

密闭环境中挥发性有机化合物 GC/MS 分析的质量保证*

何正杰 于 芳 姜 洁 何新星
(航天医学工程研究所 北京 100094)

[摘要]参考 EPA TO-14 方法,以稍加改装热解析装置 Tekmar6000 作为进样系统,对密闭环境中挥发性有机化合物(VOCs)的 GC/MS 分析方法进行外标定量研究。

关键词:挥发性有机化合物 Tekmar6000 色谱/质谱 外标定量

1 前言

密闭环境中的大气质量是航天医学中一个重要的研究对象,其中的挥发性有机化合物(VOCs)给生活人员的健康来了很大的危害,为了便于工程上对密闭环境中的挥发性有机化合物(VOCs)进行净化,确定 VOCs 种类和含量非常重要。本实验以 EPA TO-14 方法为基础,对 GC/MS 定性方法及其外标定量法质量保证进行了研究。

2 实验

2.1 仪器设备

Tekmar6000 AERO Trap Desorber, Finnigan Mat GC/MS System。

2.2 试剂和材料

2.2.1 TO-14 标气, Supelco, Inc

2.2.4 挥发性 GC/MS 调机标准 BFB (对溴氟苯) 美国 ULTRA Scientific Inc, 浓度为 $25\mu\text{g/g}$ 。

2.3 实验条件

2.3.1 仪器分析条件:

(1) Tekmar6000 条件: 捕集阱捕集温度 -100 , 解析温度 240 , 解析时间 4m in , 烘烤温度 250 , 烘烤时间 10m in , 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 EPC 控制, Tekmar6000/GC 的传输线温度 200 。

(2) GC 条件: Chrompack 公司色谱柱 $60\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ WCOT 非极性弹性石英毛细管柱; 载气为 99.995% 高纯 He, 并加脱烃、脱氧过滤器进一步纯化; 柱箱程序升温 30 (5m in)— 2 (1m in)— 80 — 4 (1m in)— 150 — 15 (1m in)— 250 (10m in)。

* 2000-01-10 收

(3)MS 条件: 电离方式 EI; 电离能 70eV; 发射电流 250 μ A; 扫描质量范围为 30~280amu, 扫描次数 10 μ scan/s; 离子源温度 200 ; 传输线温度 275 。运用了环保调机因子(见表 1), 得到 BFB 谱图, 见图 1。

表 1 环保调机因子

质量数 (m/z)	起始丰度 (%)	结束丰度 (%)
50	100	100
150	50	50
200	100	100
250	50	50
350	100	100

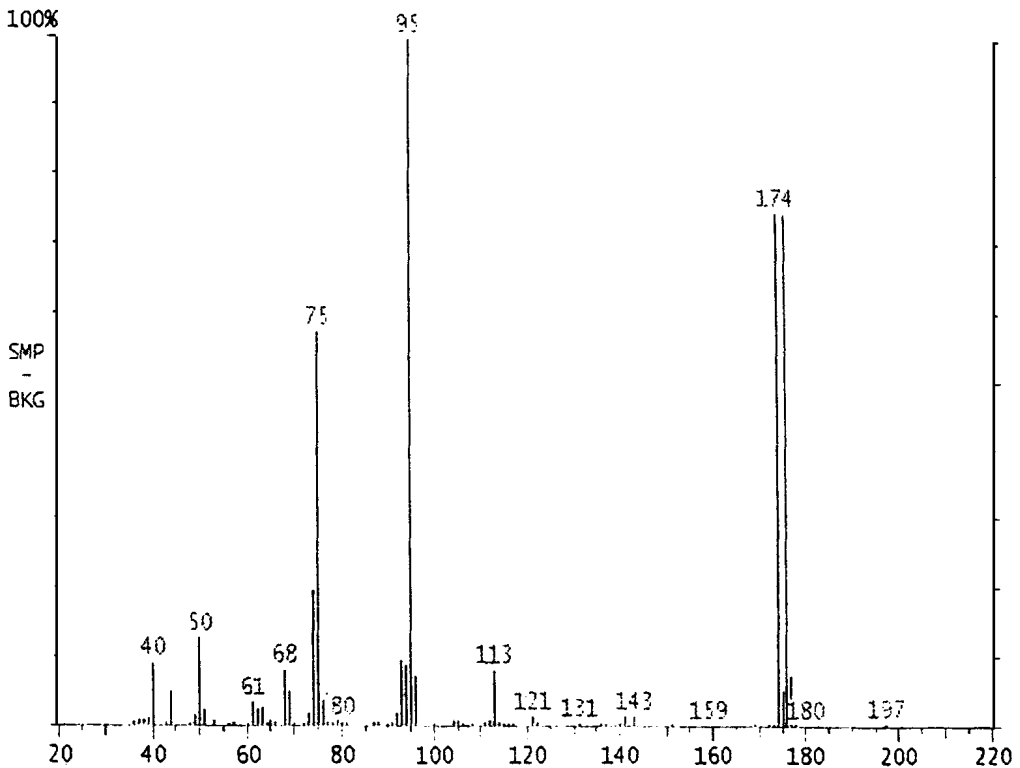


图 1 BFB 质谱峰形图

3 结果和讨论

3.1 稳定性测定

利用 BFB 来测量仪器的稳定性, 每间隔 24 小时进一次 BFB 样, 比较其离子丰度变化情况。48 小时内 BFB 离子丰度变化不大, 但在第 72 小时离子丰度发生了较大变化, 特征离子 75⁺ 已经不能满足要求, 见表 2。

表 2 BFB 质量强度及丰度准则

质量数 (M/Z)	实验前	24 小时	48 小时	72 小时	相对丰度准则
50	16.71	17.21	16.87	36.97	质量数 95 的 15% ~ 40%
75	67.35	65.74	71.87	94.54	质量数 95 的 30% ~ 80%
95	100.00	100.00	100.00	100.00	基峰, 相对丰度为 100%
96	7.38	7.51	7.39	6.79	质量数 95 的 5% ~ 9%
173	0.69	0.71	0.70	0.49	小于质量数 174 的 2%
174	66.42	61.41	59.93	55.80	大于质量数 95 的 50%
175	6.93	7.34	7.08	7.53	质量数 174 的 5% ~ 9%
176	99.62	98.81	96.97	96.77	质量数 174 的 95% ~ 101%
177	6.16	6.49	6.57	6.46	质量数 176 的 5% ~ 9%

3.2 在仪器系统稳定的情况下,进行了全扫描模式检测 TO-14 标气,所得到的总离子流色谱图见图 2,实验过程中,由于色谱的最低温度只为-30,39 成分的 TO-14 标气在本次实验中只检测到了 36 种, F12、氯乙烷、3-氯丙烷三种物质没有检测到。色谱图上前面几种物质峰形不好,导致重现性没有后面的物质好,实验装置色谱部分有待进一步改进。并且 1,2,4-三氯苯在色谱柱上响应不好。色谱图前面有几个峰形较宽,不便于自动积分,后面的峰形分离都很好,便于自动积分。

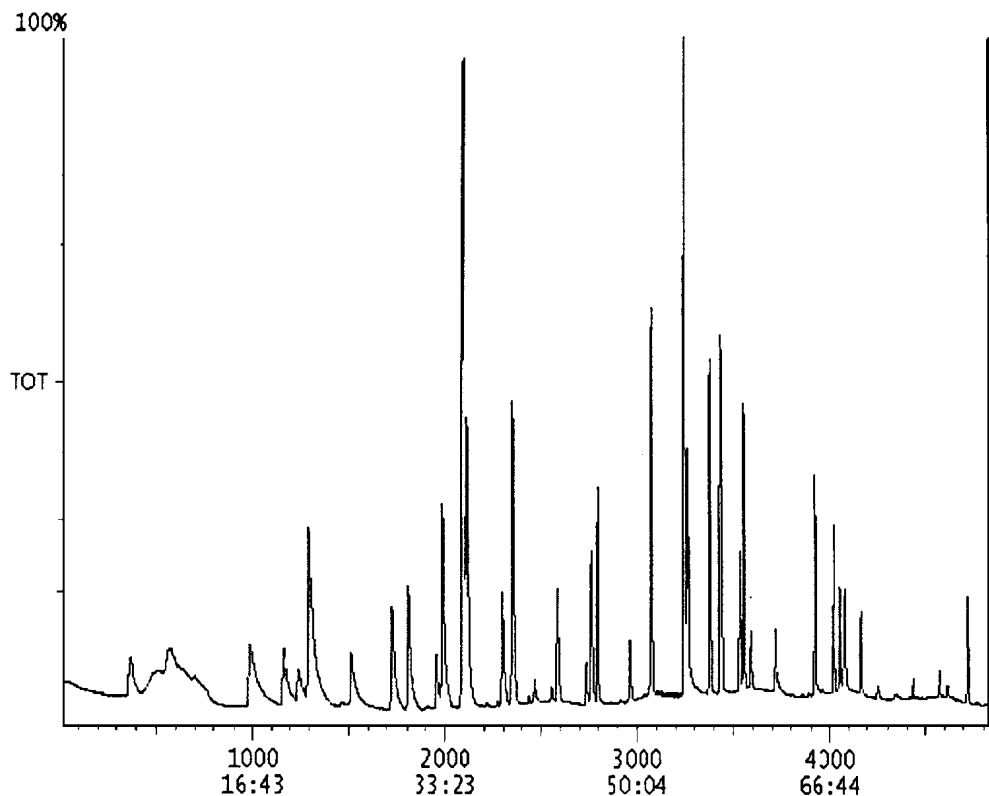


图 2 全扫描模式检测 TO-14 标气的总离子流图

3.3 外标定量法 TO-14 标气中各种成分最低检测限的测定: 抽取稀释的 TO-14 标气 100ml, 其中各种成分浓度为 100ppb 左右。进行五次平行测定, 计算单位含量的积分面积值, 并计算其相对标准差(变异系数), 各成份的相对标准差都小于 10%。最低检测限参考 Keith 建议的方法测定, 计算 TO-14 中每种标准物测定结果的标准偏差, 乘以测定结果在置信性在 95% 情况下的 t 值($t=2.78$), 所得结果即为每种标准物的方法最低检测限 (MDL) 见表 3。

表 3 TO14 各种成分最低检测限的测定

化合物名称	100ml-1	100ml-2	100ml-3	100ml-4	100ml-5	RSD (%)	MDL (ppt)
氯甲烷	0.74	0.73	0.79	0.75	0.72	3.24	451
氟里昂-114	4.29	4.35	4.84	4.9	4.53	5.43	755
溴甲烷	3.25	3.15	3.41	3.88	3.52	7.36	1023
氟里昂-11	12.93	11.83	12.15	12.38	12.33	2.91	405
1,1-二氯乙烯	17.32	16.83	17.48	17.99	17.22	2.17	302
二氯甲烷	15.93	15.1	16.63	15.62	15.89	3.13	436
氟里昂-113	33.56	32.95	37.5	35.22	35.62	4.6	640
1,1-二氯乙烷	1.67	1.63	1.71	1.69	1.66	1.62	225
顺-1,2-二氯乙烯	15.5	15	14.31	14.72	14.55	2.76	384
氯仿	26.35	25.59	25.45	25.9	25.15	1.59	222
1,1,1-三氯乙烷	30.36	31.66	31.74	32.01	31.52	1.82	253
1,2-二氯乙烷	10.62	11.15	12.61	12.15	11.82	6.07	844
苯	55.08	50.13	50.6	53.75	53.27	3.61	502
四氯化碳	32.3	30.44	30.12	30.82	30.22	2.59	360
1,2-二氯丙烷	6.83	6.57	6.6	6.82	6.88	1.91	265
三氯乙烯	13.11	13.06	13.4	13.39	13.17	1.08	150
顺-1,3-二氯丙烯	9.33	8.55	9.17	9.35	8.98	3.25	451
反-1,3-二氯丙烯	3.79	3.27	3.61	3.74	3.67	5.07	705
甲苯	60.3	59.97	60.49	60.88	60.02	0.55	77
1,1,2-二氯乙烷	8.64	8.35	8.65	8.55	8.47	1.31	183
1,2-二溴乙烷	5.29	4.96	5.09	5.22	5.01	2.43	338
四氯乙烯	9.65	9.35	9.92	9.99	9.68	2.33	324
氯苯	17.34	16.59	17.78	17.38	17.15	2.25	312
乙苯	42.67	39.18	42.76	41.27	40.22	3.37	468
间+对二甲苯	71.28	73.71	88.49	81.89	78.5	7.74	1076
苯乙烯	14.37	15.45	15.26	15.71	15.5	3.06	425
邻二甲苯	22.59	21.25	23.35	23.15	22.85	3.27	455
1,1,2,2-四氯乙烷	13.55	13.29	12.78	12.82	13.18	2.22	308
1,3,5-三甲苯	10.29	9.64	10.33	9.85	10.18	2.67	371
1,2,4-三甲苯	12.13	11.87	12.12	12.38	12.2	1.35	188
间-二氯苯	6.22	5.73	6.41	6.15	6.33	3.83	533
对-二氯苯	5.3	4.79	5.45	5.15	5.15	4.24	590
邻-二氯苯	4.05	3.95	3.86	4.16	4.1	2.66	370
1,2,4-三氯苯	0.057	0.057	0.057	0.058	0.057	0.7	97
六氯丁二烯	0.75	0.72	0.78	0.82	0.79	4.44	618

3.4 重复性及仪器的灵敏度的测定: 计算响应因子(RF)值的标准偏差, 其公式如下: $RF = \text{浓度} / \text{积分面积}$ 。分别抽取稀释 T014 标气 50ml、75ml、100ml、150ml、250ml, 每一浓度标气样做三次平行测定, 计算得到响应因子(RF)值的标准偏差小于 30%。见表 4。建立校准曲线时, 色谱峰形分离得比较好的成分, 利用 GC/MS 系统自动拟合直线, 计算直线回归方程及相关系数 r ; 色谱峰形分离得不太好的成分, 就手动转移数据, 利用数理统计软件拟合直线, 计算直线回归方程及相关系数 r 。

表 4 T014 标气中各成分在不同进样下的 RF 值

化合物名称	50ml	75ml	100ml	150ml	250ml	RSD (%)	拟合曲线 方式
	RF	RF	RF	RF	RF		
氯甲烷	0.6158	0.3785	0.7337	0.7263	0.768	22.11	手动
氟里昂-114	0.0407	0.0349	0.0292	0.0315	0.0357	11.41	手动
溴甲烷	0.6649	0.5217	0.587	0.4115	0.5066	15.71	手动
氟里昂-11	0.0544	0.0491	0.0481	0.0484	0.0476	5.02	手动
1,1-二氯乙烷	0.0876	0.0891	0.0896	0.0805	0.0891	3.91	手动
二氯甲烷	0.1287	0.1374	0.1271	0.1383	0.1303	3.48	自动
氟里昂-113	0.0978	0.0808	0.0741	0.0807	0.0773	9.997	自动
1,1-二氯乙烷	0.1496	0.1478	0.1464	0.1575	0.1456	2.87	自动
顺-1,2-二氯乙烯	0.1294	0.1325	0.1303	0.1309	0.1363	1.84	自动
氯仿	0.0653	0.0641	0.0636	0.0633	0.0636	1.11	自动
1,1,1-三氯乙烷	0.0613	0.0605	0.0606	0.0615	0.0656	3.05	自动
1,2-二氯乙烷	0.1952	0.1924	0.1952	0.1896	0.1932	1.08	自动
苯	0.025	0.026	0.0263	0.0252	0.027	2.83	自动
四氯化碳	0.0457	0.0455	0.0475	0.0452	0.0471	1.99	自动
1,2-二氯丙烷	0.2776	0.2884	0.285	0.2806	0.2821	1.31	自动
三氯乙烯	0.1166	0.1199	0.1139	0.1171	0.112	2.35	自动
顺-1,3-二氯丙烯	0.2274	0.2383	0.2348	0.2309	0.229	1.71	自动
反-1,3-二氯丙烯	0.0581	0.0632	0.0581	0.059	0.0614	3.37	自动
甲苯	0.0315	0.0357	0.0361	0.036	0.0361	5.12	自动
1,1,2-三氯乙烷	0.2525	0.2688	0.2627	0.2666	0.2739	2.71	自动
1,2-二溴乙烷	0.4513	0.4047	0.4999	0.4397	0.3959	8.47	自动
四氯乙烯	0.1966	0.2317	0.2183	0.2179	0.1972	6.38	自动
氯苯	0.1402	0.1343	0.114	0.1533	0.1289	9.64	自动
乙苯	0.0554	0.0601	0.0506	0.056	0.058	5.66	自动
间+对二甲苯	0.0395	0.0364	0.0316	0.035	0.0327	7.98	自动
苯乙烯	0.2355	0.2423	0.2483	0.2669	0.2189	6.48	自动
邻二甲苯	0.1755	0.1563	0.1553	0.1401	0.1381	8.82	自动
1,1,2,2-四氯乙烷	0.1299	0.1448	0.1398	0.1617	0.1667	9.23	自动
1,3,5-三甲苯	0.2722	0.272	0.2436	0.2923	0.2426	7.18	自动
1,2,4-三甲苯	0.2264	0.2328	0.2061	0.2599	0.2704	9.72	自动
间-二氯苯	0.3359	0.3425	0.3171	0.327	0.3769	5.998	自动
对-二氯苯	0.3938	0.4615	0.4331	0.4463	0.4551	5.49	自动
邻-二氯苯	0.7768	0.7911	0.7804	0.8059	0.8265	2.29	自动
1,2,4-三氯苯		27.9851	28.4091	22.2222	21.815	15.41	手动
六氯丁二烯	2.3776	2.3285	2.1236	2.4494	2.0961	6.18	自动

3.5 建立校准曲线。以四氯化碳为例,建立五点校正的标准曲线和回归方程。其中 X 轴表示进样浓度(即:样本进样量 ml × 浓度 ppb), Y 轴表示积分面积,回归曲线及直线方程见图 4。

Calibration Plot (Ext Stds) Filename: 007-1 Correlation Coeff: 0.997
CARBON TETRACHLORIDE Compound: 22 of 45 Calibration Points: 5
(Peak Area of Sample) vs (Amount of Sample Injected) (Lin|Lin)
Linear [$y = 22.34 x + -9.048E4$] Standard Deviation: 15195.

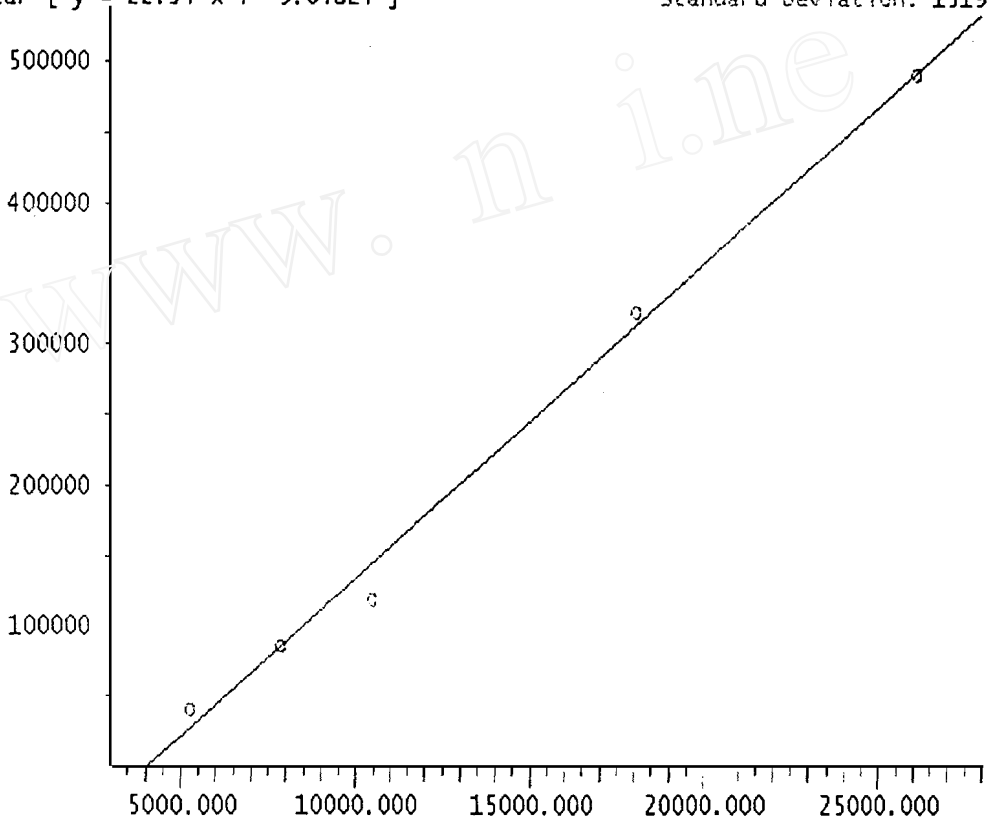


图 4 四氯化碳回归曲线及直线方程

4 结论

本次实验以 EPA TO - 14 方法为基础,采用外标定量法对 GC/MS 质量控制进行研究,结果表明在 48 小时内仪器系统稳定,整个实验过程中仪器的重现性、灵敏度达到要求。

参 考 文 献

- 1 李凌波, 林大泉, 籍伟等. 土壤及地下水中挥发性有机化合物的 GC/MS 分析及质量控制/质量保证. 现代有机质谱技术及应用 1999, 8: 259- 268
- 2 N inberry J T Carhart B S, Randall A J *et al* "Method TO - 14" Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, EPA -600/4- 89- 017, U S Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1988
- 3 Suya Wang, Shili Liu, Robert J Carley *et al* Examination of GC/FID for the Analysis of Modified Method To- 14 for VOCs in Ambient Air, Tekmar Application Note, 1995, V 01 5, 1
- 4 Keith L M, Crummentt W, Deegan J Jr *et al* Anal Chem, 1983, 55: 2210
- 5 EPA - METHOD TO - 14[S] Revision I O. June, 1988, 532

Qualitative Guarantee for GC/MS Analysis of Volatile Organic Compounds in Sealed Space

He Zhengjie, Yu Fang, Jiang Jie, He Xinxing
(Institute of Space Medico- Engineer, Beijing 100094, China)

Received 2000-01-10

Abstract

On the basis of EPA TO - 14 method, we have analyzed TO - 14 standard sample by GC/MS with Tekmar6000 which has been slightly changed. Qualitative guarantee of external standard quantity analysis has also been discussed in detail.

Key Words: volatile organic compound, Tekmar6000, GC/MS, external quantity