

采用“三级冷阱液氮预浓缩处理+GC-MS”技术路线分析环境空气中消耗臭氧层物质(ODS)的应用初探*

前言

基于保护臭氧层和生态环境、保障人体健康以及国际履约所需，近年来，我国加强对消耗臭氧层物质(以下简称“ODS”)的管理和监测。2020年，生态环境部成立消耗臭氧层物质监测专家委员会；2021年，背景环境空气ODS监测作为国家事权被纳入年度生态环境监测方案。

环境空气ODS组分浓度低至PPT甚至亚PPT级且波动较小，这一特征的存在对监测提出了挑战，要求分析检测仪器系统具有极高的灵敏度和准确度。本应用探索通过“三级冷阱液氮预浓缩处理+GC-MS”方法测定15种ODS，数据表明，在深度冷冻预浓缩、使用Rt-Q-BOND色谱柱在常温柱箱分析条件下，15种ODS的色谱峰分离良好，通过质谱选择性扫描定量数据良好，满足环境空气中15种ODS的测试需要。

实验

实验仪器配置

样品预处理仪器：

预处理仪器：Nutech苏玛罐大气预浓缩系统，包括：8900DS预浓缩仪、2202A高精度静态稀释仪、2101DS自动清罐仪、3603自动进样器和3L硅烷化苏玛罐。

分析仪器：

Agilent GCMS 6890-5973单四极杆气质联用仪，Restek Rt-Q-BOND 30m*0.32mm*10.0um色谱柱。

实验标准气体

气体标准物质：15种ODS气体标准物质，浓度为100 ppb (物质清单见表1)。

标气的配置：采用Nutech 2202A高精度静态稀释仪，将ODS标气稀释成浓度为2ppb的标准混合气。

分析条件

8900DS 分析条件：

深度冷冻方法：进样时一级冷阱温度-180°C，二级冷阱温度-100°C，二级冷阱解析温度230°C，三级冷阱聚焦温度-180°C，传输线温度35°C。

GC条件

进样口：不加热，不分流。
升温程序：35°C (保持4min) -15°C/min→150°C-20°C/min→220°C (保持5min)，全流程总共20.17分钟。
柱流速：恒流1.3ml/min。

GC条件

离子源温度：230 °C
接口温度：280 °C
采集方式：选择性离子扫描 (SIM)

*本应用研究实验由Nutech中国深圳实验室于2020年3-4月执行、实施。

序号	化合物名称 (英文)	化合物名称 (中文)	CAS号	分子量	熔点	沸点	定量离子	定性离子
1	Fluoroform (Trifluoromethane) (HFC-23)	三氟甲烷	75-46-7	70.01	-155	-84	69	51, 31
2	Difluoromethane (HFC-32)	二氟甲烷	75-10-5	52.02	-136	-51.6	33	51
3	Pentafluoroethane (HFC-125)	五氟乙烷	354-33-6	120.02	-102.95	-48.45	51	69, 101, 31
4	1,1,1-Trifluoroethane (HFC-143a)	1,1,1-三氟乙烷	420-46-2	84.04	-111	-47	69	65
5	Chlorodifluoromethane (HCFC-22)	一氯二氟甲烷	75-45-6	86.47	-146	-40.8	51	67
6	Chloropentafluoroethane (CFC-115)	五氟氯乙烷	76-15-3	154.47	30	-39	85	69,119
7	Dichlorodifluoromethane (CFC-12)	二氯二氟甲烷	75-71-8	120.91	-158	-30	85	87,101
8	1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a)	1,1,1,2-四氟乙烷	811-97-2	102.03	-101	-26.2	69	83,51,33
9	1,1-Difluoroethane (HFC-152a)	1,1-二氟乙烷	75-37-6	66.05	-117	-25	51	65
10	1-Chloro-1,1-Difluoroethane (HCFC-142b)	1-氯-1,1-二氟乙烷	75-68-3	100.5	-131	-9	65	45,85
11	1,2-Dichlorotetrafluoroethane (CFC-114)	1,2-二氯四氟乙烷	76-14-2	170.92	-94	3.8	85	135,137,87
12	Trichlorofluoromethane (CFC-11)	三氯氟甲烷	75-69-4	137.37	-111	23.7	101	103
13	1,1-Dichloro-1-Fluoroethane (HCFC-141b)	1-氟-1,1-二氯乙烷	1717-00-6	116.95	-104	32	81	45,61
14	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane (CFC-113)	1,1,2-三氟三氯乙烷	76-13-1	187.38	-35	47	101	151,85
15	Carbon Tetrachloride	四氯化碳	56-23-5	151.88	-23	76	117	119,121,82

表1: 实验所使用15组分ODS物质清单

实验方法与数据

不同扫描模式下测试图谱

在前述深度冷冻条件设置下，使用3603自动进样器+8900DS预浓缩仪将浓度为2ppb的15组分ODS标准气体进样400mL，得到全扫描色谱图（图1）。

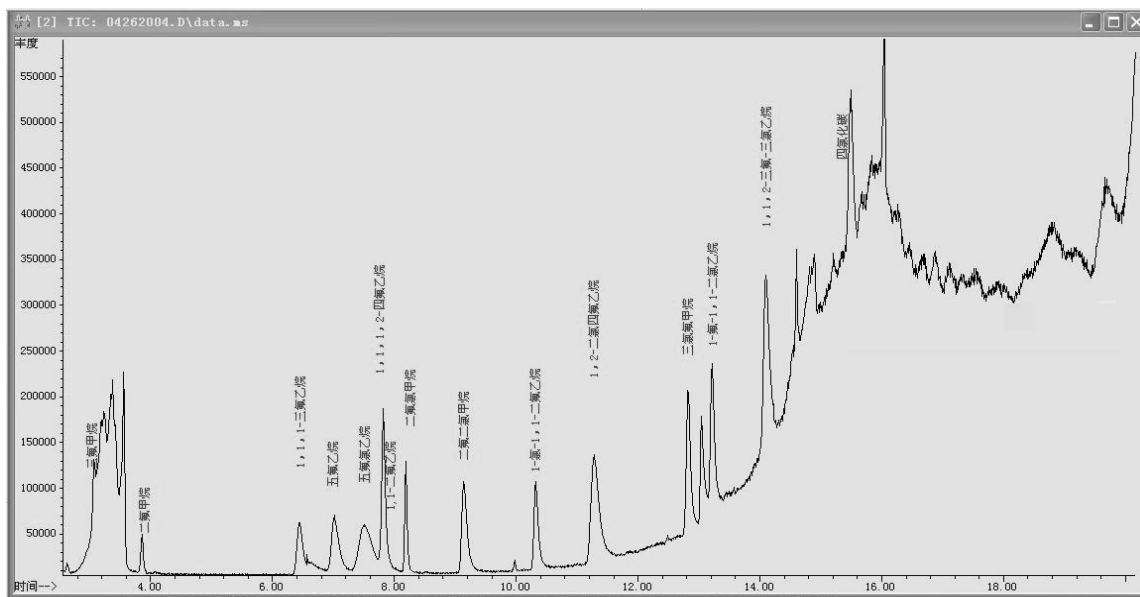


图1：400ml进样量全扫描模式下15种ODS的色谱图

如图所示，除第6、7个化合物（1, 1, 1, 2-四氟乙烷与1,1-二氟乙烷峰）未完全分离外（定量离子不受影响），其余13个化合物完全分离。其出峰时间及顺序如表2所示：

序号	出峰时间	化合物	定量离子	定性离子
1	3.074	三氟甲烷	51	69
2	3.858	二氟甲烷	51	33
3	6.436	1, 1, 1-三氟乙烷	69	65
4	7.033	五氟乙烷	51	69,101
5	7.504	五氟氯乙烷	85	69,119,135
6	7.781	1, 1, 1, 2-四氟乙烷	69	83
7	7.862	1,1-二氟乙烷	51	65
8	8.2	二氟氯甲烷	51	67
9	9.159	二氟二氯甲烷	85	87
10	10.326	1-氯-1, 1-二氟乙烷	65	85
11	11.282	1, 2-二氯四氟乙烷	85	135
12	12.823	三氯氟甲烷	101	103
13	13.212	1-氟-1, 1-二氯乙烷	81	61
14	14.121	1, 1, 2-三氟-三氯乙烷	101	151
15	15.513	四氯化碳	117	119

表2：15组分ODS出峰时间顺序列表

考虑到15种ODS的沸点普遍较低、采用的色谱柱膜厚较厚，全扫描图谱存在较多干扰性离子影响峰形，分析人员采用选择性离子扫描方式以期得到更好的分析图谱和定量结果。基于上述全扫描色谱图的出峰时间和定量离子，最终设定定量离子为51, 65, 69, 81, 85, 101, 117, 进样量为800ml、选择性离子扫描后得到以下图谱（图2）。

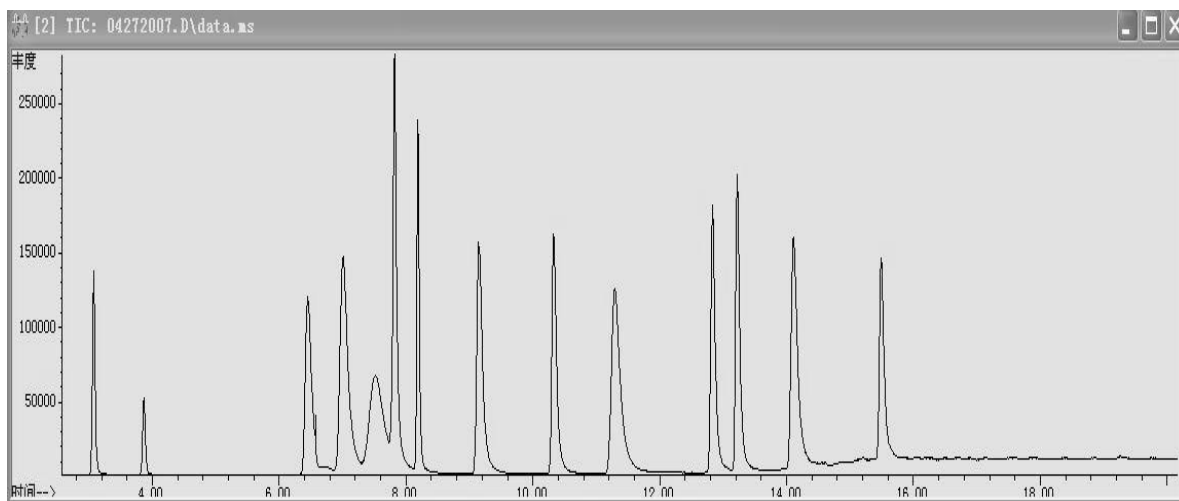


图2：400ml进样量全扫描模式下15种ODS的色谱图

不同冷冻温度下对响应值的影响

设定8900DS预浓缩仪一级冷阱温度-180°C、二级冷阱解析温度230°C、三级冷阱聚焦温度-180°C不变，二级冷阱温度分别选择-100°C和-50°C，对进样量为400mL、浓度为2ppb的标准气体进行分析，观察不同冷冻温度下不同化合物响应值测试数据的变化如下：

冷冻条件		trap2 -100°C				trap2 -50°C				响应增幅
数据文件名称		04262007	04262008	平均值	RSD	04262009	04262010	平均值	RSD	
序号	化合物	响应	响应	响应		响应	响应	响应		
1	三氟甲烷	1189038	1212184	1200611	1.36%	277991	286114	282053	2.04%	325.67%
2	二氟甲烷	825171	844303	834737	1.62%	805792	809600	807696	0.33%	3.35%
3	1, 1, 1-三氟乙烷	3359599	3384647	3372123	0.53%	2916219	2934737	2925478	0.45%	15.27%
4	五氟乙烷	3367057	3478519	3422788	2.30%	2539846	2565047	2552447	0.70%	34.10%
5	五氟氯乙烷	3217516	3335643	3276580	2.55%	680069	696494	688282	1.69%	376.05%
6	1, 1, 1, 2-四氟乙烷	1897686	1965873	1931780	2.50%	1744887	1756042	1750465	0.45%	10.36%
7	1,1-二氟乙烷	2622219	2727034	2674627	2.77%	2535429	2550541	2542985	0.42%	5.18%
8	二氟氯甲烷	3196708	3322600	3259654	2.73%	3103004	3126164	3114584	0.53%	4.66%
9	二氟二氯甲烷	4845589	5029399	4937494	2.63%	4721499	4732982	4727241	0.17%	4.45%
10	1-氟-1, 1-二氯乙烷	3711469	3832297	3771883	2.27%	3590765	3597260	3594013	0.13%	4.95%
11	1, 2-二氯四氟乙烷	4847639	5020359	4933999	2.48%	4752817	4718623	4735720	0.51%	4.19%
12	三氯氟甲烷	4563576	4718283	4640930	2.36%	4440149	4420605	4430377	0.31%	4.75%
13	1-氟-1, 1-二氯乙烷	4400780	4537645	4469213	2.17%	4286794	4271773	4279284	0.25%	4.44%
14	1, 1, 2-三氟-三氯乙烷	3923968	4054507	3989238	2.31%	3827824	3810290	3819057	0.32%	4.46%
15	四氯化碳	3906907	3897636	3902272	0.17%	3653577	3448498	3551038	4.08%	9.89%

表3: 不同冷冻温度下15种ODS的响应值数据

由上表可知, 在二级冷阱温度选择在-100°C条件下, ODS的响应均高于-50°C条件下, 特别是1, 1, 1, 2-四氟乙烷以前的ODS, 其响应提高明显(最高相比增加376.05%)。

线性测试

在2.3分析条件设置下，对浓度为2ppb的标准气体进行分析，进样量分别为20, 40, 100, 200, 400, 600, 800mL，以400ml为基准体积，分别对应浓度为0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0ppb。采用外标法定量，得到7点线性，实验所得的线性图谱（图3）和数据（表4）如下。

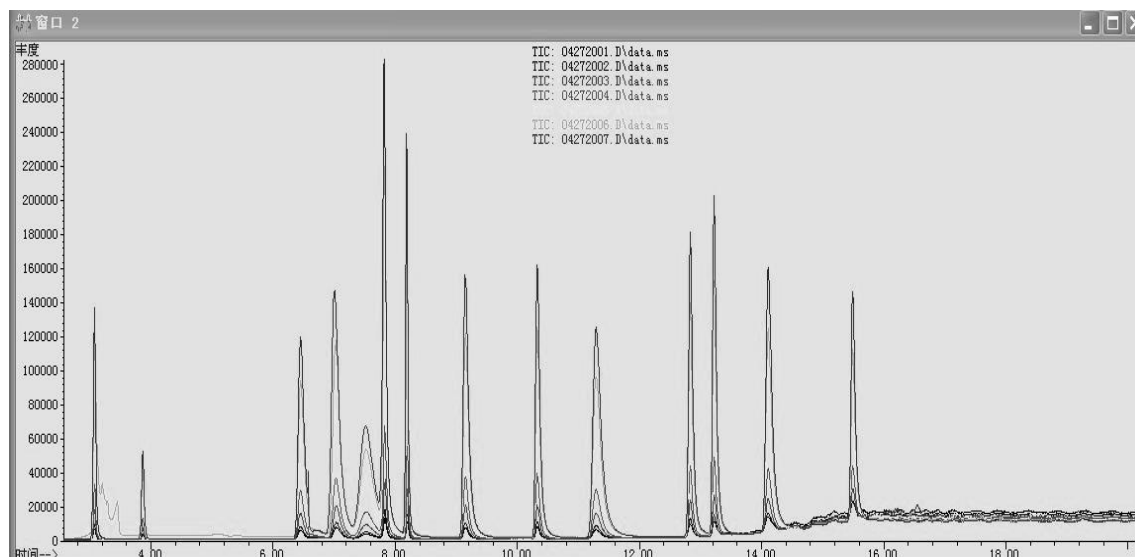


图3：15种ODS的7点线性色谱图

数据文件名		04272001	04272002	04272003	04272004	04272005	04272006	04272007	线性相关系数r
序号	化合物	20ml 响应	40ml 响应	100ml 响应	200ml 响应	400ml 响应	600ml 响应	800ml 响应	
1	三氟甲烷	102179	146480	296513	548654	1052033	1741474	2263509	0.9987
2	二氟甲烷	70835	98137	199858	370210	714225	1226176	1589346	0.9977
3	1, 1, 1-三氟乙烷	288256	408099	825569	1497954	3183151	4839043	6307824	0.9995
4	五氟乙烷	298687	415646	825897	1531701	3261492	4985697	6417153	0.9994
5	五氟氯乙烷	269349	388933	787258	1455106	3029610	4683320	6173225	0.9995
6	1, 1, 1, 2-四氟乙烷	155065	225896	461847	869139	1751680	2844678	3758434	0.9989
7	1,1-二氟乙烷	212399	302711	620709	1172851	2405342	3944904	5166926	0.9987
8	二氟氯甲烷	264653	375803	763192	1438027	3038073	4744102	6210377	0.9994
9	二氟二氯甲烷	397202	569055	1159300	2164322	4281851	7122546	9346710	0.9985
10	1-氯-1, 1-二氟乙烷	297172	438781	884124	1690625	3335672	5499073	7171505	0.9988
11	1, 2-二氯四氟乙烷	395812	572302	1145466	2165818	4277015	7067689	9354315	0.9985
12	三氯氟甲烷	347857	522228	1057914	2023251	4014390	6616686	8689462	0.9987
13	1-氟-1, 1-二氯乙烷	335386	507857	1032014	1977088	4040466	6503293	8557969	0.9991
14	1, 1, 2-三氟-三氯乙烷	291632	451125	912161	1756886	3622559	5723605	7552619	0.9994
15	四氯化碳	324424	474583	721910	1753037	3213814	5245290	6957767	0.9985

表4：15种ODS的7点线性数据

上述数据表明，在该分析方法下，ODS所有化合物的线性相关系数均在0.997以上。

精密度和准确度

在2.3分析条件设置下，将浓度为2ppb的标准气体连续7次进样量为40mL进行分析，以400ml为基准体积，对应浓度为0.2ppb，得到精密度均<3.5%、准确度在90%-124%，图谱（图4）和数据（表5）如下。

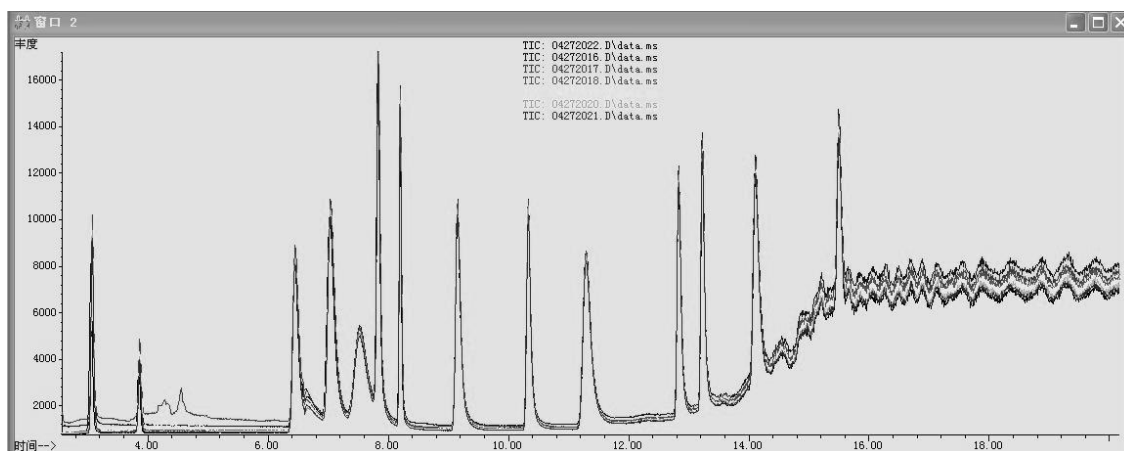


图4：15种ODS的精密度和准确度色谱图

数据文件名	04272015		04272016		04272017		04272018		04272019		04272020		04272021		精密度 RSD	回收率 /准确度
	40ml 响应	浓度 (ppb)	40ml 响应	浓度 (ppb)	40ml 响应	浓度 (ppb)	40ml 响应	浓度 (ppb)	40ml 响应	浓度 (ppb)	40ml 响应	浓度 (ppb)	40ml 响应	浓度 (ppb)		
三氟甲烷	14485 9	0.23	14338 6	0.23	14353 0	0.23	13811 1	0.22	14144 7	0.23	13604 5	0.22	13614 7	0.22	2.63%	112.86%
二氟甲烷	10166 8	0.25	10091 6	0.25	10154 0	0.25	10159 4	0.25	99684	0.25	95875	0.24	95383	0.24	2.76%	123.57%
1, 1, 1-三氟乙烷	41114 6	0.22	40669 7	0.22	40858 6	0.22	39481 8	0.21	40771 6	0.22	39373 6	0.21	37649 3	0.2	3.10%	107.14%
五氟乙烷	41711 4	0.22	40695 3	0.21	41099 4	0.22	39491 1	0.21	40108 2	0.21	38812 2	0.2	39903 4	0.21	2.45%	105.71%
五氟氯乙烷	38031 9	0.22	37947 0	0.22	38258 0	0.22	36931 7	0.22	37601 0	0.22	36704 1	0.21	36901 1	0.22	1.68%	109.29%
1, 1, 1, 2-四氟乙烷	22424 7	0.24	22116 2	0.24	22340 8	0.24	21496 4	0.23	21977 2	0.23	21473 8	0.23	21261 5	0.23	2.10%	117.14%
1,1-二氟乙烷	29941 4	0.24	29857 5	0.24	30004 8	0.24	28962 6	0.23	29368 7	0.24	28475 6	0.23	28565 3	0.23	2.23%	117.86%
二氟氯甲烷	37667 3	0.23	37445 7	0.23	37530 9	0.23	36201 3	0.22	36699 1	0.23	35495 9	0.22	35328 2	0.22	2.67%	112.86%
二氟二甲烷	56291 8	0.24	56165 3	0.24	56308 7	0.24	54647 4	0.23	55572 1	0.24	53983 8	0.23	53857 5	0.23	1.96%	117.86%
1-氯-1, 1-二氟乙烷	41955 1	0.23	41955 0	0.23	41707 6	0.23	40315 3	0.22	41269 9	0.23	39849 7	0.22	39994 8	0.22	2.27%	112.86%
1, 2-二氯四氟乙烷	56086 2	0.24	55810 0	0.24	56365 5	0.24	54432 0	0.23	55479 2	0.24	53866 3	0.23	53860 1	0.23	1.92%	117.86%
三氟氯甲烷	50992 0	0.24	51040 9	0.24	50916 3	0.24	49688 5	0.23	50458 3	0.24	48987 5	0.23	48983 2	0.23	1.84%	117.86%
1-氟-1, 1-二氯乙烷	49513 3	0.24	49516 3	0.24	49307 2	0.23	47940 6	0.23	48669 1	0.23	47211 6	0.22	47336 9	0.23	2.07%	115.71%
1, 1, 1, 2-三氟-三氯乙烷	42781 8	0.23	42802 9	0.23	43112 0	0.23	42114 4	0.22	42705 9	0.23	41380 4	0.22	41269 6	0.22	1.74%	112.86%
四氯化碳	33718 5	0.18	33582 9	0.18	34542 1	0.19	33640 0	0.18	33874 2	0.18	33153 2	0.18	33681 7	0.18	1.24%	90.71%

表5：15种ODS的精密度和准确度数据

方法检出限

在2.3分析条件设置下，将浓度为2ppb的标准气体连续7次进样量为20mL进行分析，以400ml为基准体积，对应浓度为0.1ppb，得到方法检出限均在0.012ppb-0.035ppb之间，数据（表6）如下。

数据文件名	04272008		04272009		04272010		04272011		04272012		04272013		04272014		MDL (ppb)
	20ml 响应	浓度 (ppb)	20ml 响应	浓度 (ppb)	20ml 响应	浓度 (ppb)	20ml 响应	浓度 (ppb)	20ml 响应	浓度 (ppb)	20ml 响应	浓度 (ppb)	20ml 响应	浓度 (ppb)	
三氟甲烷	87668	0.13	88925	0.13	92524	0.14	90712	0.13	89098	0.13	90517	0.13	87381	0.13	0.012
二氟甲烷	60786	0.15	62759	0.15	70924	0.18	62956	0.16	62111	0.15	62851	0.16	62284	0.15	0.035
1, 1, 1-三氟乙烷	244793	0.12	252789	0.12	261654	0.13	256860	0.12	252024	0.12	256116	0.12	250567	0.12	0.012
五氟乙烷	260334	0.12	274161	0.13	257136	0.12	271155	0.13	262844	0.12	267418	0.13	235642	0.11	0.024
五氟氯乙烷	227768	0.12	236119	0.13	245526	0.14	240052	0.13	231595	0.13	238847	0.13	231246	0.13	0.018
1, 1, 1, 2-四氟乙烷	132580	0.14	134774	0.14	140019	0.15	138903	0.15	133623	0.14	137510	0.15	134000	0.14	0.017
1,1-二氟乙烷	178818	0.15	182094	0.15	190060	0.16	184658	0.15	180755	0.15	185136	0.15	201547	0.16	0.015
二氟甲烷	226570	0.13	231465	0.14	241868	0.14	236003	0.14	230293	0.14	232604	0.14	232978	0.14	0.012
二氟二氯甲烷	336020	0.14	347734	0.15	364174	0.16	353340	0.15	343441	0.15	349183	0.15	344413	0.15	0.018
1-氯-1, 1-二氟乙烷	251783	0.14	254259	0.14	270328	0.15	262546	0.14	253189	0.14	259941	0.14	254095	0.14	0.012
1, 2-二氯四氟乙烷	334375	0.14	345221	0.15	359980	0.16	349885	0.15	337705	0.15	346191	0.15	338066	0.15	0.018
三氯氟甲烷	303746	0.14	312112	0.15	324024	0.15	315371	0.15	307254	0.14	315281	0.15	306555	0.14	0.017
1-氟-1, 1-二氯乙烷	295206	0.14	302068	0.14	317537	0.15	305676	0.15	298037	0.14	305961	0.15	297004	0.14	0.017
1, 1, 1, 2-三氟-三氯乙烷	253836	0.13	260685	0.14	275500	0.15	264569	0.14	258111	0.14	262789	0.14	255463	0.13	0.022
四氯化碳	258457	0.14	242209	0.13	235875	0.12	237326	0.12	237179	0.12	242353	0.13	229118	0.12	0.025

表6: 15种ODS的方法检出限数据

结论

实验表明，采用“苏玛罐采样+液氮预浓缩处理+GC-MS分析”的技术路线分析环境空气ODS在技术上是可行的，方法线性、精密度和准确度等指标能够满足ODS手工监测的实践需求。

基于环境空气ODS组分浓度低至PPT甚至亚PPT级且波动较小的特征，分析系统的优化处理（采样装置、容器、管线等的惰化处理，冷冻温度等的参数摸索，等等）和过程的严格质控是分析数据的必要且有效的保障。

通过改变条件参数设置、加大进样量等方法，可进一步下探该技术路线的检出下限。