

GC-FID-MS 双柱中心切割法测定环境空气中含醛酮的 117 种挥发性有机物

文倩 赵紫珺 王申 车金水
赛默飞世尔科技(中国)有限公司

摘要

本方案采用 Thermo Scientific ISQ7000 GCMS 测定 57 种 PAMS、醛酮类和 TO-15 类, 共 117 个化合物, 通过 Entech7200 大气预浓缩系统进样, 结合气相冷冻柱温箱与中心切割技术, 将 C₂ 与 C₃ 低碳组分切割至 TG-BOND Alumina 柱, 在 FID 检测器进行分析, 其余组分通过 TG-1MS 色谱柱分离后进入质谱进行分析, 结果显示, 117 种挥发性有机物在浓度 10 ppb, 进样量 100 mL 的情况下具有良好的重现性, 峰面积 RSD 在 0.47-7.49%, 在 0.5-20 ppb 浓度范围内线性关系系数 R² 均在 0.995 以上, 最低检出限可达 0.005 ppb, 本方法具有良好的重现性、线性与检出限, 适用于环境大气中 117 种挥发性有机污染物的测定。

关键词

GC-FID/MS; 中心切割; 冷却柱温箱; PAMS; 醛酮; TO-15

前言

2017 年 12 月环保部印发了《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》, 该方案对进行 VOCs 监测的城市、监测项目、时间频次等都做了详细的规定。本次监测方案涉及区域包括 4 个直辖市、15 个单列市及省会城市、59 个地级市(京津冀及周边 22 个, 长三角 21 个, 珠三角 7 个, 辽宁及武汉周边城市等)。所列城市均须开展手动离线监测, 直辖市省会城市和计划单列市必须开展在线监

测。《方案》中所涉及 VOC 可分为三大类: PAMS 臭氧前体物、醛酮类和 TO-15 类, 共 117 个化合物。方案对手动离线监测的参考方法也做了一定的推荐, 57 种 PAMS 化合物参考美国 EPA《Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors》或者 HJ759-2015, 13 种含氧挥发性有机物, 参考 HJ683-2014 或者 HJ759-2015。HJ683-2014 中规定醛酮类化合物使用高效液相色谱法测定, HJ759-2015 中规定醛酮类化合物可使用气相色谱质谱法分析, 本方案提供了气相色谱质谱法测试醛酮类化合物的方法, 可实现一次采样, 一次分析得到包含醛酮的 117 项 VOCs 分析项目结果, 简化分析步骤, 提高分析效率。

1、实验部分

1.1 仪器配置

Thermo Scientific™ Trace GC 1310-ISQ7000 单四极杆气质联用仪(含 FID 检测器 + Deans' Switch 中心切割, PN: 19005580; 液氮冷却柱箱, PN: 19050752/19070070)
Thermo Scientific™ Chromeleon 数据处理系统 Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-1MS (60 m × 0.25 mm × 1.0 μm, PN: 26099-3080)

Thermo Scientific™ TracePLOT TG-BOND Alumina (Na₂SO₄ 去活, 30 m × 0.32 mm × 5.0 μm, PN: 26001-6050)

7200 大气预浓缩仪 (Entech) (模式: CTD); 4700 高精度气体动态稀释仪; 3108 气罐清洗仪; 6 L 气体采样罐



图 1. 罐采样系统测试流程示意图

1.2 标准气体

1.2.1 外标气体标准物质 (四川中测标物科技有限公司)

57 种 PAMS 臭氧前体物气体标准物质, 浓度 100 ppb;

65 种 TO-15 气体标准物质, 浓度 100 ppb;

13 种 TO-11A 醛酮类气体标准物质, 浓度 1.00 ppm

1.2.2 内标气体标准物质 (四川中测标物科技有限公司)

一溴一氯甲烷、1,2- 二氟苯、氘代氯苯、4- 溴氟苯

1.2.3 标气的配置

采用 4700 高精度气体动态稀释仪, 将 PAMS 标气、TO-15 标气和 TO-11A 标准气体稀释成浓度为 10 ppb 的标准混合气, 底气为高纯氮气。

内标气体浓度: 100 ppb。

1.3 分析条件

1.3.1 GC 条件

进样口温度: 250°C

分流比: 20:1

色谱柱: TG-1MS, 60 m × 0.25 mm × 1.0 μm

阻尼柱: 4.31 m × 0.18 mm × 0 μm

升温程序: 5°C (7 min) -5°C/min-190°C (10 min)

载气控制方式: 恒压模式, 压力 202.0 kPa

1.3.2 MS 条件

离子源温度: 320 °C

接口温度: 300 °C

采集方式: 全扫描 /TSIM 扫描同时采集

扫描范围: 26-270 amu

辅助压力: 84.90 kPa

切割时间: 0-6.05 min 切割至 FID 通道采集, 6.05-6.35 min

切割至 MS 通道采集, 6.35-6.73 min 切割至

FID 通道采集, 6.73 min 切割回 MS 通道采集。

1.3.3 FID 分析条件

色谱柱: TG-BOND Alumina (Na₂SO₄, 30 m × 0.32 mm × 5.0 μm)

FID 温度: 200 °C

氢气流量: 35 mL/min

空气流量: 350 mL/min

尾吹流量: 40 mL/min

1.3.4 7200 分析条件采

样时一级冷阱温度 -40°C, 二级冷阱温度 -60°C, 二级冷阱解析温度 220°C, 三级冷阱聚焦温度 -190°C, 解析进样温度 80°C, 传输线温度 80°C。

1.3.5 标曲标准曲线绘制: 7200 依次进样 20、50、100、200、400、600、800 mL 10 ppb 标准使用气, 对应浓度为 0.5、1.25、2.5、5、10、15、20 ppb, 以浓度为横坐标, 响应值为纵坐标建立校准曲线; 内标浓度: 100 ppb, 进样体积 40 mL。

2、实验结果

117 种挥发性有机物, 其中包含了乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯等 C₂-C₃ 类化合物, 还包括低沸点甲醛、乙醛等醛酮类化合物。将浓度为 10 ppb 的标准气体进行分析, 进样量分别为 20 mL、50 mL、100 mL、200 mL、400 mL、600 mL、800 mL。对 2.5ppb 浓度的气体进行连续进样, 考察方法的重现性, 连续进样 7 针的 RSD 为 0.47-7.49%, 稳定性良好。

2.1 FID 实验结果

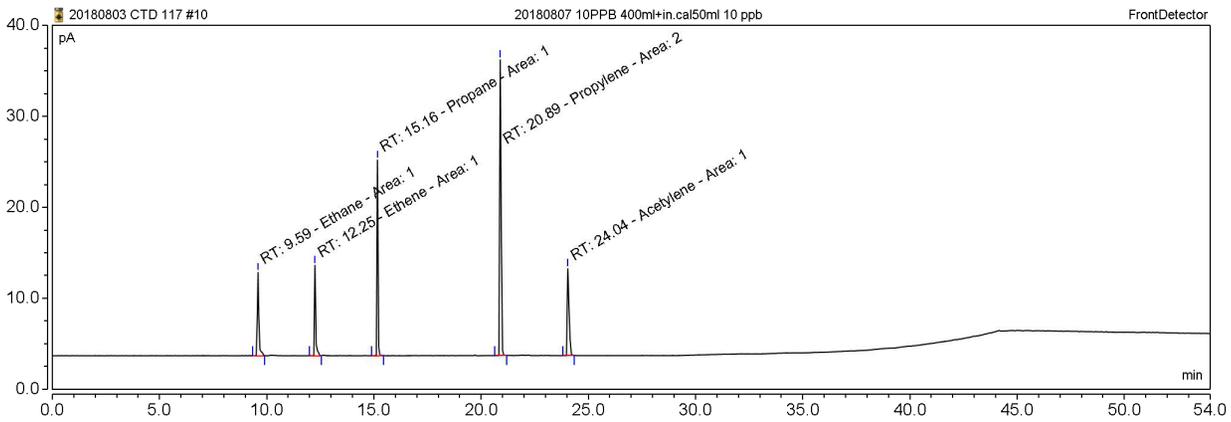


图 2. FID 检测器通道 10 ppb C2-C3 化合物色谱图

表 1. FID 检测器通道组分信息

NO.	Name	CAS.	保留时间 /min	线性相关系数 R^2	峰面积 RSD% (n=6)
1	Ethane	74-84-0	9.58	0.9995	1.46
2	Ethene	74-85-1	12.10	0.9994	1.69
3	Propane	74-98-6	15.07	0.9999	0.47
4	Propylene	115-07-1	20.71	0.9998	1.09
5	Acetylene	74-86-2	23.76	0.9994	0.76

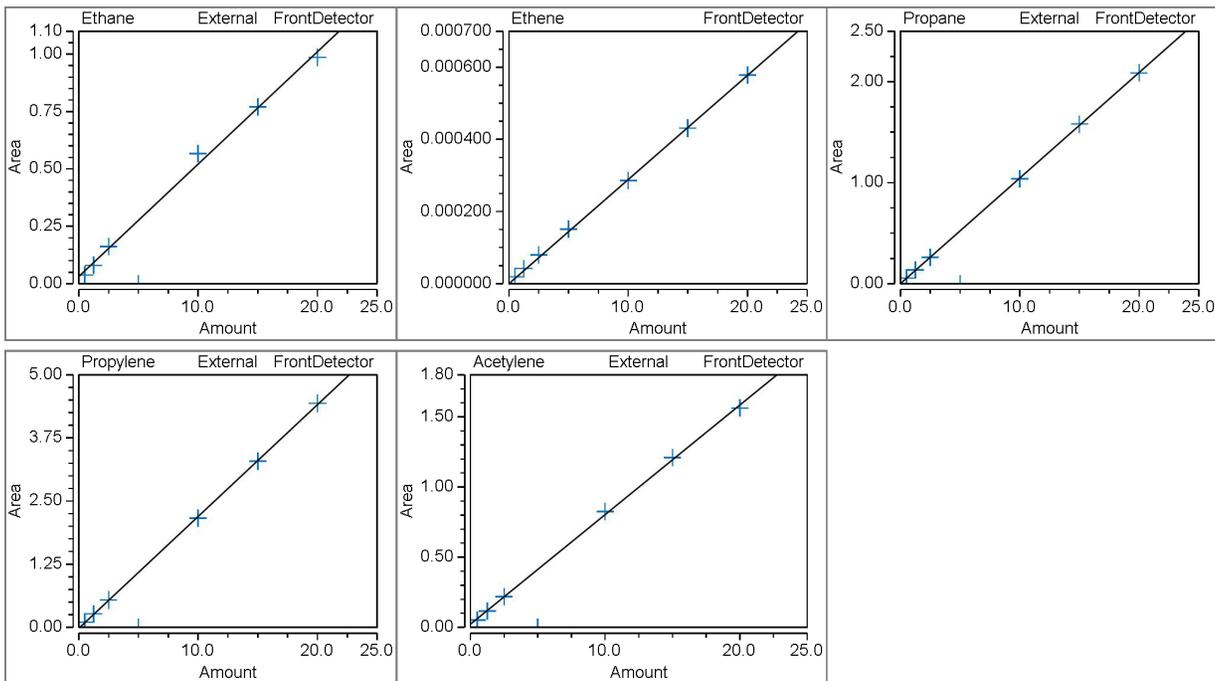


图 3. FID 通道化合物外标定量标准曲线

2.2 MS 实验结果

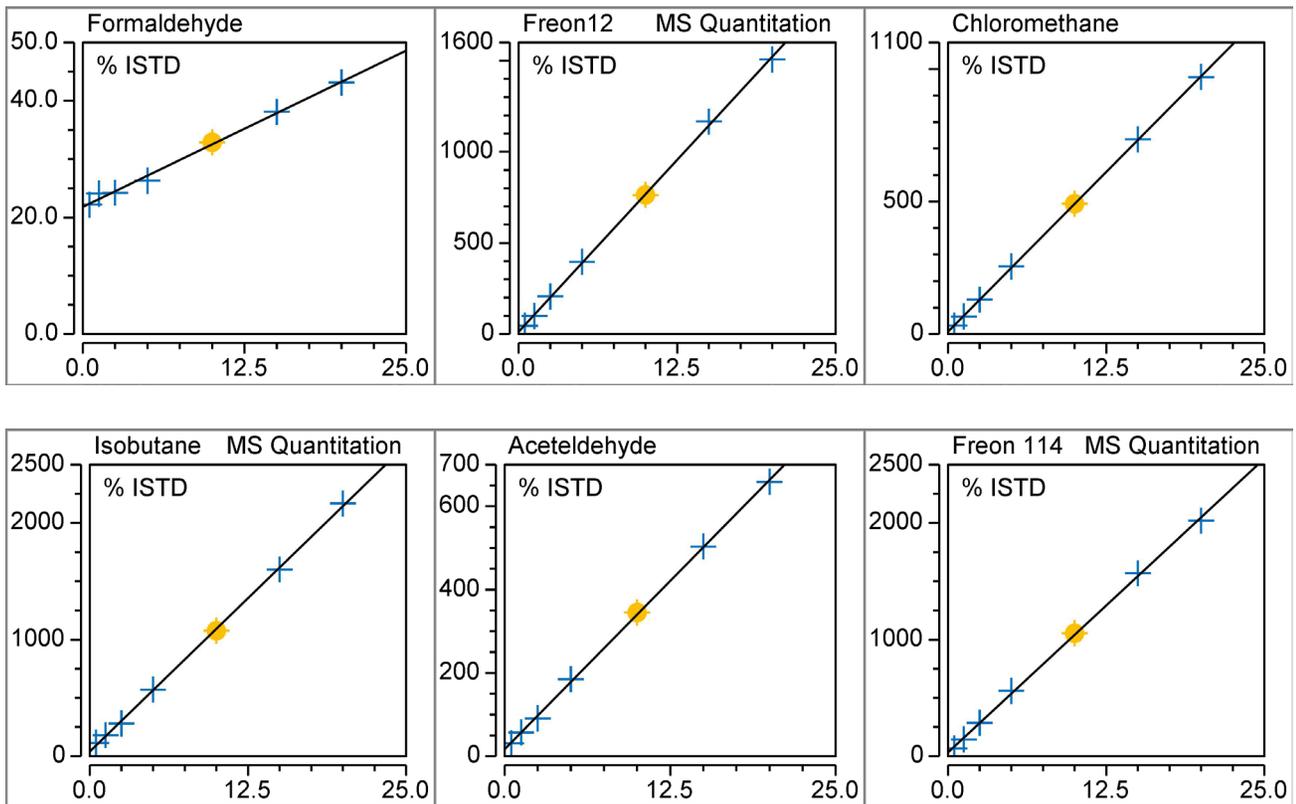
2.5ppb 浓度 重复进样 6 次，测试色谱峰面积重复性；以 0.5 ppb, 1.25 ppb, 2.5 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 15 ppb 和 20 ppb 建立标准曲线，一溴一氯甲烷、二氟苯、氖代氯苯和对溴氟苯 4 种物质作为内标。重复性和线性定性定量离子信息请参见表 2，图 4 所示 MS 柱分析化合物定量离子色谱图，图 5 MS 通道化合物内标曲线。

21	2-Propanol	15.17	0.9992	2.25	45	43	27
22	Pentane	15.76	0.9991	1.44	43	42	41
23	2-Methyl-1,3-butadiene	16.04	0.9991	2.72	67	68	53
24	trans-2-Pentene	16.25	0.9993	2.14	55	70	42
25	Vinylidene chloride	16.44	0.9992	1.68	61	96	98
26	cis-2-Pentene	16.72	0.9996	1.85	55	42	70
27	Methylene chloride	16.84	0.9996	1.49	49	84	86
28	Carbon disulfide	17.35	0.9997	1.84	76	78	44
29	Freon 113	17.64	0.9991	1.37	101	151	103
30	2,2-Dimethylbutane	17.99	0.9990	1.67	43	57	71
31	Methacrolein	19.05	0.9997	1.09	41	39	70
32	trans-1,2-Dichloroethene	19.21	0.9996	1.48	61	96	98
33	1,1-Dichloroethane	19.67	0.9993	1.53	63	65	83
34	Cyclopentane	19.77	0.9996	3.31	42	55	70
35	Vinyl acetate	19.89	0.9990	3.69	86	43	44
36	Methyl tert-butyl ether	19.91	0.9996	3.54	73	57	41
37	2-Methylpentane	20.14	0.9997	3.15	43	42	41
38	2,3-Dimethylbutane	20.15	0.9997	3.16	42	43	41
39	Butanal	20.33	0.9997	2.79	44	43	72
40	2-Butanone	20.61	0.9998	3.05	43	72	29
41	3-Methylpentane	21.04	0.9994	3.00	57	56	41
42	1-Hexene	21.39	0.9995	3.26	56	41	42
43	cis-1,2-Dichloroethene	21.56	0.9996	3.22	61	96	98
44	Bromochloromethane	21.89	-	2.33	130	128	93
45	n-Hexane	22.09	0.9995	2.92	57	86	41
46	Ethyl Acetate	22.11	0.9994	3.65	61	43	45
47	Chloroform	22.20	0.9991	3.29	83	85	47
48	Tetrahydrofuran	23.04	0.9997	2.79	42	41	72
49	Butenal	23.58	0.9994	2.40	41	39	70
50	1,2-Dichloroethane	23.72	0.9994	2.79	62	27	49
51	Methylcyclopentane	23.78	0.9997	2.92	56	41	69
52	2,4-Dimethylpentane	23.94	0.9996	2.70	43	57	41
53	1,1,1-Trichloroethane	24.27	0.9994	2.78	97	99	117
54	Benzene	25.20	0.9995	2.98	78	77	52
55	Carbon chloride	25.52	0.9994	2.81	117	119	121
56	Cyclohexane	25.79	0.9995	2.80	56	84	41
57	1,4-Difluorobenzene	25.91	-	5.33	114	88	
58	2-Methylhexane	26.12	0.9996	2.69	43	85	42
59	2,3-Dimethylpentane	26.28	0.9995	2.81	56	43	57
60	Pentanal	26.56	0.9999	2.43	44	29	41
61	3-Methylhexane	26.63	0.9997	2.69	43	71	57

62	1,2-Dichloropropane	26.86	0.9998	3.02	63	62	27
63	Bromodichloromethane	27.23	0.9992	2.68	83	85	47
64	Trichloroethylene	27.33	0.9994	2.92	95	130	132
65	1,4-Dioxane	27.35	0.9996	3.79	88	58	28
66	2,2,4-Trimethylpentane	27.46	0.9992	2.54	57	56	41
67	Methyl methacrylate	27.68	0.9999	2.38	41	69	39
68	Heptane	27.95	0.9991	2.47	43	57	71
69	trans-1,3-Dichloropropene	29.06	0.9998	2.79	75	39	77
70	4-Methyl-2-pentanone	29.18	0.9997	2.52	43	58	57
71	Cyclohexylmethane	29.35	0.9990	3.31	83	55	41
72	cis-1,3-Dichloropropene	30.11	0.9998	2.54	75	39	77
73	1,1,2-Trichloroethane	30.50	0.9994	3.10	97	83	99
74	2,3,4-Trimethylpentane	30.83	0.9994	2.50	43	71	70
75	Toluene	31.13	0.9993	3.18	91	92	65
76	2-Methylheptane	31.49	0.9995	2.40	43	57	42
77	2-Hexanone	31.67	0.9996	2.56	43	58	57
78	3-Methylheptane	31.90	0.9991	2.42	43	57	85
79	Chlorodibromomethane	32.01	0.9990	2.96	127	129	131
80	Hexanal	32.10	0.9993	2.62	56	44	41
81	1,2-Dibromoethane	32.57	0.9990	2.94	107	109	
82	Octane	33.18	0.9997	2.54	43	57	85
83	Tetrachloroethylene	33.57	0.9995	3.91	166	164	129
84	C6Cl-D5	34.99	-	5.63	117	82	
85	Chlorobenzene	35.09	0.9996	3.31	112	77	114
86	Ethylbenzene	35.93	0.9990	3.00	91	106	51
87	m/p-Dimethylbenzene	36.35	0.9990	2.77	91	106	105
88	Tribromomethane	36.55	0.9997	2.96	173	171	175
89	Styrene	37.19	0.9991	3.20	104	103	78
90	1,1,2,2-Tetrachloroethane	37.40	0.9993	3.20	83	85	95
91	o-Dimethylbenzene	37.47	0.9991	2.36	91	106	105
92	Nonane	37.90	0.9992	2.65	43	57	41
93	BFB	38.58	-	5.53	174	176	95
94	Isopropylbenzene	38.91	0.9958	3.31	105	120	77
95	Benzaldehyde	39.85	0.9995	3.87	106	105	77
96	n-Propylbenzene	40.25	0.9994	3.43	91	120	92
97	m-Ethylmethylbenzene	40.52	0.9991	3.60	105	120	91
98	p-Ethylmethylbenzene	40.65	0.9995	3.53	105	120	106
99	1,3,5-Trimethylbenzene	40.84	0.9991	3.54	105	120	119
100	o-Methylethylbenzene	41.40	0.9992	2.92	39	120	105
101	1,2,4-Trimethylbenzene	42.02	0.9981	4.02	105	120	119
102	Decane	42.24	0.9993	3.01	43	57	41
103	Benzyl chloride	42.43	0.9991	3.51	91	126	65

104	1,4-Dichlorobenzene	42.51	0.9984	4.39	146	148	111
105	1,3-Dichlorobenzene	42.70	0.9988	4.85	146	148	111
106	1,2,3-Trimethylbenzene	43.32	0.9997	1.67	105	120	119
107	1,2-Dichlorobenzene	43.77	0.9990	3.78	146	148	111
108	m-Diethylbenzene	44.24	0.9991	5.31	119	105	134
109	p-Ethylethylbenzene	44.55	0.9993	3.29	119	105	134
110	m-Tolualdehyde	44.55	0.9990	5.28	91	65	120
111	Undecane	46.37	0.9991	7.00	57	43	41
112	1,2,4-Trichlorobenzene	50.23	0.9993	7.49	180	182	184
113	Dodecane	50.75	0.9992	6.56	57	43	71
114	Naphthalene	50.77	0.9993	4.78	128	129	127
115	1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene	52.47	0.9990	4.37	225	223	227

低沸点化合物:



高沸点化合物:

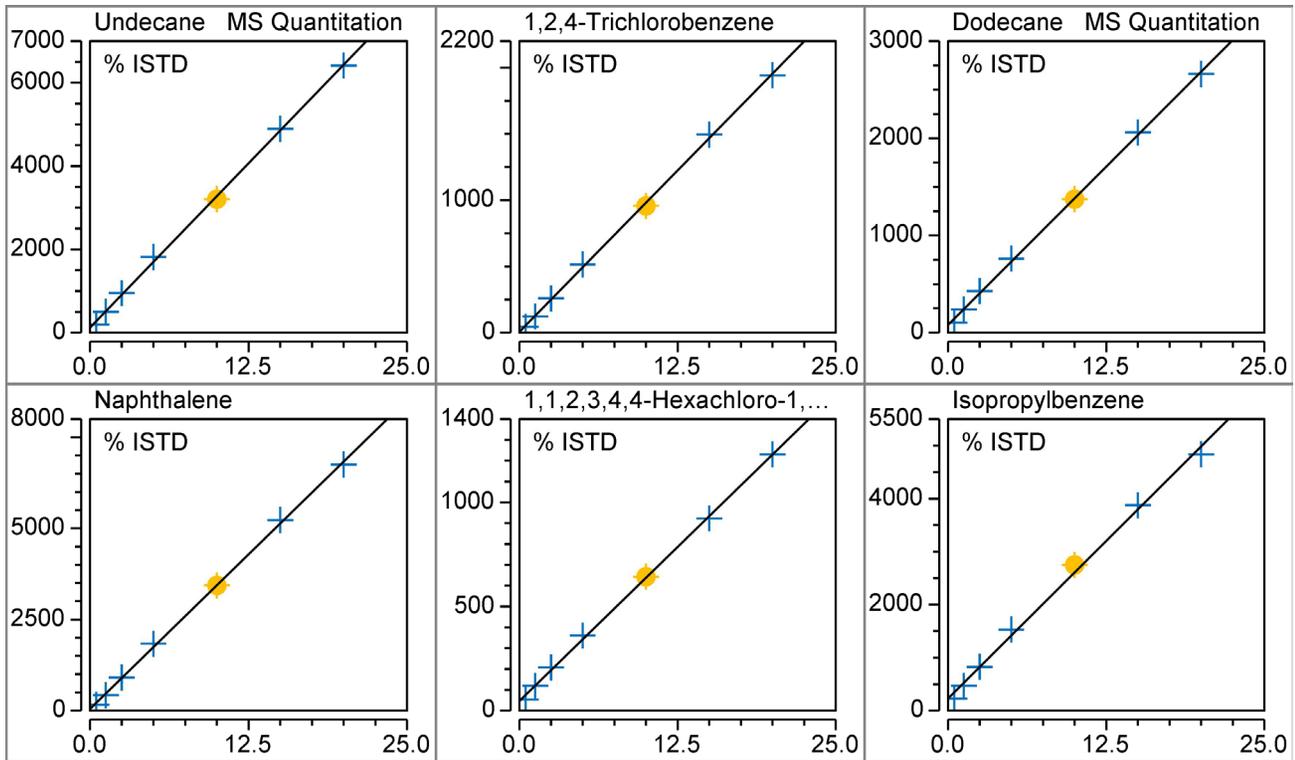


图 5. MS 通道部分化合物内标曲线

2.3 仪器检出限

采用该系统对空气 VOCs 进行分析检测, 在采样量为 50 mL 情况下, 0.5 ppb 标准气体峰型对称完整, 信噪比(S/N)远大于 3, 根据三倍信噪比计算检出限, 多数化合物仪器检出限可达 0.005 ppb。

3、结果与讨论

3.1 PAMS、TO-15 和 TO-11A 醛酮类化合物一次进样, 同时测定:

为了便于检测工作的开展, 本方法提供一个一次进样分析 117 种待测 VOCs 成分的方法, 包括 PAMS 和 TO-15 共 104 种 VOCs, 还包括 13 种醛酮化合物的分析, 其中有低沸点的甲醛、乙醛等, 峰型对称, 响应灵敏。特征碎片色谱图见图 6、图 7。

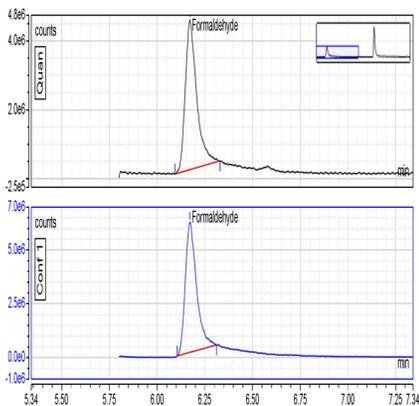


图 6. 甲醛特征碎片色谱图

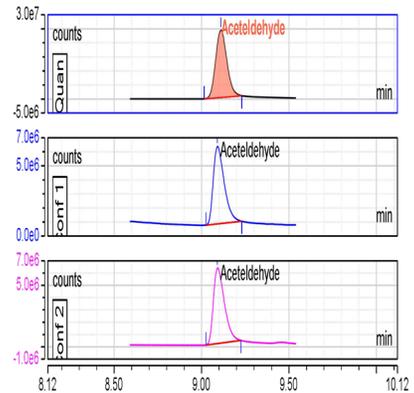


图 7. 乙醛特征碎片色谱图

3.2 柱箱温度

C₂-甲醛-C₃在常温下(35℃及以上),很难分离,难以实现切割,甲醛在FID检测器上灵敏度差,不能满足分析需求,因此为将甲醛切割至MS上进行分析,使用液氮冷冻柱温箱,使柱温箱温度降至5℃进行分析,确保C₂、甲醛、C₃及二氟二氯甲烷有良好的分离度,为中心切割程序提供保证。

3.3 Deans' Switch 中心切割技术

117中VOCs物质包含从C₂到C₁₂的碳氢化合物,若使用一根色谱柱,对最轻和最重的烃类都难以保证最优化的分离。因此,本方案使用了Deans' Switch的中心切割技术,

中心切割指的是在色谱运行过程中某一特定的时刻或特定的时间段内,将一根色谱柱的流出物转移到第二根具有不同固定相的色谱柱上。利用这一技术,可以实现在同一仪器上的同一次分析运行中,使用两根不同的色谱柱来提高GC的分离效能。

Deans' Switch中心切割技术有极其低的死体积、超高惰性、安装简单、方便。Deans' Switch中心切割技术具有便捷的计算机软件,方便进行参数条件计算。安装示意图见图8。

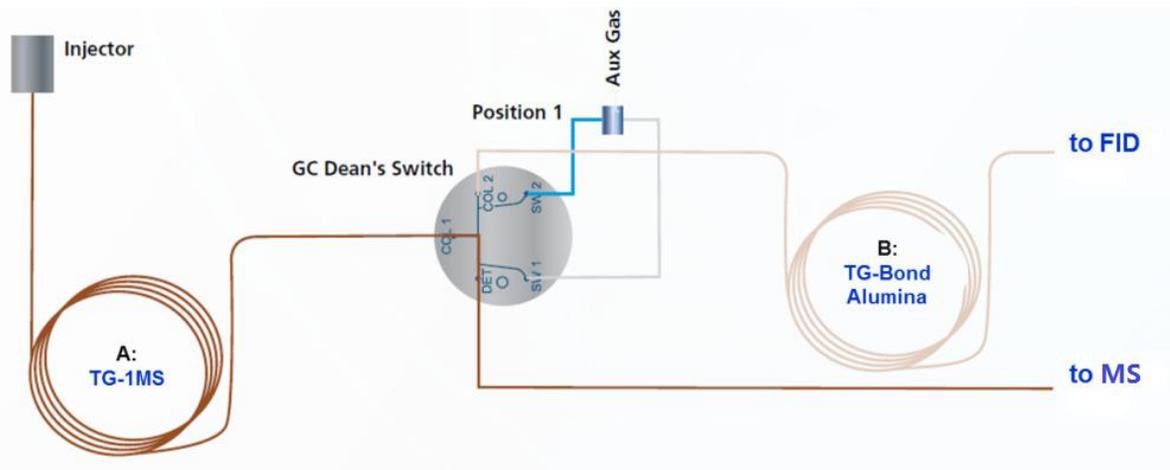


图 8. Deans Switch 中心切割示意图

4、小结

- 4.1 该方案使用液氮冷却柱温箱,中心切割技术,可同时满足《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》要求的57种PAMS化合物的检测、PAMS未涉及的47种TO-15目标化合物的检测及TO11A的13种醛酮的检测,一次进样同时完成117种化合物的测定。
- 4.2 该方法对于难检测的甲醛,乙醛具有良好的峰型及灵敏度,解决了甲醛乙醛必须使用HPLC分析的问题。
- 4.3 该系统仪器灵敏度高,可以监测ppt级的环境污染物,且仪器线性好,稳定性高。
- 4.4 采用质谱检测器进行检测,可实现选择离子扫描和全扫描同时采集,兼具定性能力强,灵敏度高的特点。

全扫描可用于目标化合物以外的未知化合物定性,而选择离子扫描用于痕量目标化合物的定量,消除基质干扰及提供超高灵敏度。

- 4.5 采用变色龙软件控制GC-MS系统,简单、智能化地实现数据集采、处理及报告输出。也可以实现网络化管理,将所有的仪器数据自动汇总到中央服务器,客户可以直接对网络内所有仪器数据进行直接比较,可以快速得到各站点的数据及环境空气站点间变化规律。同时变色龙兼具数据审计追踪功能,以满足数据完整性、安全性。

致谢

感谢中国科学院生态环境研究中心张晓山老师为本方法的开发提供的帮助与指导,感谢黄海梅博士给予的帮助与辛勤付出;感谢四川中测标物科技有限公司提供标气。

参考文献

- [1] HJ 759-2015 《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样 气相色谱 - 质谱法》.
- [2] U.S. EPA "Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors", EPA/600-R-98/161, September 1998, issued by National Exposure, Research Laboratory, Research Triangle Park, NC 27711.
- [3] 《Deans Switch-GC-FID/MS 法全在线监测环境空气中 108 种 VOCs 污染物》,车金水,赛默飞世尔科技(中国)有限公司.



赛默飞
官方微信



赛默飞色谱
和质谱中国

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
S C I E N T I F I C