

便携式 GC-MS 在环境应急监测中的应用

Application for environmental emergency monitoring with portable GC-MS

蒋海威 褚春莹 张婷婷

房贤文 谭培功

Jiang Haiwei Chu Chunying

Zhang Tingting Fang Xianwen

Tan Peigong

(青岛市环境监测中心站 青岛
266003)

(Qingdao Environmental Monitoring
Center, Qingdao 266003)

摘要 本文通过例举便携式气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 在多次不同类型环境应急监测中的应用实例, 结合其自身的特点和优势, 详细介绍便携式 GC-MS 在应急监测中的使用方法和经验总结, 对于处置突发性环境事故具有重要的借鉴意义。

关键词 便携式 GC-MS 环境应急监测 应用

Abstract Application examples for different types of environmental emergency monitoring with portable Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GC-MS), combining itself characters and advantages. Using method and experience summary was introduced for environmental emergency monitoring. The paper has great significance to solve sudden environmental accident.

Key words Portable GC-MS Environmental emergency monitoring Application

随着中国经济的高速发展, 环境面临压力越来越大, 近几年, 许多恶性环境污染事件的发生呈上升态势, 从引起国内外高度关注的松花江污染事件, 到广东北江镉污染、连云港蔷薇河水系挥发酚污染、贵新高速公路液氨泄露、太湖蓝藻大爆发、盐城断水事件, 乃至近期相继发生于陕西凤翔和湖南武冈的“血铅事件”。一个基本的判断是, 当前中国已进入环境污染事故高发期。早在 2005 年, 环境保护部已明确指出: 一些地方盲目发展给环境安全带来巨大压力, 相继发生重特大环境污染事故, 其主要原因是, 一些地方没有高度重视对突发环境污染事故的防范工作, 应对重特大环境事件的处置能力明显不足, 环境应急监测能力不足^[1-4]。因而, 加强应急监测能力建设就成各级监测部门面临的重要课题: 需要在第一时间判明污染物质的种类、浓度、污染范围和危害程度, 及时为管理部门决策提供科学的依据^[5-7]。

事实证明, 环境污染与中国各地重化工业的迅猛发展密切相关。该行业在生产、运输、贮存的过程都有可能发生事故, 产生各类有毒有害的挥发性有机气体, 大面积扩散, 造成突发性环境污染事故。便携式气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 能够在事故现场对挥发性有机物进行准

确的定性、定量检测, 且具有很高的灵敏度, 因而在环境应急监测工作中发挥着越来越大的作用^[8-11]。

1 实验部分

1.1 仪器设备及主要配件

HAPSITE 便携式 GC-MS (美国 IFICON 公司), 由采样头、气相色谱仪、质谱仪、载气和内标气瓶、离子泵、隔离阀、高真空 NEG 泵、控制电子模块组成 (见图 1)^[12]。

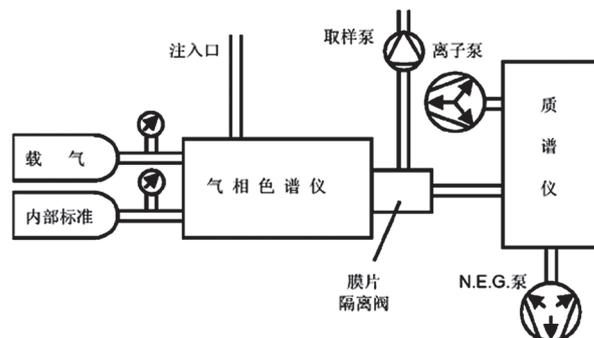


图 1 HAPSITE 便携式 GC-MS 结构示意图

SPB-1 色谱柱 (100% 聚甲基硅氧烷, 30 m × 0.32 mm × 1.0 μm) 隔离阀, 允许有机化合物气体进入质谱分

蒋海威: 男, 1971-, 山东青岛, 高级工程师, 主要从事环境监测和质量保证工作, E-mail:jhwsdq@126.com

析仪,能有效地阻止非有机气体(如氮气)NEG泵,内装有特殊的钨合金,加热时能有效地吸附气体分子,提供运行所需的真空。

内标/调谐气瓶,内有2种标准气体,其中1[#]内标气为1,3,5-三氟甲基苯(1,3,5-trifluoromethyl benzene),浓度为10 ppm(体积比),用于仪器调谐,2[#]内标气为溴五氟苯(bromopentafluorobenzene),浓度为50 ppm(体积比),用于未知化合物定量。

载气,内置氮气瓶或外接钢瓶,氮气纯度>99.999%。

1.2 实验条件与方法

1.2.1 气体样品采集方式的选择 HAPSITE 便携式 GC-MS 有2种采集进样方式:其中 LOOP 定量环容积约为 200 μL,无富集作用,可用于检测浓度在低 ppm 至高 ppb 量级的高浓度样品;Tenax 浓缩管和 Tri-Bed 浓缩管有富集作用,可用于检测浓度在低 ppb 至高 ppt 量级的低浓度样品,相比较 Tenax 浓缩管, Tri-Bed 浓缩管具有更广泛的吸附能力,因而在环境应急监测中最经常被采用。

1.2.2 使用方法 对于未知化合物、未知浓度的环境应急监测,通常选用仪器自带的采用 Tri-Bed 浓缩管的“60 Sec Air 15min Carbon Conc.mth”检测方法,即样品采集 60s,气相色谱-质谱分析时间为 15min。既能保证在事故现场第一时间采集到有效的样品,又能避免因未知样品浓度可能过高而对便携式 GC-MS 造成损伤^[13-16]。

色谱条件:60℃维持 7min,以 20℃/min 升温 150℃,再以 10℃/min 升温到 180℃,维持 30s。

质谱条件:全扫描模式,扫描范围 45~250amu,电离能量 70eV,扫描时间 0.82s,灯丝延迟 45s。

其他参数:采样探头温度 40℃,膜片温度 60℃,隔离阀温度 70℃。

1.2.3 谱图处理及计算 打开采集到的样品的总离子流图,通过检索 NIST 库(National Institute of Standards and Technology 美国国家标准技术研究院)或 AMDIS 库(Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System 色谱-质谱自动处理与鉴定系统)的有机化合物标准质谱图,确定未知化合物的名称,然后根据谱图中 2[#]内标气溴五氟苯的响应值,计算出该化合物的浓度,得到半定量结果。计算公式如下

$$C_{\text{样}}(\text{mg}/\text{m}^3)=H_{\text{样}} \times C_{\text{标}} \times m/H_{\text{标}} \times 22.4 \times 1000$$

其中, $C_{\text{样}}$ 未知化合物浓度; $H_{\text{样}}$ 谱图中未知化合物响应值; $H_{\text{标}}$ 谱图中内标物响应值; m 未知化合物分子量; $C_{\text{标}}$ 内标物浓度(当进样 60s 时,2[#]内标气浓度为 10 ppb)

2 应用实例

2.1 浒苔堆腐败恶臭气体应急检测

2008 年青岛奥帆赛举办前夕,沿海一线突然爆发严重的浒苔灾害,为确保奥帆赛顺利举行,市政府动员各方力量打捞浒苔,转运至胶州湾东岸的填埋场堆放,由于天气炎热,浒苔堆下层很快腐烂变黑,散发出难闻的恶臭气味。为确定恶臭气体的种类和大致含量,为管理部门的决策提供依据,我们携带便携式 GC-MS,先靠近浒苔堆,检测浓度较高的样品,确定恶臭污染物的种类,然后在填埋场周边布点检测,确定污染物的扩散状况及对环境的影响。经现场检测,浒苔堆散发的恶臭污染物主要为二甲基硫醚(dimethyl sulfide, CH_3SCH_3),二甲基硫醚有特殊臭味。产生的原因是微生物以浒苔腐烂后的残渣为食物,将残渣分解,产生独特腥味的二甲基硫醚气体。样品总离子流图及质谱图(见图 2, 3)。

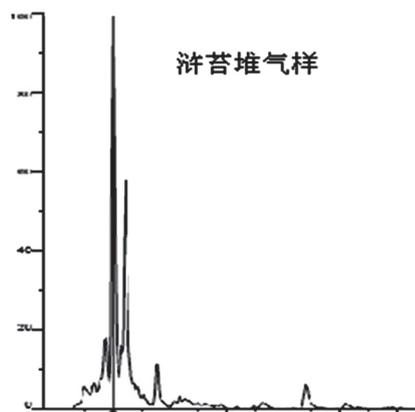


图 2 腐烂浒苔堆气体样品总离子流图

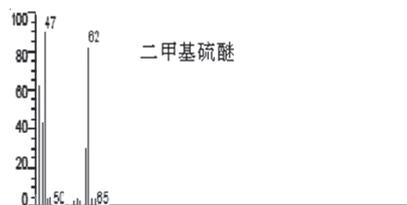


图 3 二甲基硫醚质谱图

2.2 某化工厂原料库火灾应急检测

2009 年 2 月,株洲路某化工企业原材料仓库突发大火,伴随浓烟有刺激性气体向周边扩散。我们带着便携式 GC-MS 紧急赶到事发现场,在已被消防队员扑灭大火的原材料仓库窗户外,检测向外扩散的刺激性气味的源的种类和数量。随后在厂界周边布点,确定污染物扩散的情况和对居民区可能产生的影响。经现场检测,污染物主要为甲苯(Toluene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)、乙酸丁酯(Acetic acid, butyl ester, $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$)、乙苯(Ethylbenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$)、对二甲苯(p-Xylene, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$)、苯乙烯(Styrene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$),这与通过调查得到的库中原材料的种类以及爆炸后可能产生的新有害物质的情况是相一致的。样品总离子流图及质谱图(见图 4~5)^[17,18]。

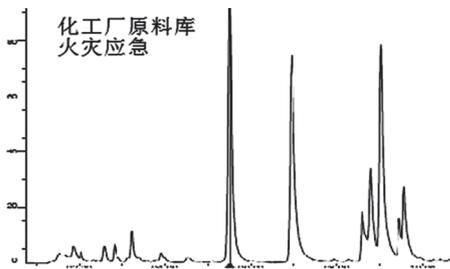


图4 化工厂原料库火灾应急总离子流图

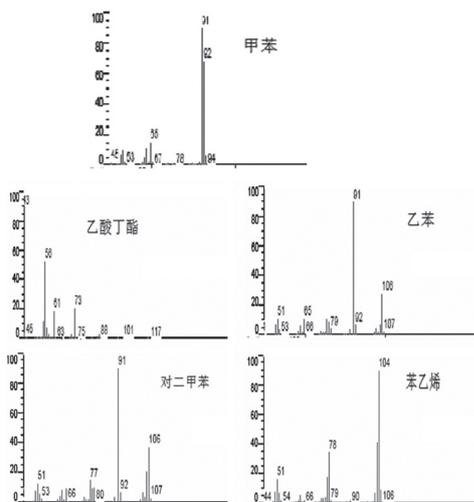


图5 质谱图

2.3 某化工厂排放废气危害农作物应急检测

2009年6月,莱西某农民举报附近化工企业排放的有毒废气熏死自家种植的果树。为给管理部门依法处置此事件提供科学、客观、准确的数据,我们在厂界外果树林中用便携式GC-MS检测空气中污染物情况,又在化工企业内部生产区域进行检测,确定该企业在生产造成废气外排,并影响到厂界外果树的生长。经检测,该化工企业排放的主要有害废气为甲苯(Toluene, C₆H₅CH₃)、氯苯(chloro-Benzene, C₆H₅Cl)样品总离子流图及质谱图(见图6~7)。

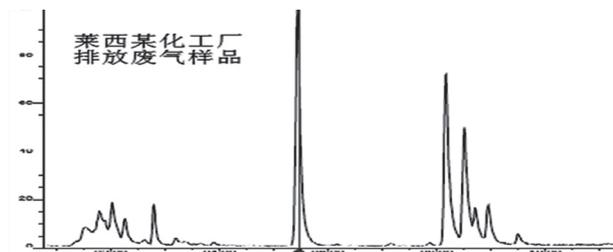


图6 莱西某化工厂排放废气样品总离子流图

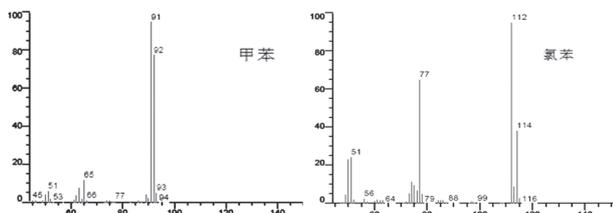


图7 质谱图

2.4 经验总结

通过在多次突发性环境污染事件中的实战检验,就如何在应急监测中充分发挥便携式GC-MS的优势,总结出以下几点经验:(1)应急监测要求反应迅速、人员设备及及时到位。尤其是突发性大气污染事故,污染物扩散、转移速度很快,可供检测的时间非常短暂。这就要求便携式GC-MS随时处于正常的工作状态,载气、内标气、电池、电源等各项部件齐全。在赶往事故现场的途中应开启仪器,完成各部件的升温 and 自动调谐,尽可能地节省时间(仪器的前期准备约需20min)。(2)应急监测时间紧,要确保检测结果可靠。要求使用者平时要将便携式GC-MS维护在最佳状态,通过定期分析洁净的氮气样品或室外干净空气,确保仪器本底干净,在事故现场第一时间采集到有代表性的样品。(3)应急监测责任重大,下结论要谨慎。除要求便携式GC-MS的操作人员具备较高的技能和实战经验外,也应尽可能多的了解事故的背景和周边情况,避免得出假阳性检测结果,做出错误的判断。(4)避免采集浓度过高的样品,对便携式GC-MS造成严重伤害。由于NEG泵的工作原理是吸附气体分子、提供运行所需的真空,其容量是有限的,而且是不可逆的。因而高浓度的样品会影响到NEG泵的寿命,并对相关组件造成损伤,应尽量避免。(5)HAPSITE便携式GC-MS可以选用Survey模式,即不经过色谱柱、直接经质谱快速扫描,能迅速有效地确定大气污染物的扩散范围、确定事故现场的安全防护距离^[2]。(6)对于有标准物质的污染物,可不用^{2#}内标气半定量,而直接用标准物质准确定量。对于已知污染物,可选用SIM模式,得到更高的检测灵敏度。此外,HAPSITE便携式GC-MS还可与动态顶空连用,检测水和土壤中的挥发性有机物。

3 结语

HAPSITE便携式GC-MS能检测碳原子数在3~12之间、沸点低于250℃的挥发性有机物,可对复杂的有机化学组分进行定性鉴别与定量检测^[19],相比较普通的实验室台式气-质联机,其快速的反应能力、较高的准确度和灵敏度、较小的体积和重量,在现场应急监测方面具有无可比拟的优势,在突发性环境事故应急监测领域发挥着越来越大的作用。

参考文献

- 1 万本太.突发性环境污染事故应急监测与处理处置技术M,北京:中国环境科学出版社,2003
- 2 邹云娣.便携式GC-MS在有机气体应急监测中的优越性[J],江苏环境科技,2007,20(6):44-45

(上转第62页)

将上表数据进行归一化处理,对网络进行仿真。运行结果与目标值之间的误差曲线(见图3)。可见误差也达到 10^{-16} 数量级,确切的表明该网络的有效性。

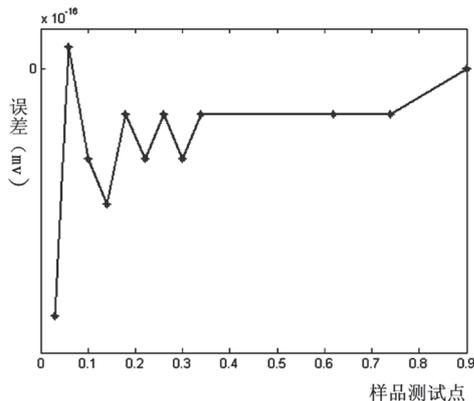


图3 测试样品的误差图线

进一步可以看出训练后得到的网络输出与目标值之间的良好线性关系(见图4)。

网络训练好之后,将其参数存储到微机或单片机控制系统中,即可实现火焰光度氯传感器非线性输出的补偿。

3 结论

利用RBF神经网络可以对FPCD传感器进行很好的非线性补偿,误差小,可以达到 10^{-16} 的数量级,其输出和输入之间具有良好的线性关系;在对FPCD传感器进行非线性补偿的过程中,对RBF神经网络的设计简单,代码少;采用RBF神经网络补偿的办法来对非线性区段进

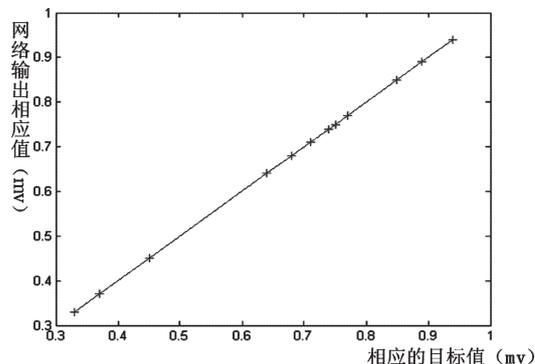


图4 网络输出与目标之间的关系图线

行修正,不但可以有效地消除非线性误差,提高测量的精度,而且还扩大FPCD传感器的有效测量范围,因此RBF神经网络可以对FPCD传感器进行非线性补偿的方法是一种非常实用和有效的补偿方法。

参考文献

- 1 王红英,牟瑛琳,郝焕明等.气相色谱/脉冲式火焰光度检测器测定几种有毒化学品,分析仪器,2009,(4): 61~63
- 2 汪晓东.RBF神经网络在传感器校正中应用,仪器仪表学报,2003,24(1): 96~98
- 3 侯立群,张智娟,全卫国.基于RBF神经网络的传感器非线性误差校正方法,传感器技术,2004,23(3): 43~45
- 4 葛哲学,孙志强.神经网络理论与MATLABR2007 MATLAB APPLICATION实现[M],北京:电子工业出版社,2007
- 5 史健芳,龚海燕,汤洪彪.用RBF神经网络改善传感器输出特性,微计算机信息,2008,24(28): 237~238

(下接第65页)

- 3 陈璟士,赵小敏.气质联用在环境突发事件中的应用[J],环境科学与管理,2008,(01):155~156
- 4 谢有亮,李赛宇,祝笛.便携式气相色谱仪在环境应急监测中的应用[J],广西轻工业,2009,9:22~24
- 5 李慧敏.对突发性重大环境污染事故应急监测的探讨,环境科学与技术,2005,S2:151~152
- 6 李思悦,王慧觉,胡玉平.突发性大气环境污染事故的应急监测[J],交通环保,2003,24(4):24~26
- 7 刘砚华,魏复盛.关于突发性环境污染事故应急监测[J],中国环境监测,1995,11(5):59~62
- 8 丁振华.加强突发性环境污染事故的应急监测[J],环境监测与管理技术,1999,11(2):6~7
- 9 傅彦斌,林达.便携式色谱质谱联用仪在水质应急监测中的应用,现代仪器,2009,15(2): 73~74
- 10 U.S.NIOSH.NIOSH manual of analytical methods M.4th ed.Cincinnati: DHHS(NIOSH) Publication,1994
- 11 色谱-质谱法在水环境监测中的应用,现代仪器,2010,16(3): 1~5
- 12 HAPSITE 便携式气相色谱-质谱联用仪使用说明书 M,美国

INFICON公司

- 13 国家环境保护总局,空气和废气监测分析方法(第四版)M,北京:中国环境科学出版社,2003
- 14 GB/T 14677-1993 空气质量 甲苯 二甲苯 苯乙烯的测定 气相色谱法 S.
- 15 吕天峰,许秀艳,梁宵等.便携式GC-MS在挥发性有机物应急监测中的应用[J],分析测试学报,2009,28(s1): 116~119
- 16 Audrey N, Martin, George R, Farquar, Matthias Frank. Single-Particle Aerosol Mass Spectrometry for the Detection and Identification of Chemical Warfare Agent Simulants[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79 (16):6368~6375
- 17 王开德,刘江.HAPSITE 便携气相色谱-质谱仪对苯系物定量检测方法的探讨与应用[J],环境科学导刊,2007,26(增刊): 79~81
- 18 徐春雨,徐东群.便携式气相色谱仪测定室内空气中低浓度苯系物及其同系物的方法研究[J],光卫生研究,2008,37(2): 164~167
- 19 A.L.Makas and M.L.Troshkov. Field Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Fast Analysis[J].Chromatogr.B. 2004, 800:55~61