

大体积样品浓缩/气相色谱-质谱法检测分析 北京大气中挥发性卤代烃

修天阳, 王跃思, 王迎红, 徐 新, 孙 扬, 刘广仁

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

大气中挥发性卤代烃(HCX, X指卤素)是大气中挥发性有机物(VOC)的一部分, 其中氯氟烃(CFC)是指卤代烃中的全卤化合物, 均属大气中的痕量气体^[1]。大气中的挥发性卤代烃主要来源于人为过程。其中 CFC 由于具有无毒无嗅、不易燃、热稳定性强和化学性质稳定、易压缩液化、蒸发潜热大等特点^[2], 被广泛应用于工业、医疗、家庭日用品以及化妆品等许多领域^[3]。CFC 主要用作制冷剂、发泡剂、气溶胶产品的驱雾剂以及电路板清洗溶剂的生产; 哈龙是本世纪 50 年代开发的高效灭火剂^[4]; 二氯甲烷、1, 1, 1-三氯乙烷、四氯化碳都是广泛使用的工业清洗剂和有机溶剂^[5]; 三氯乙烯和四氯乙烯在我国主要应用在干洗行业^[6]。

挥发性卤代烃对大气环境的影响主要体现在两个方面。首先挥发性卤代烃作为温室气体可以导致地表温度的上升^[7]; 其次 CFC 还可以破坏平流层中的臭氧^[8], 造成臭氧含量在平流层亏损进而导致过量紫外线(UV)照射到地球表面, 直接威胁人类健康和地球生物^[9]。

为了保护臭氧层, 国际社会分别于 1985 年和 1987 年先后制定了《保护臭氧层维也纳公约》和《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》。《蒙特利尔议定书》的首要目标是淘汰氯氟烃(CFC)、哈龙、四氯化碳等臭氧耗损潜值(ODP)较高的消耗臭氧层物质(ODS)^[10]。根据《议定书》规定, 发达国家分别在 1994 和 1996 年停止生产哈龙与 CFC, 发展中国家要从 1999 年 7 月 1 日起将其 CFC 生产和消费冻结在 1995~1997 年三年的平均水平上, 在 2010 年全部淘汰 CFC 和哈龙^[11], 为满足最基本需求, 逐步淘汰受控物质生产和消费的同时, 仍允许发达国家和发展中国家限量生产受控物质或其它代用品^[12]。中国是 CFC 生产和使用大国, 其排放量和淘汰使用 CFC 的速度受到全球各国的关注。挥发性卤代烃在大气中的含量在 $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$ 之间, 监测十分困难。但考虑到 CFC 浓度变化对全球气候的影响, 全球许多地方已经建立了本地观测站开始连续监测 CFC^[13, 14]。本文采用中国科学院大气物理研究所自行研制的大气痕量有机污染物两步冷冻浓缩进样系统(cryo-concentration system CCS)^[15], 并结合气相色谱-质谱(GC-MS)对北京城区大气中的挥发性卤代烃进行了连续观测。CCS 使气相色谱进样量从 $1 \sim 5 \text{ cm}^3$ 增加到 $500 \sim 1\,000 \text{ cm}^3$, 从而将 GC-MS 的检出限从 10^{-6} 降到 10^{-12} 量级^[16]。

1 实验部分

1.1 仪器与配件

气相色谱-质谱联用仪器(HP5890II/GC/5972MSD, Agilent 公司); 两步冷冻浓缩进样系统(本实验室组装); 自动累积采样系统, 配件包括: 两通和三通电磁阀(荷兰 VERSA 公司)、六通阀(美国 VICI 公司)、除水管和抽气泵(美国杜邦公司和 GAST 公司)、压力和流量调节阀(美国 NUPRO 公司); 不锈钢特制钢瓶, 容积 $1\,000 \text{ cm}^3$ (美国 Entech 公司); 液氮罐, 容积 0.15 m^3 ; $1\,000 \text{ cm}^3$ 和 500 cm^3 气密进样注射器各一个(澳大利亚 SGE 公司); 高纯氮气(纯度 99.999 9%)、氦气(纯度 99.999 9%)、TO-14 标气(美国国家标准物质中心 NIST 认可, Scott 公司生产的混合标气)。

1.2 样品采集

大气采样使用自制累积采样器自动采集。实验采样点设在北京中国科学院大气物理研究所 325 m 气象塔的第三层, 采样口距离地面的高度为 32 m, 离中心实验室 50 m, 无油压力/真空泵通过一根外径 6.2 mm(内径 4 mm)的 Teflon 管将样品送入实验室, 通过电路部分控制电磁三通阀将不同时刻的大气采集在不同的钢瓶中。研究卤代烃日变化形式时的采样方式为选择典型天气(晴天, 风力 < 3 级), 每

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40222202); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-01)

2 h 采集一个样品分析; 研究卤代烃月平均浓度变化时的采样方式为每周四下午 14:00 采集两个平行样品, 浓度数值平均作为周平均浓度, 因为这一时间大气混合层较高, 上下混合较好, 所采集的样品和自由对流层的状况比较接近。

1.3 二步深冷冻浓缩、气相色谱和质谱的分析条件

二步深冷冻浓缩进样系统(cryo-concentration system, CCS)基本原理为: 将累积采样的空气样品依次导入 CCS, 首先在冷阱(Trap)中初步浓缩, 去除空气的主要成分 N_2 、 O_2 和 CO_2 , 然后再将初步浓缩的痕量化学有机物 VOC 导入深冷聚焦接口(cryo-focuss intelligent interface, CF), 在 CF 中, VOC 被逐渐深冷聚焦在气相色谱(GC)的毛细柱头 5 cm 程度内, 进一步减少 GC 进样死体积。聚焦完毕后, 迅速将 CF 升温至 220 $^{\circ}C$, 毛细柱头的 VOC 迅速汽化在 He 载气的推动下进入毛细柱分离过程。毛细柱的另一端与质谱检测器(mass spectra detector, MSD)相联, 当痕量有机物被逐一分离后, 进入 MSD 检测。

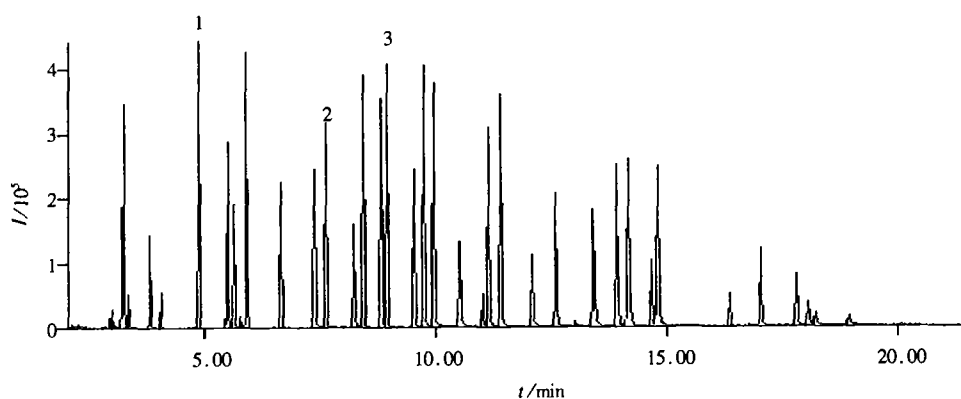
CCS 系统条件: 冷阱(Trap)初步冷冻浓缩温度: -165 $^{\circ}C$, 解析温度 180 $^{\circ}C$, 升温速率为 40 $^{\circ}C/s$ 左右; CF 浓缩温度: 冷冻浓缩温度为 -150 $^{\circ}C$, 解吸温度为 220 $^{\circ}C$, 升温速率为 80 $^{\circ}C/s$; 氮载气流量: 40 $cm^3 \cdot min^{-1}$; 氦载气流量: 1.6 $cm^3 \cdot min^{-1}$; 样品气流量: 40 $cm^3 \cdot min^{-1}$ 。

GC 条件: 采用 OV-1 规格 50 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.2 μm 的毛细管色谱; GC 柱箱采取三级程序升温: 0 $^{\circ}C$, 保留 1 min; 10 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 升温速率至 100 $^{\circ}C$, 保留 1 min; 5 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 升温速率至 150 $^{\circ}C$; 12 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 升温至 280 $^{\circ}C$, 全程运行 40 min 左右完成对 1 个大气样品的分析。载气为 99.995% 高纯氮气, 经 VIVC 公司生产的 HP-220 型 He 纯化过滤器纯化, 纯度达 99.999 9% 以上。柱前压稳定在 241 kPa(0 $^{\circ}C$ 时柱流量为 1.6 $cm^3 \cdot min^{-1}$)。MSD 的传输线温度由 GC 控制, 设置为 290 $^{\circ}C$ 。

MSD 条件: 离子源温度为 180 $^{\circ}C$; 电离方式: 电子轰击(EI), 电离能: 70 eV, 电子倍增器电压: 2 294 V; 全扫描范围: 35 ~ 250 u。

1.4 定性定量分析方法

1.4.1 定性分析方法 采用标准质谱库(NIST98)、标准物质保留时间双重条件进行定性分析。当用 GC-MS 方法分析一个大气样品获得一张重建离子流图(图 1)后, 首先用 NIST 标准质谱图(约 130 000 张标准物质质谱图)检索系统自动检索匹配度大于 80% 的化合物, 然后分析同样实验条件下含有目标化合物的混合标气, 样气中某种物质的质谱图的色谱保留时间(RT)与标气中的物质最接近者被认为是与标准物质相同的化合物。如果找不到合适的标准物, 则可通过质谱库自动检索结合质谱专家经验和理论推导, 共同为某种检测出来的物质定性。本文所确定的目标化合物与标气中的目标化合物质谱图吻合程度超过 90%, 保留时间(RT)窗口阈值小于 30 s, 定性准确率接近 100%。



1. 氟利昂-11; 2. 三氯甲烷; 3. 四氯化碳

图 1 总离子流图

1.4.2 定量分析方法 由于挥发性卤代烃基本为大气痕量成分, 为了避免内标物或稀释内标的溶剂不纯引入杂质, 所以采用外标法对目标化合物进行定量分析。即在相同实验条件下, 将配置好的一

系列浓度梯度的 TO-14 标气在 CCS/GC-MS 系统中进行分析, 建立标准工作曲线(工作曲线含量范围分 20×10^{-9} 、 50×10^{-9} 、 70×10^{-9} 、 100×10^{-9} 、 200×10^{-9} 、 $400 \times 10^{-9} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$ 共 6 个含量水平)。大气样品的浓度均在外标曲线的线性响应范围之内。表 1 列出了氟利昂-11、三氯甲烷和四氯化碳 3 种物质的含量与峰面积的线性响应, 拟合系数均达到 $r^2 > 0.98$ 的要求。

表 1 挥发性卤代烃的外标线性响应

化合物名称	线性回归方程*	r^2	浓度范围($10^{-9} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$)
氟利昂-11	$c = 2.73 \times 10^4 A + 2.39 \times 10^5$	0.999	0~400
三氯甲烷	$c = 2.55 \times 10^4 A - 0.48 \times 10^5$	0.997	0~400
四氯化碳	$c = 2.53 \times 10^4 A + 1.26 \times 10^6$	0.993	0~400

* c : 浓度($10^{-9} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$), A : 化合物相应的峰面积

1.5 检测方法评价

“CCS/GC-MS 系统检测大气中挥发性卤代烃”的实验通过加大进样量、两次富集浓缩, 相对提高了目标化合物在样品中的绝对含量, 使仪器系统能够检测到大气中痕量成分, 实验方法的灵敏度提高了 10^6 倍。

配制接近仪器检出限浓度的标准品, 重复分析 7 次, 计算 7 次分析值的标准差, 将此标准偏差的 3 倍定义为方法检出限。

本实验中, 所用样气为 TO-14 标气, 浓度为 $100 \times 10^{-9} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$, $n = 6$ 。表 2 列出了应用 CCS/GC-MS 系统测定氟利昂-11、三氯甲烷和四氯化碳 3 种物质的检出限和精密度。

表 2 挥发性卤代烃的检出限与相对标准偏差

化合物名称	检出限 $c/(10^{-9} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1})$	相对标准偏差($n = 6$) $s_r/\%$
氟利昂-11	8.4	1.2
三氯甲烷	22.9	7.2
四氯化碳	14.6	13.8

2 结果与讨论

本文给出了典型天气和特殊天气挥发性卤代烃日变化形式。采样日期为: 2002-9-24(晴天); 2002-12-3(重度污染日); 2002-4-11(大风天气); 2003-6-26(阴雨天气)。图 2~图 5 为这 4 种天气状况下大气中挥发性卤代烃日变化形式, 其中氟利昂-11 对应左侧纵坐标, 三氯甲烷和四氯化碳对应右侧纵坐标。

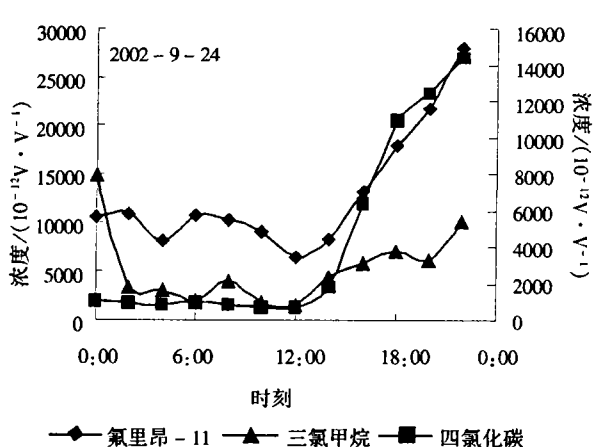


图 2 晴天挥发性卤代烃日变化规律

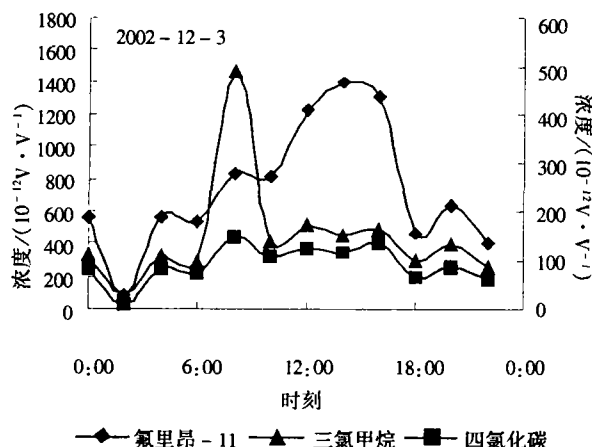


图 3 重度污染日挥发性卤代烃日变化规律

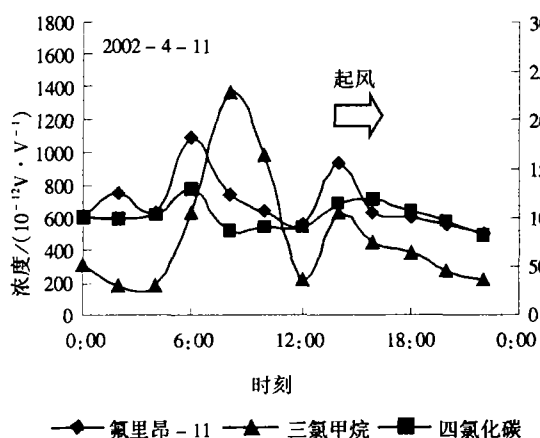


图 4 大风天气挥发性卤代烃日变化规律

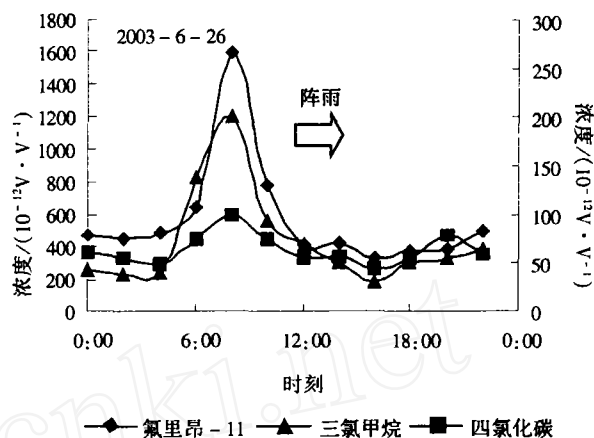


图 5 阴雨天气挥发性卤代烃日变化规律

图 2 是晴天、风力小于 3 级典型天气挥发性卤代烃的日变化形式。从图中可以看出, 3 种卤代烃的日变化基本呈白天浓度低, 夜晚浓度高的变化趋势。采样前一天夜里污染物在近地层积累, 随着清晨到来, 气温回升, 对流加强, 利于卤代烃的扩散挥发, 上午 8:00 左右是上班高峰, 汽车尾气释放出的卤代烃的量增加, 所以在上午 8:00 左右 3 种卤代烃的浓度出现小峰值; 到了中午, 气温较高, 对流十分强烈, 混合层进一步升高, 最利于近地层污染物扩散, 所以中午 12:00 左右 3 种卤代烃的浓度均达到一天中浓度的最低值。到了夜晚, 气温降低, 大气边界层稳定, 混合层较低, 不利于污染物扩散, 所以夜晚 18:00 以后随着逆温层的形成, 3 种卤代烃逐渐累积并达到一天中浓度的最大值。

图 3 为重度污染日挥发性卤代烃的日变化形式。2002 年 12 月 3 日空气质量为 5 级, 是 2002 年的第 10 个空气污染五级天。基本状况是 12 月 2 日夜间有雾, 12 月 3 日白天多云, 风速小于 3 m/s, 气温 $-2^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 。从图中可以看出 3 种卤代烃在白天浓度和夜晚浓度相比均较高, 其中氟利昂 - 11 的瞬时最高浓度达到 $1390.2 \times 10^{-12} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$, 三氯甲烷的瞬时最高浓度为 $487.9 \times 10^{-12} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$ 。这是由于 12 月 3 日污染物的源排放强烈, 加上当天大气混合层较低, 不利于污染物扩散, 污染物在近地层累积造成浓度升高。

图 4 为大风天气挥发性卤代烃的日变化形式。2002 年 4 月 11 日天气状况为晴转阴, 下午 17:00 起风有沙尘。从图中可以看到清晨由于气温回升利于污染物挥发和上班高峰的影响, 致使 3 种卤代烃的源排放增加, 所以浓度均在 6:00 ~ 8:00 之间出现高峰, 而 17:00 以后由于大风利于污染物扩散, 3 种卤代烃的浓度均呈明显下降趋势。

图 5 为阴雨天气挥发性卤代烃的日变化形式。2003 年 6 月 26 日采样, 由于 25 日夜间有雷阵雨, 26 日清晨雨停, 上午 10:00 左右有阵雨。从图中可以看到, 由于清晨雨停和上班高峰的影响, 造成 3 种卤代烃在 8:00 左右出现浓度的高峰, 10:00 以后由于雨水的冲刷作用, 使得 3 种卤代烃的浓度迅速降低, 其中氟利昂 - 11 的最低浓度为 $332.5 \times 10^{-12} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$, 三氯甲烷为 $31.3 \times 10^{-12} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$, 四氯化碳为 $45.4 \times 10^{-12} \text{ V} \cdot \text{V}^{-1}$ 。

3 结 论

(1) 采用 HP5890IIGC/5972MSD 与二步冷冻浓缩进样系统联用技术进行分析, 检出限从 10^{-6} 相对降低到 10^{-12} 量级, 方法适用于对大气样品中的挥发性卤代烃进行分析。

(2) 北京大气中氟利昂 - 11、三氯甲烷和四氯化碳浓度的日变化在排放源相对稳定的情况下主要受气象因素影响, 在晴天、重度污染日、大风天气和阴雨天气分别表现出不同形式的日变化规律。

致谢: 本文得到张文研究员、温天雪博士等的帮助, 且北京 325 米铁塔维护高级工程师赵翼俊、李爱国、冯克宏、齐振东等在架设自动观测系统过程中给予了大量技术支持, 一并表示感谢。

参考文献:

- [1] 王明星. 大气化学(第二版). 北京: 气象出版社, 1999. 11, 51-54, 128, 356-357, 360.
- [2] SINGH, H B. Halogens in the atmospheric environment. In: H. B. Singh. Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere. New York: Van Nostrand Reinhold, 1995. 216-250.
- [3] 徐湘波. 氟利昂与环境保护. 长沙铁道学院学报, 2000, 18(1): 53-57
- [4] SEINFELD H, PANDIS N. Atmospheric chemistry and physics. u. s. a: john wiley & sons, inc, 1997. 86-87.
- [5] 陈春材. 国内外四氯化碳转化技术介绍. 中国氯碱, 2000, 1: 26-27.
- [6] 冯拥军, 李春喜, 徐咏蓝. 四氯化碳作为反应原料的研究进展. 化工进展, 2002, 21(3): 183-185.
- [7] World Meteorological Organization. Scientific Assessment of Stratospheric Ozone. Geneva: WMO, 1989, 2.
- [8] ROWLAND F S, MOLINA M J. Ozone Depletion: 20 Years After the Alarm. C & EN, 1994, (8): 15.
- [9] CRUTZEN, P J. Ozone in the troposphere. In: H. B. Singh. Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere. New York: Van Nostrand Reinhold, 1995. 349-393.
- [10] 王杨祖. 保护臭氧十周年. 暖通空调, 1996, (2): 13-14.
- [11] ZURER P S. Delayed CFC Phase-out in Developing Countries Raises Growing Concern. C & EN, 1995, 8: 25.
- [12] 胡少锋, 张洁清. 国际保护臭氧层合作的发展与展望. 环境保护, 2000, 9: 45-48.
- [13] Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Summary Report No. 25. U. S. Department of Commerce National Oceanic and Atmospheric Administration Oceanic and Atmospheric Research, 1999.
- [14] PARK M K, CHO H M, NAM J C, *et al.* A Simple interface for a gas chromatography system for air samples insub-ambient pressure. Bull. Korean Chem Soc, 2001, 22 (11): 1273-1276.
- [15] 陈清美, 王跃思. 大气中痕量烯烃的观测和分析. 中国环境科学, 2002, 22(5): 442-446.
- [16] 王跃思, 王明星, 刘广仁, 等. 大气中痕量有机物的 GC/MS 分析与研究. 质谱学报, 1996, 17(4): 25-33.

Measurement Volatile HCX in the Atmosphere of Beijing by a Method of Concentrated Large Volume Air Sample/GC - MS

XIU Tian-yang, WANG Yue-si, WANG Ying-hong, XU Xin, SUN Yang, LIU Guang-ren

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: For the influence of volatile hydrocarbon halide on climate changes and environment changes, the concentration of atmospheric volatile hydrocarbon halide in Beijing was continuously observed and analyzed by a gas chromatography-mass spectrometry. The method's detection limit for volatile hydrocarbon halide is reduced from 10^{-6} to 10^{-12} magnitude order because the injection volume is enlarged from $1 \sim 5 \text{ cm}^3$ to $500 \sim 1\,000 \text{ cm}^3$. The diurnal variations of concentration of CFC-11, chloroform and carbon tetrachloride are different in different weather.

Key words: Two-step Cryo-Concentration System/GC - MS (CCS/GC - MS); Volatile hydrocarbon halide; CFC; Diurnal variation

(上接第 160 页)

Determination of Polychlorinated Dibenzo - p - dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) in Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerator by HRGC - LRMS

GU Yue-ling, CHEN Tong, SHI Zheng-zhan

(Clean Energy & Environment Engineering Key laboratory of MOE, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The levels of PCDD/Fs in fly ash from municipal solid waste incinerator were determined by high resolution gas chromatography coupled to low resolution mass spectrometry (HRGC - LRMS). The results show the method for determination of PCDD/Fs in higher concentrations samples by HRGC - LRMS was reliable. The ^{13}C isotope internal standard recovery was 76% - 114%. The major species were PCDDs. The ratio of PCDDs/PCDFs was 4.6. The total concentration of PCDD/Fs was 211.7 ng/g , which was 0.69 ng I-TEQ/g .

Key words: HRGC - LRMS; PCDD/Fs; Fly ash