 1.3 进行样品前处理，样品色谱图如图 3 所示，样品测定结果见表 4。

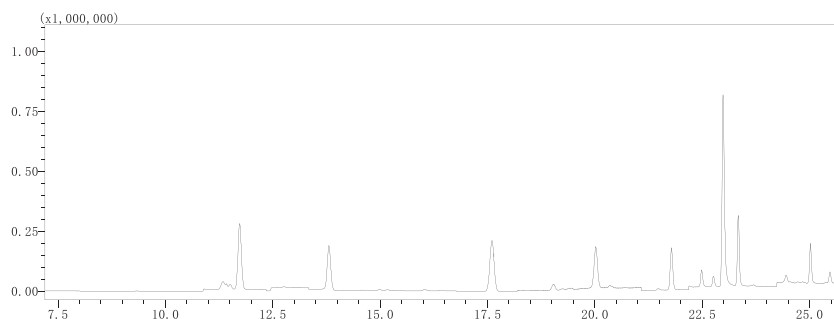


图 3 样品色谱图

表 4 样品中 ODS 和 F-GHGs 含量

No.	化合物名称	含量 (nmol/mol)	No.	化合物名称	含量 (nmol/mol)
1	一氯三氟甲烷	N.D.	10	一氯甲烷	5.65
2	三氟甲烷	N.D.	11	二氯四氟乙烷	N.D.
3	二氟甲烷	N.D.	12	1- 氯 -1,1- 二氟乙烷	N.D.
4	一氯五氟乙烷	N.D.	13	一溴甲烷	N.D.
5	五氟乙烷	N.D.	14	三氯一氟甲烷	N.D.
6	二氯二氟甲烷	0.97	15	二氯甲烷	5.83
7	1,1,1- 三氟乙烷	N.D.	16	1,1- 二氯 -1- 氟乙烷	2.15
8	一氯二氟甲烷	2.71	17	四氯化碳	10.49
9	1,1,1,2- 四氟乙烷	1.26	18	1,1,1- 三氯乙烷	1.67

## ■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合液氮制冷型大气浓缩仪 Entech 7200 建立了无组织排放监控点空气中 18 种 ODS 和 F-GHGs 的测定方法。在 0.5~20 nmol/mol 浓度范围内，各化合物标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。浓度为 1 nmol/mol 标气，连续进样 6 次，各化合物峰面积 RSD% 范围在 0.29~4.87% 之间，精密度优良。加标浓度为 1 nmol/mol，各化合物回收率在 91.38~110.29% 之间。本方法满足《环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测技术规范》的要求，可用于无组织排放监控点空气中 ODS 和 F-GHGs 的测定。

岛津应用云

