

# 毛细管色谱-质谱法测定大气中挥发性有机物

乔世俊 江亦曼 葛宁春 吴仁铭

(甘肃省环境保护研究所, 兰州)

兰州市西固区由于炼油厂、化工厂等十几个工厂的污染, 大气中挥发性有机污染物种类繁多, 含量较高, 并且已发现可形成光化学烟雾<sup>(1)</sup>。所以对西固区大气中挥发性有机物进行分析测定, 有利于光化学烟雾形成机理的研究。

目前已报导的采样方法很多<sup>(2, 3)</sup>, 基本上分为两类: 一类是常温吸附剂采样法<sup>(4)</sup>, 另一类是低温冷冻采样法<sup>(5)</sup>。我们用后法采集西固区大气样品, 然后用色谱-质谱法分离鉴定。

## 实验部分

### (一) 采样及浓缩

采样装置如图1所示。采样前, 把干燥塔和装有60~80目玻璃微珠的U形管在140℃烘烤二小时。采样时, 将盛液氧的保温杯移入, 使U型管冷却, 控制空气流量为0.8升/分。空气样品通过干燥塔除去了大部分水分和二氧化碳, 进入U形管, 挥发性有机物冷冻在玻璃微珠表面。采集一小时后, 取下U形管, 密封两端接口, 浸没在液氧中, 带回实验室。采样时间分别在1982年8月和1983年元月。

浓缩装置如图2所示。将U形管安装好后通入氦气(0.4公斤/厘米<sup>2</sup>), 移去液氧杯, 用一个加热装置在140℃下加热U形管十分钟, 使有机物脱放出来, 通过小干燥塔除去残余水分和二氧化碳, 再冷冻于小U形管的玻璃微珠表面。

### (二) 测定方法

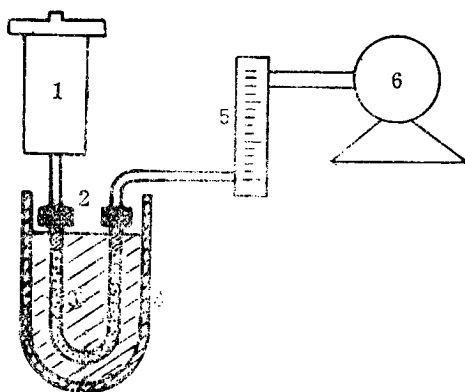


图1 采样装置

1. 干燥吸收塔 (20厘米×35毫米内径), 2. 接头,
3. 大U形管 (36厘米×7毫米内径), 4. 液氧杯,
5. 流量计, 6. 无油抽气泵。

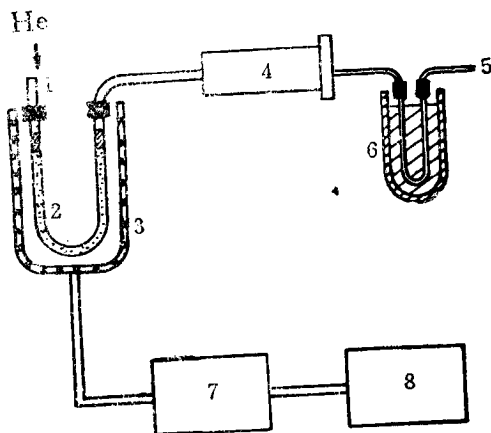


图2 浓缩装置

1. 通He管道, 2. 大U形管, 3. 加热装置,
4. 第二干燥塔 (15厘米×7毫米内径),
5. 小U型管 (8厘米×2毫米内径),
6. 液氧杯, 7. 温控仪, 8. 电源。

1. 进样方法: 将小U形管与毛细管柱连接, 通入氦气(0.4公斤/厘米<sup>2</sup>), 移去液氧杯, 用加热装置在120℃加热5分钟, 样

品自小U形管进入毛细色谱—质谱计分析。如图3所示。

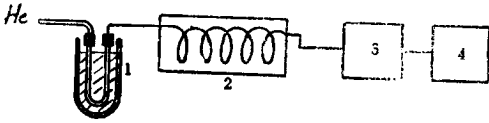


图3 进样装置

1. 小U形管, 2. 毛细管色谱柱,
3. 质谱计, 4. 计算机。

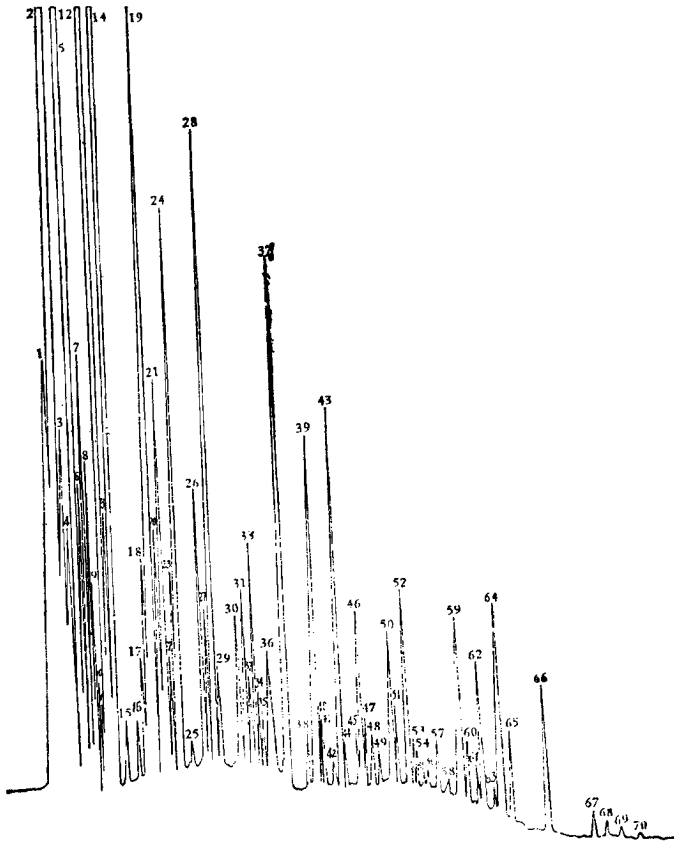


图4 C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>总离子流色谱图

2 实验条件: JGC—20KFP型气相色谱仪, 带氢火焰鉴定器和程序升温装置。用无分流方式进样, 进样后柱箱25℃恒温一分钟, 然后以4℃/分速度程序升温至90℃。毛细色谱柱为内径0.25毫米、长45米的鲨鱼烷不锈钢柱。所有连接管道都用不锈钢材料。

质谱为JMS—D100型质谱计与JMA—0231数据处理装置。采用电子轰击型离子源。离化电压75伏, 离化电流300微安, 加速电压3000伏, 分辨率为1000, 扫描范围m/e 0—300, 扫描时间间隔5秒, 实验数据记录在磁带上。每个组分都用质谱定性。部分组分还用色谱标样校对。用色谱峰面积定量。整个采样和实验系统作了空白试验, 未发现杂质峰。整个系统还用丁烷作了回收试验, 回收率达90%。

### 结果和讨论

(一) 图4是样品的总离子流色谱图, 共测定了70种化合物。表1是定性和定量结果(表中t<sub>R</sub>代表相对保留时间, MS代表质谱定性, GC代表色谱定性)。在这些化合物中烷烃有38种, 占54%; 烯烃有11种, 占16%; 芳香族化合物有8种, 占11%; 含氧有机化合物6种, 占9%。还有7种未知化合物。

(二) 采用液氧冷冻法采

表1

兰州西固区大气中C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>有机物

峰号	有机物名称	t <sub>R</sub>		鉴定方法	含量(ppb) 采样时间		峰号	有机物名称	t <sub>R</sub>		鉴定方法	含量(ppb) 采样时间	
		标样	样品		82.8	83.1			标样	样品		82.8	83.1
1	乙烷、乙烯			MS	19	42	8	丁烯-1			MS		34
2	丙烷、丙烯			MS	250	72	9	甲基丁烯			MS		41
3	甲醚			MS		30	10	丙酮	0.23	0.23	GC, MS	183	38
4	未知						11	未知物			MS		
5	异丁烷			MS	191	100	12	异戊烷			MS		
6	丁烯、丁二烯			MS	19	19	13	乙醚			MS		
7	正丁烷			MS	173	37	14	正戊烷	0.24	0.25	GC, MS	58	25

续表 1

峰号	有机物名称	t <sub>R</sub>		鉴定方法	含量(PPb) 采样时间		峰号	有机物名称	t <sub>R</sub>		鉴定方法	含量(PPb) 采样时间	
		标样	样品		82.8	83.1			标样	样品		82.8	83.1
15	二甲基环丙烷						48	甲苯			MS	12	9
16	乙醇			MS	3	微	44	2-甲基戊醇-1			MS		微
17	未知物						45	2,3-二甲基己烷			MS		微
18	环戊烷			MS		微	46	2,5-二甲基己烷			MS	8	3
19	2-甲基戊烷			MS	38	16	47	4-甲基庚烷			MS		微
20	异丙基醚			MS		微	48	3-甲基庚烷			MS	3	2
21	3-甲基戊烷	0.36	0.34	GC,MS	18	8	49	3,3,5-三甲基己烯-1			MS		微
22	未知物						50	二甲基环己烷			MS	1	2
23	1-甲基-1-乙基环丙烷			MS		微	51	甲基乙基环戊烷			MS		微
24	正己烷	0.37	0.36	GC,MS	24	12	52	正辛烷	0.83	0.84	GC,MS	6	2
25	未知物						53	二甲基环己烷			MS		微
26	甲基环戊烷			MS		微	54	二甲基环己烷			MS		微
27	2,4-二甲基戊烷			MS		5	55	未知物					
28	苯	0.45	0.43	GC,MS	19	22	56	未知物					
29	1,4-己二烯			MS		微	57	2,6-二甲基庚烷			MS		微
30	环己烷			MS	4	3	58	2,6-二甲基庚烷			MS		微
31	2-甲基己烷			MS	6	4	59	二甲苯	1.00	1.00	GC,MS	4	微
32	2,3-二甲基戊烷			MS	4	2	60	1,3,5-三甲基环己烷			MS		微
33	3-甲基己烷			MS	10	5	61	乙基苯			MS	4	微
34	1,3-二甲基环戊烷			MS	3	微	62	二甲苯	1.11	1.10	GC,MS	3	微
35	1,2-二甲基环戊烷			MS		微	63	2-甲基辛烷			MS		微
36	4,4-二甲基戊烯-1			MS		3	64	苯乙烯			MS		微
37	正庚烷	0.54	0.54	GC,MS	12	8	65	二甲苯	1.22	1.22	GC,MS	1	微
38	1,1,3-三甲基环戊烷			MS		5	66	正壬烷			MS		微
39	1,1-甲基乙基环戊烷			MS		微	67	β-罗勒烯			MS		微
40	2,4-二甲基己烷			MS		微	68	2,6-二甲基辛烷			MS		微
41	二甲基反己烯-3			MS		微	69	4-甲基壬烷			MS		微
42	三甲基环戊烷			MS		微	70	三甲苯			MS		微

样,最大的困难是除去空气中的水蒸汽和二氧化碳,它们会影响测定工作。因此,我们采用50%的无水碳酸钾和50%的碱石灰作为吸收剂,通过两次吸收,在测定中未发现水蒸汽的干扰,但仍有二氧化碳的质谱峰,对某些组分仍有干扰。

参 考 文 献

(1) 甘肃省环境保护研究所大气室,环境化学, (5),24(1980)。

(2) P. Leinster, R. Perry, R. Young, Talanta, 24, 205(1977).  
 (3) 藤井敏博、安原昭夫、横内阳子、安部喜也, 质量分析, 26(3),209(1978).  
 (4) W. Bertsch, R. C. Chang, A. Zlatkis, J. Chromatogr. Sci., 4(12), 175(1974).  
 (5) 加藤龙夫, 质量分析, 26(2), 123(1978).  
 (6) B. J. Tyson, G. C. Carle, Anal. Chem., 46(4),4 (1974).

(收稿日期: 1983年11月12日)