

大气中痕量有机物的 GC/MS 分析与研究

王跃思* 王明星 刘广仁

(中国科学院大气物理研究所 北京 100083)

施钧慧

(国家环境分析测试中心 北京 100029)

[摘要]本文介绍用一套自制的大气浓缩装置结合色谱/质谱,自动采样和分析城市污染大气及远离城市的自然本底大气中痕量有机物的过程。分析的目标化合物主要是烃类化合物(HCs)和氯氟烃类化合物(HCFCs)。用二级浓缩进样系统浓缩500~1000cm³空气样品,检测限可达20pptv(10⁻¹²摩尔比)。在玻璃微球填充的微型柱中浓缩的样品经加热被吹扫转移到色谱柱柱头,然后冷柱头以50℃/s的加热速度使浓集在其中的空气样品迅速汽化被“注射”到色谱柱中。用质谱检测每个被分离的有机化合物并用计算选择的特征离子峰面积法对其进行定量分析。

关键词:大气 有机物 分析 研究

1 前言

大气中的有机气体成分含量虽极低却是大气中最活跃的因素,微量气体浓度的变化在很大程度上影响着空气质量和气候的变化,特别是近年来人类活动向大气中释放的温室气体和有毒气体的不断增加,直接威胁着人类的生存空间。如氯氟烃类(CFCs)化合物和哈龙在对流层中很稳定,但当其上升到平流层的中上层后受紫外线辐射分解产生卤原子,这些卤原子(主要是氯和溴)会参与破坏臭氧的催化循环过程而自身结构不会损坏。平层中的臭氧是地球生物免遭太阳紫外辐射伤害的保护伞,并有控制大气温度的作用。若想保护地球的生态环境,措施之一就是要控制人类向大气中排放氯氟烃的量。目前世界许多国家都研制出了代替氯氟烃的化学原料,这些物质多数是含卤素不多或是完全不含卤素的烃类化合物,它们一般会与OH基团反应,在对流层中的寿命较短,不直接对O₃层造成威胁,但是这些分子结构中特有的C-H键会吸收8~12μm的光辐射,仍然是潜在的温室气体。因此研究氯氟烃的变化规律,检测其替代物在大气中的积累速度和它们在大气中的寿命,急需一种稳定可靠的分析方法。简单气相色谱与气相色谱/质谱法分析大气中的氯氟烃和其它有机成分,均受到仪器灵敏度和进样量的限制。1~5cm³气体进样可分析出来

1996年1月9日收

* 中国质谱学会第8次全国有机质谱年会(1995)青年优秀论文一等奖获得者

的有机成分仅有几种,只有对样品进行预浓缩,才有可能分析出几十种甚至几百种大气中的痕量有机成分。

本文论述的就是利用自己设计的大气样品浓缩进样器配以 GC/MS 对大气中的痕量有机成分进行分析的一套自动检测系统。

2 实验部分

本实验所采用的主要仪器为 Magnum 气相色谱/质谱系统(美国 Finnigen 公司)。四级离子阱技术为其提供了一个简单、易调和稳定的质谱仪,其全扫描灵敏度比一般四级质谱高得多,GC/MS 与组装的大气样品浓缩系统通过电路和气路组合在一起,完全可以实现调机、标定、样品分析和系统清洗自动化,微电脑控制可连续进行分析不需任何手工操作。整个分析系统配置情况见图1。

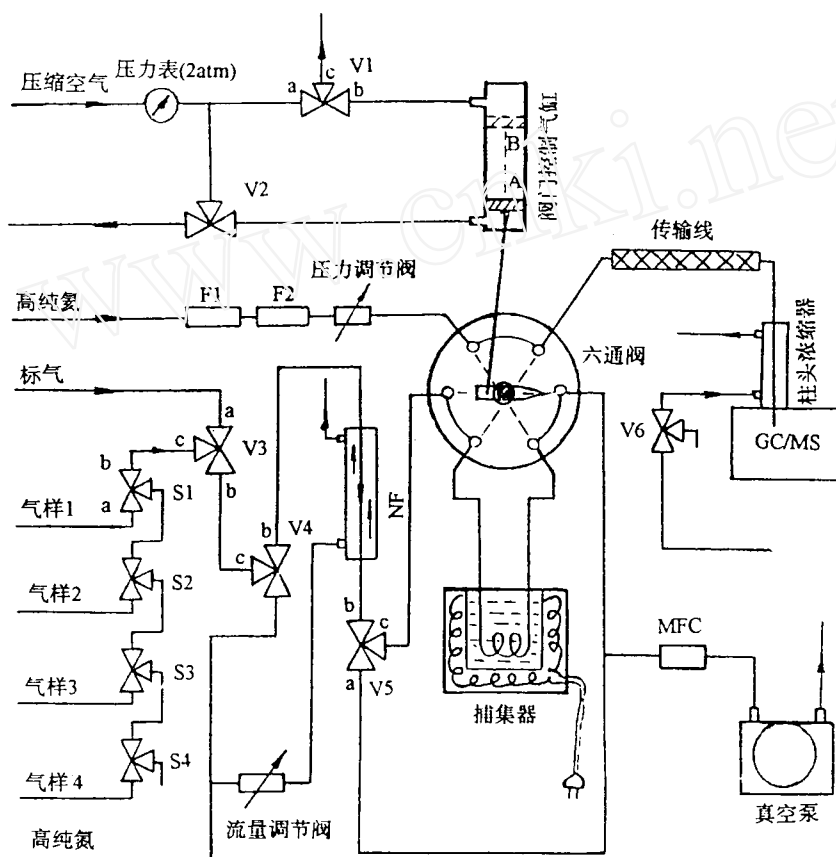


图1 大气浓缩进样系统配置示意图

V_x:三通电磁阀,断电时 b-c 连通,称常闭状态;通以 24VDC 时 b-a 连通,称常开状态;NF: Narion Dryer,气体样品除水管,美国 PUMA 公司产品;MFC:mass flow controller,质流量自动控制器;F1:烃类物质过滤器(10×180cm)不锈钢管内填活化13X 分子筛和活性炭;F2:脱氧过滤器(大连化物所)

2.1 气体样品浓缩器工作原理

气体浓缩器由三通电磁阀(荷兰 VERSA 公司)、六通进样阀(美国 Valco 仪器公司)、流量和压力调节阀(美国 NUPRO 公司)、自动流量控制器(中国北京圣业公司)、真空采样泵(美国 GAST 公司)、Narion Dryer(美国 PUMA 公司)、样品富集箱、传输线和柱头浓缩器等组成,其基本原理是在低温(Cryogen)下,捕捉(Capture)大气中的微量成分,然后高温解吸(Desorption)进入 GC/MS 进行分析检测,所以这里把气体样品浓缩器简称为 CCD 系统。

图1的配置可简称为 CCD/GC/MS 系统,即冷冻捕集/气相色谱/质谱分析系统。以分析气样1为例,描述其具体工作流程如下:根据微电脑软件设置的程序,三通电磁阀接通 24VDC,气样由 S1 的 a→b 经 V3 c→b、V4 c→b 进入 Narion Dryer 除去样品中的微量水分,经 V5 b→c 再经六通进样阀 Port 6→Port 5 进入捕集器。这时捕集器中充以液氮,温度控制在大约 -190~-180℃,气样中的有机痕量成分在富集管中富集(富集管为长 25cm、内径 2mm 的镍管,内填 80~100 目的去活玻璃微球)。其余成分经 MFC 被真空泵抽出。进样速度由 MFC 控制,为 50cm³/min,进样时间为 8min,进样量为 400cm³。第 8 分时 V1、V2 由常开状态转变为常闭状态,压缩空气驱动气缸活塞由 A→B,从而使六通两位进样阀由样品富集位置(实线连通线)转到进样位置(虚线连通线)。与此同时,捕集器迅速升温到 180℃,富集管中的成分被高纯氮气吹扫移动,经六通阀的 Port 5→Port 2,再经传输线(内径 1.5mm 镍管、外缠 2m 长 320W 加热带,加热温度为 220℃)到达柱头浓缩器。这时柱头浓缩器的温度被控制在 -150℃;同样在第 8 分钟时 S1 由常开状态转换到常闭状态,V4 由常闭状态转换到常开状态,高纯氮进入系统洗管线。经 4min 的加热解吸和吹扫,富集管中的有机成分被转换到色谱毛细柱的柱头,得到了进一步的浓缩,消除了 O₂ 的干扰,减少了死体积。此时(即第 12 分时)柱头浓缩器以 50℃/s 的加热率迅速把柱头的温度从 -150℃ 加热到 220℃,柱头有机微量成分经“闪蒸”过程进入色谱分离毛细柱,整个浓缩进样完成。同时,六通进样阀转回到原来的位置,高纯氮清洗富集管及整个气路系统,样品进入 GC/MS 系统分离检测采集质谱数据。经 25min 数据采集完毕,系统可以自动进入分析气样 2、气样 3……或标气过程。

2.2 GC/MS 分析条件

GC 条件:色谱柱 0.32×60m,SPB-5 弹性石英毛细管柱,膜厚 0.25μm;载气 99.995% 高纯氮气,并加脱烃,脱氧过滤器进一步纯化,柱前压 14psi;线速度 29cm/s,流量为 1.4L/min;柱箱升温程序 30℃,保持 5min 后升至 180℃(升温速率 8℃/min),保持 20min。GC/MS 接口温度为 170℃。

MS 条件:电离方式 EI;电离能 70eV;发射电流 10μA;离子源温度 220℃;全扫描范围 18~250amu;RF 电压 1750V;扫描速率 4μscans/s。

2.3 GC/MS 分析过程

起动 GC/MS,当水与空气本底合格后先用 FC₃ 调机,然后用 BFB(对溴氟苯)调机,当对溴氟苯关键离子丰度达到标准(见表 1)时,方可进行分析工作。

3 结果与讨论

参照美国 EPA TO-14方法,用外标法分析采于某城市上空的大气样品。所用标气为美国 Scott 公司配制的美国 EPA TO-14标气。原标气共39种目标化合物,每种成分的浓度约为100ppbv。把原标气用高纯氮稀释8倍(浓度约为12ppbv),并加3种标记化合物用 CCD 系统进样400cm³得到的总离子流色谱图及分段离子流色谱图见图2,其39种目标化合物分析结果见表2。峰 A~N 为非目标化合物,主要为标气中的烃类杂质。标记化合物 i1为溴氟甲烷;i2为1,4-二2氟苯;i3为氟苯-d5。

表1 对溴氟苯关键离子与离子丰度标准*

离子质量	离子丰度标准
50	基峰的15~40%
75	基峰的30~60%
95	基峰
96	基峰的5~9%
173	小于174峰2%
174	大于基峰50%
175	174峰的5~9%
176	174基峰的95~101%
177	176基峰的5~9%

* 美国 EPA TO-14方法

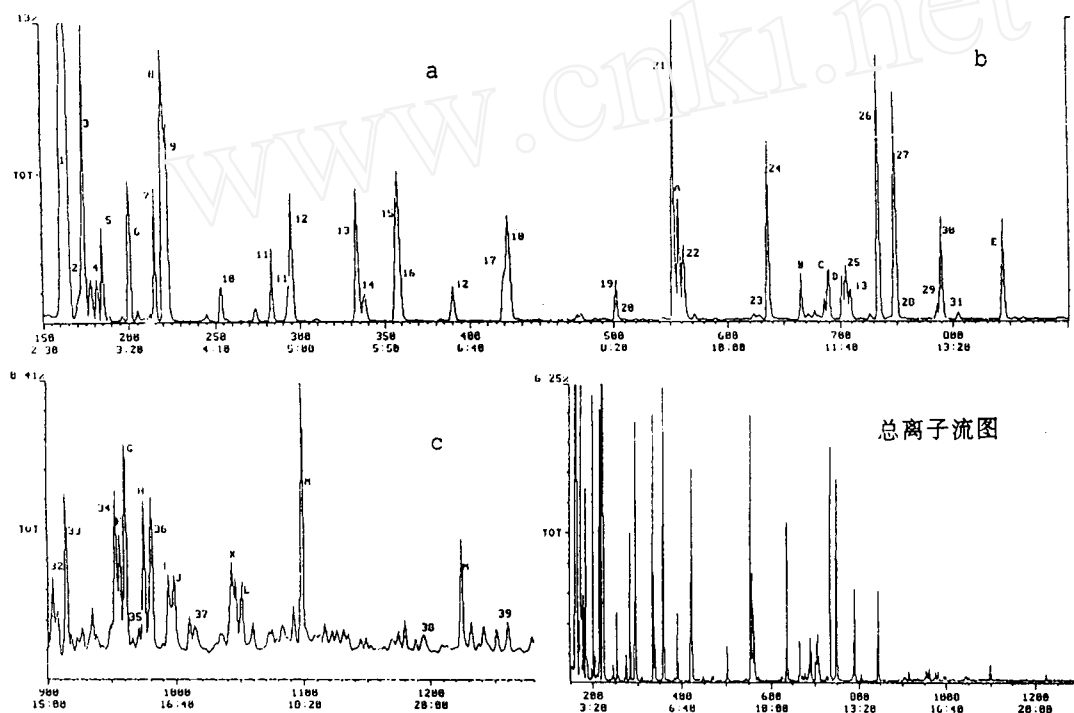


图2 标准物分段离子流图及总离子流图

目标化合物响应因子见表3。利用此法分析了采于某工业城市上空的4个大气样品,每个气样均可分析出150多种有机成分,TO-14方法要求监测的微量气体共有18种,其分析结果见表4。其余成分多数为饱和烃类物质,其它氟氟烃类物质和氟氟烃的替代物分析结果将另讨论。

表2 TO-14标气分析结果表

峰号	化合物名称	分子式	沸点 ℃	分子量	特征离子	保留时间 (min)	浓度 (pptv)
1	氟里昂-12	$C_{11}CF_2$	-29.8	120	85,87	2.45	12.23
2	氯甲烷	CH_3Cl	-24.2	50	50,52	2.50	12.38
3	氟里昂-114	$ClCF_2CClF_2$	4.1	170	85,135	2.54	12.36
4	氯乙烯	$CH_2=CHCl$	-13.4	62	62,64	2.58	12.46
5	溴甲烷	CH_3Br	3.6	94	94,96	3.05	12.20
6	氟里昂-11	CCl_3F	23.7	136	101,103	3.20	12.43
7	1,1-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	31.7	96	61,96	3.35	13.13
8	氟里昂-113	CF_2ClCCl_2F	47.7	186	101,150	3.40	13.00
9	二氯甲烷	CH_2Cl_2	39.8	84	49,84	3.43	13.13
10	1,1-二氯乙烷	CH_3CHCl_2	57.3	98	63,27	4.14	13.00
11	顺-1,2-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	60.3	96	96,61	4.43	12.88
12	氯仿	$CHCl_3$	61.7	118	83,85	4.55	13.13
13	1,1,1-三氯乙烷	CH_3CCl_3	74.1	132	97,99	5.33	12.88
14	1,2-二氯乙烷	$ClCH_2CH_2Cl$	83.5	98	62,49	5.38	12.88
15	苯	C_6H_6	80.1	78	78	5.56	12.63
16	四氯化碳	CCl_4	76.5	152	117,119	5.58	12.20
17	1,2-二氯丙烷	$CH_3CHClCH_2Cl$	96.4	112	63,41	6.59	12.75
18	三氯乙烯	$ClCH=CCl_2$	87	130	95,130	7.02	12.88
19	顺-1,3-二氯丙烯	$CH_2ClCH=CHCl$	76	110	39,75	8.22	16.00
20	反-1,3-二氯丙烯	$CH_2ClCH=CHCl$	112	110	39,75	8.22	10.69
21	甲苯	C_7H_8	110.6	92	91	9.13	13.00
22	1,1,2-三氯乙烷	$CH_2ClCHCl_2$	113.8	133	97,83	9.22	13.25
23	1,2-二溴乙烷	$BrCH_2CH_2Br$	131.3	186	107,109	10.27	13.13
24	四氯乙烯	$Cl_2C=CCl_2$	121.1	164	129,166	10.36	13.25
25	氯苯	C_6H_5Cl	132	112	112	11.45	13.00
26	乙苯	$C_6H_5C_2H_5$	136.2	106	91,105	12.14	13.13
27	间二甲苯	$1,3-(CH_3)_2C_6H_4$	139.1	106	91,105	12.28	13.00
28	对二甲苯	$1,4-(CH_3)_2C_6H_4$	138.3	106	91,105	12.29	13.00
29	苯乙烯	$C_6H_5CH=CH_2$	145.2	104	104,78	13.06	12.88
30	邻二甲苯	$1,2-(CH_3)_2C_6H_4$	144.4	106	91,105	13.10	13.00
31	1,1,2,2-四氯乙烷	$Cl_2CH-CHCl_2$	146.4	167.85	83,100	13.42	13.00
32	4-乙基甲苯	$CH_3C_6H_4C_2H_5$		120	105,120	14.04	13.00
33	1,3,5-三甲苯	$1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3$	164.7	120	105,120	15.14	12.88
34	1,2,4-三甲苯	$1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3$	169.3	120	105,120	15.52	12.75
35	间-二氯苯	$1,3-Cl_2C_6H_4$	173.0	146	146,148	16.11	12.75
36	对-二氯苯	$1,4-Cl_2C_6H_4$	174.0	146	146,148	16.20	12.88
37	邻-二氯苯	$1,2-Cl_2C_6H_4$	180.0	146	146,148	16.54	12.50
38	1,2,4-三氯苯	$1,2,4-Cl_3C_6H_3$	213.5	180	180,182	20.08	11.98
39	六氯丁二烯	$Cl_2C=CCl-ClC=CCl_2$		225	225,227	20.56	11.79

表3 Magnum 与四极质谱响应因子对照表

化合物名称	RFm (Magnum) pptv/Area	RFt* (TO-14) pptv/Area	RFt/RFm
氟里昂-12	0.003	0.671	209.47
氯甲烷	0.040	4.093	101.27
氟里昂-114	0.003	0.493	179.48
氯乙烯	0.040	2.343	58.77
溴甲烷	0.016	2.647	161.08
氟里昂-11	0.004	0.515	127.28
1,1-二氯乙烯	0.015	1.037	70.12
氟里昂-113	0.004	2.255	506.32
二氯甲烷	0.003	0.093	348.38
1,1-二氯乙烷	0.021	1.273	60.37
顺-1,2-二氯乙烯	0.018	1.363	74.95
氯仿	0.006	0.791	138.50
1,1,1-三氯乙烷	0.006	0.708	124.81
1,2-二氯乙烷	0.026	1.017	39.58
苯	0.011	1.236	114.55
四氯化碳	0.006	0.589	102.93
1,2-二氯丙烷	0.060	2.400	40.15
三氯乙烯	0.001	1.383	981.00
顺-1,3-二氯丙烯	0.108	1.338	12.36
反-1,3-二氯丙烯	0.072	1.338	18.51
甲苯	0.009	0.941	102.71
1,1,2-三氯乙烷	0.041	1.891	45.58
1,2-二溴乙烷	0.414	0.866	2.09
四氯乙烯	0.023	0.736	32.52
氯苯	0.030	0.856	28.59
乙苯	0.004	0.624	162.29
间二甲苯	0.009	0.737	79.31
对二甲苯	0.009	0.737	79.31
苯乙烯	0.111	1.888	17.08
邻二甲苯	0.043	0.750	17.31
1,1,2,2-四氯乙烷	4.630	1.035	0.22
4-甲基甲苯	0.012	1.035	86.35
1,3,5-三甲苯	0.338	0.709	2.10
1,2,4-三甲苯	0.127	0.754	5.93
间-二氯苯	1.235	0.964	0.78
对-二氯苯	1.611	0.891	0.55
邻-二氯苯	2.261	1.004	0.44
1,2,4-三氯苯	101.483		0.00
六氯丁二烯	49.115	0.412	0.01

* 美国 EPA TO-14方法

表4 某工厂上空微量成分(仅 TO-14法要求的化合物)分析结果表

化合物名称	浓度(ppbv)			
	样品1	样品2	样品3	样品4
氟里昂-12	25.4	12.3	6.70	19.10
氟里昂-114	0.25	0.46	0.93	0.09
氟里昂-11	26.3	5.06	4.79	21.34
氟里昂-113	3.27	1.13	0.89	6.72
二氯甲烷	4.57	29.50	3.45	7.56
氯仿	0.37	45.30	17.96	32.01
苯	25.64	3.07	11.21	7.68
四氯化碳	15.65	36.67	12.30	0.78
三氯乙烯	36.62	27.91	10.29	11.07
甲苯	25.63	36.71	45.36	19.80
1,2-二溴乙烷	0.45	0.90	—	0.03
四氯乙烯	23.22	1.09	15.07	11.28
乙苯	1.12	1.78	3.67	0.99
间二甲苯	4.05	6.70	10.98	—
苯乙烯	1.08	7.06	1.07	0.90
邻二甲苯	1.21	—	0.98	—
1,3,5-三甲苯	0.03	—	—	11.05
1,2,4-三甲苯	0.06	2.01	0.01	—

采样时间为1995年7月15~18日,每天15:00

Library Search C:\MAGNUM\AIRCA281 Acquired: Aug-17-1995 Scan number 785

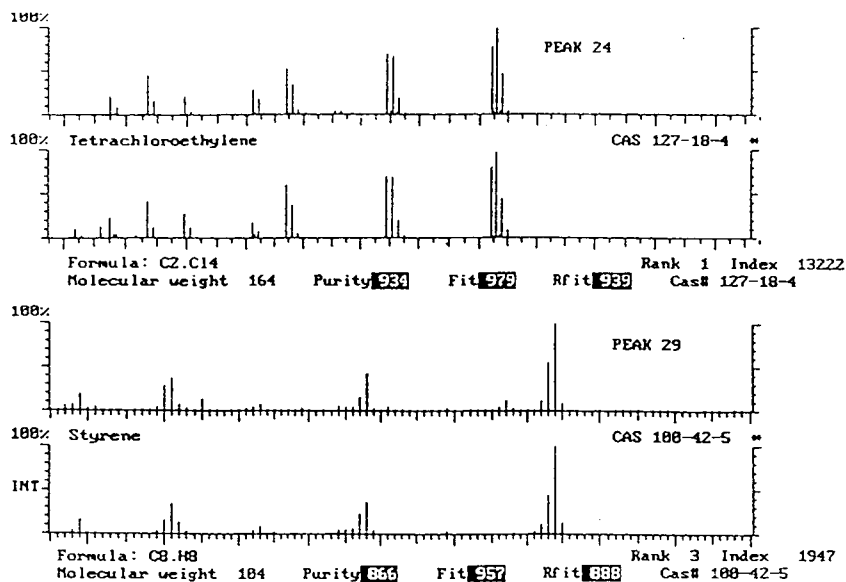


图3 峰24和峰29 NIST 谱库检索结果

从图2可以看出,标气中的39种目标化合物均被很好地分离,基本互不干扰。所得色谱峰半峰宽一般均小于2.5min,时间仅需25min,说明 CCD 系统浓缩效果良好,热解析进样速度快。菲尼根公司生产的 Magnum 型离子阱质谱具有很高的全扫描灵敏度,其灵敏度比80年代中期的四极质谱单离子扫描方式还要高10~100倍(参见表3 RFt/RFm),比90年代四极质谱单离子扫描方式也要高5~10倍。特别是对低沸点的氯氟烃类化合物检测限更低,一般可达1~2pptv,回收率可达到87%~93%。但在这个分析方法中,对四氯乙烷、二氯苯等6种物质响应不高,RFt/RFm<1,其原因是本方法的色谱条件不是分离这些较高沸点含氯化合物的最佳条件,改变色谱条件便可得到令人满意的结果,检测限可达20~30pptv。Magnum GC/MS 不仅分离检测灵敏度高,所得质谱图也十分晰可靠,对39种目标化合物的谱库(NIST 谱库)检索,其匹配度(Fit 值)均大于—85%。图3为峰24和峰29的检索结果。

参 考 文 献

- 1 Bolin B, Jager J, Doos B R. The greenhouse effect, climatic change and ecosystems. 1986;1-32
- 2 Weiss R F. J Geophys Res. 1981;86:7185-7195
- 3 Prinn R, Cunniff D *et al.* J Geophys. 1990;95:18369-18385
- 4 王跃思,郑循华,王明星等. 分析测试技术与仪器, 1994;2:19-24
- 5 王明星等. 资源生态环境网络研究动态, 1993; (2):35-39
- 6 Wang Yue si *et al.* CHINESE SCIENCE BULLETIN, 1994;39:1720-1724

Analysis and Research of Trace Organic Gases in Atmosphere by GC/MS

Wang Yuesi, Wang Mingxing, Liu Guangren

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of
Sciences, Beijing 100083, China)

Shi Junhui

(National Research Centre for Environmental Analysis and
Measurements. Beijing 100012, China)

Received 1996-01-09

Abstract

An automated Air Sample Concentrator/Gas Chromatograph/Mass Spectrometer (ASC/GC/MS) is described for the urban and field atmosphere monitoring of trace organic gases, included hydrocarbons (HCs), hydrofluorocarbons (HFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs). Detection limits 20 pptv are achieved by concentration of 500 ~ 1000 cm³ air sample onto a two-stage cryotrap. The enriched air sample is thermally desorbed by direct ohmic heating of the glass bead-filled microtrap and quickly transported to the head of GC column cryofocusing there. The cooled column head is heated in a high speed of 50 °C/s and the air sample is "injected" to the column. Individual organic compounds are determined by selected ion masses for quantitation. The all system is designed to operate automatically at an atmospheric monitor or research centres providing about 1.5 hour replicate calibration analyses.

Key Words: atmosphere, organic compound, analysis, research