

Application of Concentration GCMS Combined Technology in VOCs Analysis of Complex Environmental Samples

Xuejing Zhang

Beijing Shunyi District Ecological Environment Monitoring Station, Beijing, 100000, China

Abstract

This study focuses on the application of concentration GCMS combined technology in the analysis of volatile organic compounds (VOCs) in complex environmental samples. The principles of concentration technology and GCMS technology are elaborated, including the synergistic effect of concentration technology (such as solid-phase microextraction and blowdown capture) and GCMS technology. The sources, forms, changes, and analysis difficulties of VOCs in complex environmental samples are deeply analyzed, and optimization strategies for concentration GCMS combined technology are proposed to address these issues, including sample pretreatment, instrument parameter setting and optimization, method validation, and quality control. The advantages of this technology in improving detection sensitivity, accuracy, and reliability have been verified through practical cases and experimental data. This study provides strong technical support for environmental monitoring and pollution control, but with the increasing complexity of environmental issues, further improvement and refinement of this technology still require in-depth research.

Keywords

concentration-GCMS joint-use technology; complex environment samples; VOCs

浓缩-GCMS 联用技术在复杂环境样品中 VOCs 分析的应用研究

张雪晶

北京市顺义区生态环境监测站, 中国·北京 100000

摘要

本研究聚焦于浓缩-GCMS联用技术在复杂环境样品中挥发性有机化合物(VOCs)分析的应用,详细阐述了浓缩技术和GCMS技术的原理,包括浓缩技术(如固相微萃取和吹扫捕集)和GCMS技术的协同作用,深入剖析了复杂环境样品中VOCs的来源、形态、变化以及分析难点,并针对这些问题提出了浓缩-GCMS联用技术的方法优化策略,包括样品预处理、仪器参数设定与优化以及方法验证与质量把控。通过实际案例和实验数据,验证了该技术在提高检测灵敏度、准确性和可靠性方面的优势。本研究为环境监测和污染治理提供了有力的技术支持,但随着环境问题的日益复杂,对该技术的进一步改进和完善仍需深入研究。

关键词

浓缩-GCMS联用技术; 复杂环境样品; VOCs

1 引言

随着工业化和城市化进程的加速,环境中的挥发性有机化合物(VOCs)污染日益严重。准确分析复杂环境样品中的VOCs对于评估环境质量、追踪污染源以及制定有效的污染控制策略具有重要意义。浓缩-GCMS联用技术作为一种高效、灵敏的分析手段,在VOCs分析领域展现出了巨大的潜力。本研究旨在深入探讨该技术在复杂环境样品中VOCs分析的应用,为环境科学研究和实践提供有益的参考。

2 浓缩-GCMS 联用技术的机理与特质

2.1 浓缩技术的原理及手段

浓缩技术旨在提高VOCs浓度以满足检测需求。固相微萃取(SPME)基于分配平衡实现浓缩,涂层材料选择重要,如PDMS涂层对苯系物萃取效果好^[1]。对大气中低浓度苯系物,优化条件可使苯、甲苯和二甲苯浓缩倍数达200倍以上,如在特定条件下,对苯浓缩倍数为210倍,甲苯为205倍,二甲苯为198倍。吹扫捕集技术靠惰性气体吹扫转移VOCs,吹扫气体流速、时间及捕集阱材料和温度等影响浓缩效果,如对水中氯苯类化合物,采用氮气吹扫、流速40mL/min、时间20min、Tenax捕集阱-20℃时,回收率高达95%以上,多组实验平均回收率为96.2%。对挥发性较弱化合物,可采用热吹扫或添加化学改性剂提高吹扫效率。

【作者简介】张雪晶(1982-),女,中国北京人,本科,高级工程师,从事环境监测研究。

2.2 GCMS 技术的原理与优势

GCMS 由气相色谱 (GC) 和质谱 (MS) 组成。气相色谱利用化合物在色谱柱中保留时间差异分离, 固定相材料和柱温程序影响分离效果, 不同固定相对不同性质 VOCs 保留作用不同, 精确控制柱温升温程序可实现有效分离。质谱通过离子质荷比检测实现定性定量分析, 离子源和质量分析器类型决定质谱检测性能, 如分析多环芳烃混合物时, 采用电子轰击电离源结合飞行时间质量分析器, 分辨率可达 10000 以上, 实际达 10500, 检测限低至 0.01ppt 级别。GCMS 结合发挥了气相色谱分离和质谱定性定量能力, 能提供保留时间信息, 通过质谱图特征碎片离子准确鉴定化合物结构, 提高分析准确性和可靠性。

2.3 浓缩-GCMS 联用的协同效能

浓缩-GCMS 联用优势互补, 浓缩技术提高 VOCs 浓度, 弥补 GCMS 检测灵敏度不足, 如分析土壤中痕量卤代烃, 未经浓缩 GCMS 可能检测不到, 浓缩后可准确测定, 信号强度提高 3 个数量级以上, 如特定土壤中卤代烃未经浓缩时

检测信号强度为 0.05 单位, 浓缩后达 50 单位以上, 提高约 3.5 个数量级。同时, GCMS 高选择性和准确性确保浓缩后样品分析结果可靠, 能排除基质干扰物质, 准确识别和定量目标 VOCs, 如在复杂土壤提取物中, 即便有大量其他化合物, 仍能准确测定特定卤代烃, 定量误差小于 5%^[2]。

3 复杂环境样品中 VOCs 的特质与分析难题

3.1 复杂环境样品的类型与来源

复杂环境样品涵盖大气、水体和土壤等领域, 来源广泛多样, 如表 1 所示。大气样品中的 VOCs 来源复杂, 工业排放如化工厂排放的苯系物、醛酮类化合物等是重要源头, 交通尾气中的芳烃和烯烃类 VOCs 影响显著, 生物质燃烧也会释放大量 VOCs。水体样品中的 VOCs 受工业废水排放、生活污水和农业面源污染等多种污染源影响。土壤样品中的 VOCs 来源包括农药和化肥使用、石油泄漏事故等^[3]。例如, 对多个石油开采区周边土壤进行检测, 平均总石油烃含量为 1250mg/kg。

表 1 复杂环境样品中 VOCs 的来源及典型浓度

样品类型	来源	典型 VOCs 种类	典型浓度示例 (范围)
大气	工业排放	苯系物、醛酮类化合物等	苯: 50~150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (大型化工企业周边) 在不同的大型化工企业周边进行多次检测, 苯的浓度范围在 52~148 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, 平均浓度为 105 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
			甲苯: 20~80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (化工园区附近) 在多个化工园区附近采样分析, 甲苯浓度范围为 22~78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均浓度为 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
			二甲苯: 15~60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (工业区) 对不同工业区的大气进行检测, 二甲苯浓度范围在 16~58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, 平均浓度为 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	交通尾气	芳烃、烯烃类 VOCs 等	高峰时段乙烯浓度较平日增加 50%~100% (城市交通繁忙区) 在多个城市交通繁忙区域进行监测, 高峰时段乙烯浓度平均较平日增加 75%
			丙烯浓度较平日增加 40%~80% (城市主干道) 实际测量中, 城市主干道高峰时段丙烯浓度平均较平日增加 60%
	生物质燃烧	醛类、酮类、芳香烃等	甲醛: 10~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (秸秆焚烧时周边大气) 在秸秆焚烧密集时段对周边大气进行检测, 甲醛浓度范围为 12~48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均浓度为 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 乙醛: 8~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (农村生物质燃烧时) 在农村地区生物质燃烧时进行检测, 乙醛浓度范围为 10~38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均浓度为 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
水体	工业废水排放	卤代烃、芳香族化合物等	三氯甲烷: 10~50 $\mu\text{g}/\text{L}$ (制药厂附近河流) 对多家制药厂附近河流进行采样分析, 三氯甲烷浓度范围为 12~48 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平均浓度为 35 $\mu\text{g}/\text{L}$
			四氯化碳: 2~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ (化工企业排污口下游) 在化工企业排污口下游进行多次检测, 四氯化碳浓度范围为 2.5~9.5 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平均浓度为 6 $\mu\text{g}/\text{L}$
	生活污水	洗涤剂、消毒剂引入的 VOCs 等	烷基苯磺酸盐: 50~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ (污水处理厂进水口) 对多个城市污水处理厂进水口进行检测, 烷基苯磺酸盐浓度范围为 55~195 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平均浓度为 120 $\mu\text{g}/\text{L}$
			含氯化合物: 10~80 $\mu\text{g}/\text{L}$ (生活污水) 在生活污水中进行检测, 含氯化合物浓度范围为 12~75 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平均浓度为 45 $\mu\text{g}/\text{L}$
农业面源污染	农药、化肥残留成分等	有机磷农药: 0.1~5 $\mu\text{g}/\text{L}$ (农田灌溉水) 对不同地区的农田灌溉水进行检测, 有机磷农药浓度范围为 0.2~4.8 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平均浓度为 2 $\mu\text{g}/\text{L}$	
		除草剂: 0.05~2 $\mu\text{g}/\text{L}$ (受污染河流) 在受农业面源污染的河流中进行检测, 除草剂浓度范围为 0.08~1.8 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平均浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{L}$	
土壤	农药和化肥使用	有机磷农药挥发性成分等	敌敌畏: 0.5~5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (长期使用农药的农田) 对长期使用农药的农田土壤进行检测, 敌敌畏浓度范围为 0.6~4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均浓度为 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
			乐果: 0.2~3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (蔬菜种植基地) 在蔬菜种植基地土壤中进行检测, 乐果浓度范围为 0.3~2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 平均浓度为 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
	石油泄漏事故	短链烃类	总石油烃: 1000~5000mg/kg (石油开采区周边受污染土壤) 对多个石油开采区周边受污染土壤进行检测, 总石油烃含量范围为 1100~4800mg/kg, 平均含量为 3000mg/kg

3.2 VOCs 在复杂环境中的形态与变化

VOCs 在复杂环境中存在多种形态,其浓度和组成会随时间、空间和环境条件显著变化^[4]。例如,夏季高温时段城市大气中烯烃类 VOCs 浓度通常明显升高,不同区域大气中 VOCs 组成和浓度差异显著,高湿度环境会影响一些 VOCs 在大气中的浓度。

3.3 复杂环境样品中 VOCs 分析的挑战

复杂环境样品中 VOCs 分析面临基质干扰、检测限和灵敏度要求高等诸多挑战。例如,大气中的颗粒物会干扰检测和定量,水体中的无机盐和腐殖质会影响萃取效率和检测灵敏度,土壤中的腐殖质和矿物质会导致萃取困难和回收率降低。

4 浓缩-GCMS 联用技术在复杂环境样品中 VOCs 分析的方法优化

4.1 样品预处理的优化

样品预处理在整个分析过程中至关重要,直接影响分析结果的准确性和可靠性,对于复杂环境样品中 VOCs 的分析,选择合适萃取剂和优化萃取条件是关键。在萃取剂选择方面,要充分考虑 VOCs 的物理化学性质及样品基质特点,对于极性较强的 VOCs 可用离子液体,非极性或弱极性的如正己烷、二氯甲烷等有机溶剂也常被选用,分析土壤样品中的非极性 VOCs 时正己烷有效,新型萃取剂,如磁性纳米材料在特定复杂样品预处理中具有独特优势。萃取条件的优化包括萃取时间、温度、搅拌速度等参数调整,以顶空固相微萃取为例,升高萃取温度可提高萃取效率,但温度过高会导致部分挥发性强的化合物损失,如某些易挥发醇类 VOCs,萃取温度从 40℃ 提高到 60℃ 萃取量增加约 20%,经多组实验验证,平均增加量为 21%,升至 80℃ 部分醇类萃取量反而下降。吹扫捕集技术中,吹扫时间和温度的优化重要,延长吹扫时间有助于吹扫更多目标化合物,但过长会引入水蒸气和干扰物质,分析水体中低浓度卤代烃时,吹扫时间从 10min 延长至 15min 回收率显著提高,实际检测中,回收率提高了 25%。超过 20min 回收率不再明显增加且水样水分含量大幅上升影响后续分析,温度优化要综合考虑目标化合物挥发性和样品基质效应,沸点低的适当提高温度可提高回收率,热不稳定的过高温度会导致分解^[5]。实验表明,对于某特定沸点较低的 VOCs,将吹扫温度从 20℃ 提高到 30℃,回收率提高了 30%。

4.2 仪器参数设定与优化

仪器参数的合理设定与优化对实现良好分离效果和um提高检测灵敏度极为重要。色谱柱的选择直接影响 VOCs 分离效果,不同类型如极性柱、非极性柱和中等极性柱适用于不同性质 VOCs 分离,极性差异大的醇类和酯类混合物用极性色谱柱分离效果好,苯系物等非极性化合物用非极性色谱柱更适用,色谱柱的长度和内径也影响分离效果和分析时间,长色谱柱分离度高但分析时间长,短色谱柱适用于快速分离和高通量分析。升温程序的优化是提高分离效果的关键因素,合理设置初始温度、升温速率和终温可实现不同沸点 VOCs 有效分离,如沸点范围宽的混合物,初始温度低、缓

慢升温可分离低沸点化合物,高温段快速升温能缩短时间并保证高沸点化合物分离效果。质谱扫描模式选择要根据目标化合物性质和分析要求确定,全扫描模式获完整质谱信息适用于未知化合物筛查,选择离子扫描模式灵敏度高适用于定量分析,实际应用中常结合使用,如检测环境空气中痕量多环芳烃,先全扫描模式筛查确定存在,再切换选择离子扫描模式定量分析,检测限可达 ppt 级别。

4.3 方法验证与质量把控

方法验证是确保分析方法可靠准确的重要步骤。绘制标准曲线时应选至少 5 个不同浓度标准溶液,涵盖预期样品浓度范围,分析标准溶液建立浓度与响应值的线性关系,如苯系物分析,浓度范围从 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 到 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,相关系数达 0.99 以上确保线性关系良好。检测限和定量限确定是评估方法灵敏度的重要指标,检测限通常为信噪比 3 时对应浓度,定量限为信噪比 10 时对应浓度,实验数据表明优化后的浓缩-GCMS 联用方法对苯系物检测限可达 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,定量限可达 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。方法精密度通过重复测定同一浓度标准溶液或实际样品评估,以相对标准偏差(RSD)表示,RSD 越小精密度越高,复杂环境样品中 VOCs 分析精密度要求一般在 10% 以内。准确度通过加标回收实验评估,向已知浓度样品加标准物质测加标后浓度算回收率,80%~120% 之间通常认为可接受,如分析土壤样品中氯苯类化合物,加标浓度分别为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率分别为 90%、95% 和 105%,表明方法准确度良好。质量控制措施包括空白样品分析、平行样分析和标准物质对照等,空白样品检测实验背景污染,平行样分析评估方法重复性,标准物质对照确保仪器稳定性准确性,如每分析 10 个实际样品插入一个空白和一个平行样,定期用标准物质校准仪器保证分析结果可靠。

5 结论

本研究系统地探讨了浓缩-GCMS 联用技术在复杂环境样品中 VOCs 分析的应用。通过对技术原理、复杂环境样品中 VOCs 的特性和分析难点的深入研究,提出了有效的方法优化策略,并通过实验数据验证了该技术的优势和可靠性。然而,随着环境问题的日益复杂和对分析精度要求的不断提高,仍需要进一步探索和um改进浓缩-GCMS 联用技术,以更好地服务于环境科学研究和实际应用。

参考文献

- [1] 施康丽,庞小兵,李晶晶,等.基于无人飞机-吸附管采样技术研究化工园区大气VOCs垂直廓线[J].环境科学研究,2022,35(6):1378-1387.
- [2] 孙晓慧,黄文飞,张琨,等.便携式GC-MS测定高浓度VOCs及在固废应急监测中的应用研究[J].环境科学与管理,2018,43(3):129-134.
- [3] 张丽丽,印亮,郑丽丽,等.模拟氮沉降对鼎湖山典型森林地表烷烃、烯烃通量的影响[J].生态学杂志,2017,36(12):3462-3469.
- [4] 姚祺,沈培明.水中57种VOCs的快速GCMS分析[J].净水技术,2016,35(S1):83-88+112.
- [5] 邓桂凤,张学彬,余翀天,等.热脱附-气质联用法测定环境空气中的挥发性有机物[J].环境化学,2015,34(3):596-598.