

预浓缩系统—气相色谱/质谱法 测定大气中的六氟异丙醇*

贺心然^{1,2} 宋晓娟^{2#} 邓贺天³ 章露露⁴

(1.河海大学环境学院,江苏 南京 210098;2.连云港市环境监测中心站,江苏 连云港 222001;
3.南京大学环境学院,江苏 南京 210046;4.连云港华茵环保科技有限公司,江苏 连云港 222001)

摘要 以预浓缩系统—气相色谱(GC)/飞行时间质谱(TOF-MS)法采集、分析大气中六氟异丙醇(HFIP),即 HFIP 经苏玛罐采样后,加入三氯甲烷内标,直接进入三级冷阱预浓缩系统进行浓缩,然后经过 GC/TOF-MS 分离、定量。同时,通过条件试验优化前处理条件和分析参数。结果表明,该方法可实现大气中 HFIP 的准确测定,线性相关系数可以达到 0.999,日内和日间精密度均小于 5%,加标回收率为 85%~94%,当进样体积为 200 mL 时大气中 HFIP 的检出限为 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。该方法简便、可靠,适用于大气中 HFIP 的常规和应急监测。

关键词 六氟异丙醇 预浓缩 气相色谱 飞行时间质谱 三氯甲烷

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2017.10.005

Determination of hexafluoroisopropano in atmosphere by preconcentrator and gas chromatography/mass spectrometry HE Xinran^{1,2}, SONG Xiaojuan², DENG Hetian³, ZHANG lulu⁴. (1.College of Environment, Hohai University, Nanjing Jiangsu 210098; 2.Lianyungang Environmental Monitoring Central Station, Lianyungang Jiangsu 222001; 3.School of the Environment, Nanjing University, Nanjing Jiangsu 210046; 4.Lianyungang Huayin Environmental Technology Co., Ltd., Lianyungang Jiangsu 222001)

Abstract: A method for the determination of Hexafluoroisopropano (HFIP) in atmosphere was developed by gas chromatography-time of flight mass spectrometer (GC/TOF-MS) coupled with a pre-concentrator. Atmospheric samples were collected by SUMMA canisters, which were treated by silane to minimize the adsorption of HFIP. Relative parameters were optimized after various condition tests. Atmospheric HFIP was pre-concentrated and then introduced into GC/TOF-MS. Results showed that the precision, accuracy and correlation coefficient of the method were confirmed to meet the qualification. Linear correlation coefficient was 0.999. The RSD of intra and inter day were both less than 5%. Recoveries were between 85% and 94%. The detection limit was 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ with 200 mL sample volume. This method was simple and reliable, and was very suitable for the determination of atmospheric HFIP during routine and emergency monitoring.

Keywords: Hexafluoroisopropano; pre-contractor; gas chromatography; time of flight mass spectrometry; tri-chloromethane

六氟异丙醇(HFIP)是一种重要的含氟中间体,用于制备医药品、表面活性剂、乳化剂等多种含氟化学品^[1]。HFIP 可酯化合成吸入式麻醉剂七氟醚,副作用较小,在医学界应用广泛,有逐步取代传统麻醉剂的趋势,具有非常好的市场前景。HFIP 是一种高极性的溶剂,与水 and 许多有机溶剂很容易混合,热稳定性好,因此成为许多聚合体系中的理想溶剂,可将混有杂质的塑料溶解,然后分液、抽提,得到纯净的塑料,因此被广泛应用于塑料回收行业^[2]。HFIP 沸点较低,在生产、使用过程中会挥发逸出,

对大气环境产生污染。HFIP 与眼睛、皮肤接触时会有腐蚀作用,引起流泪、充血和其他呼吸问题,吸入后会使人困乏、四肢无力、嗜睡等。因此,排入大气中的 HFIP 会对周边居民的健康产生影响,开展大气中 HFIP 的监测非常必要。

目前,国内对 HFIP 的研究主要集中于 HFIP 的合成^[3-5]与使用,甚少关注其环境污染问题,也没有建立系统的检测方法。国际方面对人体血浆中 HFIP 的测试较多,而对大气中 HFIP 的污染问题关注较少^[6-8]。HFIP 的监测包括采样与分析阶段,通

第一作者:贺心然,男,1974 年生,博士,研究员级高工,主要从事环境监测和海洋环境研究。# 通讯作者。

* 国家重大环境问题决策支持项目(No.2023004017)。

常包括原位、固体吸附和溶液吸收分析,其中原位分析能反映污染物的真实状态,但对采样和分析技术要求较高;固体吸附分析可对目标物进行一定程度的浓缩,但通常存在吸附和解析效率等问题,且解析温度过高时,会引起 HFIP 分解;溶液吸收分析也存在吸收不完全的问题,且有的吸收装置较复杂,难以普及。KUBINCOVÁ 等^[9]提出水吸收—气相色谱(GC)/质谱(MS)法测定大气中的 HFIP,除装置复杂外,检出限也达不到要求,当采样体积高达 120 L 时,检出限仅为 0.225 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。因此,建立准确、灵敏、快速的 HFIP 分析方法很必要。

本研究根据 HFIP 的理化性质,采用苏玛罐采样—预浓缩系统—GC/飞行时间质谱(TOF-MS)法对大气中的 HFIP 进行采样分析,对前处理及色谱分析参数进行了优化,克服了传统方法的缺陷,能满足环境监测的要求。TOF-MS 具有扫描速度快、分辨率高、灵敏度高、检出限低等优点^[10]¹⁰⁴,对制定污染防治策略十分重要。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

苏玛罐(美国 Entech 公司,6 L);7032A-L 自动进样装置(美国 Entech 公司);7100 型三级冷阱预浓缩系统(美国 Entech 公司);4600 型动态稀释仪(美国 Entech 公司);3100A 型自动清洗装置(美国 Entech 公司);GC 仪(美国安捷伦公司,7890A);TOF-MS 仪(美国力可公司,Pegasus III);DB-FFAP 毛细管色谱柱(美国安捷伦公司)。

HFIP 标准储备液:1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

色谱纯溶剂:三氯甲烷(CHCl_3)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。

动态稀释仪可将 HFIP 标准溶液、内标及其他所需物质用高纯氮气稀释成标准气体。

1.2 TOF-MS

电子轰击电离源电压 70 eV;检测器电压 1 550 V;传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$;质量数范围 35~350 u;采集频率为每秒 10 个循环。

1.3 分析原理及过程

样品经 0.2 μm 的滤膜过滤,被吸入苏玛罐中停留 2 min 左右,关闭苏玛罐。苏玛罐中的样品通过自动进样装置导入三级冷阱预浓缩系统进行浓缩,依次去除水和 CO_2 ,并对样品进行浓缩,总体上可将几百毫升的样品浓缩至几毫升^[10]¹⁰⁵。然后进入 GC 仪分离,经 TOF-MS 检测,得到样品的色谱图。采用

标准气体对样品中各物质进行校正,保留时间和特征离子定性,内标法定量。

2 结果与讨论

2.1 条件试验

2.1.1 内标的选择

HFIP 含有羟基和卤素两种官能团,与其性质相似的可能有两类物质:卤代烃类和醇类物质。因此,选择 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等与 HFIP 沸点较接近的物质。

利用动态稀释仪配制 5 种物质组成的混标(质量浓度均为 20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),MS 图见图 1。按照出峰顺序,5 种物质的保留时间及峰面积分别为 CH_2Cl_2 (2.57 min, 685 425)、HFIP (3.23 min, 1 425 782)、 CHCl_3 (3.69 min, 1 345 875)、 CH_3OH (4.68 min, 486 579) 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4.57 min, 653 481)。其中, CH_3OH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 无论峰面积或保留时间均与目标物相差较大, CH_2Cl_2 、 CHCl_3 与 HFIP 的保留时间较接近,但 CH_2Cl_2 的峰面积与 HFIP 相差较大,因此选择 CHCl_3 为内标。

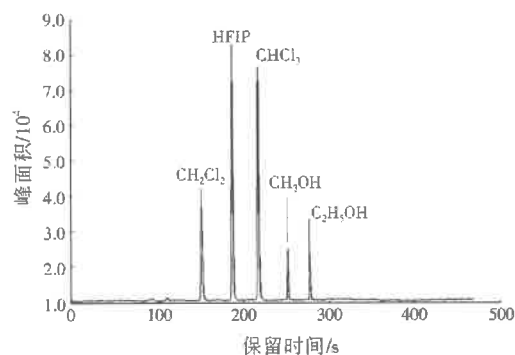


图1 5种物质的MS图

Fig.1 Mass spectrogram of five compounds

2.1.2 内标浓度的选择

分别试验了 10、20、40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 等内标质量浓度,结果发现,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时 CHCl_3 的峰面积与中等浓度的 HFIP 较接近。在实际监测中,可根据空气或废气中目标物的浓度高低进行调整。

2.1.3 预浓缩条件的选择

参照美国标准^[11]。

2.1.4 进样体积的选择

选择 100、200、400、600 mL 的进样量分别进行测试。结果发现,100 mL 时低浓度目标物富集倍数不足,MS 响应较弱,结果偏差较大;600 mL 时高浓度目标物易造成检测器过载。因此,选择 200、400 mL 为宜。

2.1.5 程序升温条件

HFIP 和 CHCl_3 的沸点分别为 59.0、61.3 $^{\circ}\text{C}$ 。首先考察了不同初始温度对保留时间和分离效果的影响,初始温度分别选择 40、50、60 $^{\circ}\text{C}$,并保持 2 min,随后以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 180 $^{\circ}\text{C}$,结果见表 1。

表 1 不同初始温度下 HFIP 和 CHCl_3 的保留时间
Table 1 Retention times of HFIP and trichloromethane with different initial column temperature

初始温度/ $^{\circ}\text{C}$	保留时间/min	
	HFIP	CHCl_3
40	4.89	5.28
50	3.22	3.67
60	2.97	3.12

60 $^{\circ}\text{C}$ 时, HFIP 和 CHCl_3 的保留时间分别为 2.97、3.12 min,两者峰形有一定程度的重叠,分离效果不理想;40、50 $^{\circ}\text{C}$ 时,两者均能很好的分离。因此,选择初始温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,以便在最短的时间内完成物质的分离,此时 HFIP 与 CHCl_3 的保留时间分别为 3.22、3.67 min。

在初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 下,试验了升温速率为 4、6、8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的影响,结果见表 2。8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, HFIP 与 CHCl_3 分离不理想,而 4、6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下的分离度明显较好。因此,选择 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率。

表 2 不同升温速率下 HFIP 和 CHCl_3 的保留时间
Table 2 Retention times of HFIP and trichloromethane with different heating rates

升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	保留时间/min	
	HFIP	CHCl_3
4	3.38	3.82
6	3.22	3.67
8	3.15	3.36

综合确定最终程序升温条件:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,随后以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 180 $^{\circ}\text{C}$,此时可在较短时间内实现良好的分离度,结果见图 2。

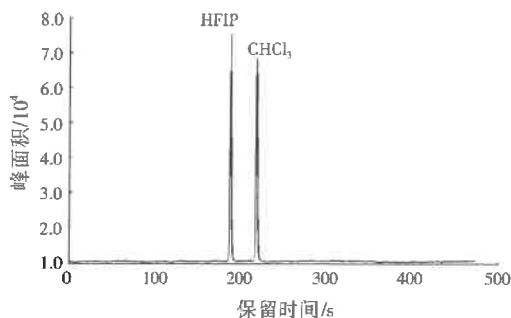


图 2 优化程序升温后 HFIP 与 CHCl_3 的 MS 图

Fig.2 Mass spectrogram of HFIP and trichloromethane with the optimized column temperatures

2.2 线性响应范围

用高纯氮气将 HFIP 标准气体配制成 0.5、2.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的质量浓度系列,

CHCl_3 内标质量浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, HFIP 线性试验结果见表 3。得到的线性回归方程为式(1),线性相关系数为 0.999,符合定量分析的要求。

$$y = 0.0594x - 0.0512 \quad (1)$$

式中: y 为 HFIP 与内标峰面积比值; x 为 HFIP 标准气体质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表 3 HFIP 线性试验结果
Table 3 The linear experiment of HFIP

质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	HFIP 峰面积	内标峰面积	y
0.5	23 547	1 296 748	0.02
2.0	152 347	1 362 147	0.11
10.0	758 423	1 352 647	0.56
20.0	1 545 781	1 345 267	1.15
50.0	3 697 841	1 366 974	2.71
100.0	8 547 614	1 425 716	6.00

2.3 日内精密度

配制 20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 HFIP 标准气体,内含 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 CHCl_3 内标,重复进样 7 次,测量仪器的日内精密度,结果见表 4。HFIP、内标峰面积及其比值的日内变异系数分别为 3.79%、2.46%、3.92%,均小于 5%,符合测定要求。

表 4 HFIP 的日内精密度
Table 4 Within-day precision of HFIP

次数	HFIP 峰面积	内标峰面积	y
1	1 422 487	1 320 457	1.08
2	1 524 783	1 322 014	1.15
3	1 356 472	1 256 478	1.08
4	1 456 574	1 296 475	1.12
5	1 423 597	1 354 222	1.05
6	1 436 974	1 300 217	1.11
7	1 496 754	1 277 548	1.17

2.4 日间精密度

配制 20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 HFIP 标准气体,内含 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 CHCl_3 内标,连续进样 7 d,测量仪器的日间精密度,结果见表 5。HFIP、内标峰面积及其比值的日间变异系数分别为 2.48%、3.49%、2.35%,均小于 5%,符合质控要求。

表 5 HFIP 的日间精密度
Table 5 Inter-day precision of HFIP

时间/d	HFIP 峰面积	内标峰面积	y
1	1 423 471	1 342 575	1.06
2	1 465 781	1 305 478	1.12
3	1 402 574	1 268 741	1.11
4	1 369 748	1 269 387	1.08
5	1 455 867	1 352 487	1.08
6	1 463 974	1 396 471	1.05
7	1 435 854	1 322 457	1.09

2.5 加标回收率

采集城区上风向背景空气,利用动态稀释仪,加

入一定浓度的 HFIP, HFIP 的准确度试验结果见表 6。加标回收率为 85%~94%, 符合质控要求。

表 6 HFIP 的准确度试验
Table 6 Accuracy experiment of HFIP

样品	质量浓度 /($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	加标量 /($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	加标回收率 /%
1 [#]	0	5.0	4.7	94
2 [#]	0	10.0	8.5	85

2.6 检出限

重复进样 7 次, 则自由度为 6, 99% 单侧置信区间的 t 值为 3.143, 因此检出限为标准偏差的 3.143 倍。本研究对 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 HFIP 标准气体重复进样 7 次, 进样体积均 200 mL, 则计算得到大气中 HFIP 的检出限为 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.7 实际样品的测定

对某化工园区环境空气和污染源废气进行采样, 分析得到该园区空气和企业排放废气中 HFIP 分别为 6.3 、 $37.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。说明该方法简便可靠, 适用于大气中 HFIP 的检测。

3 结 语

相对于一般的 GC 法, 预浓缩系统—GC/TOF-MS 具有以下优点: (1) 采用苏玛罐直接采集空气和废气样品, 操作简便、时间短。苏玛罐内壁经过硅烷化处理, 不易发生污染物的吸附, 保持了大气中污染物的原有状态。而溶液吸收或固体吸附分析必然存在吸收效率和解析程度等问题, 难以反映大气中污染物的真实状态。(2) 采用三级冷阱预浓缩系统进行浓缩, 可对空气中的痕量目标物进行检测, 且灵敏度显著高于传统的溶液吸收或固体吸附分析。(3) 采用 TOF-MS 进行定性、定量分析, 并以 CHCl_3 为内标物, 能进一步提高灵敏度, 降低检出限, 除可准确分析较高浓度的废气外, 还可准确检测环境空气中的痕量目标物, 满足 HFIP 的常规与应急分析。

参考文献:

- [1] 冯东东, 栗小理, 张文渊. 六氟异丙醇的研究进展[J]. 有机氟工业, 2005(4): 3-5.
- [2] 宋涛. 六氟丙酮水合物加氢制备六氟异丙醇[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [3] 冯东东, 栗小理. 六氟异丙醇的合成研究[J]. 有机氟工业, 2007(3): 23-26.
- [4] 宋涛, 周克经. 六氟丙酮水合物加氢制备六氟异丙醇[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(11): 4859-4860.
- [5] 陈先进. 六氟异丙醇的制备研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [6] KISSA E. Determination of 2H-hexafluoropropanol-2 in air[J].

Journal of Chromatography A, 1985, 319(3): 407-411.

- [7] BOURDEAUX D, SAUTOU MIRANDA V, MONTAGNER A, et al. Simple assay of plasma sevoflurane and its metabolite hexafluoroisopropanol by headspace GC-MS[J]. Journal of Chromatography B, 2010, 878(1): 45-50.
- [8] BURATTI M, VALLA C, XAIZ D, et al. Determination of hexafluoroisopropanol, a sevoflurane urinary metabolite, by 9-fluorenylmethyl chloroformate derivatization[J]. Journal of Chromatography B, 2002, 776(2): 237-243.
- [9] KUBINCOVÁ J, SZABÓOVÁ A, PODOLEC P, et al. Determination of sevoflurane and its metabolite hexafluoroisopropanol by direct injection of human plasma into gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1219(2): 173-176.
- [10] 郭亚伟, 李海燕, 宋晓娟, 等. SUMMA 罐采样-GC×GC-TOFMS 同时测定空气中有机硫化物[J]. 中国环境监测, 2014, 30(2).
- [11] Method TO-14. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography[S].

编辑: 黄 苇 (收稿日期: 2016-09-15)

(上接第 1066 页)

- [10] 郑丙辉, 田自强, 张雷, 等. 太湖西岸湖滨带水生生物分布特征及水质营养状况[J]. 生态学报, 2007, 27(10): 4214-4223.
- [11] 燕姝雯. 太湖流域出入湖河流水污染特征研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2011.
- [12] 金相灿. 湖泊富营养化控制和管理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [13] 江涛, 张晓磊, 陈晓宏, 等. 东江中上游主要控制断面水质变化特征[J]. 湖泊科学, 2009, 21(6): 873-878.
- [14] 郭丽峰, 郭勇, 罗阳, 等. 季节性 Kendall 检验法在滦河干流水质分析中的应用[J]. 水资源保护, 2014, 30(5): 60-67.
- [15] 胡开明, 李冰, 王水, 等. 太湖流域(江苏省)水质污染空间特征[J]. 湖泊科学, 2014, 26(2): 200-206.
- [16] 张文彤. SPSS11 统计分析教程(高级篇)[M]. 北京: 北京希望电子出版社, 2002.
- [17] 杨亮, 童祯恭, 刘玉哲, 等. SPSS 软件对饮用水水质进行主成分分析评价的运用[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7): 171-174.
- [18] 边博, 夏明芳, 王志良, 等. 太湖流域重污染区主要水污染物总量控制[J]. 湖泊科学, 2012, 24(3): 327-333.
- [19] 胡开明, 范恩卓. 西太湖区域水环境容量分配及水质可控目标研究[J]. 长江流域资源与环境, 2015, 24(8): 1373-1380.
- [20] LUNDBERG C, LONNROTH M, MUNERS VON M, et al. A multivariate assessment of coastal eutrophication. Examples from the Gulf of Finland, northern Baltic Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(11): 1185-1196.

编辑: 黄 苇 (收稿日期: 2016-05-11)