

罐采样气相色谱质谱法测定环境空气中二氯丙烷的研究

叶紫薇

苏州市华测检测技术有限公司, 中国·江苏 苏州 215000

摘要: 本文建立了一种基于苏码罐采样, 结合三级冷阱预浓缩与气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术, 同时测定环境空气中 2,2-二氯丙烷和 1,3-二氯丙烷的分析方法。研究优化了预浓缩和 GC-MS 的分析条件, 采用全扫描 (SCAN) 模式进行定性, 外标法进行定量。方法验证结果表明: 两种化合物在 5.0 ~ 100 nmol/mol 浓度范围内线性关系良好 ($r^2 > 0.997$); 方法检出限分别为 0.7 nmol/mol (2,2-二氯丙烷) 和 0.5 nmol/mol (1,3-二氯丙烷); 除 1,3-二氯丙烷在 10.0 nmol/mol 浓度下回收率偏低外, 其他浓度水平的加标回收率和精密度均表现良好。本方法灵敏度高、重现性好, 成功应用于实际环境空气样品的分析, 为环境空气中痕量卤代烃的监测提供了可靠的技术手段。

关键词: 苏码罐; 预浓缩; 气相色谱-质谱法; 环境空气; 2,2-二氯丙烷; 1,3-二氯丙烷

Determination of 2,2-Dichloropropane and 1,3-Dichloropropane in Ambient Air by Canister Sampling/Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Ye Ziwei

Huace Testing Technology Co., Ltd., Suzhou City, China Jiangsu Suzhou 215000

Abstract: This study established an analytical method for the simultaneous determination of 2,2-dichloropropane and 1,3-dichloropropane in ambient air based on Summa canister sampling coupled with a three-stage cryogenic trap pre-concentration system and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The pre-concentration and GC-MS conditions were optimized. Qualification was performed using the full scan (SCAN) mode by comparing mass spectra and retention times, and quantification was achieved using the external standard method. Method validation results demonstrated that both compounds exhibited good linearity in the concentration range of 5.0 to 100 nmol/mol ($r^2 > 0.997$). The method detection limits (MDLs) were 0.7 nmol/mol for 2,2-dichloropropane and 0.5 nmol/mol for 1,3-dichloropropane, respectively. With the exception of the low spike recovery observed for 1,3-dichloropropane at the 10.0 nmol/mol level, satisfactory spike recovery and precision were achieved at other concentration levels. This method proved to be sensitive and reproducible, and was successfully applied to the analysis of real ambient air samples, providing a reliable technical approach for monitoring trace halogenated hydrocarbons in ambient air.

Keywords: Suma canister; Pre-concentration; Gas chromatography-mass spectrometry; Ambient air; 2,2-dichloropropane; 1,3-dichloropropane

1 研究背景与意义

环境空气中的挥发性有机物 (VOCs) 是形成臭氧 (O_3) 和细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 的重要前体物^[1], 对大气环境和人体健康构成严重威胁。卤代烃作为 VOCs 中的重要一类, 部分物质具有毒性、致癌性或可疑致癌性, 其监测与控制日益受到关注^[2]。

2,2-二氯丙烷和 1,3-二氯丙烷是两种重要的工业化学品, 常作为溶剂、化学中间体应用于化工、制药等行业。

它们可能通过生产过程、设备泄漏或废水处理等环节释放到环境空气中。这两种化合物均具有一定的毒性和环境持久性, 因此建立准确、灵敏的监测方法对于评估其环境风险、保障人体健康具有重要意义。

目前, 环境空气中 VOCs 的采样方法主要包括活性炭吸附采样法、热脱附管吸附采样法和苏码罐采样法^[3]。与活性炭吸附采样以及热脱附管吸附采样相比, 苏码罐采样具有可重复分析、避免穿透、对极性化合物吸附损失小、

能获得完整空气样品等显著优点，已成为环境空气中痕量 VOCs 监测的“黄金标准”^[4]。气相色谱－质谱法（GC-MS）凭借其高分离效能和强大的定性能力，是分析复杂环境空气中 VOCs 的首选技术^[5]。

然而，由于环境空气中目标物浓度极低且基质复杂，直接进样分析难以满足检测要求。通常需要与预浓缩系统联用，以实现目标物的有效富集和基质的净化。本研究旨在针对 2,2- 二氯丙烷和 1,3- 二氯丙烷，开发一套完整的苏码罐采样－预浓缩－GC-MS 分析方法，并对方法的各项性能指标进行评估，为环境空气中该类物质的精准监测提供可靠的技术支持。

2 实验部分

2.1 方法原理

环境空气样品经内壁惰性化处理的苏码罐采集后，通过三级冷阱预浓缩仪进行富集、除水和除二氧化碳，随后热解析并进入 GC-MS 系统进行分析。采用全扫描（SCAN）模式进行检测，（通过与标准物质质谱图和保留时间比较定性）以外标法定量。

2.2 仪器与试剂

2.2.1 仪器

气相色谱－质谱仪（Agilent 7890B-5977B）；预浓缩仪（Entech 7016D）；浓缩仪自动进样器（Entech 7200）；内壁惰性化处理的苏码罐（3.2L，Entech）；罐清洗装置（Entech 3108）；气体稀释装置（Entech 4700）；真空压力表（压力范围：0 psi~50 psi；精度≤ 7 kPa）；过滤器：孔径≤ 10 μm。

2.2.2 标准气体

2,2- 二氯丙烷和 1,3- 二氯丙烷的标准气体（100 μmol/mol）；液氮（≥ 99.999%）；高纯氦气（≥ 99.999%）；高纯氮气（≥ 99.999%）。

3 实验步骤及方法验证

3.1 样品采集

使用经清洗和抽真空的苏码罐带至采样点，安装过滤器，打开罐阀门采样。30~60s 后，完成采样，关闭阀门，用密封帽密封。采样点位于某化工园区下风向。同时采集运输空白。

3.2 预浓缩与 GC-MS 分析条件

3.2.1 预浓缩条件

一级冷阱：捕集温度：-20° C；捕集流速：60ml/min；解析温度：10℃；阀温：90℃；烘烤温度：150℃。

二级冷阱：捕集温度：-100° C；捕集流速：15ml/

min 解析温度：220℃；烘烤温度：150℃。

三级聚焦：-150° C。

3.2.2 GC 条件

色谱柱：DB-VRX 毛细管色谱柱：60m×0.25mm，1.4 μm 膜厚。

载气：高纯氦气（纯度≥ 99.999%），恒流模式，流速 1.2 mL/min。

程序升温：35° C（保持 5 min）→ 以 5° C/min 升至 120° C → 以 10° C/min 升至 220° C（保持 3 min）。

进样口温度：200° C。

3.2.3 MS 条件

离子源温度：230℃。

扫描模式：选择全扫描（SCAN）模式。目标物及内标的定量、定性离子见表 1。

表1 目标化合物和内标物的质谱参数

化合物名称	定量离子 (m/z)	定性离子1 (m/z)	定性离子2 (m/z)
2,2-二氯丙烷	77	79	41
1,3-二氯丙烷	76	78	41

3.3 方法验证

3.3.1 定性分析

在优化的色谱条件下，2,2- 二氯丙烷和 1,3- 二氯丙烷均能实现基线分离，峰形对称，无明显的色谱干扰。图 1 显示了 100 nmol/mol 混合标准溶液的 SCAN 色谱图。通过保留时间和特征离子进行定性，确保了定性的准确性。

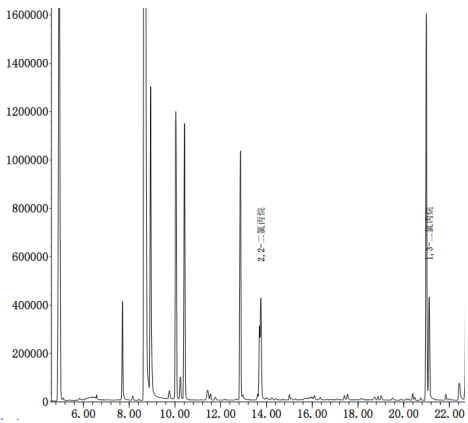


图1 100 nmol/mol混合标准溶液的SCAN色谱图

3.3.2 校准曲线

使用动态气体校准仪，将 100 μmol/mol 的标准气体逐级稀释，配制浓度为 5.0，10.0，25.0，40.0，60.0，100nmol/mol 的 6 点校准系列。按照上述分析条件进行测定，以目标物浓度为横坐标，仪器响应值为纵坐标，两种化合物在 5.0 ~ 100 nmol/mol 浓度范围内线性关系良好，线性回归方程及相关系数见表 2。

表2 方法的线性方程、相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数 (r ²)
2,2-二氯丙烷	Y = 2.570X + 0.003	0.999410
1,3-二氯丙烷	Y =4.269X - 0.003	0.997023

表3 检出限计算结果

序号	Scan 模式检出限(液氮制冷)													
	物质名称	1	2	3	4	5	6	7	平均值 C	标准 偏差 S	检出限 MDL	摩尔 质量	标况 摩尔 体积	最低检 出浓度
		(nmol /mol)	(nmol /mol)	(nmol /mol)	(nmol /mol)	(nmol /mol)	(nmol /mol)	(nmol /mol)	(nmol /mol)		(nmol /mol)	g/mol	L/mol	μ g/m ³
1	2,2-二氯丙烷	3.45	2.99	2.93	2.85	3.46	2.96	3.05	3.10	0.232	0.7	112.99	22.4	3.68
2	1,3-二氯丙烷	1.79	1.41	1.39	1.17	1.42	1.41	1.52	1.44	0.172	0.5	112.99	22.4	2.72

表4 方法的加标回收率和精密度 (n=6)

化合物名称	加标浓度 (nmol/mol)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSD (%)
2,2-二氯丙烷	10.0	72.1	5.9
	40.0	92.8	1.6
	80.0	107.3	2.1
1,3-二氯丙烷	10.0	26.2	8.4
	40.0	86.9	1.2
	80.0	103	5.6

3.3.3 检出限

根据 HJ 168 环境技术导则附录 A 中 A.1 的方法检出限要求^[6]，检出限计算结果详见表 3。结果表明，本方法具有较高的灵敏度，满足环境空气中痕量目标物的检测要求。

3.3.4 精密度与准确度

通过分析低、中、高 3 个浓度水平（10.0，40.0，80.0 nmol/mol）的加标样品，每个浓度平行测定 6 次，考察方法的精密度和准确度（以加标回收率表示）。结果（见表 4）显示，2,2- 二氯丙烷的平均回收率在 72.1%~107.3% 之间，1,3- 二氯丙烷在 10.0nmol/mol 的回收率是 26.2%，低浓度下容易分解不稳定，所以该方法不适合用于 1,3- 二氯丙烷低浓度样品分析，在 40.0 nmol/mol 和 80.0 nmol/mol 的回收率是 86.9%~103% 之间；两种化合物的相对标准偏差（RSD）在 1.2%~8.4% 之间，表明该方法具有良好的准确度和重现性。

3.3.5 实际样品分析

应用本方法对某工业园区周边 5 个点位的环境空气样品进行分析。5 个点位 2,2- 二氯丙烷和 1,3- 二氯丙烷均未检出（低于检出限）。该结果表明，该化工园区的生产或排放活动不会导致 2,2- 二氯丙烷和 1,3- 二氯丙烷的环境泄漏。

4 结语

本研究建立了一种基于苏码罐采样和预浓缩 -GC-MS 联用技术测定环境空气中 2,2- 二氯丙烷和 1,3- 二氯丙烷的方法。该方法经过系统优化和验证，具有以下特点：

灵敏度高：方法检出限低至 0.5-0.7 nmol/mol，适用于环境空气痕量分析。

准确可靠：加标回收率和精密度均满足环境监测技术规范的要求。

抗干扰能力强：预浓缩系统有效去除了水和二氧化碳的干扰，SCAN 模式提高了选择性。

本方法操作便捷，自动化程度高，可为环境空气中痕量卤代烃的监测、污染源解析及健康风险评估提供有力的技术支撑。

参考文献：

[1] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12-14): 2063-2101.

[2] 王伯光，周炎，魏巍等. 城市大气挥发性有机物的来源与贡献研究[J]. 环境科学，2009, 30(2): 315-322.

[3] US EPA. Method TO-15, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass

Spectrometry (GC/MS)[S]. 1999.

[4] McClemry W A, Pleil J D, Evans G F, et al. Canister-based sampling of volatile organic compounds in air[J]. Journal of Chromatography A, 1991, 585(1): 297-305.

[5] 齐飞, 张垚, 杜世娟等. 预浓缩-GC/MS 法监测环境空气中挥发性有机物的方法研究[J]. 色谱, 2015, 33(5): 520-526.

[6] 中华人民共和国生态环境部. HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.

作者简介: 叶紫薇 (1992.03-), 女, 江苏省苏州市, 汉族, 本科, 中级工程师, 项目负责人, 研究方向: 环境检测研究。