

气相色谱-质谱法测定空气中 57 种臭氧前体物浓度

苏棋^{1*}, 雷全国², 魏兴江¹

(1. 六盘水生态环境监测中心, 六盘水 553000; 2. 贵州禹牛科技有限公司, 贵阳 550002)

摘要: 目的 为防控城市臭氧污染、改善空气质量, 建立苏玛罐采样-低温浓缩耦合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法测定环境空气中 57 种臭氧前体物(precursor assessment materials, PAMs)。方法 采用气体冷阱浓缩仪与自动进样器完成低温浓缩、除干扰及组分聚焦前处理, 结合中心切割技术, 将轻质烃类 C₂、C₃ 低沸点化合物与其余组分分别导入氢火焰离子化检测器(hydrogen flame ionization detector, FID)、质谱(mass spectrometry, MS)检测器同步分析, 实现单次进样监测 PAMs 组分变化。结果 各组分在 1.25~15.00 nmol/mol 区间线性相关系数均大于等于 0.9900, 检出限小于等于 0.1 nmol/mol, 精密度与准确度良好, 可满足日常监测需求。结论 本方法适用于环境空气中 57 种 PAMs 的定性、定量分析。

关键词: 气相色谱-质谱法; 臭氧前体物; 中心切割技术; 低温浓缩法

0 引言

臭氧主要存在于平流层, 可有效吸收太阳紫外辐射, 对流层微量臭氧则诱发温室效应^[1], 抑制植物生长并损害人体健康^[2-3]。近年我国臭氧污染日趋突出、程度攀升, 甚至可能超越颗粒物, 成为影响城市空气质量的首要污染物^[3-6]。对流层臭氧源于挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)与氮氧化物(nitrogen oxides, NO_x)等前体物的光化学反应, 二者有自然与人为源, 人为排放是主导因素^[7-9], 研发高效的臭氧前体物(precursor assessment materials, PAMs)检测技术体系十分迫切。

挥发性有机物检测技术主要有膜萃取气相色谱法、质子转移反应质谱法、吸附剂富集监测法^[10], 其中气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法兼具高灵敏度与稳定性, 痕量分析应用优势显著。依据国内环境监测标准, 罐采样与吸附管采样是 GC-MS 测定环境空气挥发性有机物的常用方式^[11]。但常规 GC-MS 对 C₂、C₃ 等低沸点轻质烃类检测能力有限, 易出现电离效率低、质谱响应弱、定性定量精度不足等问题, 难以实现多组分同步分析。该实验采用苏玛罐采样, 耦合冷阱浓缩与中心切割技术, 构建多维检测系统, 实现 57 种 PAMs 单次进样全组分精准测定。该方法有效弥补单一质谱检测缺陷, 可

为臭氧污染防治与空气质量精细化管控提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氦气、压缩空气、氢气、高纯氮气(纯度 99.999%)、液氮(贵州国瑞气体公司); 4 种内标标准气体、57 种 VOCs 标准气体(浓度 1000 nmol/mol)(四川中测标物科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent 8890-5977B GC/MSD 气相色谱-质谱仪、DB-1 毛细管柱(60 m×25 μm, 1 μm)、HP-PLOT Q 毛细管柱(30 m×320 μm, 20 μm)(美国安捷伦科技有限公司); ETHCH 7016D 气体冷阱浓缩仪及自动进样器、ETHCH 4700 气体稀释装置、ETHCH 3100D 罐清洗装置(美国 ETHCH 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 方法前处理

(1) 苏玛罐准备

经罐清洗装置加温(50~80 °C)清洗, 以纯度≥99.999% 高纯氮气冲洗不少于 3 个循环。清洗后将罐内真空度调控至 6.7 Pa (50 mTorr), 密封备用。每 20 个或每批次随机选 1 个罐注入高纯氮气做空白分析, 目标化合物含量需低于方法检出限(method detection limit, MDL)或 0.1 nmol/mol, 确

保罐体无残留。

(2) 样品保存

样品常温存放, 采样后 20 d 内完成检测, 保障组分稳定性, 避免影响结果准确性。

1.3.2 分析条件

(1) GC-MS 条件

进样口温度 230 °C, 进样体积 400 mL, 不分流模式; 毛细管柱为 DB-1 (60 m×25 μm, 1 μm) 与 HP-PLOT Q (30 m×320 μm, 20 μm), 柱流速 1.5 mL/min。升温程序: -50 °C 恒温 1.0 min, 以 5.0 °C/min 升至 150 °C (恒温 40 min), 再以 15.0 °C/min 升至 220 °C (恒温 8 min), 全程 48.67 min。传输线与离子源温度均 230 °C, 电子电离 (electron ionization, EI), 离子扫描选择离子监测 (selected ion monitoring, SIM) 模式, 溶剂延迟 0.5 min, 内标法定量。

(2) GC-FID 条件

氢火焰离子化检测器 (hydrogen flame ionization detector, FID), 检测器温度 300 °C, 尾吹气流速 25.0 mL/min。

(3) 预浓缩仪条件

一级冷阱捕集 -60 °C、解析 10 °C、阀温 40 °C、烘烤 150 °C/10 min; 二级冷阱捕集 -70 °C、解析 220 °C、烘烤 220 °C/10 min; 三级聚焦 -175 °C, 解析 3.0 min。

1.4 数据处理

采用 MassHunter Workstation (Vision 10.0 Service Release 1, Build 10.0.384.1, Version B.08.00 Service Pack 1) 完成数据采集、定性定量分析及相关图表绘制; 实验数据经 Microsoft Excel 2019 整理、统计与制表。所有样品均进行 3 次平行重复测定, 实验结果以平均值±标准偏差表示,

确保数据可靠性。

2 结果与分析

2.1 中心切割时间的选择

借助气相色谱-质谱联用仪自带的阀门切换功能, 待目标组分经主毛细管柱初步分离后, 通过调控隔板气流方向, 使 C₂、C₃ 等低烃类组分进入 FID 检测器完成二次分离, 其余组分则导入质谱检测器测定, 实现单次进样即可完成全组分有效分离的目标。经质谱全扫描实验验证, 将切换阀值设定于丙烯与异丁烷之间为最优, 结合反复调试验证, 最终确定最佳切割时间为 10.477 min。

2.2 大气预浓缩系统的条件优化

通过环境空气样品标准曲线实验, 系统优化大气预浓缩系统的运行参数。由于 C₂、C₃ 等组分沸点偏低, 需精准调控冷阱捕集温度至足够低才能确保低烃类组分完全检出。经多组对比实验筛选, 当一级冷阱温度设定为 -60 °C、二级冷阱温度调控至 -70 °C 时, C₂、C₃ 等低沸点组分可获得理想的线性关系。基于该优化参数组合, 成功获取 57 种 PAMs 的 FID 色谱图、总离子流色谱图, 并完成线性关系、检出限及精密度的测定, 数据均符合分析规范。

2.3 实验结果

2.3.1 色谱图和总离子流图

依据上述优化确定的最佳实验参数, 对 57 种 PAMs 混合标准样品进行测定, 各组分分离效果良好, 分离度满足检测要求。经 FID 检测器测定的 C₂、C₃ 低沸点组分色谱图见图 1; 质谱检测器测定的 52 种 PAMs 化合物总离子流色谱图见图 2。

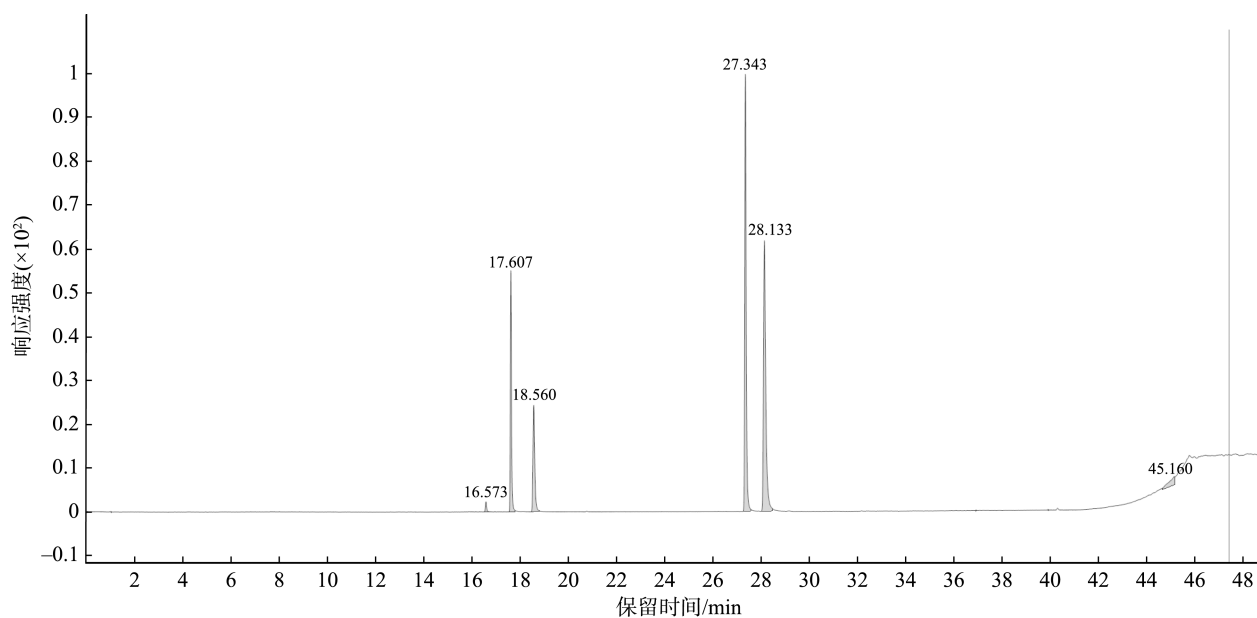


图 1 C₂ 和 C₃ 低沸点组分的色谱图

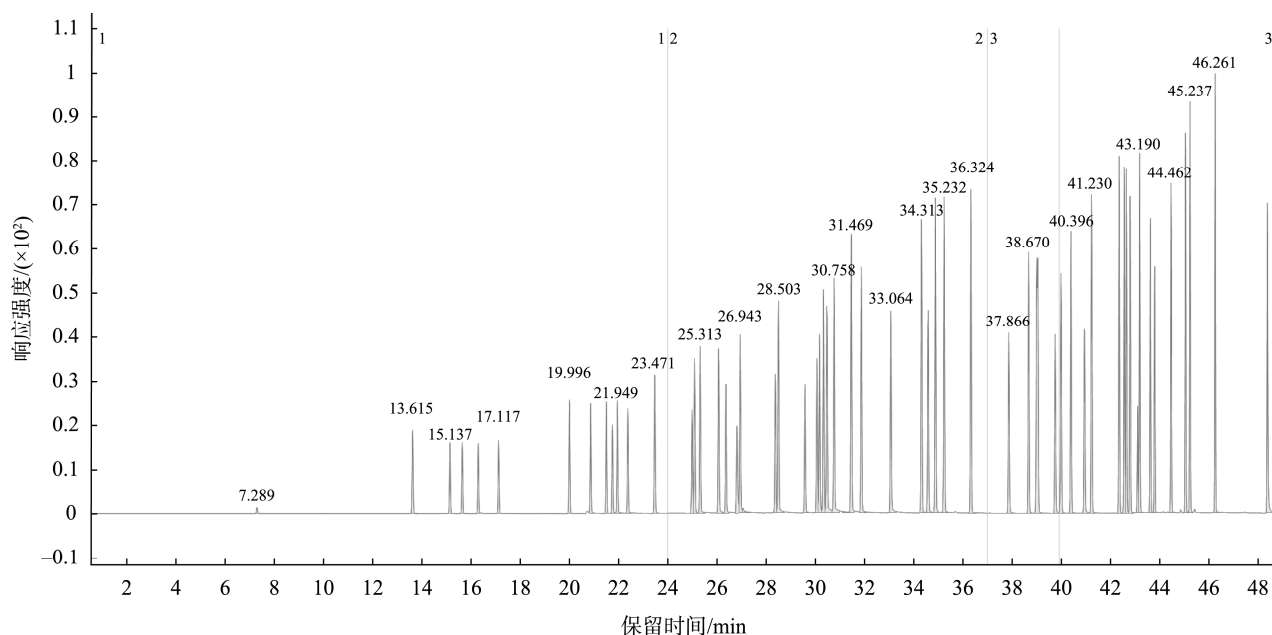


图2 52种PAMs混合标准样品的总离子流色谱图(含4种内标物)

2.3.2 校准曲线的绘制

将 1000 nmol/mol 的内标与 VOCs 标气, 经稀释装置分别配制成 100 nmol/mol 内标标气、10 nmol/mol VOCs 标气, 用于绘制校准曲线。设 5 个校准点, 按进样量梯度配置: 体积 50~600 mL, 对应浓度 1.25~15.00 nmol/mol; 内标统一加入 50 mL (12.5 nmol/mol), 用量及浓度恒定以保证定量准确。

2.3.3 方法检出限

对 7 份 0.05 nmol/mol 标气连续测定, 剔除离群值后计算标准偏差(standard deviation, S), 按照公式(1)计算检出限:

$$\text{MDL} = S \times 3.143 \quad (1)$$

式中: MDL 为方法检出限, nmol/mol; S 为标准偏差。验证显示, 50% 目标物浓度处于 3~5 倍 MDL, 90% 以上处于 1~10 倍 MDL, 符合 HJ 168—2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》要求^[12]。

57 种 PAMs 的标准曲线参数及检出限结果显示, 各组分相关系数(r^2) ≥ 0.9900 , 检出限为 0.002~0.067 nmol/mol, 灵敏度较高, 可满足痕量分析需求。

2.3.4 方法精密度与准确度

基于前述优化的实验条件, 对浓度分别为 2.0、8.0、15.0 nmol/mol 的 57 种 PAMs 混合气体样品, 各开展 6 次重复测定, 通过计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)评价方法精密度。结果显示, 2.0 nmol/mol 浓度组 57 种 PAMs 的 RSD 区间为 1.85%~29.7%; 8.0 nmol/mol 浓度组 RSD 范围在 3.19%~29.2% 之间; 而 15.0 nmol/mol 浓度组的 RSD 则介于 0.90%~6.30%, 高浓度样品的精密度表现更优。

在相同实验参数设置下, 对空白样品分别添加 2.0、

8.0、15.0 nmol/mol 的标准气体, 每组平行测定 6 次, 以加标回收率衡量方法准确度。结果显示, 2.0 nmol/mol 组加标回收率为 70.6%~115.7%, 8.0 nmol/mol 组回收率区间为 71.0%~110.8%, 15.0 nmol/mol 组回收率则在 97.9%~125.7% 之间, 均满足痕量分析的准确度规范。

2.3.5 实际样品分析

为进一步验证本方法在实际监测场景中的适用性, 采用本研究建立的前处理与仪器分析方法, 对 6 个采样条件一致的环境空气实际样品进行检测。结果显示, 所有样品均检出不同种类及含量的目标组分, 无全组分未检出的情况。

检出组分以低碳烷烃、烯烃为优势组分, 其中乙烷含量区间为 1.00~3.03 ng/L, 丙烷含量范围为 1.48~3.16 ng/L, 乙烯、异丁烷等组分可稳定检出, 含量多集中在 0.22~2.01 ng/L。甲苯、苯乙烯等高碳烃及芳香烃类组分, 仅在少数样品中检出或全程未检出; 样品 4 的检出组分最少, 多数目标物呈未检出状态, 其余样品的检出种类与含量存在一定差异, 整体检出规律与环境空气 PAMs 的自然分布特征一致, 印证了本方法可有效应用于实际样品检测。

3 结 论

本研究的方法采用苏玛罐采样-低温浓缩耦合气相色谱-质谱法检测环境空气中 57 种 PAMs, 结合中心切割技术实现单次进样多组分同步分离; 经大气预浓缩系统冷阱参数优化, 57 种 PAMs 分离效果良好, 各组分在 1.25~15.00 nmol/mol 浓度区间内线性相关系数(r^2)均大于等于

0.9900, 方法检出限小于等于 0.1 nmol/mol, 可高效应用于多组分 PAMs 的快速实时监测。

参考文献

- [1] 林璟. 温室效应与臭氧层空洞[J]. 引进与咨询, 2006(6): 108-109.
- [2] 刘欣, 盖怡君, 钱文涛. 近地表臭氧的形成机理、危害及防控对策[J]. 世界环境, 2020(5): 36-39.
- [3] 赵楠, 卢毅敏. 中国地表臭氧浓度估算及健康影响评估[J]. 环境科学, 2022, 43(3): 1235-1245.
- [4] 孟晓艳, 李婧妍, 解淑艳, 等. 2017—2019 年中国 337 个城市及重点区域臭氧污染状况分析[J]. 中国环境监测, 2021, 37(3): 9-17.
- [5] 张倩倩, 张兴赢. 基于卫星和地面观测的 2013 年以来我国臭氧时空分布及变化特征[J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1132-1142.
- [6] 程麟钧, 王帅, 宫正宇, 等. 京津冀区域臭氧污染趋势及时空分布特征[J]. 中国环境监测, 2017, 33(1): 14-21.
- [7] 刘楚薇, 连鑫博, 黄建平. 我国臭氧污染时空分布及其成因研究进展[J]. 干旱气象, 2020, 38(3): 355-361.
- [8] 苏志华, 韩会庆, 李莉, 等. 贵阳市臭氧的时空分布、气象作用及其与前体物的关系[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2020, 59(5): 102-112.
- [9] 张鸿宇, 王媛, 卢亚灵, 等. 我国臭氧污染控制分区及其控制类型识别[J]. 中国环境科学, 2021, 41(9): 4051-4059.
- [10] 田小翠, 朱艳, 吕梅乐. 挥发性有机物 VOCs 监测方法及治理[J]. 皮革制作与环保科技, 2021, 2(17): 9-10.
- [11] 李明芳. 环境空气中挥发性有机物监测技术[J]. 中国科技信息, 2020(24): 79-81.
- [12] HJ 168—2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].