

GCMS 法离线检测环境空气中 15 种 ODS

GCMS-347

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 15 种 ODS 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 0.05 ng/mL 的浓度下，峰面积 RSD% 均小于 3.70%，在 0.05~1 ng/mL 的浓度范围内线性相关系数均大于 0.9990，检出限为 0.128-2.942 pg/mL。本方法简单易操作、重现性好、检出限低，是环境空气中 ODS 的理想分析方法。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 电子制冷预浓缩仪 ODS

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, 英文简称 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。

臭氧层破坏已经成为世界第二大环境难题，为了更好地保护臭氧层，我们需要对环境空气中的 ODS 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 15 种 ODS 的离线检测方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

UNITY-xr 电子制冷预浓缩仪

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪

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

UNITY 冷阱解析温度：280°C

UNITY 接口温度：120°C

UNITY 加热阀温度：120°C

GCMS 条件：

色谱柱：GsBP-PLOT GasPro (60 m×0.32 mm)

柱温程序：35°C (6 min)_10°C /min_200°C (1.38 min)

离子化方式：EI

进样方式：直接

进样口温度：200°C

载气控制方式：恒压

冷阱解析时间：3 min

采样流速：50 mL/min

UNITY 冷阱捕集温度：-30°C

UNITY 传输线温度：120°C

KORI 除水冷阱低温：-30°C

KORI 除水冷阱高温：300°C

压力程序：88.5 kPa(6 min)_4 kPa /min_160 kPa

离子源温度：200°C

接口温度：200°C

检测器电压：调谐电压 +0.4 kV

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 MARKES CIA Advantage（见图 1）自动进样装置从苏玛罐抽取 500 mL 空气样品进入 MARKES UNITY-xr+ 岛津 GCMS 离线监测系统进行测试。



图1 MARKES UNITY-xr+ 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 质量色谱图见图3。

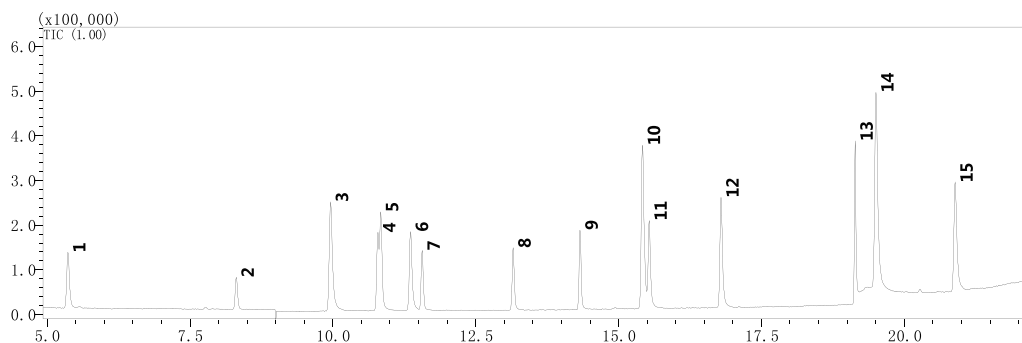


图2 标准气体色谱图 (4 ng/mL)

表1 15种 ODS 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	三氟甲烷	Trifluoromethane	75-46-7	5.357	69	51, 50
2	二氟甲烷	Difluoromethane	75-10-5	8.290	51	52, 50
3	五氟氯甲烷	Chloropentafluoroethane	76-15-3	9.936	85	119, 135
4	1,1,1- 三氟乙烷	1,1,1-Trifluoroethane	420-46-2	10.764	65	64
5	五氟乙烷	Pentafluoroethane	354-33-6	10.825	101	51, 50
6	二氯二氟甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	11.340	85	87, 50
7	一氯二氟甲烷	Chlorodifluoromethane	75-45-6	11.548	51	67, 50
8	1,1,1,2- 四氟乙烷	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	811-97-2	13.138	83	69, 51
9	1,1- 二氟乙烷	1,1-Difluoroethane	75-37-6	14.306	51	65, 47
10	1,2- 二氯四氟乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	75-14-2	15.399	135	85, 87
11	1- 氯 -1,1- 二氟乙烷	1-Chloro-1,1-Difluoroethane	75-68-3	15.515	65	45
12	三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	16.773	101	103, 66
13	1- 氟 -1,1- 二氯乙烷	1,1-Dichloro-1-Fluoroethane	1717-00-6	19.137	81	83, 61
14	1,1,2- 三氟三氯乙烷	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	76-13-1	19.515	101	151, 103
15	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	20.863	117	119, 121

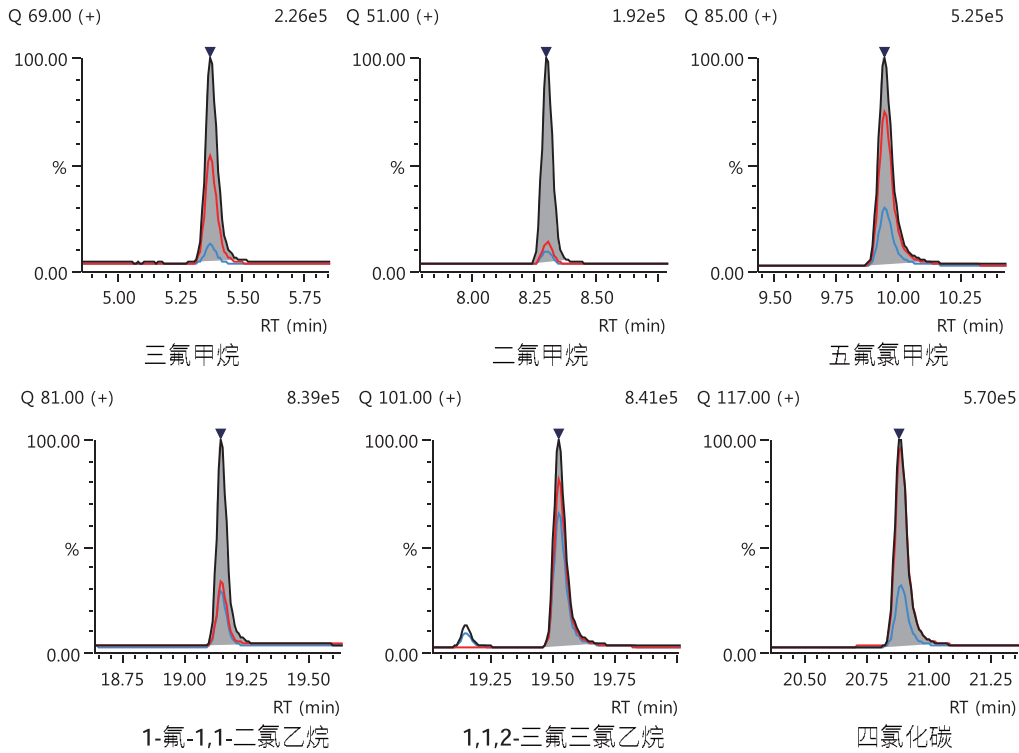


图 3 部分 ODS 质量色谱图

2.2 标准曲线

配置 1 ng/mL 的 15 种 ODS 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 25 mL、50 mL、200 mL、400 mL 和 500 mL，使进入到监测系统的 ODS 浓度分别为 0.05、0.1、0.4、0.8 和 1 ng/mL，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立校准曲线。部分 ODS 校准曲线见图 4。

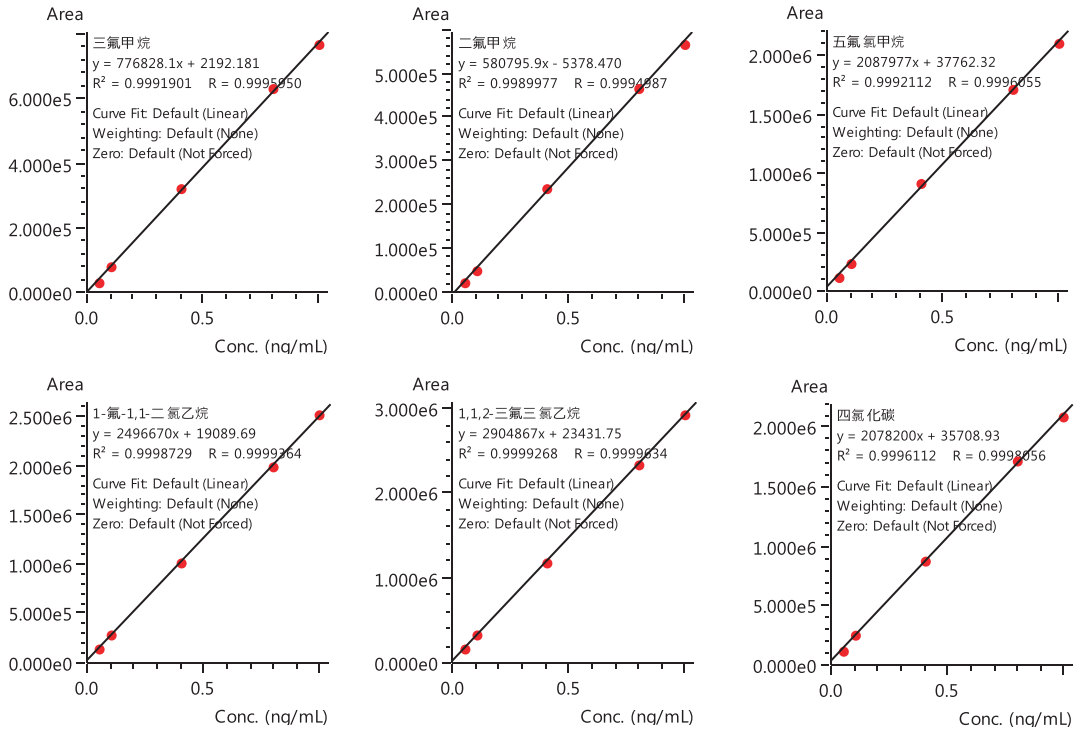


图 4 部分 ODS 校准曲线

2.3 检测限及重复性

控制 UNITY-xr 的采样体积为 25 mL，连续进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积 RSD % 见表 2。控制 UNITY-xr 的采样体积为 10 mL，测试 ODS 浓度为 0.02 ng/mL 的数据，以 0.02 ng/mL 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 15 种 ODS 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=6)	检出限 (pg/mL)
1	三氟甲烷	0.9995	1.197	2.560
2	二氟甲烷	0.9994	1.541	0.984
3	五氟氯甲烷	0.9996	3.607	0.585
4	1,1,1- 三氟乙烷	0.9999	2.399	2.942
5	五氟乙烷	0.9996	2.527	0.287
6	二氯二氟甲烷	0.9999	2.516	0.449
7	一氯二氟甲烷	0.9996	1.523	0.464
8	1,1,1,2- 四氟乙烷	0.9999	2.348	1.188
9	1,1- 二氟乙烷	0.9998	1.338	1.069
10	1,2- 二氯四氟乙烷	0.9999	1.922	0.301
11	1- 氯 -1,1- 二氟乙烷	0.9999	1.551	2.752
12	三氯氟甲烷	0.9999	1.870	0.128
13	1- 氟 -1,1- 二氯乙烷	0.9999	2.976	1.225
14	1,1,2- 三氟三氯乙烷	0.9999	2.110	0.574
15	四氯化碳	0.9998	2.343	0.377

2.4 样品测试

通过 MARKES CIA Advantage 自动进样装置从苏玛罐中抽取 500 mL 空气样品进入 MARKES UNITY-xr+ 岛津 GCMS 离线监测系统进行测试。样品色谱图如图 5 所示，样品测定结果见表 3。

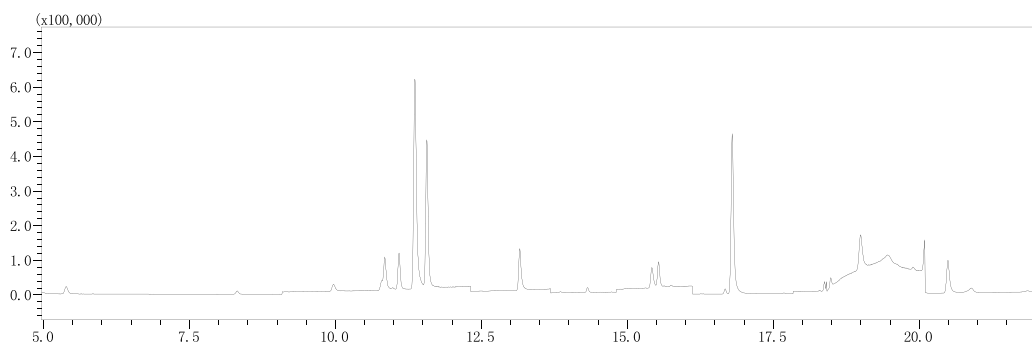


图 5 样品色谱图

表 3 样品中 15 种 ODS 浓度

No.	组分名称	浓度 (ng/mL)	No.	组分名称	浓度 (ng/mL)
1	三氟甲烷	0.059	9	1,1- 二氟乙烷	N.D
2	二氟甲烷	0.049	10	1,2- 二氯四氟乙烷	N.D
3	五氟氯甲烷	N.D	11	1- 氯 -1,1- 二氟乙烷	0.056
4	1,1,1- 三氟乙烷	N.D	12	三氯氟甲烷	0.302
5	五氟乙烷	0.057	13	1- 氟 -1,1- 二氯乙烷	N.D
6	二氯二氟甲烷	0.514	14	1,1,2- 三氟三氯乙烷	N.D
7	一氯二氟甲烷	0.486	15	四氯化碳	N.D
8	1,1,1,2- 四氟乙烷	0.135			

注：N.D 表示未检出

■ 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 15 种 ODS 含量，在 0.05~1 ng/mL 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.9990 以上，所有化合物在 0.05 ng/mL 的浓度下，峰面积 RSD% 均小于 3.70%，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，是环境空气中 ODS 的理想分析方法。

岛津应用云

