

简 报

空气及非金属材料脱气中苯的 GC/MS—SIM 分析方法

丁芳 何正杰 姜洁 何新

(航天医学工程研究所 北京 100094)

苯属于 VOC,是世界卫生组织确认的致癌、致畸、致突变的“三致”化合物。鉴于苯对人体健康的危害,国家制定了一系列关于苯的卫生标准。为快速、准确地对空气及非金属材料脱气中的苯进行定性定量分析,我们使用稍加改装的热解析装置 Tekmar6000 进样,建立苯的 GC/MS—SIM 分析检测方法,并用外标定量法测定一种非金属材料中苯的脱气量。

实验 试剂和材料: T014 标气,美国 Supelco, Inc.,用高纯氦气(He)稀释至标气中苯的含量为 4.4ppb/ml。GC/MS 调机标准 BFB(对溴氟苯),使用美国 ULTRA Scientific Inc.,浓度为 25 μ g/g。待测样品双燕胶水,良乡轮胎厂出品,称取 1.2161g,密封于玻璃容器中,置于恒温箱中 50 $^{\circ}$ C 脱气 72h。每次抽取待测样品脱气 6ml,用高纯 He 稀释后进样,做三次平行测定。仪器分析条件:(1) Tekmar6000 AERO Trap Desorber:捕集阱捕集温度 100 $^{\circ}$ C,解析温度 240 $^{\circ}$ C,角析时间 4min,烘烤温度 250 $^{\circ}$ C,烘烤时间 10min,捕集阱进样口压力 70kPa,载气的柱前压、线速度及流量利用 GC 的电压力控制(EPC)控制, Tekmar6000/GC 的传输线温度 200 $^{\circ}$ C。(2) Finnigan Mat GCQ GC/MS System: GC: CHROMPACK 公司色谱柱 60m $\times$ 0.25mmWCOT 非极性弹性石英毛细管柱,膜厚 0.25 μ m 载气为高纯 He;柱箱程序升温步骤为:35 $^{\circ}$ C (1min) - (15 $^{\circ}$ C/min) - 250 $^{\circ}$ C (2min); MS:电离方式 EI;电离能 70eV;发射电流 μ A;SIM 扫描离子为 39、50、78amu,扫描次数 1 μ scan/s,以 FullScan 模式扫描做对照;离子源温度 200 $^{\circ}$ C;传输线温度 275 $^{\circ}$ C。GC/aMS 经 FC43(全氟三丁胺)调机,再使用性能化合物 BFB,分流这样 1 μ l,进样口温度 250 $^{\circ}$ C,柱箱程序升温 60 $^{\circ}$ C (1min) - (10 $^{\circ}$ C/min) - 250 $^{\circ}$ C (5min)。当 BFB 关键离子丰度达到标准时即进行分析工作。响应因子(RF)的测定及校准曲线的制备:(1) RF 测定:抽取稀释的 T014 标气 40ml,浓度为 176ppb,稀释后进样计算 RF 值。做五次平行测定,计算平均 RF 值、标准偏差(SD)和相对标准差(RSD)。(2) 校准曲线的制备:分别抽取稀释 T014 标气 5ml、10ml、20ml、40ml 和 80ml,浓度分别为 22ppb、44ppb、88ppb、176ppb 和 352ppb。每一浓度标气样本稀释后进样,做三次平行测定。记录每一浓度标气样本三次积分面积的平均值,建立校准曲线。GC/MS 自动计算直线回归方程及相关系数。(3) MDL 的测定:方法最低检测限(MDL)参考 Keith 建议的方法。(4) 样品测定:外标定量法,做三次平行测定,记录平均积分面积,代入校准曲线的直线回归方程,计算出样品中苯的脱气量。

结果和讨论 SIM 扫描模式检测苯的总离子流图(见图 1), 该图中仅显示苯样品的色谱峰。RF 值测定: 五次平行测定的平均 RF 值为 4.501×10^{-3} , 计算出标准偏差为 3.419×10^{-4} , 相对标准差为 7.596%, 小于 10%, 表明仪器重现性良好。建立校准曲线(见图 2), 其中 X 轴表示进样浓度(即: 样本进样量 ml $\times 4.4$ ppb/ml), Y 轴表示积分面积。计算出直线回归方程: $Y = 110.7X + 6628$, 相关系数为 0.997。苯的 MDL 为 610.2 ng/m^3 (190.7 pptv), FullScan 模式的 MDL 为 502 ppt。与 Suya Wang 等报道的 GC/FID 检测空气中苯的 MDL 相比, 显示本方法的灵敏度较高。样品平均积分面积为 1.338×10^8 , 代入直线回归方程, 根据脱气量公式计算出样品双燕胶水中苯的脱气量为 $132.2 \mu\text{g/g}$, (1 大气压, 50 °C, 72h)。在样品脱气成分分析的预试中显示, 胶水具有较强刺激性气味, FullScan 模式检测发现, 样品脱出的 VOCs 中苯的含量远远高于其他物质。

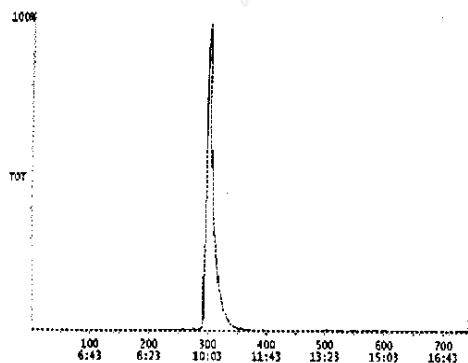


图 1 苯的 SIM 谱图

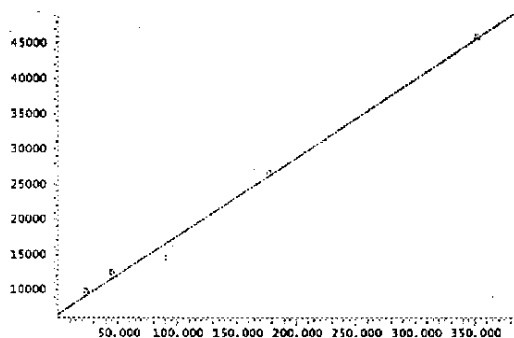


图 2 苯的校准曲线

苯的 GC/MS—SIM 定性定量是一种快速、灵敏度高、针对性强的检测方法。使用 SIM 模式检测样本中的苯, 灵敏度比 FullScan 模式提高 1 个数量级, 全过程需要 25 分钟, 可方便有效地对空气及非金属材料脱气中苯进行分析鉴定。在每次使用该方法前应执行调机程序, 重新制备校准曲线, 随时进行 GC/MS 本底检查, 必要时进行扣本底校正。

GC/MS - SIM Analysis Method for Benzene in Ambient Air and Offgas of Nonmetal Material

Abstract

We have built GC/MS - SIM analysis method for benzene in ambient air and offgas of non-metal material and determined the concentration of benzene in the offgas of a kind of nonmetal material with external standard quantity method.