

热脱附 -GCMS 法测定固定污染源废气中 24 种挥发性有机物

GCMS-466

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合 TD-30R 热脱附仪建立了固定污染源废气中 24 种挥发性有机物的测定方法。结果显示：在 5~100 ng 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。10 ng 标样连续进样 6 次，峰面积 RSD% 范围在 1.1~7.7% 之间，表明方法的精密度优良。加标浓度为 10 ng 时，各组分的回收率在 78.5~106.8% 之间。本方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于固定污染源废气中挥发性有机物的测定。

关键词： 热脱附 气相色谱质谱联用仪 固定污染源废气 挥发性有机物

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs) 指熔点低于室温而沸点在 50-260°C 之间、相对分子质量范围约在 16~250 的一类有机化合物。VOCs 种类繁多且成分复杂，按照化学结构，VOCs 主要由烷烃（除甲烷外）、烯烃、炔烃、卤代烃、芳香烃以及它们的含氧、氮、硫、卤素的衍生物等化合物组成。VOCs 具有渗透、脂溶、挥发性等特性，极易经皮肤接触及呼吸系统对人体造成危害。

近年来大气 VOCs 污染防治是环境整治的重点课题，国家计划到 2020 年，健全以改善环境空气质量为核心的 VOCs 污染防治管理体系，实施重点地区、重点

行业 VOCs 污染减排，排放总量下降 10% 以上，实现环境空气质量持续改善。固定污染源废气也是 VOCs 一个重要来源，需要对固定污染源废气中的 VOCs 含量进行测定。

热脱附作为固定污染源废气中 VOCs 常用的前处理方式，具有富集效率高，受基体干扰小等优点。本文参考 HJ 734-2014 《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附 - 热脱附 / 气相色谱 - 质谱法》，采用岛津 TD-30R+ GCMS-QP2020 NX，建立了固定污染源废气中挥发性有机物的测定方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津热脱附仪：TD-30R

岛津气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

TD-30R 条件：

吸附管：Tenax

吸附管干吹扫流量：30 mL/min

吸附管干吹时间：2 min

吸附管脱附温度：270°C

吸附管脱附流量：60 mL/min

进样量：1 μ L

吸附管脱附时间：6 min

聚焦管冷却温度：-20°C

聚焦管脱附温度：300°C

聚焦管脱附时间：3 min

GCMS 条件:

色谱柱: SH-I-1MS, 60 m×0.25 mm×1.0 μm

升温程序: 35°C (5 min) _6°C /min _140°C _15°C /min _220°C (3 min)

载气控制方式: 恒线速度

离子源温度: 230°C

线速度: 31.4 cm/sec

接口温度: 220°C

进样方式: 分流

检测器电压: 调谐电压 +0.05 kV

分流比: 35:1

采集模式: Scan (33-270 amu)

离子化方式: EI

1.3 标样的制备

取 1000 μg/mL VOCs 标液, 用甲醇稀释配制成 5、10、20、50 和 100 μg/mL 的浓度梯度备用。制作标准曲线时, 使用专用的制标仪分别往不同的干净的吸附管中注入 1 μL 的标液和 1 μL 内标使用液 (50 μg/mL), 保持制标仪氮气流量为 35 mL/min, 2 分钟, 得到含量为 5、10、20、50 和 100 ng 的标准样品吸附管, 随后盖上管帽, 上机测试。

■ 样品采集

使用废气采样系统进行样品采集, 设置采样流量为 30 mL/min, 采样 10 分钟, 采集体积为 300 mL。采样完成后, 将吸附管取下, 两端盖上管帽, 待测。

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液色谱图

24 种挥发性有机物和 2 种内标的混合标液色谱图如图 1 所示, 各化合物信息详见表 1。

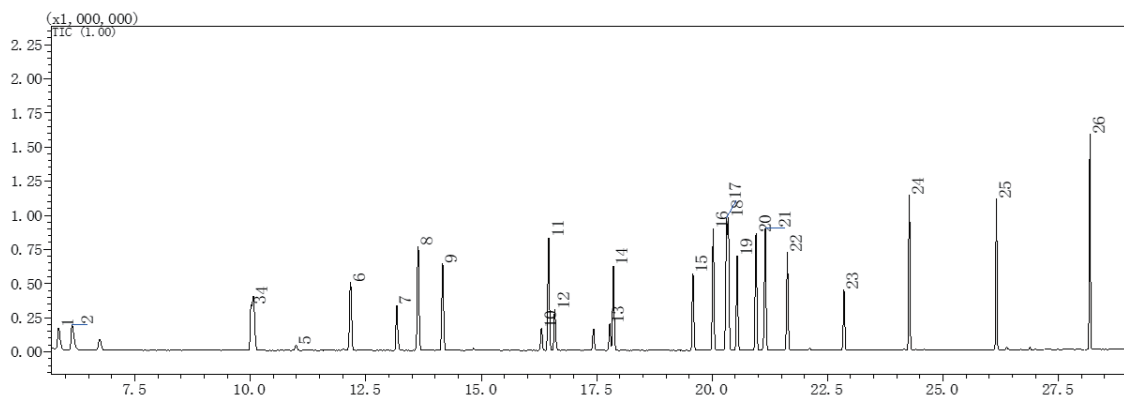


图 1 挥发性有机物色谱图 (100 ng)

表 1 24 种 VOCs 和 2 种内标化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	丙酮	Acetone	5.871	67-64-1	58	43,42
2	异丙醇	Isopropyl Alcohol	6.172	67-63-0	45	43,59
3	乙酸乙酯	Ethyl acetate	10.031	141-78-6	70	88
4	正己烷	n-Hexane	10.069	110-54-3	57	41,86
5	1,2 二氯乙烷 -d4	1,2-Dichloroethane-d4	10.993	17060-07-0	65	67,102
6	苯	Benzene	12.171	71-43-2	78	77,52
7	3- 戊酮	3-Pentanone	13.184	96-22-0	57	86

8	六甲基二硅氧烷	Hexamethyldisiloxane	13.635	107-46-0	147	73,148
9	正庚烷	n-Heptane	14.166	142-82-5	43	100,71
10	甲苯 -d8	Toluene-d8	16.303	2037-26-5	98	100
11	甲苯	Toluene	16.459	108-88-3	91	92,65
12	环戊酮	Cyclopentanone	16.603	120-92-3	55	84,56
13	乳酸乙酯	Ethyl lactate	17.790	97-64-3	45	75
14	乙酸丁酯	Butyl acetate	17.867	123-86-4	43	56,73
15	丙二醇单甲醚乙酸酯	PGEA	19.592	108-65-6	43	45,72
16	乙苯	Ethylbenzene	20.022	100-41-4	91	106,65
17/18	对, 间 - 二甲苯	m-Xylene/ p-Xylene	20.322	108-38-3 106-42-3	91	106,105
19	2- 庚酮	2-Heptanone	20.545	110-43-0	43	58,71
20	苯乙烯	Styrene	20.950	100-42-5	104	78,103
21	邻 - 二甲苯	o-Xylene	21.149	95-47-6	91	106,105
22	苯甲醚	Anisole	21.628	100-66-3	108	78,65
23	苯甲醛	Benzaldehyde	22.856	100-52-7	106	105,77
24	1- 癸烯	1-Decene	24.270	872-05-9	56	41,70
25	2- 壬酮	2-Nonanone	26.156	821-55-6	58	43,71
26	十二烯	1-Dodecene	28.180	112-41-4	69	55,83
26	十二烯	1-Dodecene	28.180	112-41-4	69	55,83

注：1,2 二氯乙烷 -d4 和甲苯 -d8 是内标

3.2 标准曲线

制备 5 个不同浓度的标准品吸附管，目标组分含量分别为 5、10、20、50 和 100 ng，内标含量为 50 ng，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立标准曲线（图 2），表 2 给出了各 VOCs 的标准曲线的线性相关系数。

表 2 VOCs 组分标准曲线信息

No.	化合物名称	相关系数	No.	化合物名称	相关系数
1	丙酮	0.9999	14	乙酸丁酯	0.9990
2	异丙醇	0.9993	15	丙二醇单甲醚乙酸酯	0.9987
3	乙酸乙酯	0.9983	16	乙苯	0.9986
4	正己烷	0.9960	17/18	对, 间 - 二甲苯	0.9986
5	1,2 二氯乙烷 -d4	/	19	2- 庚酮	0.9991
6	苯	0.9984	20	苯乙烯	0.9988
7	3- 戊酮	0.9988	21	邻 - 二甲苯	0.9986
8	六甲基二硅氧烷	0.9991	22	苯甲醚	0.9988
9	正庚烷	0.9978	23	苯甲醛	0.9983
10	甲苯 -d8	/	24	1- 癸烯	0.9986
11	甲苯	0.9984	25	2- 壬酮	0.9990
12	环戊酮	0.9991	26	十二烯	0.9991
13	乳酸乙酯	0.9982			

注：对二甲苯、间二甲苯共流出，结果合并计算。

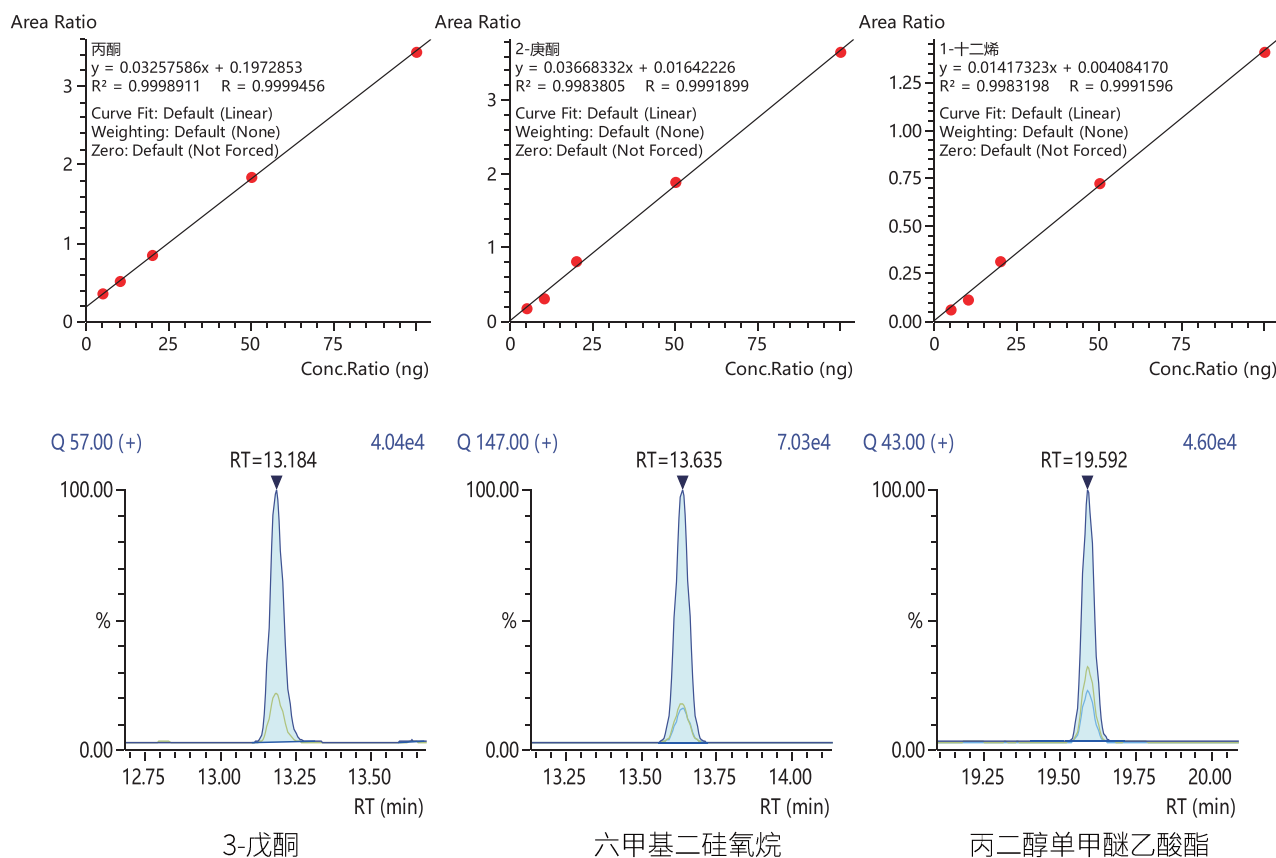


图 2 部分组分标准曲线及质量色谱图 (20.0 ng)

3.3 重复性和检出限

取浓度为 10ng 标样重复进行 6 次分析, 得到峰面积重复性结果如表 3 所示。对最低浓度点 5ng 标样进行 7 次重复测定, 计算 7 次浓度测定值的标准偏差 (SD), 按公式 $MDL=t(n-1, 0.99) \times SD$ ($n=7, t(6, 0.99)=3.143$) 计算方法检出限, 结果见表 3。

表 3 VOCs 组分重复性 (n=6) 和检出限

No.	化合物名称	RSD(%)	检出限 (ng)	No.	化合物名称	RSD(%)	检出限 (ng)
1	丙酮	6.3	1.57	14	乙酸丁酯	2.8	0.66
2	异丙醇	5.8	0.99	15	丙二醇单甲醚乙酸酯	1.9	1.20
3	乙酸乙酯	1.1	0.98	16	乙苯	3.3	0.74
4	正己烷	4.2	0.85	17/18	对, 间 - 二甲苯	3.5	0.73
5	1,2 二氯乙烷 -d4	/	/	19	2- 庚酮	2.4	0.90
6	苯	2.7	0.79	20	苯乙烯	2.3	0.68
7	3- 戊酮	4.0	0.79	21	邻 - 二甲苯	3.1	0.75
8	六甲基二硅氧烷	7.7	1.40	22	苯甲醚	2.4	0.70
9	正庚烷	2.1	0.69	23	苯甲醛	3.8	0.76
10	甲苯 -d8	/	/	24	1- 癸烯	3.1	0.54
11	甲苯	3.1	0.81	25	2- 壬酮	3.5	0.86
12	环戊酮	4.8	0.88	26	十二烯	3.3	0.95
13	乳酸乙酯	3.2	2.00				

3.4 回收率实验

在空白样品中添加 VOCs 标液，添加浓度为 10 ng，各 VOCs 加标回收率结果见表 4。

表 4 VOCs 组分样品加标回收率

No.	化合物名称	回收率 (%)	No.	化合物名称	回收率 (%)
1	丙酮	106.8	14	乙酸丁酯	85.8
2	异丙醇	90.0	15	丙二醇单甲醚乙酸酯	84.5
3	正己烷	89.3	16	乙苯	86.5
4	乙酸乙酯	78.5	17	对, 间 - 二甲苯	87.1
5	1,2 二氯乙烷 -d4	/	18	2- 庚酮	86.9
6	苯	83.2	19	邻 - 二甲苯	84.9
7	六甲基二硅氧烷	88.7	20	苯乙烯	86.9
8	3- 戊酮	90.8	21	苯甲醚	85.3
9	正庚烷	80.4	22	苯甲醛	81.0
10	甲苯 -d8	/	23	1- 癸烯	84.0
11	甲苯	85.0	24	2- 壬酮	88.4
12	环戊酮	91.1	25	十二烯	86.3
13	乳酸乙酯	82.5			

3.5 样品测试

采集某点位排气筒废气，在采好样品的吸附管中加入 1 μ L 内标使用液，采用以上方法进行 VOCs 化合物的检测，样品的色谱图见图 3，测试结果如表 5 所示。

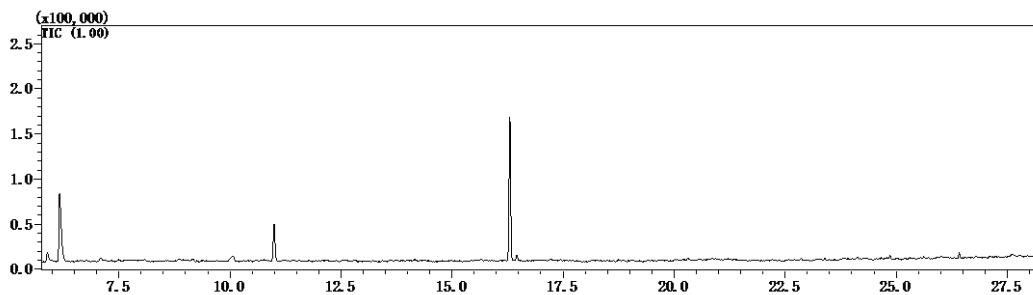


图 3 固定污染源废气 VOCs 色谱图

表 5 固定污染源废气样品中的 VOCs 含量

No.	化合物名称	含量 (ng)	No.	化合物名称	含量 (ng)
1	丙酮	N.D.	14	乙酸丁酯	N.D.
2	异丙醇	35.6	15	丙二醇单甲醚乙酸酯	N.D.
3	正己烷	N.D.	16	乙苯	N.D.
4	乙酸乙酯	N.D.	17	对, 间 - 二甲苯	2.13
5	1,2 二氯乙烷 -d4	/	18	2- 庚酮	N.D.
6	苯	N.D.	19	邻 - 二甲苯	N.D.
7	六甲基二硅氧烷	N.D.	20	苯乙烯	N.D.

8	3- 戊酮	N.D.	21	苯甲醚	N.D.
9	正庚烷	N.D.	22	苯甲醛	N.D.
10	甲苯 -d8	/	23	1- 癸烯	N.D.
11	甲苯	N.D.	24	2- 壬酮	N.D.
12	环戊酮	N.D.	25	十二烯	N.D.
13	乳酸乙酯	N.D.			

注： N.D. 表示未检出。

■ 结论

本方法利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合 TD-30R 热脱附，采用 Scan 模式分析了固定污染源废气中 24 种挥发性有机物的含量。在 5~100 ng 范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。10ng 连续 6 针标样测试，各组分峰面积 RSD% 在 1.1~7.7% 之间，方法精密度良好。加标浓度为 10ng 时，各组分的回收率在 78.5~106.8% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于固定污染源废气中微量挥发性有机物的检测。

岛津应用云

