

DSQII气相色谱质谱联用仪检测室内空气中苯、甲苯、二甲苯、乙苯和苯乙烯等7种有害物质

钱志荣¹, 吴建兵¹, 朱曼洁², 王勇为²

1. 张家港疾控; 2. 赛默飞世尔科技

1. 前言

TVOC 是空气中挥发性有机物的总称, 包括多环芳烃、挥发性有机物和醛类化合物。TVOC中有些化合物具有基因毒性。目前认为, TVOC能引起机体免疫水平失调, 影响中枢神经系统功能, 出现头晕、头痛、嗜睡、无力、胸闷等自觉症状; 还可能影响消化系统, 出现食欲不振、恶心等, 严重时可能损伤肝脏和造血系统, 出现变态反应等。室内的 TVOC含: 苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯、十一烷等⁽¹⁾。检测这类TVOC物质, 国内常见的方法为气相色谱法⁽²⁾, 但是由于质谱有其独特的性能, 可以在缩短分析时间的同时提供较高的灵敏度, 进而实现提高操作效率的最终目的。本文中用活性炭吸附大气中的有害成分, 再用二硫化碳解析, 解析液用DSQII气相色谱质谱联用仪分析, 建立了一种高效快速的室内空气中苯等7种有害物质的气质联用同时测定的方法。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 (Trace Ultra DSQ II, Thermo Scientific); TR-5MS色谱柱 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m, Thermo Scientific); 活性炭管; 空气采样器。

2.1.2 试剂

苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙苯、苯乙烯标样和二氧化硫。

2.2 色谱质谱条件

柱温箱: 40 $^{\circ}$ C 保持0.5min, 5 $^{\circ}$ C/min升至60 $^{\circ}$ C, 保持2.5min, 30 $^{\circ}$ C/min升至120 $^{\circ}$ C, 保持3min

进样口温度: 200 $^{\circ}$ C, 分流进样, 分流比为45:1

进样量: 1 μ l

载气流量: 0.9ml/min

传输线温度: 200 $^{\circ}$ C

离子源温度: 200 $^{\circ}$ C

扫描方式: Full Scan (50-500m/z)

溶剂延迟: 2.9min

2.3 采样和样品保存

在采样地点打开活性炭管, 两端孔径至少2mm, 与空气采样器入气口垂直连接, 以0.5L/min的速度抽取20L

空气。采样后, 将管的两端套上塑料帽, 并记录采样时的温度和大气压力。样品可保存5d。

2.4 样品处理

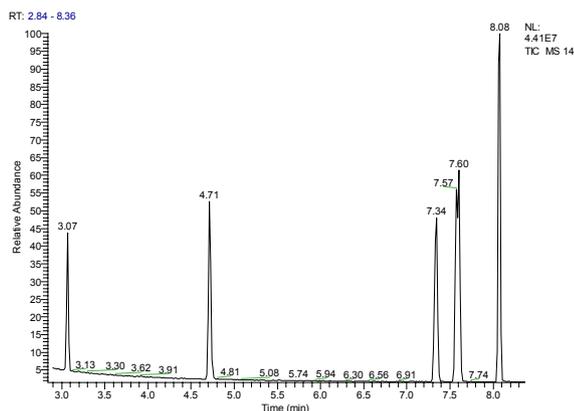
将采样管中的活性炭倒入溶剂解析瓶中, 加入1ml二硫化碳, 塞紧管塞, 放置1h, 并且不时振摇, 取1 μ l进样。每次样品分析需要同时分析未经采样的活性炭管作为空白对照。

3. 结果与讨论

3.1 色谱分离

如图1所示, 所有的样品在大约8分钟的时间内出完, 相比以前常用的气相色谱方法, 此种方法大大缩短了分析时间, 有利于进行大量的实验室常规分析操作。这7种化合物, 除了对二甲苯和间二甲苯没有完全分开, 结果在一起计算以外, 其他的化合物均能得到良好的分离 (其中邻二甲苯和苯乙烯在总离子流图上没有分离, 但是可以通过提取离子得到分离, 且最终定量结果不受相互影响)。如果需要分离对二甲苯和间二甲苯, 则可以使用强极性的色谱柱, 如TR-Wax。

图1各化合物的TIC图



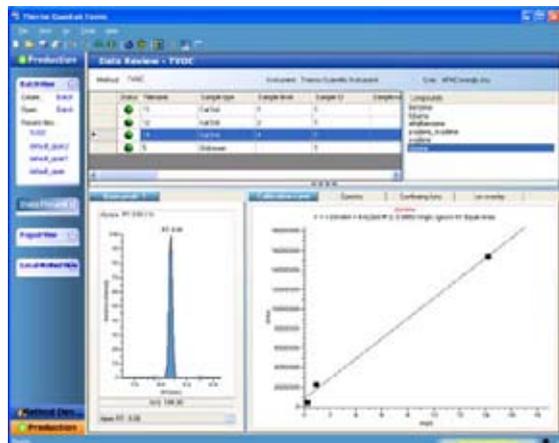
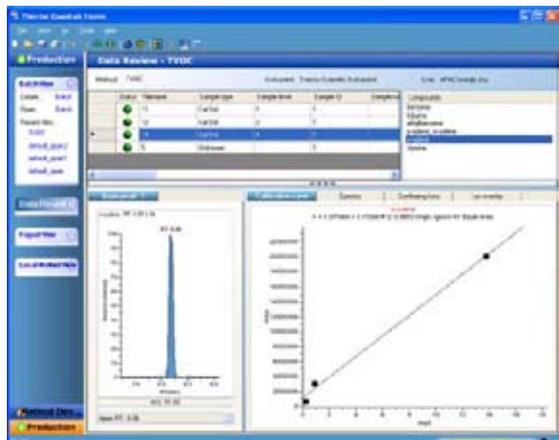
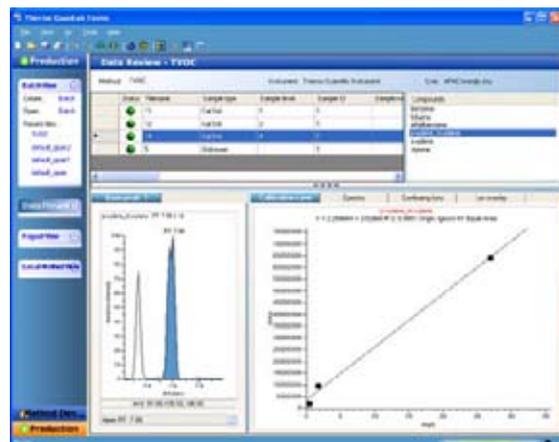
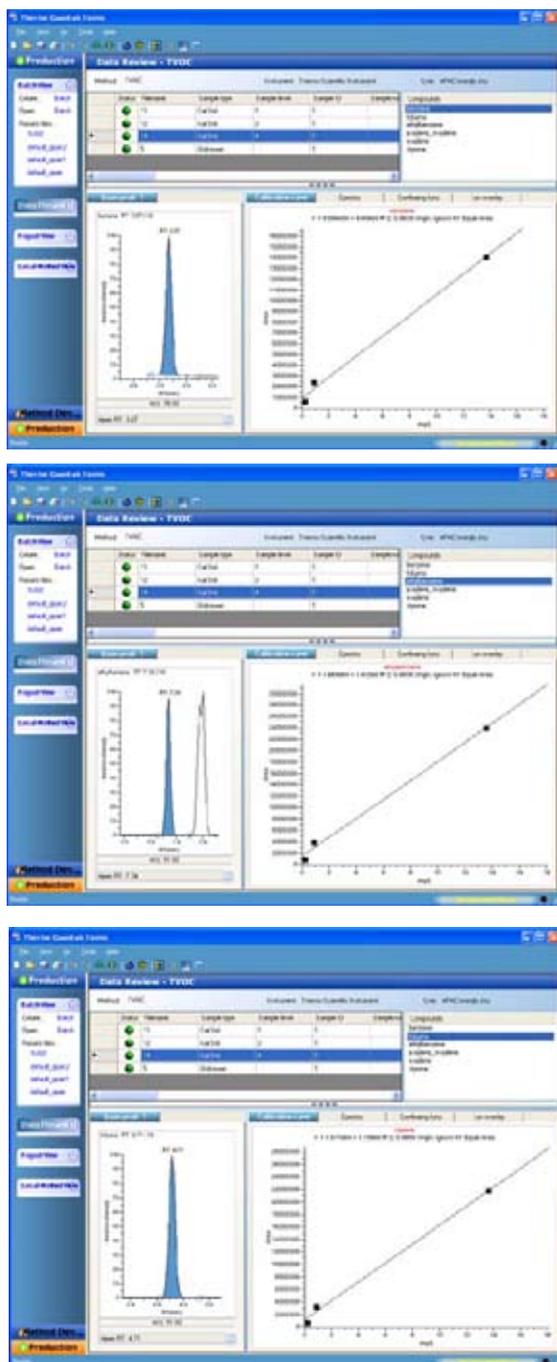
3.2 标准曲线及方法学验证

配制三个梯度浓度的混标溶液, 其中苯的浓度分别为0.214 μ g/ml, 0.856 μ g/ml和13.7 μ g/ml; 甲苯的浓度分别为0.213 μ g/ml, 0.85 μ g/ml和13.6 μ g/ml; 对二甲苯和间二甲苯的总浓度分别为0.42 μ g/ml, 1.681 μ g/ml和26.9 μ g/ml; 邻二甲苯的浓度分别为0.216 μ g/ml, 0.863 μ g/ml和13.8 μ g/ml; 乙苯的浓度分别为0.222 μ g/ml, 0.847 μ g/ml和13.55 μ g/ml; 苯乙烯的浓度分别为0.229 μ g/ml, 0.888 μ g/ml

和14.2 $\mu\text{g/ml}$ 。各个化合物的标准曲线如图2所示，R2均大于0.99，线性关系良好。按照信噪比等于3计算出各化合物的最低检测限分别为苯：0.004 $\mu\text{g/ml}$ ；甲苯：0.001 $\mu\text{g/ml}$ ；对二甲苯和间二甲苯：0.002 $\mu\text{g/ml}$ ；邻二甲苯：0.001 $\mu\text{g/ml}$ ；乙苯：0.001 $\mu\text{g/ml}$ ；苯乙烯：0.002 $\mu\text{g/ml}$ 。

分别向活性炭管中加入已知浓度的混标，测定各化合物的回收率，最终各化合物的回收率在89.1-105.2%之间。配制中浓度的混标，重复进样6次检测精密度，最终各化合物的精密度在3-6.8%之间，方法学的验证表明此方法快速有效。

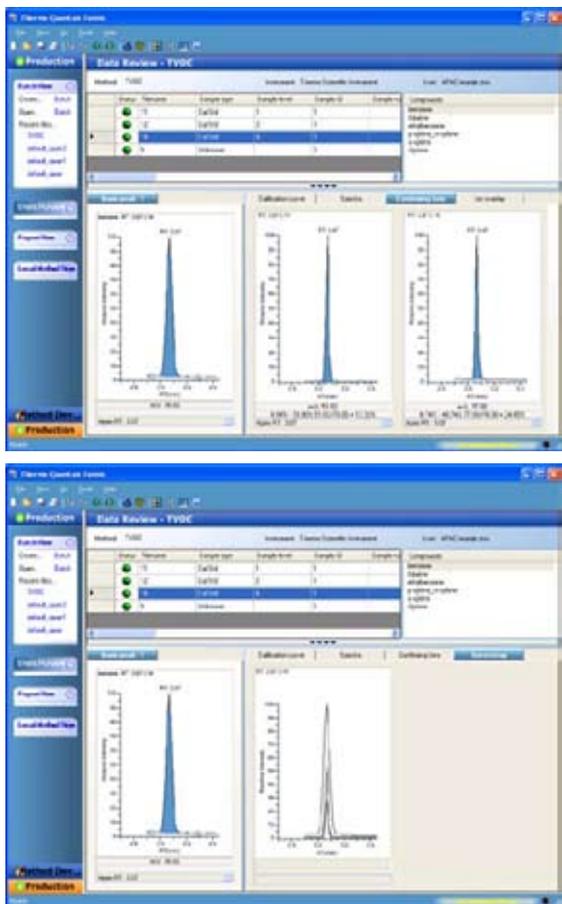
图2 各化合物的标准曲线



3.3 离子比例确认

用QuanLab Form™软件（Thermo Scientific）处理标准品和未知样品。QuanLab Form™可以确定1个定量离子和2个定性离子的比例（如图3所示），从而更准确的完成定性定量的工作。

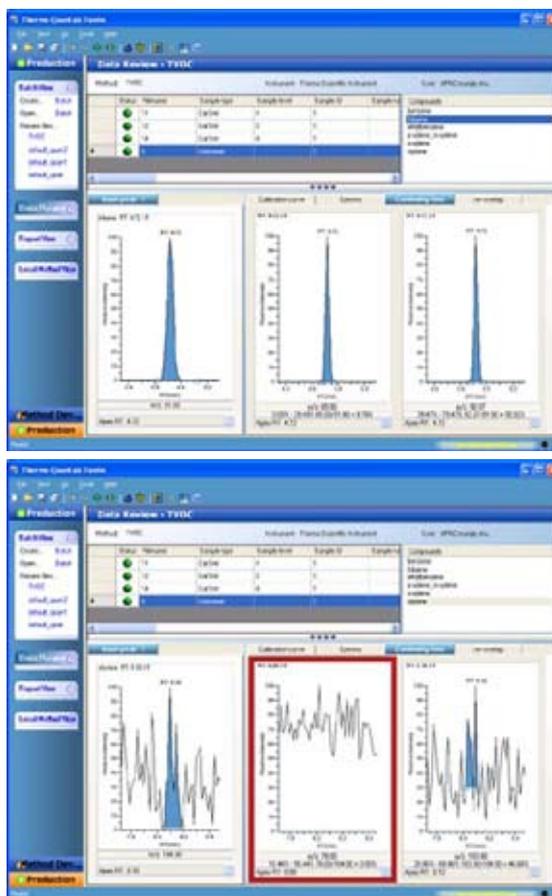
图3 A: 标样中苯的离子比例确认图; B: 标样中苯的定性定量离子叠加图



3.4 样品检测

样品的处理按照2.4所示方法, 先计算出上样的化合物浓度, 最后通过标准采样体积的换算精确计算出采集样品也就是室内空气的有害气体浓度。图4表示样品中甲苯和邻二甲苯的最终检测结果。我们可以看到QuanLab™软件给出了直观的离子比例确认的结果。在图4A中, 样品中检测到了甲苯, 并且QuanLab™软件做了离子比例确认, 图中我们可以看到三个离子均出现且离子比例和标准品的相似, 所以确定在样品中检测到了甲苯。在图4B中, 样品中未检测到邻二甲苯, 所以虽然样品中检测到了邻二甲苯的定量离子, 但是定性离子或是其比例均与标准品不符(用红框标出), 所以QuanLab软件提示这个样品未检出。

图4 A: 样品中甲苯的离子比例确认; B: 样品中邻二甲苯的离子比例确认



3.5 注意事项

当空气中水蒸气或水雾量太大, 以致在碳管中凝结时, 将严重影响活性炭的穿透容量和采样效率。空气湿度在90%以下, 活性炭管的采样效率符合要求。

4. 总结

测定苯等7种有害物质, 国家标准规定的采样及检测方法需要几种不同的检测方法, 本法只用一种方法采样及检测, 方法简便、高效、快速、准确、灵敏度高、实用性强, 采用气相色谱质谱联用的方法, 可对有害物质进行准确定性定量, 排除其他有害物质的干扰, 苯等7种有害物质定性检测的结果均能符合中华人民共和国国家卫生标准所规定的相关要求。本法可作日常检测常规分析和快速分析。

参考文献:

1. Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations, Indoor Air, Volume 7 Issue 2, Pages 78 - 91
2. GB/T 18883-2002室内空气质量标准[S], 附录B

In addition to these offices, Thermo Fisher Scientific maintains a network of representative organizations throughout the world.

赛默飞世尔科技

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
电话: 86-21-6865 4588
传真: 86-21-6445 7830

北京
北京市东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼702-715室
电话: 86-10-8419 3588
传真: 86-10-8419 3589

广州
广州东风中路410-412号
健力宝大厦3003-3004室
电话: 86-20-8348 7138
传真: 86-20-8348 6621

服务热线:
800 810 5118 400 650 5118

www.thermo.com
analyze.cn@thermofisher.com



Thermo Fisher Scientific,
San Jose, CA USA is ISO Certified.

CM0046 06/4