

大气总悬浮颗粒物中半挥发性有机污染物的 TD-GCMS 测定

GCMS-202

摘要：本文建立了热脱附结合气相色谱质谱联用仪测定大气总悬浮颗粒物中半挥发性有机污染物 (SVOCs) 的分析方法。大气样品经空气采样泵采样、利用 Tenax 采样管进行收集后，加入一定量的氘代内标物进行分析，减少了样品前处理过程及溶剂的消耗，提高了 SVOCs 的检测效率。在 5~200 ng 的浓度范围内，各 SVOCs 的线性相关系数均在为 0.995 以上，对 10 ng 的标准溶液连续处理 6 次，大多数化合物峰面积比的 RSD % 在 5 % 以下，各 SVOCs 的最低检出限均小于 0.34 ng，完全满足日常监测对大气中 SVOCs 的测定要求，为大气中 SVOCs 快速测定提供借鉴。

关键词：大气总悬浮颗粒物 半挥发性有机物 (SVOCs) 热脱附 (TD) GCMS

随着经济的快速发展，城市建设规模的扩大，大气总悬浮颗粒物 (TSP) 污染已成为我国各大城市面临的重要问题。半挥发性有机物 (SVOCs) 是指沸点在 170~350℃、蒸汽压在 13.3~10⁻⁵ Pa 的有机物，部分 SVOCs 容易吸附在颗粒物上。从 TSP 中检测出的 SVOCs 种类繁多，且多数物质对人体有害。如多环芳烃类物质，苯并 [a] 芘、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [g,h,i] 芘等均为致癌物；苯酚类尤其是多氯酚、苯胺类和硝基芳香烃类均为有害物质；酚酞酯类物已被证实是环境激素类污染物。因此，TSP 中 SVOCs 的定性定量对研究大气污染状况和治理是很有必要的。

大气颗粒物上有机组分的检测通常采用色谱 - 质谱联用技术，为实现痕量分析，需大流量采样器 24h 累积采样，才能满足分析所需的样品量。然后采用溶剂萃取方法萃取滤片上的细粒子，萃取液经氮吹浓缩后色谱进样分析。这种方法的处理过程中存在操作费时、溶剂消耗多等缺点。

与溶剂萃取方法相比，热解析技术具有更多的优越性。它不使用有机溶剂、操作简单、无溶剂杂质的污染、可直接处理样品等。本文采用热脱附结合 GCMS 对 Tenax 管里吸附的大气颗粒物样品中 SVOCs 进行直接测定，以提高大气总悬浮颗粒物中 SVOCs 的检测效率。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra)
热脱附仪 (TD-20, shimadzu)

1.2 分析条件

TD 条件：

热解析流量：80 mL/min 热解析时间：20 min

阀温度：300℃ Trap 管冷却温度：-20℃

Trap 管加热温度：310℃

接口温度：250℃

样品吸附管温度：280℃

传输线温度：250℃

GCMS 条件：

色谱柱：Rtx-5 sil ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：40℃ (2 min) _5℃ /min_150℃ _10℃ /min_310℃ (5 min)

接口温度：280℃

控制方式：恒线速度控制方式

线速度：36.1 cm/sec

分流进样 分流比：5:1

离子源温度：230℃

分析模式：Scan

质量范围：40~350 amu

检测器电压：0.98 kV

1.3 标准溶液的配制

将 SVOCs 混标利用甲醇配置成 0.5、1、2、5、10、20 μg/mL 的标准使用液。氘代内标物用甲醇配置成 100 μg/mL，分别在各浓度标样中加入 50 μL，充分混匀后备用

1.4 样品前处理方法

利用空气采样机和 Tenax 采样管，以一定的抽速，抽取空气 23 h 后，将采样管密封保存送入实验室。吸 10 μL 氘代内标物 (5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 打进 Tenax 管后，进行分析测试。

结果讨论

2.1 色谱图

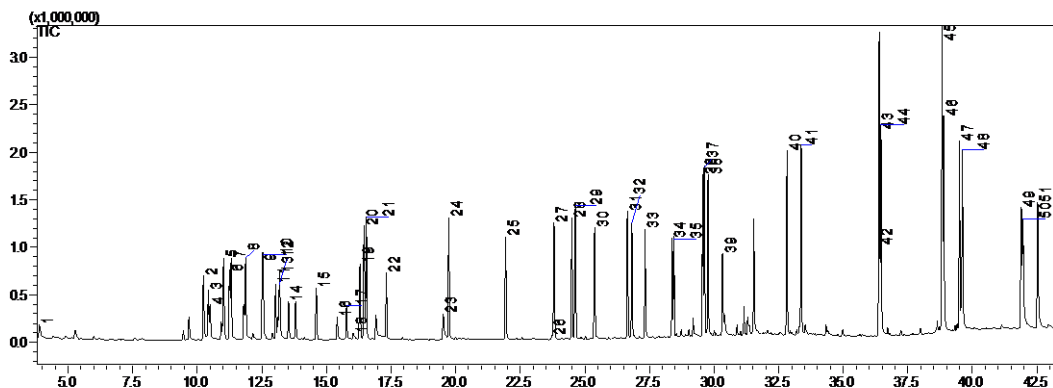


图1 半挥发性有机物(SVOCs)的TIC图(标样浓度50ng)

2.2 线性范围

在 N_2 流量为 30~50 mL/min 的条件下，利用微量注射器，注射 10 μL 配置好的各标准使用液到 Tenax 采样管中，即各物质含量分别为 5、10、20、50、100、200 ng，于上述分析条件下分析。以浓度比为横坐标，以物面积比为纵坐标，建立标准曲线，部分化合物的标准曲线见图 2，以三倍基线噪音作为物质的检出限，各物质的相关系数及检出限见表 2。

2.3 重复性实验

在 N_2 流量为 30~50 mL/min 的条件下，利用微量注射器，注射 10 μL 配置 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的使用液，到 Tenax 采样管中，即各 SVOCs 含量分别为 10 ng，平行处理 6 次，峰面积比的重现性结果见表 2 所示。

表1 组分名称、保留时间及CAS号

No.	化合物名称	保留时间(min)	CAS号	No.	化合物名称	保留时间(min)	CAS号
1	二甲基亚硝胺	3.883	62-75-9	27	萘烯	23.808	208-96-8
2	苯酚	10.233	108-95-2	28	d10-萘烯	24.492	15067-26-2
3	二氯乙醚	10.425	111-44-4	29	萘	24.625	83-32-9
4	2-氯苯酚	10.492	95-57-8	30	二苯并咪喃	25.375	132-64-9
5	1,2-二氯苯	11.017	541-73-1	31	芴	26.642	86-73-7
6	D4-1,4-二氯苯	11.242	3855-82-1	32	对氯二苯醚	26.817	7005-72-3
7	1,3-二氯苯	11.308	106-46-7	33	偶氮苯	27.333	103-33-3
8	1,4-二氯苯	11.867	95-50-1	34	4-溴联苯醚	28.375	101-55-3
9	2-甲基苯酚	12.517	95-48-7	35	六氯苯	28.442	118-74-1
10	二氯异乙醚	12.542	108-60-1	36	D10-菲	29.558	151722-2
11	二丙基亚硝胺	13.025	621-64-7	37	菲	29.617	85-01-8
12	六氯乙烷	13.167	67-72-1	38	蒽	29.767	120-12-7
13	4-甲基苯酚	13.175	106-44-5	39	咪唑	30.325	86-74-8
14	硝基苯	13.525	98-95-3	40	荧蒽	32.817	206-44-0

15	异佛尔酮	14.600	78-59-1	41	芘	33.367	129-00-0
16	2,4-二甲基苯酚	15.417	105-67-9	42	苯并[a]蒽	36.358	56-55-3
17	双(2-氯乙氧基)甲烷	15.775	111-91-1	43	D12-屈	36.408	1719-03-5
18	2,4-二氯苯酚	16.033	120-83-2	44	屈	36.458	218-01-9
19	1,2,4-三氯苯	16.292	120-82-1	45	苯并(b)荧蒽	38.825	205-99-2
20	D8-萘	16.458	1146-65-2	46	苯并(k)荧蒽	38.883	207-08-9
21	萘	16.542	91-20-3	47	苯并(a)芘	39.492	50-32-8
22	六氯丁二烯	17.317	87-68-3	48	D12-芘	39.608	1520-69-3
23	4-氯-3-甲基苯酚	19.517	59-50-7	49	苯并[ghi]芘	41.883	191-24-2
24	2-甲基萘	19.733	91-57-6	50	二苯并[ah]蒽	41.950	53-70-3
25	2-氯萘	21.933	91-58-7	51	茚并(1,2,3-cd)芘	42.525	193-39-5

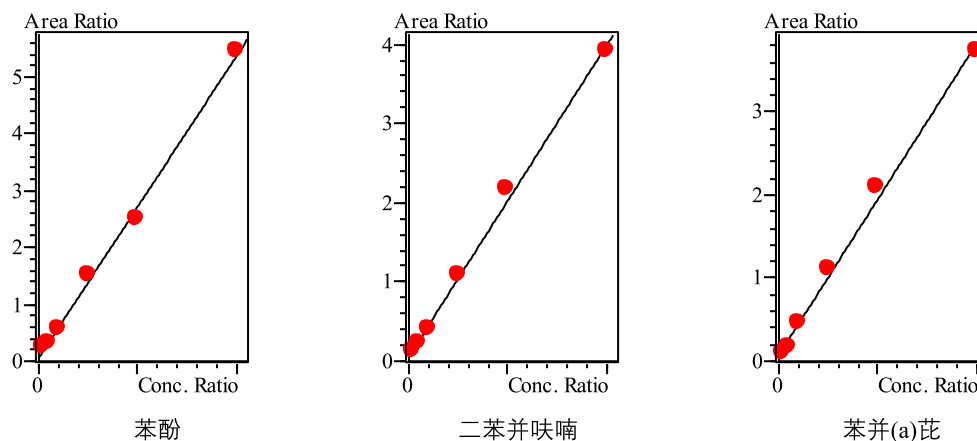


图2 部分 SVOCs 的标准曲线

表2 各 SVOCs 的相关系数、检出限(ng)及面积比的 RSD% (n=6)

No.	化合物名称	相关系数	检出限	RSD(n=6)	No.	化合物名称	相关系数	检出限	RSD(n=6)
1	二甲基亚硝胺	0.998	0.337	2.99	24	邻苯二甲酸二甲酯	0.996	0.016	1.49
2	苯酚	0.998	0.007	3.95	25	萘烯	0.998	0.005	2.66
3	二氯乙醚	0.998	0.031	3.55	26	萘	0.999	0.007	1.86
4	2-氯苯酚	0.999	0.013	5.44	27	二苯并呋喃	0.9988	0.004	2.63
5	1,2-二氯苯	0.998	0.008	7.89	28	芴	0.9983	0.011	3.89
6	1,3-二氯苯	0.998	0.014	6.17	29	对氯二苯醚	0.9993	0.014	1.83
7	1,4-二氯苯	0.998	0.016	9.59	30	偶氮苯	0.9994	0.014	2.63
8	2-甲基苯酚	0.996	0.034	4.57	31	4-溴联苯醚	0.9997	0.020	3.00
9	二氯异乙醚	0.998	0.078	3.90	32	六氯苯	0.9989	0.007	2.07
10	二丙基亚硝胺	0.997	0.065	2.91	33	菲	0.9986	0.004	5.73
11	六氯乙烷	0.997	0.041	4.87	34	蒽	0.999	0.010	1.51
12	4-甲基苯酚	0.997	0.066	3.96	35	咪唑	0.998	0.025	4.04
13	硝基苯	0.998	0.280	3.05	36	荧蒽	0.998	0.003	2.88
14	异佛尔酮	0.996	0.009	9.08	37	芘	0.9986	0.016	3.36

16	双(2-氯乙氧基)甲烷	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
17	2,4-二氯苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
18	1,2,4-三氯苯	0.37	0.48	0.50	4.02	15.65	2.63	0.45	1.73
19	萘	6.40	10.40	4.75	5.85	21.62	11.68	7.65	5.85
20	六氯丁二烯	1.02	1.02	2.40	5.85	17.25	4.45	3.70	2.35
21	4-氯-3-甲基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
22	2-甲基萘	1.50	2.12	1.42	1.62	13.78	4.18	1.92	1.63
23	2-氯萘	0.15	N.D.	N.D.	N.D.	8.82	1.10	N.D.	0.48
24	邻苯二甲酸二甲酯	9.73	6.13	10.28	5.18	4.53	5.70	11.78	13.60
25	蒎烯	N.D.	N.D.	0.05	N.D.	4.45	0.57	N.D.	0.05
26	蒎	0.68	1.03	0.62	0.57	6.83	1.18	0.52	0.43
27	二苯并呋喃	3.83	4.07	3.02	2.68	6.38	2.53	3.47	1.58
28	芴	3.28	3.35	1.92	2.13	4.73	2.05	2.07	0.95
29	对氯二苯醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.57	N.D.	N.D.	N.D.
30	偶氮苯	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
31	4-溴联苯醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.68	N.D.	N.D.	N.D.
32	六氯苯	N.D.	0.17	0.20	N.D.	3.48	0.43	0.20	N.D.
33	菲	16.40	10.78	4.08	7.33	11.07	6.83	6.90	5.55
34	蒽	0.87	0.70	4.02	N.D.	0.95	0.23	N.D.	N.D.
35	咔唑	N.D.	0.25	N.D.	N.D.	0.42	N.D.	0.03	N.D.
36	荧蒽	7.10	4.78	1.43	2.53	6.12	2.50	2.72	3.12
37	芘	2.93	2.22	0.67	1.23	2.63	1.08	1.10	1.40
38	苯并[a]蒽	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.45	0.20	N.D.	N.D.
39	屈	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
40	苯并(b)荧蒽	N.D.	N.D.	0.30	0.25	N.D.	N.D.	0.18	0.20
41	苯并(k)荧蒽	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.08
42	苯并(a)芘	N.D.	N.D.	0.13	N.D.	0.15	N.D.	0.07	0.07
43	苯并[ghi]芘	N.D.	N.D.	0.33	0.27	0.25	N.D.	0.17	0.15
44	二苯并[ah]蒽	N.D.	N.D.	0.50	N.D.	N.D.	N.D.	0.17	0.18
45	茚并[1,2,3cd]芘	N.D.	N.D.	0.32	0.28	N.D.	N.D.	0.15	0.20

备注: N.D.—表示未检出。

结论

采用岛津公司的热脱附(TD-20)结合气相色谱质谱联用仪(GCMS-QP2010 Ultra)分析大气总悬浮颗粒物中半挥发性有机物(SVOCs)的含量,该方法操作简单,重现性好,各SVOCs化合物的检出限均小于0.34 ng,完全满足日常检测对SVOCs的测定要求,可减少溶剂萃取SVOCs的前处理步骤及溶剂消耗,为快速分析大气样品中SVOCs的测定提供借鉴。