

便携式气相色谱-质谱仪测定空气中挥发性 有机污染物的准确性

吕怡兵^{1*}, 孙晓慧², 付强¹

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 浙江省环境监测中心, 浙江 杭州 310012)

摘要: 便携式气相色谱-质谱仪(便携式 GC-MS)能同时对多组分复杂有机物进行定性定量分析, 在环境监测尤其是事故现场应急监测中发挥越来越重要的作用。本文比较了便携式 GC-MS 与 EPA TO-14A 方法分析测定环境空气中低浓度挥发性有机物(VOCs)的性能, 并探讨了利用定量环(loop 环)模式测定高浓度 VOCs 的准确度。结果表明, 采用内标标准曲线定量, HAPSITE 便携式 GC-MS 测定空气中 VOCs 的检出限与 EPA TO-14A 方法相当, 准确度和精密度略低, 但均符合环境监测分析的要求。利用 loop 环可对大部分 10^{-6} 级的高浓度 VOCs 样品进行较为准确的测定, 在突发性环境污染事故中可以得到基本准确的结果。

关键词: 便携式气相色谱-质谱仪; loop 环; 定量方法; 准确度; 应急监测; 挥发性有机物

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2010)05-0470-06

Veracity on determination of volatile organic compounds in the air by portable gas chromatography-mass spectrometry

LÜ Yibing^{1*}, SUN Xiaohui², FU Qiang¹

(1. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China;

2. Zhejiang Environmental Monitoring Centre, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Portable gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) can simultaneously carry out qualitative and quantitative analysis of multi-component complex organic compounds. Because of its characteristics, portable GC-MS plays an increasingly important role in environmental monitoring, especially in the spot emergent monitoring. In this study, performance of portable GC-MS on determination of low concentration of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air was compared with EPA TO-14A method, and the accuracy of high concentrations of VOCs determined by loop ring model was examined. Results indicated that detection limits of VOCs in air HAPSITE portable GC-MS was equivalent to that of EPA TO-14A method, while accuracy and precision is slightly lower, but all accord with the requirements of environmental monitoring and analysis. The loop ring can be used in the emergent pollution accidents for it can accurately analyze samples in high concentration of VOCs in the grade of 10^{-6} .

Key words: portable gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); loop ring; quantitative methods; accuracy; emergency monitoring; volatile organic compounds

随着我国经济的增长, 化工生产活动日益频繁, 挥发性有机气体污染事故时有发生^[1, 2]。污染事故应急监测要求环境监测部门能够快速准确地判断出污染物的种类、毒性、浓度、污染的范围及可能的危害程度^[3, 4]。实验室气相色谱-质谱仪(GC-MS)分析^[5, 6]虽能对挥发性有机物(VOCs)进行准确的定

性和定量, 但是由于存在样品运输、保存等中间环节, 且分析 1 个样品需要 1 h 左右, 所以分析结果缺乏及时性; 而便携式 GC-MS 将 GC 的高分辨能力和 MS 检测器的定性能力二者相结合, 能在现场同时对多组分复杂有机物进行定性定量分析, 在环境监测尤其是事故现场应急监测中发挥越来越重要的作

* 通讯联系人: 吕怡兵, 博士, 高级工程师。Tel: (010) 84943183, E-mail: lvyb@cnemc.cn.

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)课题重大环境污染事件特征污染物实验室检测技术系统(No. 2007AA06A407).

收稿日期: 2010-01-14

用^[7]。

便携式 GC-MS 测定空气中 37 种 VOCs 的定性定量方法研究已见报道^[8],但是在现场应急监测中便携式 GC-MS 测定空气中 VOCs 的准确度广受关注,特别是便携式 GC-MS 测定结果与通用方法——EPA TO-14A 方法是否可比、测定突发性环境污染事故中高浓度有机污染物的准确性研究尚未见深入报道。针对这些问题,本文探讨了便携式 GC-MS 与 EPA TO-14A 方法分析测定空气中 VOCs 的性能比较,利用定量环(loop 环)测定高浓度 VOCs 的准确度情况,重点研究了利用不同的定量方法(包括内标标准曲线定量、内标单点定量和内标半定量)测定空气中 37 种 VOCs 的准确度以及标准曲线的有效性,为便携式 GC-MS 在应急监测中得到有效应用提供数据技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HAPSITE 便携式气相色谱/质谱仪(美国 INFLICON 公司),SPB-1 色谱柱(30.0 m × 0.32 mm × 1.0 μm),仪器内置 2 种内标,其中 1 号内标为 1,3,5-三氟甲基苯,2 号内标为溴五氟苯(BPFB);气相色谱-质谱联用仪(Agilent 6890N/5973N),HP-1 石英毛细管柱(50.0 m × 0.32 mm × 1.05 μm);Model 4600 动态气体稀释仪,Model 7100A 气体预浓缩仪,Model 7016CA 气体自动进样器,3.2 L 苏码罐(美国 Entech 公司);1.0 L 气袋(TEDLAR BAG)。

TO-14 39 种 VOCs 混合标准气(美国 Spectra Gases 公司),每种成分的体积分数为 1×10^{-6} ,背景气为高纯氮气(环保部标准样品研究所,99.999%)。

1.2 仪器分析条件

便携式色谱条件:50 °C 维持 7 min,以 5 °C/min 升温到 110 °C,再以 15 °C/min 升温到 180 °C,维持 80 s。载气为高纯氮气。便携式质谱条件:质谱扫描范围 45 ~ 280 u,碰撞电子能量 70 eV,扫描时间 0.94 s。

台式色谱分析条件:载气为高纯氮气,柱流速为 1.5 mL/min,进样口温度 230 °C,分流比为 10:1。色谱柱升温程序为起始温度 35 °C(保持 5 min),以 5 °C/min 升温至 150 °C,再以 15 °C/min 升温至 220 °C(保持 3 min)。电子轰击离子源(EI)温度为 230 °C,四极杆质量分析器温度为 150 °C,传输线温度为 250 °C,采用全扫描模式,扫描范围为 m/z 45 ~ 300,扫描速率 5.46 次/s。苏码罐气体进样及预

浓缩参照 EPA TO-14A 方法^[9]。

1.3 实验方法

采用 HAPSITE 便携式 GC-MS 配置的手持探头自动采集大气样品(用气袋采集)或由 ENTECH 4600 动态气体稀释仪在线配制标准气,用活性炭、硅胶和 Tanex 三合一(TRI-BED)浓缩管浓缩样品,采样时间 2 min,或用 loop 环收集样品,然后进样分析。运用台式 GC-MS 分析采用清洗干净抽真空的苏码罐采集的大气样品,然后将样品运送到实验室进行分析,分析方法参考 EPA TO-14A 方法^[9]。

1.4 定量方法

1.4.1 内标标准曲线法

采用动态气体稀释仪配制 5 个不同浓度(1, 2, 5, 10, 20 μg/m³)的标准气体,根据设定的分析条件进行测定。根据待测组分和内标物的响应值之比与待测组分的浓度呈正比的关系进行定量,利用 HAPSITE 软件的 Calibrate 校准功能建立相应的内标标准曲线,得到各待测组分的回归方程。分析样品时,根据回归方程计算出待测组分的浓度。

1.4.2 内标单点定量法

采用动态气体稀释仪配制浓度为 5×10^{-9} 的标准气体,根据设定的分析条件进行测定,利用 HAPSITE 软件的 Calibrate 校准功能建立相应的内标单点曲线,得到各待测组分的回归方程。分析样品时,根据回归方程计算出待测组分的浓度。

1.4.3 半定量法

在未建立标准曲线的前提下,HAPSITE 软件是以内标气中的 BPFB 为参考,提供特定的相对响应因素和保留时间作为挥发性有机物半定量分析之用。当采用 TRI-BED 浓缩方法时,在 1 min 采样条件下,利用半定量公式(化合物靶离子的归一化选择离子响应值(TIC)/BPFB 靶离子的归一化 TIC 值) × 10^{-8} = 近似浓度进行计算(若采样时间为 2 min,则 BPFB 浓度为 5×10^{-9})。

2 结果与讨论

2.1 HAPSITE 便携式 GC-MS 与苏码罐预浓缩/台式 GC-MS 测定 VOCs 的比较

在上述分析条件下,用 HAPSITE 软件对 39 种挥发性有机物标准气体以及 2 种内标进行分析,除了二氟二氯甲烷和氯甲烷因沸点较低并受仪器柱温条件(最低起始温度为 45 °C)的限制未能检出外,其他化合物都能得到良好的分离(见图 1)。HAPSITE 便携式 GC-MS 与苏码罐预浓缩/GC-MS 测定 37 种 VOCs 的线性关系、准确度(利用内标标准曲

线定量)、精密度及检出限(MDL,以 3.143 S 计, S 为重复测定 7 次的标准偏差^[10])见表 1。由表 1 可见,便携式 GC-MS 测定的线性相关系数 $r \geq 0.995$,苏码罐/GC-MS 系统的 $r \geq 0.999$;便携式 GC-MS 测定的回收率为 65.9%~117%,而苏码罐系统的回收率为 102%~115%;便携式测定的精密度(以相对标准偏差(RSD)计)为 3.52%~19.5%,低于苏码罐系统,但也符合精密度小于 20% 的分析要求^[11];HAPSITE 便携式 GC-MS 的检出限为 0.179×10^{-9} ~ 1.61×10^{-9} ,与苏码罐系统相当。结果表明,采用

内标标准曲线定量,利用 HAPSITE 便携式 GC-MS 测定空气中的 37 种 VOCs 的性能虽略低于苏码罐系统,但是均符合环境监测分析的要求。在树林中、城市主要道路边、加油站边用两种方法采集实际样品进行测定,结果表明 HAPSITE 便携式 GC-MS 的测定结果稍高于苏码罐系统(见表 2,表 2 中未列出的目标化合物即两种仪器都未检出),但均在同一个数量级之内(最大相差 $8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$),可见在应急现场便携式 GC-MS 的测定结果可迅速地为后续处理提供数据支持。

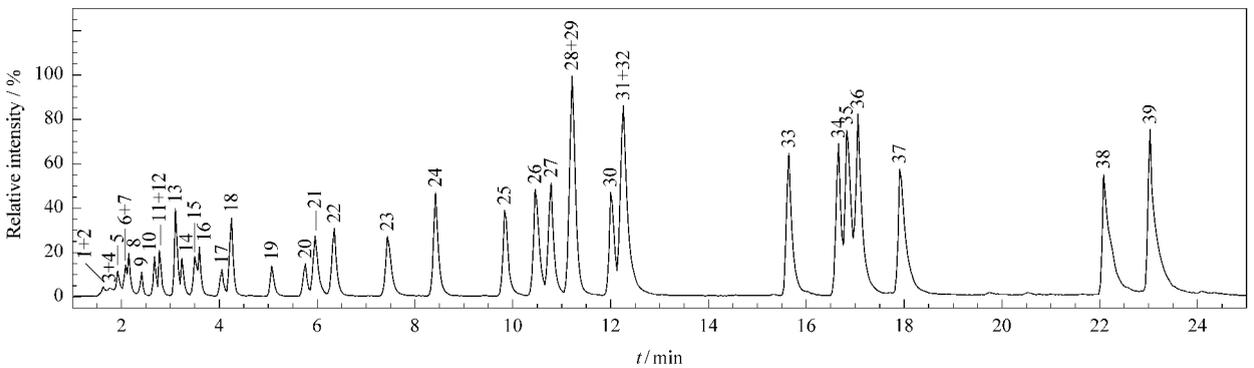


图 1 VOCs 标准气体的总离子流图

Fig. 1 TIC of VOCs standard

1. dichlorotetrafluoroethane; 2. chloroethene; 3. bromomethane; 4. chloroethane; 5. trichlorofluoromethane; 6. 1,1-dichloroethylene; 7. dichloromethane; 8. trichlorotrifluoroethane; 9. 1,1-dichloroethane; 10. *cis*-1,2-dichloroethylene; 11. chloroform; 12. 1,2-dichloroethane; 13. trifluoromethylbenzene (IS); 14. 1,1,1-trichloroethane; 15. benzene; 16. tetrachlorocarbon; 17. 1,2-dichloropropane; 18. trichloroethene; 19. *cis*-1,3-dichloropropene; 20. *trans*-1,3-dichloropropene; 21. 1,1,1-trichloroethane; 22. toluene; 23. 1,2-dibromoethane; 24. tetrachloroethene; 25. chlorobenzene; 26. bromopentafluorobenzene (IS); 27. ethylbenzene; 28. *p*-xylene; 29. *m*-xylene; 30. styrene; 31. *o*-xylene; 32. 1,1,2,2-tetrachloroethane; 33. 1,3,5-trimethylbenzene; 34. 1,2,4-trimethylbenzene; 35. 1,4-dichlorobenzene; 36. 1,3-dichlorobenzene; 37. 1,2-dichlorobenzene; 38. 1,3,5-trichlorobenzene; 39. hexachlorobutadiene.

表 1 HAPSITE 便携式 GC-MS 与 EPA TO-14A 方法测定 37 种 VOCs 的比较

Table 1 Comparison on the determination of 37 VOCs by HAPSITE portable GC-MS and EPA TO-14A method

Compound	Correlation, r		Recovery/%		RSD/%		Detection limit/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	HAPSITE	Su-yard	HAPSITE	Su-yard	HAPSITE	Su-yard	HAPSITE	Su-yard
Dichlorotetrafluoroethane	0.997	1.000	78.3	113	10.0	3.41	0.493	0.606
Chloroethene	0.995	0.999	103	115	18.7	3.35	1.61	0.604
Bromomethane	0.999	1.000	65.9	115	19.5	2.91	0.973	0.527
Chloroethane	0.995	0.999	86.3	114	19.0	3.29	1.03	0.591
Trichlorofluoromethane	0.998	1.000	86.2	113	6.01	2.63	0.326	0.466
1,1-Dichloroethylene	0.998	1.000	117	113	14.0	2.61	1.03	0.465
Dichloromethane	0.997	0.999	90.9	113	12.0	2.67	0.688	0.473
Trichlorotrifluoroethane	0.999	1.000	88.7	113	10.9	2.70	0.608	0.478
1,1-Dichloroethane	0.999	1.000	110	113	12.1	2.43	0.842	0.430
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	0.998	1.000	112	112	12.9	2.83	0.909	0.500
Chloroform	0.997	0.999	94.0	112	9.09	2.40	0.537	0.421
1,2-Dichloroethane	0.996	0.999	93.0	109	11.5	1.69	0.672	0.289
1,1,1-Trichloroethane	0.998	1.000	84.3	112	6.74	2.05	0.357	0.359
Benzene	0.999	0.999	100	111	12.1	2.28	0.760	0.397
Tetrachlorocarbon	0.998	1.000	80.1	111	7.53	2.26	0.379	0.394
1,2-Dichloropropane	0.996	0.999	110	112	7.07	2.53	0.488	0.444
Trichloroethene	0.999	1.000	87.0	111	5.08	3.21	0.278	0.562
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	0.996	1.000	93.5	111	8.31	3.20	0.489	0.559
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	0.999	1.000	89.0	109	9.86	3.45	0.551	0.594

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Compound	Correlation, <i>r</i>		Recovery/%		RSD/%		Detection limit/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	HAPSITE	Su-yard	HAPSITE	Su-yard	HAPSITE	Su-yard	HAPSITE	Su-yard
1,1,2-Trichloroethane	0.996	1.000	75.8	111	11.4	3.11	0.544	0.542
Toluene	0.999	0.999	87.3	102	7.83	2.08	0.430	0.333
1,2-Dibromoethane	0.998	1.000	83.9	109	7.44	3.99	0.392	0.684
Tetrachloroethylene	0.998	1.000	83.6	109	4.23	2.91	0.222	0.498
Chlorobenzene	0.998	1.000	86.4	111	6.11	3.37	0.332	0.586
Ethylbenzene	0.998	0.999	83.5	108	6.06	2.58	0.318	0.439
<i>p</i> -Xylene	0.998	0.999	80.7	105	5.99	1.46	0.304	0.241
<i>m</i> -Xylene	0.998	0.999	80.7	110	5.99	3.68	0.304	0.636
Styrene	0.996	1.000	68.1	105	10.7	2.81	0.456	0.465
<i>o</i> -Xylene	0.999	1.000	80.4	106	7.68	2.37	0.388	0.396
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.999	1.000	82.0	111	9.94	2.36	0.512	0.414
1,3,5-Trimethylbenzene	0.997	1.000	76.9	106	5.14	2.02	0.248	0.335
1,2,4-Trimethylbenzene	0.997	1.000	76.1	106	5.98	1.90	0.286	0.316
1,4-Dichlorobenzene	0.998	1.000	80.9	113	3.52	2.78	0.179	0.492
1,3-Dichlorobenzene	0.996	1.000	79.4	112	7.17	2.72	0.357	0.478
1,2-Dichlorobenzene	0.996	0.999	77.8	108	10.2	5.21	0.499	0.880
1,3,5-Trichlorobenzene	0.998	0.999	84.2	102	11.0	3.45	0.583	0.555
Hexachlorobutadiene	0.996	0.999	79.6	105	18.2	5.85	0.912	0.969

表 2 HAPSITE 便携式 GC-MS 与 EPA TO-14A 方法测定实际样品的比较
Table 2 Comparison on the determination of the real samples by HAPSITE portable GC-MS and EPA TO-14A method

Compound	Gas station		Sites of an urban road		Wood	
	HAPSITE	Su-yard	HAPSITE	Su-yard	HAPSITE	Su-yard
Dichloromethane	8.65	5.02	30.4	25.0	32.8	28.3
Benzene	17.4	11.7	11.8	8.30	8.95	5.43
Toluene	42.7	34.4	12.4	9.24	10.4	8.51
Ethylbenzene	8.28	4.87	ND	ND	ND	ND
<i>p</i> + <i>m</i> -Xylene	8.09	5.30	ND	ND	ND	ND
<i>o</i> -Xylene	6.01	3.94	ND	ND	ND	ND
1,2,4-Trimethylbenzene	6.11	3.57	ND	ND	ND	ND

2.2 HAPSITE 采用的不同定量方法的比较

对 HAPSITE 便携式 GC-MS 利用不同的定量方法(包括内标标准曲线定量、内标单点定量和内标半定量)对 2×10^{-9} 的加标气测试的结果进行比较,同时对不同定量方法的稳定性进行研究。由表 3 可知,利用内标标准曲线法定量,加标样品的回收率为 71.5% ~ 120%,7 d 后的回收率为 68.5% ~ 146%,准确度略有下降;利用内标单点定量法,加标样品的回收率为 63.0% ~ 114%,7 d 后的回收率为 53.5% ~ 125%,准确度略有降低。结果表明,利用标准曲线法和内标单点定量法的准确度较高,一个星期之内虽然准确度略有下降,但也符合应急分析的要求。利用内标半定量法定量,加标样品的回收率结果为 0.5% ~ 293%,差别很大,其中甲苯、苯乙烯、氯苯、1,1,2,2-四氯乙烷、二氯苯和 1,3,5-三氯苯回收率约为 100%,准确度很高,因此在环境监测中对这些物质可直接采用内标半定量法进行定量分析;而对于其他组分,如氯乙烷,其回收率为 0.5%,间-

或对-二甲苯回收率为 293%,这说明采用半定量方法分析空气中的 VOCs 存在一定的缺陷。综上所述,在利用 HAPSITE 便携式 GC-MS 的应急场合,若时间允许,推荐首先使用内标标准曲线法进行定量分析,其次使用内标单点定量法,标准曲线和单点标准在一个星期内的准确度仍较高;在非常紧急的情况下,部分物质可使用内标半定量法进行分析。

2.3 loop 环测定高浓度 VOCs 的准确度

EPA TO-14A 方法与便携式 GC-MS 多用于较低浓度环境空气有机污染物(ppb 级,即 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)的测定,而在突发性环境污染事故应急监测中,有机污染物浓度相对较高(ppm 级,即 mg/m^3)。便携式 GC-MS 可通过浓缩部分而直接以 loop 环采集环境空气样品进行测定。本研究由于标准气体浓度的限制,采用内标单点定量法,用 HAPSITE 便携式 GC-MS 的 loop 环对 1×10^{-6} 的加标气体进行 6 次平行测定,其精密性及准确度统计结果见表 4。由表 4 可知,对浓度为 1×10^{-6} 的加标气体,除了二氯

表 3 利用 HAPSITE 便携式 GC-MS 不同定量方法测定结果的比较

Table 3 Comparison on different quantitative methods of HAPSITE portable GC-MS

 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Compound	Calibration curve quant.		Single-point quant.		Internal standard semi-quant.
	First test	After 7 days	First test	After 7 days	
Dichlorotetrafluoroethane	2.30	1.82	2.13	1.69	0.11
Chloroethene	2.29	2.93	1.93	2.48	0.08
Bromomethane	1.93	1.69	2.17	1.90	0.03
Chloroethane	1.91	1.89	0.99	1.69	0.01
Trichlorofluoromethane	2.22	1.83	2.05	1.69	0.22
1,1-Dichloroethylene	2.42	2.67	2.20	2.43	0.25
Dichloromethane	2.36	2.02	2.00	1.72	0.24
Trichlorotrifluoroethane	2.38	1.85	2.17	1.69	0.16
1,1-Dichloroethane	2.40	2.42	2.20	2.22	0.34
cis-1,2-Dichloroethylene	2.18	2.56	2.09	2.46	0.40
Chloroform	2.32	1.95	2.09	1.76	0.66
1,2-Dichloroethane	1.99	2.25	2.20	2.50	0.57
1,1,1-Trichloroethane	2.23	1.80	2.19	1.77	0.44
Benzene	2.19	2.23	2.20	2.24	1.15
Tetrachlorocarbon	1.96	1.71	1.87	1.62	0.53
1,2-Dichloropropane	2.52	2.18	2.36	2.03	0.26
Trichloroethene	2.01	1.79	2.10	1.87	0.70
cis-1,3-Dichloropropene	2.02	1.87	2.03	1.89	0.69
trans-1,3-Dichloropropene	1.60	1.76	1.60	1.76	0.75
1,1,2-Trichloroethane	2.07	1.60	2.27	1.75	0.55
Toluene	1.97	1.87	2.02	1.92	1.73
1,2-Dibromoethane	2.18	1.66	2.18	1.67	1.27
Tetrachloroethylene	1.93	1.64	2.02	1.72	1.07
Chlorobenzene	1.80	1.72	1.93	1.85	2.07
Ethylbenzene	1.62	1.69	1.70	1.77	3.18
p-Xylene	1.61	1.68	1.68	1.75	5.86
m-Xylene	1.61	1.68	1.68	1.75	5.86
Styrene	1.87	1.43	1.38	1.68	2.19
o-Xylene	1.50	1.63	1.66	1.80	2.88
1,1,2,2-Tetrachloroethane	1.62	1.70	1.78	1.87	2.08
1,3,5-Trimethylbenzene	1.46	1.49	1.73	1.77	3.32
1,2,4-Trimethylbenzene	1.41	1.48	1.60	1.69	3.68
1,4-Dichlorobenzene	1.49	1.53	1.72	1.78	2.40
1,3-Dichlorobenzene	1.43	1.42	1.67	1.65	2.20
1,2-Dichlorobenzene	1.50	1.37	1.80	1.64	2.14
1,3,5-Trichlorobenzene	1.94	1.52	1.26	2.04	1.64
Hexachlorobutadiene	1.84	1.75	1.38	1.07	0.53

表 4 利用 loop 环测定高浓度(1×10^{-6}) VOCs 的有效性Table 4 Effectiveness of loop ring method to measure high concentration (1×10^{-6}) VOCs

%

Compound	Recovery	RSD	Compound	Recovery	RSD
Chloroethene	103	15.9	1,2-Dibromoethane	95.3	6.59
Bromomethane	107	13.5	Tetrachloroethylene	122	6.00
Trichlorofluoromethane	90.2	6.18	Chlorobenzene	96.3	7.73
1,1-Dichloroethylene	78.7	19.6	Ethylbenzene	98.5	6.77
Trichlorotrifluoroethane	90.3	7.16	p-Xylene	104	4.68
1,1-Dichloroethane	81.5	15.8	m-Xylene	104	4.68
cis-1,2-Dichloroethylene	94.8	11.2	Styrene	92.1	9.74
Chloroform	97.8	7.11	o-Xylene	101	11.9
1,1,1-Trichloroethane	97.3	8.86	1,1,2,2-Tetrachloroethane	122	19.8
Benzene	85.6	9.41	1,3,5-Trimethylbenzene	86.3	9.53
Tetrachlorocarbon	90.7	5.05	1,2,4-Trimethylbenzene	98.9	13.7
1,2-Dichloropropane	615	16.1	1,4-Dichlorobenzene	96.5	6.42
Trichloroethene	96.7	3.06	1,3-Dichlorobenzene	92.2	9.89
cis-1,3-Dichloropropene	85.8	11.9	1,2-Dichlorobenzene	94.4	12.5
trans-1,3-Dichloropropene	82.5	17.4	1,3,5-Trichlorobenzene	90.7	10.5
1,1,2-Trichloroethane	76.9	10	Hexachlorobutadiene	52.6	18.2
Toluene	92.3	10.6			

四氟乙烷、氯乙烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷未能检出外,其他均可检出,其精密度为3.06%~19.8%,均小于20%,符合分析的要求;除了1,2-二氯丙烷和六氯丁二烯的准确度较差(回收率分别为615%和52.6%)外,其他目标物的回收率在76.9%~122%之间,准确度较高。因此,在事故应急现场,采用单点定量法,利用安装loop环的便携式GC-MS可对大部分 10^{-6} 级的高浓度VOCs样品进行较为准确的测定。实验中利用便携式GC-MS对模拟实际样品高浓度甲苯废气进行测定,测定结果分别为353 mg/m³和798 mg/m³(样品配制浓度为400 mg/m³和850 mg/m³)。

3 结论

本文采用内标标准曲线定量法,发现HAPSITE便携式GC-MS与通用EPA TO-14A方法对环境低浓度VOCs测定的检出限相当,准确度和精密度稍差,但均符合环境监测分析的要求;同时便携式GC-MS对实际样品的测定结果稍高于苏码罐系统。HAPSITE便携式GC-MS采用内标标准曲线法和单点定量法时的准确度较高,稳定性好;利用内标半定量法定量,样品的回收率差别很大,甲苯、苯乙烯、氯苯、1,2,2-四氯乙烷、二氯苯和1,3,5-三氯苯的准确度很高。在应急场合使用HAPSITE便携式GC-MS时,若时间允许,推荐首先使用内标标准曲线法进行定量分析,其次使用内标单点定量法,这2个方法在一个星期内的准确度仍较高;在非常紧急的情况下,部分物质可使用内标单点定量法进行分析。研究结果表明,采用内标单点定量法,利用安装

loop环的便携式GC-MS可对大部分 10^{-6} 级的高浓度VOCs样品进行较为准确的测定,回收率为76.9%~122%,精密度为3.06%~19.8%,符合监测分析的要求。

参考文献:

- [1] Zhang X B, Liu Y. Journal of Instrumental Analysis (张先宝,刘晔.分析测试学报),2007,26(S1):206
- [2] Lin H Y, Lin J, Zhang W, et al. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (林华影,林捷,张伟,等.中国卫生检验杂志),2007,117(9):1557
- [3] Yang C P, Lian J J, Tan P G, et al. Chemical Analysis and Meterage (杨翠萍,连进军,谭培功,等.化学分析计量),2006,15(6):35
- [4] Chen S, Zhao X M. Environmental Science and Management (陈士,赵小敏.环境科学与管理),2008,33(1):155
- [5] Xiao S M, He G Y, Chen Z Y. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (肖珊美,何桂英,陈章跃.光谱实验室),2006,23(4):671
- [6] Liang R Y. Environmental Monitoring in China (梁榕源.中国环境监测),2008,24(1):17
- [7] Zhou Z Y, Wang D F. Journal of Instrumental Analysis (周泽义,王德发.分析测试学报),2005,24(S6):235
- [8] Lü T F, Xu X Y, Liang X, et al. Journal of Instrumental Analysis (吕天峰,许秀艳,梁宵,等.分析测试学报),2009,28(1):116
- [9] U. S. Environmental Protection Agency. Compendium Method TO-14A, 1999
- [10] Glaser J A, Forest D L, Mckee G D, et al. Environ Sci Technol, 1981, 15:1426
- [11] State Ministry of Environmental Protection. Air and Exhaust Gas Monitoring and Analysis Methods. 4th Updated ed. Beijing: China Environmental Science Press (国家环境保护部.空气和废气监测分析方法.第4版增补版.北京:中国环境科学出版社),2008