

# 吹脱捕集气相色谱-质谱法测定 挥发性有机物条件优化

李振国<sup>①</sup> 李晓东

(大连市环境监测中心分析室 辽宁省大连市沙河口区连山街 58 号 116023)

**摘要** 讨论了吹脱捕集气相色谱-质谱法测定挥发性有机物条件及其优化。

**关键词** 吹脱捕集, 挥发性有机物。

中图分类号: O657.7<sup>1</sup>

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008)04-0568-04

## 1 前言

本文参照 U. S. EPA(美国环境保护局)分析方法<sup>[1-4]</sup>, 通过改变吹脱捕集装置参数提高在 200℃ 以下的大多数不溶或微溶于水的挥发性有机化合物的回收率。本文不讨论冷阱型捕集装置。

## 2 方法原理

吹脱捕集即动态顶空是相对于静态顶空而言的。与静态顶空不同, 动态顶空不是分析平衡状态的顶空样品, 而是用流动的气体将样品中的挥发性成分“吹脱”出来, 再用一个捕集器将吹出来的物质吸附下来, 然后经热解吸将样品送入气相色谱进行分析。因此, 通常称为吹脱-捕集进样技术。在绝大部分吹脱-捕集应用中都采用氦气作为吹脱气, 将其通入样品溶液鼓泡。在持续的气流吹脱下, 样品中的挥发性组分随氦气逸出, 并通过一个装有吸附剂的捕集装置进行浓缩。在一定的吹脱时间之后, 等测组分全部或定量地进入捕集器。此时, 关闭吹脱气, 由切换阀将捕集器接入气相色谱的进气气路, 同时快速加热捕集的样品组分解吸后随载气进入气相色谱分离分析, 由气相色谱柱经过程序升温后分离的有机物进行质谱检测。通过目标化合物的质谱图与校准谱图的比较, 可对目标化合物进行定性, 通过与校准曲线比较可对化合物进行定量。所以, 吹脱-捕集的原理就是: 动态顶空萃取-吸附捕集热解吸-气相色谱分析。显然, 许多用吹脱-捕集技术分析的样品也可以用静态顶空技术分析, 只是前者灵敏度较高, 且可分析沸点相对高(蒸气压低)的组分。还有吹脱-捕集比静态顶空的平衡时间短。

## 3 实验部分

### 3.1 仪器和设备

GC6890N 气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司); MSD5973I 质谱仪(美国安捷伦科技有限公司);

DB-624, 30m×0.25mm 窄口径石英毛细管柱(美国安捷伦科技公司), 1.4μm 膜厚。

Velocity XPT 吹脱捕集装置(美国 Tekmar 公司)

<sup>①</sup> 联系人, 手机: (0) 13942869210; E-mail: lzg1999@163.com

作者简介: 李振国(1972—), 男, 辽宁省葫芦岛市人, 工程师, 主要从事实验室有机化合物的分析工作。

收稿日期: 2007-12-24; 接受日期: 2008-01-15

## 3.2 实验方法

用 5 mL 气密性注射器取 5 mL 空白试剂水,另取目标化合物的标准溶液到气密性注射器。将其推入吸脱捕集装置的玻璃管中,开始吹脱分析。

### 3.2.1 气相色谱条件

进样口温度: 150℃;

传输线温度: 150℃;

升温程序: 38℃(1.8min) → 10℃/min → 120℃ → 15℃/min → 240℃(2min);

分流比: 1 : 30;

柱流量: 1.5 mL/min。

### 3.2.2 质谱条件

扫描范围: 35—260amu;

扫描速度: 0.6—2 次/s;

离子源: EI 源;

离子化能量: 70eV;

电子倍增器电压: 与调谐电压一致。

## 4 结果与讨论

### 4.1 吸附剂的选择

捕集阱的填充材料有很多,常用的有活性炭、硅胶、Tenax、OV-1、Carbopack B、C、碳分子筛、木炭等。活性炭对水有很强的亲和力,且具极强的表面活性,对极性化合物常常产生不可逆吸附,以致热解析所需温度高,可能导致某些物质的分解。活性炭主要用于吸附挥发性碳氟化合物。Tenax 是一类有机合成吸附剂,虽然比表面积较小,但对含羟基的化合物如水、低级脂肪醇和脂肪族羧酸的保留值低于对非极性和低沸点有机物的保留值。因此对水的吸附容量小,一般不会产生不可逆吸附和热分解现象,且热稳定性好,特别适合于非极性和中等极性的微量挥发性物质的浓缩,是吹脱捕集最常用的吸附剂之一。硅胶是另一个经典的吸附剂,它对水和低级脂肪醇、脂肪族羧酸等极性化合物吸附。其中硅胶主要用于吸附沸点低于 35℃ 的化合物并且能够在吹脱阶段保留住水分。对于挥发性有机化合物(VOC)应用,使用质谱仪(MS)用于吹脱捕集分析,一般选用 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂来吸附多组分易挥发性有机物,能达到理想的效果。多层的吸附剂材料能够在每个独立的运行中捕集并分析广泛的挥发性分析物。

### 4.2 吹脱气流量的选择

吹脱气的体积等于吹脱气的流速与吹脱时间的乘积。通常用控制气体体积来选择合适的吹出效率。气体总体积越大,吹出的效率越高。但总体积太大,对后面的捕集效率不利,会将捕集在吸附剂或冷阱中的被分析物吹落。因此,一般控制在 400—500 mL 之间。吹脱气流速取决于样品中待测物的浓度、挥发性、与样品基质的相互作用(如溶解度)以及其在捕集管中的吸附作用大小。用氮气流速范围为 20—60 mL/min。用氮气时可稍高一些,但氮气的吹脱效果不及氦气。原因是氮气在水中的溶解度比氦气大。吹脱流速太大时会影响样品的捕集,造成样品组分的损失。视被测样品的实际情况,适当调节吹脱气流量,使被测样品的水溶液在微孔板上产生均匀气泡。

### 4.3 吹脱时间及温度的选择

吹脱时间是吹脱-捕集技术的重要参数之一,根据具体样品来优化确定。原则上,吹脱时间越

长,分析重现性和灵敏度越高。但考虑到分析时间和工作效率,应在满足分析要求前提下,选择尽可能短的吹脱时间。实际工作中可通过测定标准样品的回收率来确定吹脱时间。比如要测定废水中的苯和乙苯等污染物,可用未被污染的干净水作空白样品,定量加入待测物,然后通过实验绘制不同吹脱时间的回收率曲线。通常要求回收率 > 90%。分别选取 3、5、7、11、13 和 15 min 作为吹脱时间对混合标样进行吹脱-捕集色谱分析。分析实验结果表明,大多数挥发性有机污染物经 5min 吹脱,吹脱率已在 90% 以上,但对于溴仿、1,1,2,2-四氯乙烷、二氯苯、三氯苯等物质在短时间内不易吹脱,吹脱时间越长吹脱越完全。一般经 11min 吹脱后,吹脱率在 95% 以上,故我们选择 11min 为吹脱时间。

#### 4.4 热脱附条件的选择

一个快速升温 and 重复性好的解析温度是吹脱捕集气相色谱分析的关键。它影响整个分析方法的准确度和重复性。较高的解析温度能够更好地将挥发性有机物送入气相色谱柱,得到窄的色谱峰。因此一般都选择较高的解析温度,在解析温度确定后,解析时间越短越好,从而得到好的对称的色谱峰。取 5 mL 挥发性有机物标准样品,改变热脱附温度及时间进行色谱分析。实验结果表明,在一定范围内,热脱附温度越高越易脱附,热脱附时间越长脱附越完全,并趋于稳定。但热脱附温度过高,热脱附时间过长会造成吸附剂分解,减低吸附剂寿命。经实验发现,挥发性有机物在 Tenax 上 190℃ 脱附时间 2min 时,脱附回收率达已 95% 以上,故选择温度 190℃ 作为热脱附条件。

#### 4.5 色谱条件的选择

对易挥发有机物色谱分离,根据不同组分可以采用填充柱,但目前倾向于采用分离能力更强的毛细管柱。采用中等极性的 DB-624 毛细管柱,程序升温方式,对绝大多数挥发有机物能较好分离。但苯、1,2-二氯乙烷及对-二甲苯、间-二甲苯用 DB-624 柱难以分离。使用一台质谱仪,当物质基于选定离子能够被识别和定量时,峰一同被淋洗就不再是一个问题了。在分流比为 30:1 时,得到尖锐、对称、分离完全的色谱峰,并有较高的响应值。而采用“不分流”模式时,则有部分目标峰出现峰形拉宽、拖尾现象,响应值也较低。这是由于当处于“分流”进样模式时,进样口始终能提供一个较大的流量,以保证在进样的瞬间被解析样品能在尽可能短的时间内被吹进分离柱。从而得到尖锐、对称的色谱流出峰。另外一些更早被洗脱出来物质的色谱性能的改进,可以通过将初始炉温从 60℃ 降低到 38℃ 来获得。建立室温以上开始分析的系统,从而消除了低温聚集或低于室温的 GC 条件。很多柱子的制造商推荐使用高分流比以增加解析流量,并且改善峰形。虽然根据预期,这将导致更高的方法检出限(MDL),但是实际上却恰恰相反。分析物更快地传输到 GC 柱子将导致更尖锐、强度更高的峰,相应的甚至降低了 MDL。

## 5 结论

通过优化吹脱捕集条件参数可大大提高目标化合物的回收率。

## 参考文献

- [1] U.S. EPA. *Determinative Chromatographic Separations. U.S. EPA Method 8000B* [M]. Revision 2. U.S.: EPA, 1996.
- [2] U.S. EPA. *Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. U.S. EPA Method 8260B [M]. Revision 2. U.S.: EPA, 1996.
- [3] U.S. EPA. *Purge-and-Trap for Aqueous Samples. U.S. EPA Method 5030 B* [M]. Revision 2. U.S.: EPA, 1996.
- [4] U.S. EPA. *Method Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples. U.S. EPA Method 5035B* [M]. Revision 2. U.S.: EPA, 1996.

# The Conditions Optimization in the Determination of Volatile Organic Compounds by Purge and Trap Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC-MS)

LI Zhen-Guo LI Xiao-Dong

(Dalian Environmental Center, Dalian, Liaoning 116023, P. R. China)

**Abstract** This article discussed how to optimize the conditions of determination volatile organic compounds by purge and trap gas chromatography-mass spectrometry.

**Key words** Purge and Trap, Volatile Organic Compounds.

## 《陆达纪念馆》照片目录

1. 陆达同志(1914- 1996);
2. 去德国留学前的陆达(1933 年在上海);
3. 1937 年陆达(后排左第三人)随杨虎城将军(中坐右起第四人)同船回国参加抗战;
4. 1938 年春陆达(前排右第一人)在延安陕北公学学习;
5. 1946 年 4 月陆达(中排左起第一人)与军工部工程处全体同志合影;
6. 1948 年故县铁厂投产后,陆达(后排右起第五人)与工作人员一起在炉前合影;
7. 1949 年任太原军管会工业接管组副组长的陆达;
8. 1957 年 5 月陆达(右起第三人)在原联邦德国纽伦堡市 M. A. N. Werk 公司参观;
- 8a. 陆达和王林同志十分喜爱的一幅题词;
- 8b. 1958 年冶金工业部决定组建钢铁研究院,刘彬副部长急电召回正在前苏联访问的陆达回国主持,照片为陆达与前苏联友人告别;
9. 1964 年陆达(左起第二人)在西欧考察访问;
10. 1962 年陆达(中坐者)与科技战线铁人——陈麓(右)和钢铁设计院总工程师孙德和(左)亲切交谈;
11. 1964 年陆达(前排右一)陪同冶金工业部夏耘副部长(前排左一)到钢铁研究总院四室视察铀同位素分离膜研制时与粉末轧制组科技人员合影;
12. 被中科院院士师昌绪赞誉为“女中豪杰”的孙国英(1929—1971);研制出新型的难变形高温合金,获国家科委一等奖;爱惜人材的陆达同志对她英年早逝深感惋惜和怀念;
13. 1978 年 5 月陆达(前排右起第四人)在荷兰霍戈文钢铁公司考察;
14. 1978 年陆达(前排右起第五人)在太原钢铁公司视察矿山;
15. 1983 年陆达在接受原联邦德国钢铁协会(VDEh)荣誉会员后在德参观访问;
16. 1984 年陆达在冶金工业部办公室;
17. 1985 年陆达(右)亲切会见原联邦德国冶金学家欧特斯教授;
18. 1985 年 12 月陆达(右起第三人)在太原钢铁公司庆祝第一块不锈钢铸板坯研制成功;
19. 钢铁研究院获得的发明奖状;1985 年钢铁研究院已有 40 项成果获得国家发明奖;当时是全国获得发明奖最多的单位;
20. 原国家计委副主任袁宝华同志为钢铁研究总院院志的题词;
21. 1986 年 11 月陆达(右起第三人)在巴西 ACDMINAS 工厂考察;
22. 1988 年 4 月陆达在全国人民代表大会上投票;
23. 1989 年 10 月陆达偕夫人王林在宝山钢铁公司参观;
24. 1990 年陆达(前排右起第三人)主持中国金属学会会议;
25. 1992 年陆达(前排右起第六人)参加技术鉴定会;
26. 1992 年在中国人民解放军历史资料丛书《军事工业·冶金》册编审委员会会议后主任徐大铨副部长(前排右起第三人)和常务副主任陆达(前排右起第四人)与全体委员合影;
27. 1993 年陆达(前排右起第十一人)在马鞍山钢铁公司参加中国钢铁工业发展道路第四次研讨会;
28. 1993 年 12 月陆达为《光谱实验室》杂志的题词;
29. 1994 年陆达(右起第三人)在重庆钢铁公司视察;
30. 1994 年陆达(左起第六人)在陆达 80 寿辰学术报告会与钢铁研究总院领导班子合影;
31. 1994 年 11 月陆达(前排右起第六人)在攀枝花钢铁公司参加第八届全国炼钢学术会议;
32. 1994 年陆达与全家人团聚;
33. 1996 年 5 月 19 日陆达(第二排左起第六人)与在太行根据地时的部分老战友重聚在北京八角村。

**说明:**本馆照片中有 29 张是取自《陆达纪念文集》一书,冶金工业出版社,1997 年 6 月;两张取自于《钢铁研究总院院志》(1952—1985);以上照片的原说明,略有改动;还有 4 张为本馆收集,说明为本馆所写。顺序按年代先后排列(第 1 张除外)。主要参考资料还有:师昌绪等编,《中国高温合金四十年》,中国科学技术出版社,1996 年 11 月。