

摘要

随着人们居住水平的不断提高和装饰装修热的不断升温,室内环境污染日益严重,室内环境检测势在必行。采样和浓缩预处理是检测的关键。传统的室内空气污染物采样和浓缩预处理方法操作繁琐、耗时长、大量使用有机溶剂,危害人体,对环境也造成第二次污染。现有的新技术——固相微萃取技术,克服了传统技术的不足,但商品化的固相微萃取装置的萃取头价格昂贵,不能现用。本文根据固相微萃取技术的萃取方式、机理和定量依据,对多种材料进行综合考察后,选择日本产的 SAKURA 的 2H 0.3 mm 的自动铅笔芯做萃取头,经过一系列处理后,自制了一套固相微萃取装置,并探讨了其性能和处理过程中的影响因素。

本论文用自制的 SPME 与 GC-MS (毛细管柱) 联用,对一预处理实验室室内空气中的挥发性有机化合物进行了定性检测,优化了实验条件,同传统的直接进样法和固相萃取法 (SPE) 进行了对照实验,研究结果表明,直接进样法的离子峰强度明显低于固相萃取和 SPME 法。

本论文利用 SPME 技术与 GC 联用,在上述实验的基础上,对室内空气中的苯、甲苯进行了定量分析,确定了最佳的实验条件。对建立的方法进行了系统评价:在所测的范围内标准曲线具有良好的线性关系,相关系数 $R=0.9998$,最低检出限 0.01mg/L ,三个含量点的相对标准偏差在允许的范围 7% 以内。同传统的直接进样法和 SPE 法进行了系统的比较,研究结果表明:SPME 和 SPE 法的检出限在同一级别上,优于直接进样方法。

论文进一步对室内空气中的甲醛进行了定量分析,同传统的分光光度法和衍生-SPE 法进行了系统的比较,用分光光度法,最低检出限为 0.05mg/L ;衍生-SPE 法,最低检出限 0.04mg/L ;SPME 法,最低检出限 0.01mg/L 。

可见,SPME 集采样、萃取、浓缩和进样于一体,操作简单、快速、准确,无需溶剂,萃取效率高,经济适用,具有很好的应用前景。因此,本论文对萃取头的选材和 SPME 技术在室内环境中的现场检测应用具有一定的指导意义。

关键词 室内空气污染物,固相微萃取,定性与定量

Abstract

Detection of in-door air pollutants needs to be made urgently because of improvement of people living conditions and increase of ornament level. Sampling and pretreatment of indoor-air pollutants is the first key. However, Traditional methods are tedious, and have a large consumption of organic solvents that can do harm to people's health and cause the second environmental pollution. Solid-phase micro-extraction (SPME) is a new technique for sampling and pretreatment. But present commercial SPME device usually are too expensive to be afforded. According to the principles of SPME and after investigation of the properties of different materials, A SPME device was assembled with the usage of SAKURA 2H automatic pencil core (0.03mm, Japan) as the extraction probe and application to detection of indoor air pollutants was investigated.

Firstly, the quantitative analysis of indoor Volatile Organic Compounds (VOCs) was done using the improved SPME device combined with GC-MS equipped with a capillary column. After optimization of the experimental conditions, The abundance of ionic apex detected in injecting sampling directly method is markedly less than that in solid phase extraction (SPE) or that in SPME measurement.

Secondly, trace benzene and toluene of indoor polluted air were quantitatively analyzed using SPME - GC. The SPME method was evaluated systematically and compared with traditional methods including direct injecting sampling and SPE. The results showed that there are good analytical characteristics with standard curve correlation coefficient of 0.9993, three relative standard deviations are less than 7%, recovery more than 90%. Also, another quantitative analysis of indoor pollutant formaldehyde was done using the same technique as mentioned above. The minimum detection limits determined by the improved SPME, derived SPE, and traditional spectro-photometry are 0.01mg/L, 0.04mg/L, 0.05mg/L, respectively.

As a concluding remark, the improved SPME can perform sampling, extracting, concentrating, feeding. Therefore it is a simple, effective

adsorption and de-sorption technique which eliminates the need for solvents and complicated apparatus, despite of its low price. The application of the improved SPME on-line detection of indoor pollutants will bear economic implications.

KEY WORDS: indoor air pollutants , SPME , qualitative and quantitative analysis

第一章 文献综述

引言

人类进入新的世纪,保护生态环境,促进持续发展成为人类面临的一个重要问题。可是,人们以往在重视保护蓝天碧水、治理大气、江河湖海等大环境污染的时候,却忽视了一个与人们的生活息息相关,直接涉及人身健康的室内环境污染问题。近年来,随着对室内环境保护意识的不断增强,人们迫切希望有一个安全、舒适、健康的生活空间。然而相当一部分居室和写字楼经过无序的装修、装饰后或在建筑过程中不注重环境管理,处于严重的室内污染之中,“以人为本”的环境保护口号在这领域实际上是一句空话。

人类社会在进入信息时代以后,生活的转型使得人们停留在室内的时间越来越长,因此,家庭、办公室等建筑物的室内空气质量(Indoor Air Quality, IAQ)异常重要。室内空气质量的定义经历了许多变化,考虑了客观指标和主观感受这两方面,可以定义为:由于室内引入能释放有害物质的污染源或室内环境通风不佳而导致室内空气中有害物质无论是从数量上还是种类上不断增加,并引起人的一系列不适症状。20世纪80年代以来,国外报刊杂志上频繁出现SBS、BRI、MCS,它们分别代表着三种疾病的名称,即

建筑物综合症(Sick Building Syndrome, SBS):发病快,当人们迁入新居的瞬间至数月内,便有人感到眼刺激、头痛、疲劳乏力等不适症状;患病人数多,在建筑物内工作和生活的人中,有20%以上的人患病;病因很难鉴别确定,也就是说很难找出哪一种症状与哪一种污染物,或哪一个因素的对应关系;患者一旦离开发病现场到室外空气清新的地方,症状又缓解,以至消失。

建筑物关联症(Building Related Illness, BRI):患者诉说的症状在临床上可以明确诊断出来,临床症状主要表现为发热、过敏性肺炎、哮喘以及传染性疾病;病因可以鉴别明确,可以直接找到致病的空气污染物,乃至污染源;患者即使离开现场,症状也不会很快消失,必须进行治疗才能恢复健康。

化学物质过敏症(Multiple Chemical Sensitivity, MCS):病症有复发性;症状为慢性;由低浓度化学物质引起;对多种化学物质产生过敏反应;多种器官系统同时发病;致病因素排除后症状将会改善或消退。

在漫漫的人生中,无论是高节奏、高效率的工作,还是繁忙后的歇息,大多数时间是在室内度过的,因而室内环境质量的优劣与人的生活息息相关。因而,健康、绿色住宅和绿色建筑、建材便顺时应势地被提出来。所谓“健康住宅”就是能使居住者在身体上、精神上、社会上完全处于良好状态的住宅;“绿色建筑”(或曰“生态建筑”、“可持续建筑”)就是“资源有效地利用的建筑(Resource

Efficient Building)”。绿色建筑归结为具备“4R(Reduce, Renewable, Recycle, Reuse)”的建筑,即“Reduce”减少建筑材料、各种资源和不可再生能源的使用;“Renewable”利用可再生能源和材料;“Recycle”利用回收材料,设置废弃物回收系统;“Reuse”在结构允许的条件下重新使用。因此,绿色建筑是资源和能源有效利用、保护环境、亲和自然、舒适、健康、安全的建筑。“绿色建材”是指在原料采取、产品制造、使用或者再循环以及废料处理等环节中对地球环境负荷为最小和有利于人类健康的材料,也称为“环境调和材料”。

1.1 室内环境中的主要污染物及对人体的危害

室内空气中的污染气体多达数十种,可分为无机污染气体、有机污染气体和颗粒污染物等。无机污染气体包括硫氧化合物、碳氧化合物和氨等;有机污染气体主要包括易挥发性有机化合物,如甲醛、乙烯等;挥发性有机化合物,如苯、甲苯等;半挥发性有机化合物,如尼古丁等。具体内容见表 1-1。

表 1-1 室内环境中污染气体的来源及对人体健康的危害

污染物名称		来源	对人体的危害
有机 污 染 物	甲醛	各种装饰装修材料的粘合剂	刺激、致敏、致突变作用
	苯及其同系物	油漆涂料的溶剂、粘合剂	血液毒性、遗传毒性、致癌性
	苯并(a)芘	碳燃料及有机物裂解	致癌性
	甲苯二异氰酸酯	泡沫塑料	对皮肤、眼睛、黏膜强刺激性
	总挥发性有机化合物	建筑、装饰装修材料	感官效应和超敏感效应
硫 氧 化 物	二氧化硫	含硫燃料	慢性支气管炎
	硫化氢	含硫燃料	对眼睛呼吸道黏膜有刺激作用
氮 氧 化 物	一氧化氮、	燃料燃烧	对呼吸道有刺激作用
	二氧化氮等		对呼吸道有强烈的刺激作用
氨		含氨的防冻剂	皮肤、呼吸道、眼睛的刺激
一氧化碳		燃料的不完全燃烧	与血红蛋白结合降低输氧功能
重 金 属	铅	内墙涂料	损伤造血、神经系统和肾脏
	镉	内墙涂料	贫血、通风病、心血管病
	铬	内墙涂料	对呼吸道有刺激和腐蚀作用
	汞	内墙涂料	影响神经系统、红血球
颗粒物		室内燃料的燃烧、吸烟	对呼吸系统影响很大
微生物和螨尘		人类的生产和生活活动	经空气传播病原菌
氡-放射性污染		天然石材、地基土壤等	影响神经系统和产生肿瘤

通过表 1-1 可知,室内污染物主要来源于建筑装饰装修材料、家庭日用消费

品、燃烧产物和人体的活动。污染气体来源广泛，危害严重。“治理室内空气质量莫等闲”！已成为千家万户的呼声。检测是分析环境的眼睛，即在分析环境质量好坏之时，必须对室内空气中的有害物质进行检测，而样品采集和浓缩预处理是检测的关键的第一步。

1.2 室内空气污染物的主要采样及预处理方法

根据被测物质在空气中存在状态和浓度以及所用分析方法的灵敏度，可选用不同的采样方法。用于室内空气质量检测所用的采样方法有直接采样法、主动采样法和被动采样法。

1.2.1 直接采样法

当空气被测组分浓度较高时，或者所用分析方法很灵敏时，直接取少量样品就可满足分析需要。这种方法测定的结果是短时间内的平均浓度。常用的采样容器有采集管、真空瓶、注射器、塑料袋等。

①采集管采样 采集管是两端具有旋塞的管式玻璃容器，其容积为100-500mL，如图1-1所示。采样时，打开两端旋塞，将二联球如图1-2所示或抽气泵接在管的一端，迅速抽进比采集管大6-10倍的欲采气体，使采集管中原有气体被完全置换出，关上两端旋塞，采气体积即为采集管体积。



图 1-1 采集管



图 1-3 真空瓶



图 1-2 二联球

②真空瓶采样 真空瓶是一种用耐压玻璃制成的固定容器，容器为500-1000mL，如图1-3所示。采样前，先用抽气真空装置将采集瓶内抽至剩余压力达1.33kPa左右，如图1-4所示。采样时，打开旋塞，被采空气即入瓶内，关闭旋塞，则采样体积为真空采样瓶的容积。

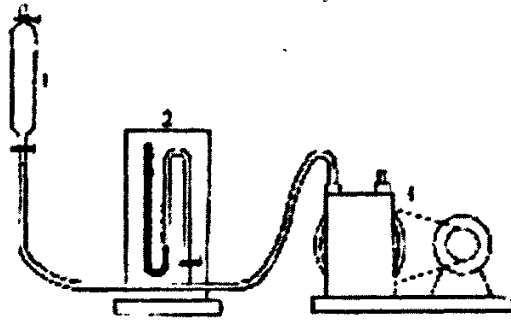


图 1-4 真空采集瓶的抽真空装置

1-真空采集瓶；2-闭管压力计；3-真空泵

③塑料袋采样 用一种与采集的污染物即不起化学反应，也不吸附、不渗透的塑料袋见图 1-5(a)，使用前要做气密性检查，充足气后，密封进气口，将其置于水中，使用时，用现场空气冲洗 3-5min，再充进现场空气，夹紧封袋口，带回实验室分析。

④注射器采样 用注射器图 1-5(b)采样很简单，采样前需用现场空气抽取 4-6 次，然后采样，带回实验室马上进行分析。

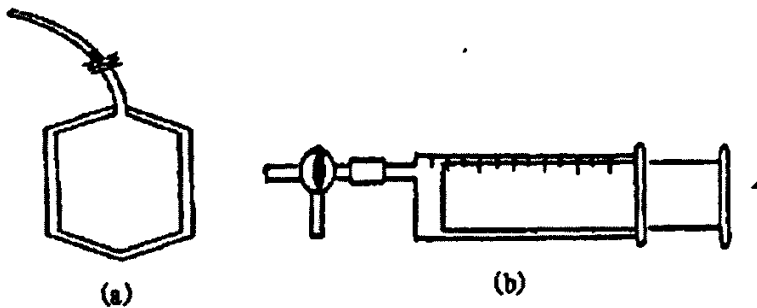


图 1-5 塑料袋(a)和玻璃注射器(b)

凡是直接采样，用色谱法进行检测时，不需要进行其它的预处理，直接用微量注射器进样。确实，当污染物浓度较高时，这种方法操作简单，快速。但是室内空气中的污染物质浓度一般都比较低，虽然目前的测试技术有很大的进展，出现了许多高灵敏度的自动测定仪器，但是对许多污染物来说，直接采样法远远不能满足分析的要求，故需要用浓缩、富集采样法对空气中的污染物进行浓缩，使之满足分析方法灵敏度的要求。另一方面，富集采样时间一般比较长，测得结果代表采样时段的平均浓度，更能反映室内空气污染的真实情况。富集采样法有主动采样法和被动采样法。有的污染物浓缩以后还需经过一系列的预处理才能进行检测。

1.2.2 主动采样法及预处理方法

主动采样法是借助外在动力使污染空气通过某一吸附物质,有选择性地吸附空气中污染物的采样方法。主要有液体吸收法、固体吸收法、滤膜采样法、低温冷凝浓缩法等。

①液体吸收法 用一个气体吸收管,内装吸收液,常用的吸收液有水、水溶液和有机溶剂等,前面接有抽气装置,以一定的气体流量,使空气样品通过吸收管。当空气通过吸收液时,在气泡和液体的界面上,被测组分的分子被吸收在溶液中,取样结束后倒出吸收液,分析吸收液中被测物的含量。根据采样体积和含量计算室内空气中污染物的浓度。按照它们的吸收原理可分为两种类型:一种是气体分子溶解于溶液中的物理作用,如用水吸收大气中的甲醛等;另一种吸收原理是基于发生化学反应,如用氢氧化钠吸收大气中的硫化氢。常用的气泡吸收管如图 1-6、多孔玻板吸收管、多孔玻柱吸收管、多孔玻板吸收瓶、冲击式吸收管等。

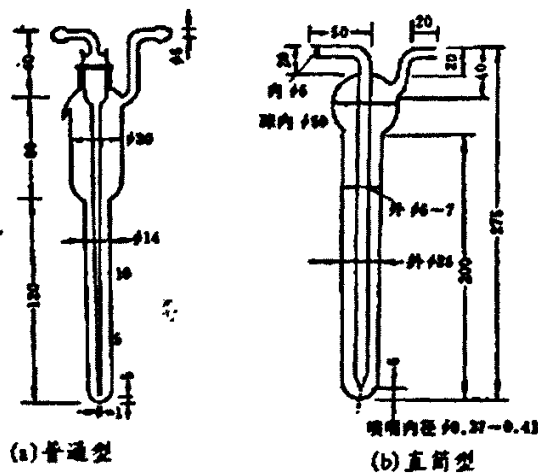


图 1-6 气泡吸收管

②固相萃取法(Solid phase extraction,SPE) 固相萃取法又称填充柱采样法。用一根长 6-10cm、内径 3-5cm 的玻璃管或塑料管,内装颗粒状填充剂制成。采样时,让气体以一定流速通过填充柱,被测组分因吸附、溶解或化学反应等作用被滞留在填充剂上,达到浓缩采样的目的。采样后,通过解析或溶剂洗脱,使被测组分从填充剂上释放出来进行测定,如图 1-7 所示。

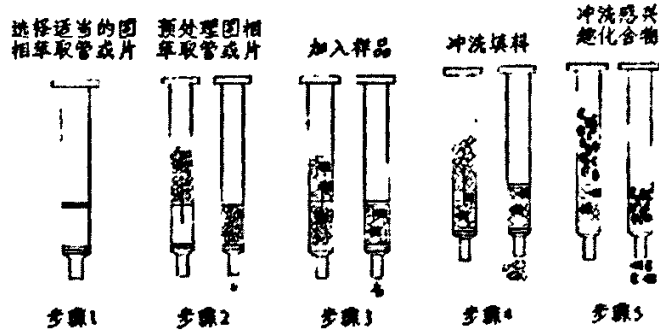


图 1-7 固相萃取法操作步骤示意图

③滤膜采样法 该方法是将过滤材料如滤膜放在采样夹上，用抽气装置抽气，则空气中的颗粒物被阻留在过滤材料上，称量过滤材料上富集的颗粒物质量，根据采样体积，即可计算出空气中颗粒物的浓度。颗粒物采样夹如图 1-8 所示。

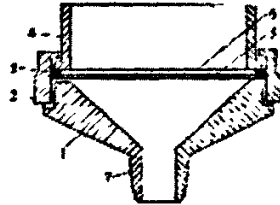


图 1-8 颗粒物采样夹

④低温冷凝浓缩法 大气中某些沸点比较低的气态物质，在常温下用固体吸附剂很难完全被阻留，而用制冷剂将其冷凝下来，冷凝效果较好。常用的制冷剂有冰-盐水（-10℃）、干冰-乙醇（-72℃）、液氧（-183℃）等。经低温采样，被测组分冷凝在采样管中，然后接到气相色谱仪进样口，撤离冷阱，在常温下气化，通以载气，吹入色谱柱中，进行分离和检测，如图 1-9 所示。

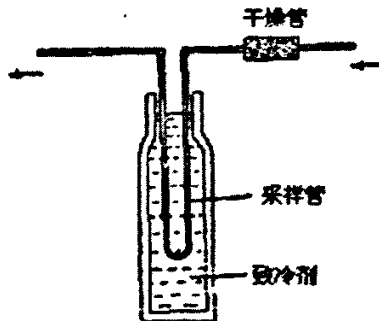


图 1-9 低温冷凝浓缩采样

在主动采样法中，采样设备主要包括采样动力、流量计、收集器三部分，具体见图 1-10。

其中流量计是测定气体流量的仪器，而流量是计算采集气体体积必知的参

数。常用的流量计有孔口流量计、转子流量计等。流量计在使用前应进行校准，以保证刻度值的准确性。

采样动力应根据所需采样流量、采样体积、所用收集器及采样点的条件进行选择。一般应选用重量轻、体积小、抽气动力大、流量稳定、连续运行能力强及噪声小的采样动力。常用的有薄膜泵、刮板泵和电磁泵等。

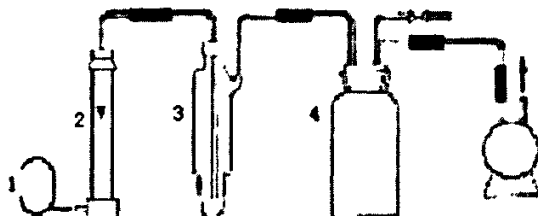


图 1-10 采样器组成部分

1-抽气泵 2-流量计；3-收集器；4-缓冲瓶

1.2.3 被动式采样法

被动式个体采样器是基于气体分子扩散或渗透原理采集空气中气态或蒸汽态污染物的一种采样方法，它不用任何电源和抽气动力，所以又称无泵采样器。操作简单，不用电源，不用特别维护，安全可靠等。通常的被动式的采样结构如下：

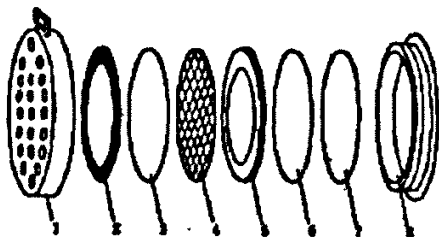


图 1-11 被动式采样器的结构

1. 前盖；2. 硅橡胶密封圈；3. 核孔滤膜；

4. 涤纶纱网；5. 压环；6. 吸收层；7. 托板；8. 底座

固相微萃取技术(Solid-Phase Micro-extraction, SPME) 是一种特殊的被动式采样法，是 90 年代兴起的一项新型的样品预处理技术。它的概念最先由加拿大 Waterloo 大学及其同事于 1989 年提出来的。它是在固相萃取的基础上建立起来的。SPE 是最通用的吸附剂萃取技术。吸附剂被填充在短柱中，样品溶液流过时，目标分析物被吸附萃取，然后用溶剂将目标分析物选择性地洗脱下来(Hagen D,1990)，操作复杂、耗时，吸附柱易堵塞等。近年来，人们利用现代喷涂技术把吸附剂均匀涂渍在熔融硅纤维上，建立了固相微萃取技术。具体装置见图

1-12(a)与 (b)。

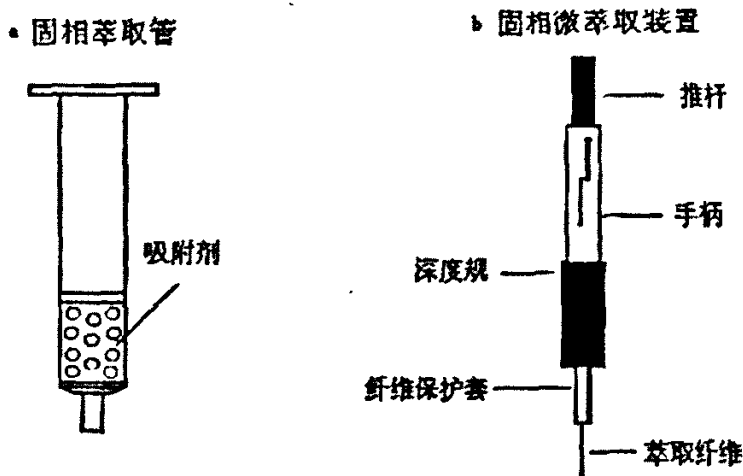


图 1-12 固相萃取 (a) 和固相微萃取 (b) 示意图

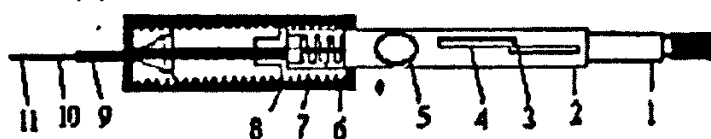


图 1-13 SPME 装置

Fig1-13 SPME device

- 1. 压杆; 2. 筒体; 3. 压杆卡持螺钉; 4. Z 行槽; 5. 筒体视窗; 6. 调节针头长度的定位器;
- 7. 拉伸弹簧; 8. 密封隔膜; 9. 注射器; 10. 纤维联接管; 11. 熔融石英纤维

目前商品化的 SPME 的萃取装置如图 1-13 所示。关键是萃取头的制备，商品化的 SPME 萃取头是在弹性石英纤维表面涂覆一层液相或键合一层多孔固相组成。主要有聚二甲基硅氧烷类 (PDMS)、聚丙烯酸酯类 (PA)、聚乙二醇/二乙烯基苯 (CW/DVB) 等。

1.3 室内空气主要污染物的检测方法

1.3.1 甲醛的主要检测方法

甲醛的分析检测很多，但这些方法大多是和上述介绍的吸收采样法相辅相成、联合使用的。主要有分光光度法、气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、示波极谱法、荧光法、化学发光法 (CL) 等。

1.3.1.1 AHMT 分光光度法

原理是空气中甲醛与 4-氨基-3 联氨-5-巯基-1, 2, 4-三氮杂茂 (I) 在碱性条件下缩合 (II)，然后经高碘酸钾氧化成 6-巯基-5-三氮杂茂[4, 3-b]-S-四氮杂苯 (III) 紫红色化合物，其色泽深浅与甲醛含量成正比。在波长 550nm 处测定。

1.3.1.2 乙酰丙酮分光光度比色法

甲醛气体经水吸收后,在 pH=6 的乙酸-乙酸铵缓冲溶液中,与乙酰丙酮作用,在沸水浴条件下,迅速生成稳定的黄色化合物,在波长 413nm 处测定。

1.3.1.3 酚试剂分光光度比色法

空气中的甲醛与酚试剂反应生成嗪,嗪在酸性溶液中被高价铁离子氧化形成蓝绿色化合物。根据颜色深浅,比色定量。在 630nm 处测定。

1.3.1.4 付品红法

原理是在甲醛存在下,亚硫酸根离子与付品红生成紫色络合物,其最大吸收峰在 570nm 处。

1.3.1.5 气相色谱法

空气中甲醛在酸性条件下吸附在涂有 2,4-二硝基苯(2,4DNPH) 6201 担体上,生成稳定的甲醛腙。用二硫化碳洗脱后,经 OV-色谱柱分离,用氢焰离子化检测器测定,以保留时间定性,峰高定量。

1.3.1.6 高效液相色谱法

一种直接的 HPLC 方法是以含有 DNPH 的酸性水溶液为吸收剂,甲醛与 DNPH 反应生成腙,产物经二氯甲烷提取、浓缩、干燥。甲醇溶解。ODSC-18 柱分离后,用紫外检测器于 254nm 处检测,以保留时间定性,峰高定量。

1.3.2 苯及其同系物的检测方法

空气中苯及其同系物用活性炭采集,然后用二硫化碳提取出来。用氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分析,以保留时间定性,峰高定量。

1.3.3 挥发性有机物

选择合适的吸附剂,用吸附管采集一定体积的空气样品,空气流中的挥发性有机化合物保留在吸附管中。采样后,将吸附管加热,解吸挥发性有机化合物,待测样品随惰性载气进入毛细管气相色谱仪。用保留时间定性,峰高定量。

采样前处理和活化采样管和吸附剂,使干扰减到最小。

1.4 室内空气检测的评价标准

随着社会的进步、人们生活水平的提高和消费者室内环境意识的增强,需要制定一些综合性的室内环境空气质量标准。为此,国家有关部门进行了认真的组织和工作,制定了一些与室内环境有关的综合性标准。

①国家建设部颁布的国家标准(GB50325-2001)《民用建筑工程室内环境污染控制规范》中规定,民用建筑工程验收时,必须进行室内环境污染物浓度的检测。检测结果应符合表 1-2 的规定。

表 1-2 民用建筑工程室内环境污染物浓度限量

污染物	I 类民用建筑工程	II 类民用建筑工程
游离甲醛/(mg/m ³)	< 0.08	< 0.12
苯/(mg/m ³)	< 0.09	< 0.09
氨/(mg/m ³)	< 0.2	< 0.5
TVOC/(mg/m ³)	< 0.5	< 0.6
氡/(Bq/m ³)	< 200	< 400

注：表中污染物浓度限量，除氡外均应以同步测定的室外空气相应值为空白值。

②国家卫生部 2001 年 9 月制定了《室内空气质量卫生规范》。规定了室内环境中主要污染物的最高允许量，见表 1-3。

表 1-3 室内空气中污染物含量的限量值

污染物名称与化学式		单位	浓度	备注
二氧化硫	SO ₂	mg/m ³	0.15	
二氧化氮	NO ₂	mg/m ³	0.10	
一氧化碳	CO	mg/m ³	5.0	
二氧化碳	CO ₂	%	0.10	
氨	NH ₃	g/m ³	0.2	
臭氧	O ₃	mg/m ³	0.1	小时平均
甲醛	HCHO	mg/m ³	0.02	小时平均
苯	C ₆ H ₆	ug/m ³	90	小时平均
苯并(a)芘	B(a)P	ug/100m ³	0.1	
可吸入颗粒	PM10	mg/m ³	0.15	
总挥发性有机物	TVOC	mg/m ³	0.60	
细菌总数		cfu/m ³	2500	

注：1.除特殊指出外，均为日平均浓度；

2.居室内甲醛的浓度限值为 0.08；

3.小时平均浓度指任何一小时的平均浓度，每小时至少有 45 分钟以上的测量值。

③国家环保局 2001 年制定《室内环境质量评价标准》见表 1-4。本标准分三级：

一级指舒适、良好的室内环境；

二级指能保护大众健康的室内环境；

三级指能保护员工健康、基本能居住或办公的室内环境。

表 1-4 室内环境质量评价标准

污染物	单位	一级	二级	三级	备注
甲醛	mg/m ³	0.04	0.08	0.12	8h 平均
苯	ug/m ³	10	20	30	8h 平均
二甲苯	mg/m ³	0.30	0.60	0.90	8h 平均
TVOC	ug/m ³	200	300	600	8h 平均
苯并(a)芘	mg/m ³	不得检出	1	2	日平均
氨	mg/m ³	0.1	0.2	0.5	
二氧化碳	ppm	600	1000	1500	
一氧化碳	mg/m ³	3	5	10	8h 平均
臭氧	mg/m ³	0.10	0.12	0.16	8h 平均
二氧化硫	mg/m ³	0.15	0.20	0.25	日平均
二氧化氮	mg/m ³	0.10	0.10	0.015	日平均

仅有环境保护意识和室内空气标准不行，必须对室内空气质量进行检测，分析原因和采取必要的防范措施。

1.5 室内空气污染的控制和净化方法

用于室内空气净化方法，按作用原理可分为：物理方法（如通风、吸收、吸附）；化学方法（如光催化）、生物学方法（如杀菌、生物氧化）和遮盖法（用芳香物遮盖恶臭气味）。

1.5.1 污染源的控制

消除或减少室内污染源是改善室内空气品质，提高舒适性的最经济、最有效的途径。“防患于未然”，这是众所周知的道理。因此，选用绿色建材、减少室内抽烟和室内的燃烧、减少气雾剂和化妆品的使用，避免引入污染源，是最明智和最经济的选择。

1.5.2 室内通风换气

加强开窗、通风换气，用室外新鲜空气来稀释室内空气污染，使浓度减低，改善室内空气质量，是最方便快捷的方法，也是改善室内空气品质的关键。但有时也把室外的污染物带入室内。

1.5.3 吸附法

吸附法的原理是吸附剂所具有的较大的比表面对室内空气中所含的 VOCs 发生吸附，吸附为物理吸附，过程可逆，吸附达饱和后，集中运送到专用的脱附装置，用水蒸气洗脱，再生的活性炭循环使用。对于低浓度的 VOCs、CO₂、SO_x 和 NO_x，吸附技术是一种比较有效且简单易行的方法。常用的吸附剂有活性炭、沸

石、分子筛等。据张金萍报道,以活性炭为滤材的空气过滤器对二氧化硫和氮氧化合物的最大去除率分别为 90.4%和 76.6%。使室内空气质量达到规定的卫生要求。

1.5.4 冷凝法

冷凝法的原理是通过将操作温度控制在 VOCs 的沸点以下而将 VOCs 冷凝下来,从而达到回收的目的。该系统需要较高的压力和较低的温度,故常将冷凝系统与压缩系统结合使用,设备费用和操作费用较高,且回收率低,很少单独使用。

1.5.5 膜分离法

膜分离法是一种新的高效分离方法,可分为气体分离膜和液体分离膜等。气体分离膜的原理是利用有机蒸汽与空气透过膜的能力不同,使二者分开。其过程分两步:首先压缩和冷凝有机废气,而后进行膜蒸汽分离。该法最适合于处理 VOCs 浓度较高的室内。目前,该法正迅速发展成为石油化工、制药、食品加工等行业回收 VOCs 的有效方法,同时也是保证排气达到环保要求的好方法,该方法流程简单、回收率高、能耗低、无二次污染,是一种非常有前途的分离方法。

1.5.6 光催化氧化法

“光催化”本身就意味着光化学与催化剂二者的有机结合,光和催化剂是引发和促进光催化氧化反应的必要条件。“光”是指 300-400nm 的近紫外线,光源用黑光灯、高压汞灯或太阳光。光催化剂是一类在紫外线照射下具有很高活性的化学物质,如 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CdS 等。它们之所以能作为催化剂,是由其自身的光电特性所决定的。反应体系在光催化下,将吸收的光能直接转变为化学能,因而使许多通常情况下难以实现的反应在常温、常压的条件下能够顺利进行,不可逆的彻底分解为无臭、无害的产物(一些有机物甚至能最终被分解成 CO_2 、 H_2O),从根本上消除了室内空气污染物对人体健康的危害。目前的研究表明,室内空气中可被光催化氧化 VOCs 见下表 1-5。

表 1-5 可被光催化氧化技术处理的 VOCs

类别	化合物	类别	化合物
芳香族	苯 甲苯 二甲苯 苯乙烯	脂肪烃类	乙烯、丙烯、四甲基乙烯
含氮环状化合物	吡啶、甲基吡啶、尼古丁	含硫化合物	甲基噻吩
醛	甲醛、乙醛	醇	甲醇、乙醇、丙醇
酮	丙酮、丁酮	氯乙烯	二氯乙烯、三氯乙烯等

如将 TiO_2 涂抹在玻璃、瓷砖、壁纸等材料上,用于办公室内,在含紫外线 4%-5% 的阳光中或荧光灯照射下,具有除臭、防污、抗菌作用,并氧化分解室内空气中的氮氧化物、硫氧化物等污染物。

1.5.7 组合技术

由于活性炭的吸附有一定的使用期限,需定期的更换。光催化技术也存在着催化剂的失活及催化剂固定化后催化效率的降低等困难。活性炭吸附与光催化氧化技术组合应用,活性炭的吸附能力使 VOC 浓集到一个特定环境,从而提高了光催化氧化反应速度,而且可以吸附中间产物使其进一步被催化氧化,达到完全净化。另外,由于被吸附的污染物在光催化剂的作用下参与了氧化反应,使活性炭经光催化氧化而去除吸附的污染物得以再生,从而延长使用周期。

1.5.8 低温等离子体技术

目前对低温等离子体的作用机理研究认为是粒子非弹性碰撞的结果。低温等离子体主要是由气体放电产生的。上海第一化学纤维厂排放的大量的含硫(H_2S 、 CS_2)恶臭废气,经主体由 10 根长度为 300mm 介质阻挡放电组成,在常压下能产生低温等离子体的处理装置,有效地去除了 H_2S 、 CS_2 ,目前已成功地运行了 1000h 以上。

1.5.9 植物净化

室内绿化是人们用来点缀美化室内环境的绿色植物,是净化室内空气的一种有效途径。在美国宇航局工作的一位科学家威廉·沃维尔发现绿色植物对居室和办公室的污染空气有良好的净化作用。从它公布的一份抗污染的绿色植物清单中看,在 24h 照明的条件下,芦荟消灭了 1m^3 空气中所含的 90% 的甲醛;90% 的苯在常青藤中消失;垂挂兰能吞食 96% 的一氧化碳、86% 的甲醛。

1.6 本论文的研究目的和研究内容

在现有的空气样品采集和预处理方法中,直接采样法虽然操作简单,方便,但它没有对污染的空气进行预处理和对被检物进行浓缩,没有最大限度的消除干扰物的影响等,因此对痕量的污染物检测效果不佳;在主动式采样法中,需携带抽气泵、采集装置、吸附剂等,回实验室后,需用大量的有机溶剂进行洗脱,而真正用于检测的浓缩液微乎其微,剩余的大量浓缩液会对环境产生第二次污染和危害人体健康,同时装置繁琐,采样耗时较长;而在被动式采样中,固相微萃取技术是一种集萃取、浓缩、采样、进样于一体的浓缩预处理方法,操作简单、快速,携带方便。但是,目前商品化的固相微萃取装置价格昂贵,本实验室的经济能力有限,因此,本实验室本着以准确、简单、快速、安全,又相对便宜的目的,着手进行如下的工作:

①本实验室选取多种材料作萃取头,综合考察后选用日本产的 SAKURA 的 2H0.3mm 的以碳素为基体的自动铅笔芯做萃取头,对其进行一系列的处理(高温煅烧、酸化、冲洗等),并从微观结构上分析其吸附性能的原理。自行研制出一套固相微萃取装置。

②为了验证自制的固相微萃取装置的性能和有效性,本实验室用自制的

SPME 装置与 GC-MS 联用对室内空气中的挥发性有机化合物进行定性检测, 并对萃取过程中的因素(空气柱、老化、萃取时间、萃取温度和湿度、解吸温度和时间等)进行探讨, 确立最佳的色谱和质谱分析条件, 同时与直接进样法和固相萃取法进行对照实验, 比较分析结果。

③用自制的固相微萃取装置-GC 联用定量检测室内空气中的苯、甲苯。从检测限、准确度、精密度等方面验证方法的可行性, 并对方法进行系统评价, 同时, 与直接进样法和固相萃取法进行对照实验, 比较分析结果。

④同理, 用自制的固相微萃取装置-GC 联用进一步定量检测室内空气中的甲醛。从检测限、准确度、精密度等方面与传统的乙酰丙酮分光光度法和衍生-气相色谱法进行对照实验, 比较分析结果。

第二章 固相微萃取装置的研究及性能考察

2.1 样品预处理

2.1.1 样品预处理的重要性

一个完整的环境样品分析,包括从采样开始到出报告,大致可以分为五个阶段:采样-样品处理-分析测试-数据处理-整理报告。这五个阶段所需要的时间及劳动强度,据有关文献进行了全面的统计,统计结果为:样品采集 6.0%,样品处理 61.0%,分析测试 6.0%,数据处理与报告 27.0%。其中,样品处理所需的时间最长,约占整个分析时间的三分之二。这造成了以下不利因素:①耗时长:花在样品前处理上的时间,比样品本身的分析测试所需的时间多达一个数量级,通常测试一个样品只需几分钟,而样品前处理的时间多达几小时甚至几十小时;②溶剂量多:样品前处理有大量的溶剂消耗,对环境及操作者本人造成二次污染;③成本高:由于处理时间长,消耗大量溶剂,使测试成本大大增加。因此,快速、简便、自动化的处理技术不仅可以省时、省力,而且可以减少由于不同人员的操作及样品多次转移带来的误差,对避免使用大量溶剂及减少对环境的污染也有深远的意义。样品前处理技术研究的深入开展必将对环境化学的发展起到积极的推动作用,并使之达到一个新的高度。

2.1.2 样品预处理的目

从环境中采集的样品,无论是气体、液体或固体,几乎都不能未经处理直接进行分析测定。特别是许多环境样品以多相非均一态的形式存在,如大气中所含的气溶胶,废水中所含的乳胶、固体微粒等。所以,采集的环境样品必须经过处理后才能进行分析测定。前处理所要达到的是以下几项目的:

①提高灵敏度和降低检测限度

对样品进行前处理,可以起到浓缩被测痕量组分的作用,从而提高方法的灵敏度,降低最小检测限。

②提高检测精度

含有大量复杂基质的样品,必须在色谱分析前将其除去,如大气样品中大量粉尘或固体颗粒能堵塞色谱通道及色谱柱,应该在进样分析前分离除去。不能与待测组分实现分离的干扰杂质会影响色谱分辨率与重现性,如果能通过预处理的方法消除这些干扰,就将大大提高色谱分析的分离度、重现性和准确度。要消除基体对测定的干扰,否则基体产生的讯号就可能部分或完全掩盖痕量被测物的讯号,不但对分析方法最佳操作条件的要求有所提高,而且增加了测定的难度,容易带来较大的误差。

③提高方法的选择性

通过前处理方法,可以使一些在通常检测器上没有响应值或响应值较低的化合物转化为具有很高响应值的化合物。通常通过衍生化将组分转变成便于检测的形式,提高被检测物测定时的灵敏度,从而达到改善方法灵敏度与选择性的目的。

④使样品易保存和运输

样品经前处理后就变得容易保存和运输,因为环境样品浓度低,采集的量相对较大,不但保存和运输都不方便,而且可能使被测物保持相对稳定中的各组分发生变化。

⑤延长测试仪器的使用寿命

通过对样品前处理可以除去对仪器有害的物质,从而延长仪器的使用寿命,使分析测定能保持在稳定可靠的状态下进行。

2.1.3 样品预处理的评价标准

选择好一个合适的前处理方法,等于完成了分析工作的一半,这是分析工作者的共同体会,也说明了样品前处理的重要性。对于一个具体的环境样品,究竟如何从众多的方法中选择最合适的方法呢?迄今为止,没有一种前处理方法能适合所有各种不同的样品或不同的被测对象。即使对同一被测物,由于所处的环境与条件不同,也可能要采用不同的前处理步骤。所以对于不同样品中的分析对象都要进行具体分析,找出最佳方案。当然,评价前处理方法的选择是否合理,一般来说,下列各项标准是必须考虑的。

①是否能够最大限度地除去影响测定的干扰物,这是衡量前处理方法是否有效的重要指标,否则即使方法简单、快速也无济于事。

②被测组分的回收率是否高。

③操作是否简便、省时。前处理方法的步骤越多,由于多次转移引起的样品损失越大,最终的误差也越大。

④成本是否低廉。

⑤对人体及环境是否产生影响。应尽量少用或不用对环境产生危害人体健康的试剂,如必须应用时,也要回收循环使用,使其危害性降至最低的限度。

环境大气中污染物特别是有机污染物的分析大都涉及到 10^{-9} - 10^{-12} g 水平的痕量检测,又必须适应不同基体和大量共存物等复杂因素,是一项复杂系统的痕量分析课题。单纯利用经典的样品前处理方法如:分步吸附、透析、离心、蒸馏、过滤、索氏萃取、真空升华等等。远远不能达到要求。而固相微萃取技术的应用,为痕量检测打开了方便之门。

表 2-1 几种主要的分离与浓缩样品的前处理方法

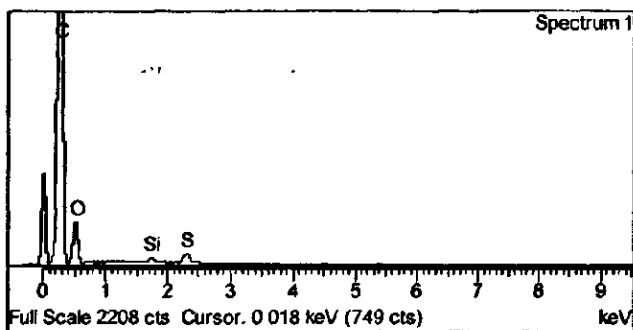
方法	原理	适用
分步吸附	吸附能力的强弱	气体、液体及可溶的固体
离心	分子量或密度不同	不同相态或分子量相差较大的物质
透析	渗透压的不同	分子与离子或渗透压不同的物质
蒸馏	沸点或蒸汽压不同	各种液体
过滤	颗粒或分子大小的不同	液-固分离
液-液萃取	物质在两种液体中分配系数不同	在二个液相中溶解度差别很大的物质
冷冻干燥	蒸汽压不同	在常温下易失去生物活性的物质
沉淀	物质在不同溶剂中溶度积不同	各种不同溶剂中溶度积不同的物质
索氏萃取	不同溶剂中溶解度不同	从固体或粘稠态物质中提取目的物
真空升华	蒸气压不同	从固体中分离挥发性物质
超声振荡	不同溶剂中溶解度不同	从固体中分离可溶性物质
衍生反应	使被测成分改变性质, 从而提高灵敏度或选择性	能与衍生剂试剂起反应的物质

2.2 自制的固相微萃取装置

2.2.1 萃取头的选择

整个固相微萃取装置中, 最关键的是萃取头的选择。首先, 应对我们所萃取的物质有强的吸附性, 即“亲合系数”要大; 其次, 萃取头的热稳定性要好, 因为吸附的待测物质是通过色谱仪的气化室高温解吸出来的。

本实验室分别研究石英纤维、细铁丝和自动铅笔芯做萃取头, 石英纤维由于其本身非常脆, 易折断, 在粘固时有一定的难度; 单纯的细铁丝没有吸附作用, 只有在其表面涂上聚二甲基硅氧烷类 (PDMS)、聚丙烯酸酯类 (PA) 等这些物质时, 才有吸附作用, 但这涂层过程是一个非常精细的过程, 本实验室条件有限。碳素基体的铅笔芯是由石墨和粘土按一定比例混合而成的, 不同型号铅笔芯的硬度不同, 用不同的符号表示: 6H、5H、4H、2H、H、HB、2B、3B、4B、5B、6B。这里首字母“H”表示铅笔芯硬度, 字母前的数字越大铅笔芯硬度越大; 首字母“B”表示铅笔芯颜色 (也可表示软度), 字母前的数字越大, 铅笔芯越黑越软。在对多种铅笔芯进行比较后, 选择了日本产的 SAKURA 的 2H0.3mm 的碳素基体的自动铅笔芯做萃取头。此种型号的铅笔芯碳元素占 90% 以上, 还含有少量的硅、硫、金属离子和少量的灰分, 见图 2-1。



Sample: All results in Weight Percent

Spectrum Label	C	O	Si	S	Total
Spectrum 1	85.59	12.38	0.49	1.54	100.00

图 2-1 扫描电镜-波谱-能谱图

2.2.2 具体的处理方法

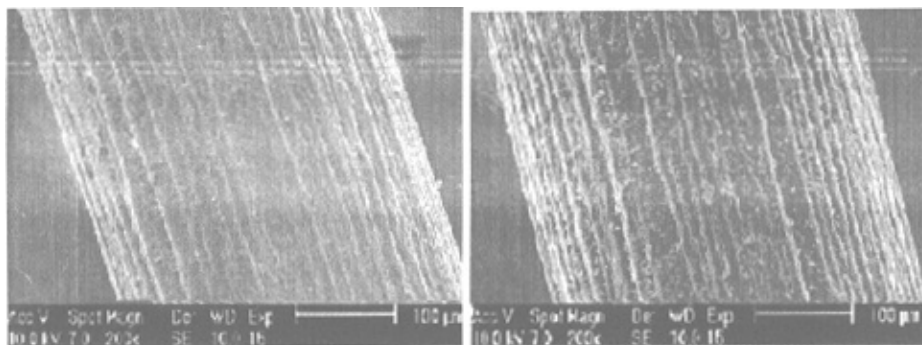
铅笔芯需经过一系列的处理后，才使它的吸附性能大为提高。

① 高温煅烧

首先将铅笔芯放入马弗炉中高温（500-600℃）煅烧 4-5h，取出后用热水冲洗。有利于杂质和灰分的除出。

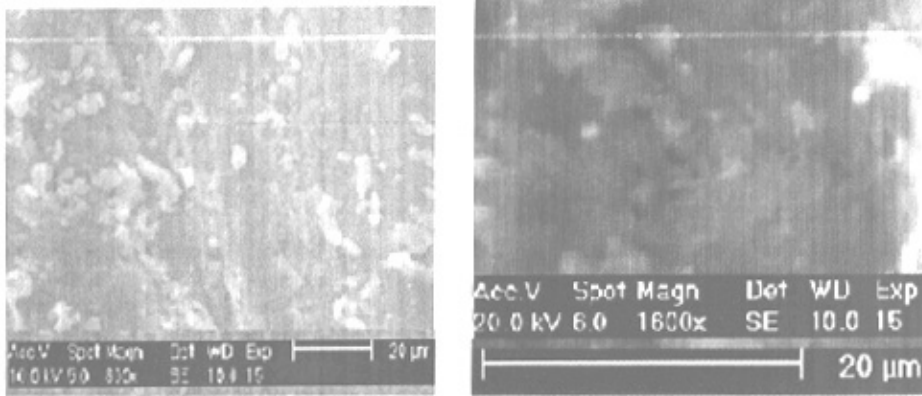
② 酸化

其次，将高温煅烧的铅笔芯放入浓盐酸中浸泡 2-3h，在盐酸中，粘土中的一些金属氧化物与盐酸发生化学反应，生成可溶性的盐。用水反复冲洗，烤干。同样有利于铅笔芯的疏松多孔结构的形成。具体见图 2-2 (a, b, c, d)



(a) 处理后

(b) 处理前



(c) 放大 800 倍

(d) 放大 1600 倍

图 2-2 自动铅笔芯的扫描电镜图

从图 2-2 (a, b) 中可看出, 铅笔芯的表面疏松多孔。萃取头在处理前, 表面存在大量的杂质和灰分, 经高温煅烧和酸化后, 表面清洁、干净许多。在放大 800 倍的情形下, 可以看出萃取头表面有一定的粘土成分, 在放大 1600 倍时, 可以清楚地看出在其表面有大量的孔隙存在, 因而萃取头表面具有较大的比表面积, 有利于吸附。所以通过处理, 有利于增大其表面积, 增强其吸附性能。所以以碳元素为基体的萃取头是一种很好的固体吸附剂, 可吸附多种气体和有机物。并且吸附作用是由于其表面对物质分子的范德华力作用而成, 不会跟某些有机物的分子相互作用。所以解吸过程也可以进行得更迅速、彻底, 有利于色谱分析。因此, 它是一种廉价易得的新型萃取介质。本实验室选取了主要成分为碳元素的自动铅笔芯作为替代现有商品化的萃取头的吸附基质。

③ 装备

再次, 把已处理的自动铅笔芯用强力胶固定在一次性注射器的推杆上, 并且铅笔芯通过注射器针头, 能自由伸缩, 推出时铅笔芯暴露长度为 1cm 左右。装置图 2-3 所示:



图 2-3 SPME 装置

2.2.3 固相微萃取的萃取方式、机理

SPME 的萃取方式有两种：一种是将 SPME 萃取头直接插入样品中，称直接 SPME，适用于空气中被分析物的取样和样品基底简单的被分析物的采样；另一种是将样品置于瓶中，密闭，然后将 SPME 萃取头置于样品的顶空进行萃取，即顶空直接萃取 (Headspace SPME, HS-SPME)，主要适用于样品基底复杂的被分析物的采样。

直接空气 SPME 中，萃取头直接和样品接触，萃取出目标分析物从样品基底到萃取头的传质过程控制，这一过程涉及液体中的对流传质和污染物在萃取头中的扩散。实际应用中，由于萃取头体积非常小，大多数分析物在萃取头中不到几分钟即可达到平衡。而在液体中，萃取头表面被一层非常薄的静止水膜包围着，目标分析物在该水膜中扩散缓慢，但必须穿过水膜才能达到萃取头，因此分析物扩散穿过水膜的传质过程成为达到快速萃取平衡的决速步。人们采用各种搅拌方式如磁力搅拌、超声波振荡等来改善这一传质过程 (Motlagh S, 1993)，萃取的时间相对长一些。

HS-SPME 比直接 SPME 复杂得多，涉及到目标分析物从样品挥发至顶空、从顶空扩散至萃取头、在萃取头中扩散这三个过程。由于目标分析物在气相中的扩散速度非常快，在萃取头中不到几分钟也可达到扩散平衡，因此目标分析物从样品基底扩散至顶空的传质速度成为 HS-SPME 中的关键。目标分析物本身的性质、与基底间的作用力以及萃取头对目标分析物的萃取能力都是 HS-SPME 中必须考虑的因素。实际应用中或者搅拌样品，通过不断产生新鲜微表面来加快分析物从基底到顶空的传质速度；或者加热样品，提供分析物从基底解离所必须的能量，加速传质过程，并增加目标分析物的顶空蒸气压。

2.2.4 固相微萃取的定量依据

由于 SPME 萃取头的体积小，决定了 SPME 不能完全萃取样品中的目标分析物，要进行定量分析，就要研究萃取头中目标分析物的萃取量 (n) 与其在样品中初始浓度 (C_0) 间的关系。

直接 SPME 中，一定条件下分析物在样品基底和萃取头中达到分配平衡时，其在两相间的分配系数为

$$K_p = \frac{C_s}{C_{aq}} \quad (2-1)$$

C_s 和 C_{aq} 分别为平衡时分析物在两相中的浓度。当系统达到平衡时，涂层中所吸附的待测物质可由式 (2-2) [3] 决定：

$$n = \frac{K_{fs} \cdot V_f \cdot C_0 \cdot V_s}{K_{fs} \cdot V_f + V_s} \quad (2-2)$$

式(2-2)中 n 为萃取头涂层中所吸附的待测物质的量; K_{fs} 为待测物在样品及涂层间的分配系数; V_f 为萃取头体积; C_0 为待测物初始浓度; V_s 为样品体积。

由上式(2-2)中可以看出,体系中的 K_{fs} 及 V_f 是影响方法灵敏度的重要因素。所以,在实际中一般采用具有对待测物有较强吸附作用的涂层和增加萃取头的长度的办法来提高萃取的富集效果和灵敏度。

当样品体积时 $V_s \gg K_{fs} \cdot V_f$,式(2-2)可近似为:

$$n = C_0 \cdot K_{fs} \cdot V_f \quad (2-3)$$

可见,直接 SPME 中,平衡时萃取头中目标分析物的萃取量与其在样品中的初始浓度呈线性关系(Louch D,1992),这是直接 SPME 中定量分析的依据。同时,式(2-3)为 SPME 的野外取样提供了理论依据,即可将萃取头置于自然环境中直接取样。因为萃取头中的目标分析物的量与样品的体积无关。

Ai(AiJ,1997,1998)对 HS-SPME 中的传质过程进行了理论探讨,利用数学模型,对达到分配平衡前萃取头中分析物的萃取量与样品中初始浓度的关系进行了处理,得到:

① 对于极易挥发的目标分析物:

$$n = [1 - e^{-at}]C_0 \quad (2-4)$$

其中 t 为萃取时间, a 为与分析物在萃取头中扩散速率常数有关,而与分析物从样品挥发到顶空的蒸发速率无关的常数。

② 对于挥发性较低的目标分析物:

$$n = btC_0 \quad (2-5)$$

b 是与分析物蒸发速率常数及其在样品基体与顶空气相分配系数都有关的一个常数。从而发现,当萃取时间、萃取温度等条件固定的前提下,无论达到萃取平衡与否,目标分析物在萃取头中的萃取量都与其初始浓度成正比,是 HS-SPME 定量分析的基础。

同时,当被测物的分配系数不太大时,为了获得完全萃取,可采用对同一样品多次萃取和解吸的办法,但在此过程中要保持 GC 柱温低于待测物的沸点。这时有如下:

$$n' = \frac{K_{fs} V_f C_s^0}{\frac{K_{fs} V_f}{V_s} + 1} \quad (2-6)$$

其中, n' 表明第 i 次萃取的萃取量, 而且

$$j = \frac{\log 1/F}{\log(K_f V_f / V_s + 1)} \quad (2-7)$$

其中, j 为萃取次数, F 为总的回收率, 上式表明, 要达到 $F\%$ 的萃取量需要的萃取次数。

2.2.5 固相微萃取过程

固相微萃取方法分为萃取过程和解吸过程两步。

萃取过程: 将萃取器针头插入样品中, 压下活塞, 使萃取头暴露在样品中进行萃取, 经一段时间后, 拉起活塞, 使萃取头缩回到起保护作用的针头帽中, 带回实验室, 完成萃取过程。

解吸过程: 在气相色谱中常采用热解吸法来解吸萃取物质。将已完成萃取过程的萃取头插入气相色谱气化室内, 压下活塞, 使萃取头暴露在高温载气中, 并使萃取物不断地被解吸下来, 进入后续的气相色谱分析。

2.2.6 萃取过程的影响因素

① 萃取器中空气柱的影响

采样结束后, 在空气中将萃取头缩回针管时, 注射器针筒中会有空气, 进样时, 会造成干扰影响。因此, 在采样后, 应在高纯氮气中收缩针头, 用保护套套好, 带回实验室。

② 萃取时间的选择

萃取时间主要是达到平衡所需的时间。SPME 实际萃取时间可由萃取时间和吸附量的吸附平衡曲线来决定。萃取过程一开始, 吸附量迅速增加。而接近平衡时, 速度变得非常缓慢。一般选择有较大吸附量且萃取时间不太长的时间作为实际萃取时间。

③ 萃取温度、湿度的选择

室内空气进行萃取时, 通常在室温下进行。因为萃取过程为放热过程, 升温有使检验的灵敏度下降的趋势。湿度不能太高, 吸附量随湿度的增加而降低, 因为水分与萃取头接触时, 会形成一层水膜, 阻止有机物向萃取头的扩散。

④ 解吸温度的确定

解吸温度是影响分析结果的关键因素之一。温度太高, 柱流失较大, 干扰了分析物的测定, 如果温度偏低, 没有流失峰, 但分析物的峰可能少且峰形不好, 同时吸附性强的物质无法被解吸下来。

⑤ 解吸时间的确定

解吸时间越短,出的峰越尖锐,分离效果也越好,但解吸时间过短,样品解吸不完全,会影响下次分析。

⑥衍生化处理

在使用 SPME 时,有些化合物萃取效率不高或回收率不好,这时可以采用衍生化的方法。通常有三种方法:对样品进行衍生化处理,再用 SPME 萃取衍生后的样品,称为“SPME 前衍生”;样品先富集在 SPME 萃取头上,再对萃取头上吸附物进行衍生的方法称为“SPME 后衍生”;SPME 先萃取衍生剂,再吸附样品,在萃取头上衍生,称为“on-fiber SPME 衍生”。

2.3 结论

通过对固相微萃取装置的研制和对萃取方式、机理的探讨,SPME 具有以下优点:

①固相微萃取技术将采样、萃取、浓缩和进样几个环节融为一体,完成从萃取到分析的整个过程一般只需几十分钟,甚至更快,从而大大地缩短了现场分析时间。

②整个过程实现了无溶剂化,这不但减轻了对人的伤害和环境污染,而且还有助于提高气相色谱的柱效,缩短分析时间。

③固相微萃取技术不需要专门的热解吸装置,不需要对气相色谱仪作任何改动。

④由于固相微萃取装置基本上就是一支微量注射器,因此操作简单,任何会使用注射器的人员均可很好地完成固相微萃取操作。

⑤由于整个方法的核心就是一只携带方便的萃取器,所以特别适合野外的现场取样分析。同时,取样后,还可以很方便地带回实验室,进行复杂的仪器分析,避免了传统方法中的变质与干扰问题。

第三章 SPME-GC-MS 定性测定室内空气中的 挥发性有机化合物

VOCs 是强挥发、有特殊气味和有强烈刺激性的有毒的气体，是室内重要的污染物之一。对皮肤、眼睛、黏膜均有刺激作用，有的甚至具有基因毒性和致癌性，VOCs 很容易被人吸入，对人体健康有潜在危害。室内空气中的有毒挥发性有机物通常以 mg/L 级甚至更低的浓度存在，因而要准确检测 VOCs 含量，样品采集技术是测定的关键。本文采用自行制作 SPME 装置，与 GC-MS 联用定性测定室内环境中的挥发性有机化合物。

3.1 原理

用老化后自制的 SPME 装置现场萃取，带回实验室直接进样进行气-质联用分析。

3.2 实验部分

3.2.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪：GC-HP-6890，MS-5973。Mass selective detective；毛细管色谱柱：HP-5(30m×0.53mm×1.5μm)；气相色谱仪：HP-1；检测器：氢火焰离子化检测器 (FID)；微量注射器：100μL；玻璃注射器：100mL，6×50mL。自制的固相微萃取装置；温度计和湿度计；氮气：高纯 99.99%。

3.2.2 GC-MS 联用的组成 (见图 3-1)

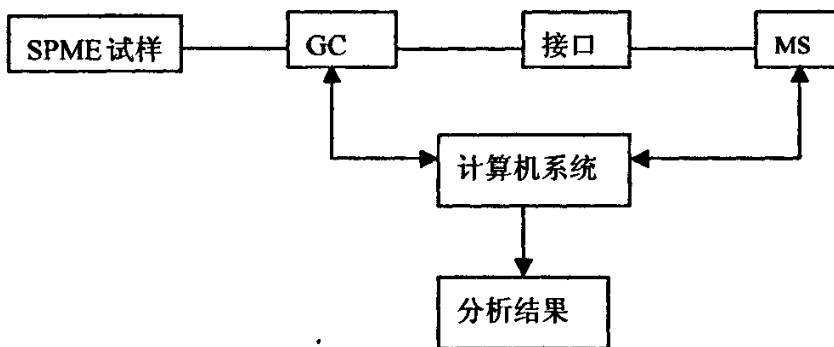


图 3-1 GC-MS 联用仪组成方框图

图 3-1 是 GC-MS 联用仪组成的方框示意图，挥发性有机污染物经色谱仪中的毛细管色谱柱分离后，经接口直接进入质谱离子源内，每秒可获数百至数千

质量数离子流的信息数据，计算机系统（化学工作站）对大量数据的进行采取和处理，并对联用系统进行操作及控制。

3.2.3 气-质联用操作条件的选择

①柱温的选择

柱温是一个很重要的操作参数，直接影响分离效能和分析速度。首先要考虑到每种固定液都有一定的使用温度。柱温不能高于固定液的最高使用温度，否则固定液挥发流失。柱温对组分分离的影响较大，提高柱温使各组分的挥发靠拢，不利于分离，所以，从分离的角度看，宜采用较低的柱温。但柱温太低，被测组分在两相中的扩散速度大为减少，分配不能迅速达到平衡，峰形变宽，柱效下降，并延长了分析时间。选择的原理是：在使最难分离的组分尽可能分离的前提下，尽可能采取较低的柱温，但以保留时间适宜，峰形不拖尾为度。本实验室由于检测的物质为多组分的挥发性有机物，沸点范围较宽，宜选用程序升温的方式。即柱温按预定的加热速度，随时间作线性或非线性的增加。在较低的初始温度下，沸点较低的组分，较先流出峰，且峰形较好，随柱温的增加，较高沸点的组分也能较快地流出峰，并和低沸点组分一样也能得到良好的尖峰，这样就可以得到良好的分离。因此，本实验室选用如下的程序升温方式：30℃保持 2min，以 5℃升至 60℃，保持 5min。

②进样速度、方式的选择

进样速度必须很快，进样时间都在一秒钟以内。若进样时间过长，试样原始峰宽度变大，导致峰变形，本实验室进样时间选为 1s，并且不分流进样。

③气化室温度的选择

进样后要有足够的气化温度，使试样迅速解吸后被载气带入柱中。在保证试样不分解的情况下，适当选择气化温度对分离有利。本实验选取 150℃。

④质谱条件：GC-MS 传输线温度 260℃，EI 离子源温度 200℃，EI 电离能量 60eV，扫描范围 30-350amu。

3.2.4 样品的采集

采样点为一预处理实验室，室内置有各种仪器和试剂，采样前一星期无任何实验进行，并且门窗关闭、无人活动。将固相微萃取装置的萃取头老化后直接置于室内空气中萃取，所选地点远离任何已知的或潜在的污染源。采样高度为 1.5m（即人的呼吸高度左右）。采样时间为 8min，记录采样温度为 25℃，空气湿度为 60%。

3.2.5 气-质联用定性分析

样品采集后, 尽快进行分析。在确定的操作条件下, 将萃取头直接插入 GC-MS 的进样口进行热解吸和分析测定。测定得到的质谱图, 利用 NIST 谱库检索并与质谱库中的标准图对照, 取匹配度较高的化合物结合色谱保留时间进行化合物的定性分析。

3.3 问题与讨论

固相微萃取法的分析与萃取头的性质有关外, 还与分析条件有关, 如: 萃取头是否老化, 萃取头在进样口所处的位置, 样品解吸时间, 以及色谱柱的程序升温方式等。

3.3.1 萃取头伸缩所形成的空气柱

由于是自制的萃取头, 工艺不精细。因而, 在伸缩萃取头时, 会形成一段空气柱, 如果对它不进行处理, 势必对测定结果产生严重影响。为了克服这一缺陷, 把老化后采集样品的萃取头在高纯氮气中进行伸缩, 形成的不再是空气柱, 而是氮气柱。具体情况见图 3-1 (a,b)。由图可见, 萃取器中的空气柱中有许多干扰物质。而高纯氮气基本不存在干扰。

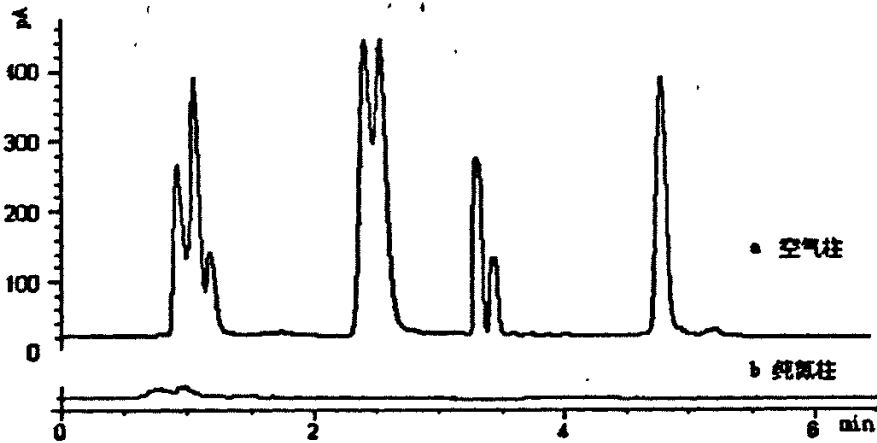


图 3-1 SPME 中的空气柱和纯氮气柱色谱图

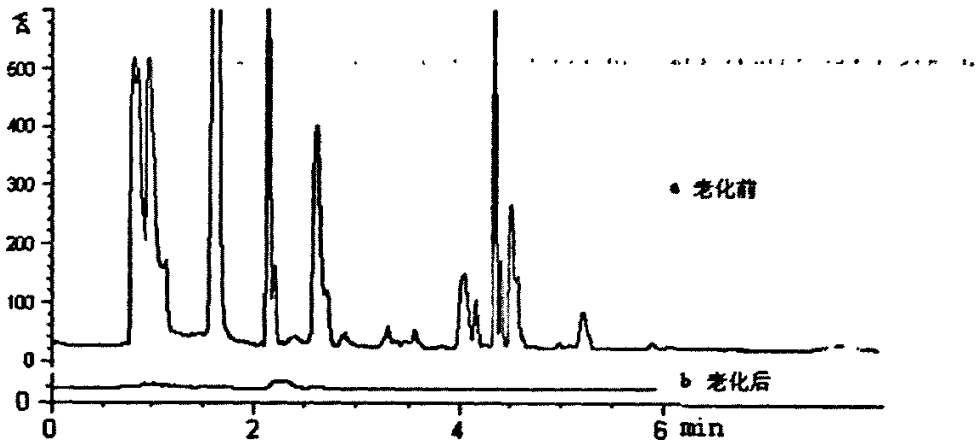


图 3-2 固相微萃取头老化前、后的色谱图

3.3.2 萃取头的老化

为保证测定的准确性，采样前，需将萃取头置于 GC 进样口（200℃）老化 30min。然后在同等分析条件下，进行空白分析。具体见图 3-2 (a,b)。

由图 3-2 (a,b) 可知，萃取头老化前后，得出的色谱图明显不同。萃取头老化前，由于空气中的污染物无处不在，很容易被萃取头吸附，所以，色谱图中有许多物质峰形成。而通过老化后，萃取头上的污染物被解吸了，色谱图上除有色谱柱的少量流失峰外，观察不到其它明显的干扰峰。

3.3.3 萃取时间的确定

萃取时间主要指达到平衡时所需的时间。SPME 实际萃取时间可由萃取时间可吸附量的吸附平衡曲线来决定。根据萃取时间与响应值的关系，作吸附平衡曲线图 3-3。从图 3-3 中可看出，在 6min 左右吸附量趋于稳定，可视为萃取时间，因为太长的萃取时间不利于挥发性物质的萃取，而太短的萃取时间会相对增加误差，为保险起见，推迟到 8min 为萃取时间。

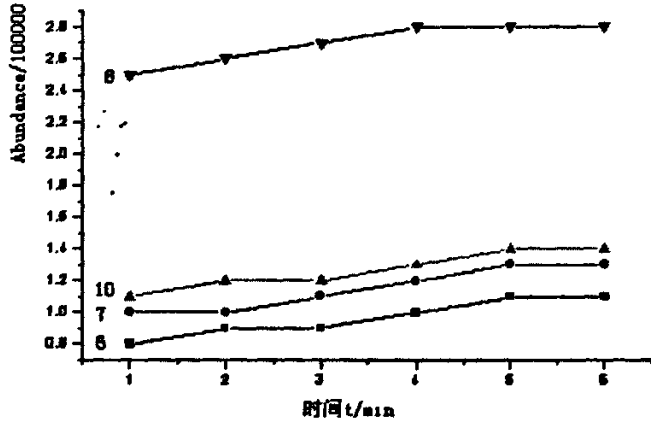
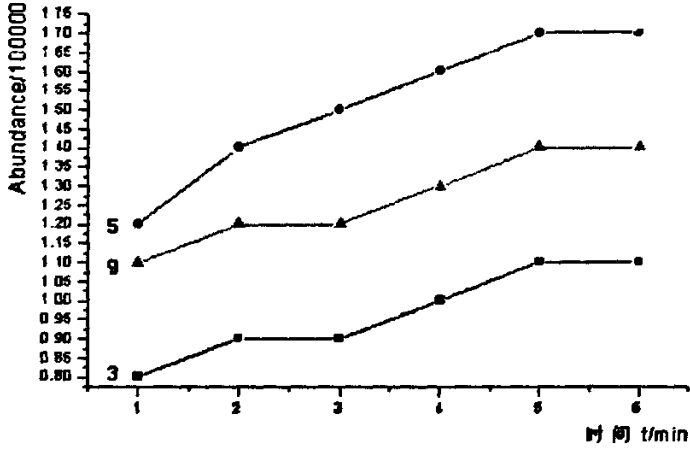


图 3-3 被检测出的 10 种化合物的 SPME 吸附量-时间曲线图

3.3.4 萃取温度、湿度的确定

室内空气的温度、湿度对吸附量有一定的影响，本实验室就不同的温度和湿度进行了探讨。具体见图 3-4 和 3-5。

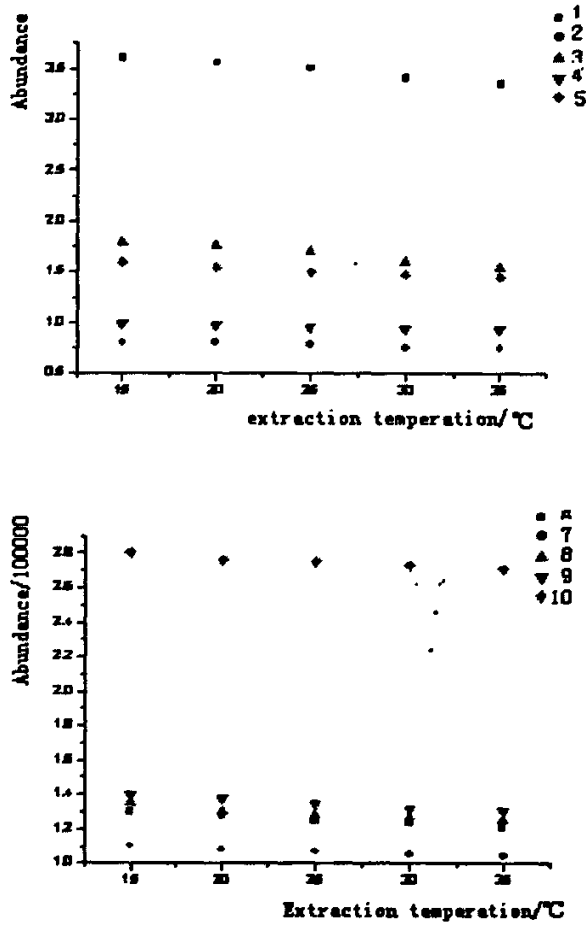


图 3-4 不同温度对 SPME 吸附量的影响 (RH=50%, T=10min)

1- 甲醇; 2-乙醇; 3-丙酮; 4-乙醚; 5-二硫化碳; 6-苯;
7-二氯甲烷; 8-乙酸乙酯; 9-甲苯; 10-三氯甲烷。

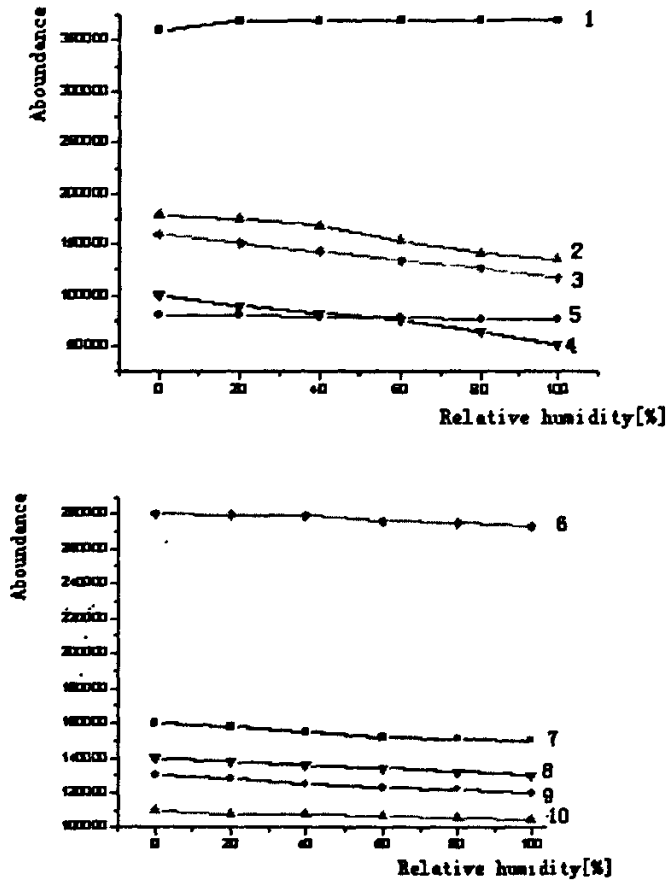


图 3-5 不同湿度对 SPME 吸附量的影响 (T=25℃)

- 1- 甲醇; 2-乙醇; 3-丙酮; 4-乙醚; 5-二硫化碳; 6-苯;
7-二氯甲烷; 8-乙酸乙酯; 9-甲苯; 10-三氯甲烷。

实验结果表明, 吸附量随温度和湿度的增加而降低, 萃取过程为放热过程, 所以, 吸附量随室温的升高有降低的趋势。同样, 空气湿度对吸附量也有影响, 当空气湿度较大时, 空气中的水蒸汽浓度越大, 被萃取头吸附, 占据一定的表面积, 使污染物的吸附量减少; 另外, 空气中的水蒸汽会阻碍污染物的扩散。因此, 吸附量随空气湿度的增加而减少。所以, 在采样时, 必须记录下室内准确的温度和空气湿度。

3.3.5 解吸温度的确定

解吸温度是影响分析结果的关键因素之一。将进样口温度设在 180-220℃ 条件下, 解吸 2min, 实验以考察解析温度的影响, 解吸完成后, 对萃取头再次解吸, 没有发现被检测物质。表明在 5 个不同温度下, 解吸已完成。

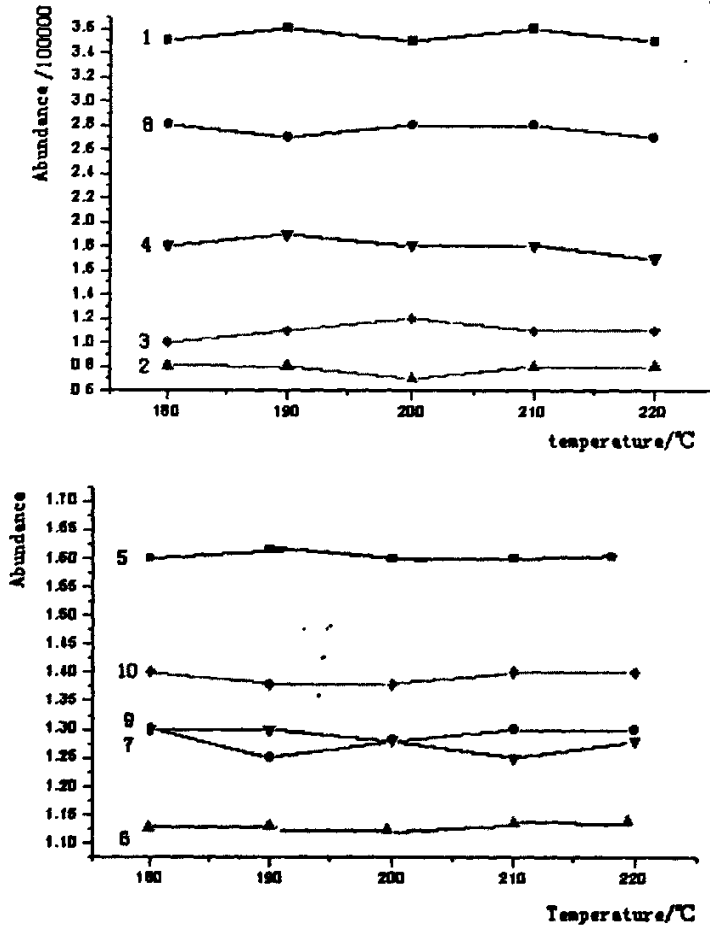


图 3-6 解吸温度对 SPME 解吸量的影响

3.3.6 解吸时间的确定

解吸时间决定着待测物是否从萃取头上充分解吸而没有残留。在 200°C (解吸温度稍高于最高沸点化合物的沸点即可, 以防止被分析物高温分解) 下解吸时间 30s 后, 将萃取头在相同条件下再次置于色谱仪的气化室内进行解吸, 结果未检出待测物, 由此可见, 解吸时间为 30s, 就可完全解吸。从充分解吸角度考虑, 实验中的解吸时间为 1min。

3.3.7 萃取头在进样口所处的位置

萃取头在气化室中的位置对分析结果有很大的影响, 这是因为气化室顶部温度要低于中部和下部, 若萃取头深入气化室内太短, 则解吸温度不够, 解吸不完全。因此, 尽可能将萃取头插入气化室底部。

3.4 结果分析

根据上述的气-质联用仪操作条件和萃取过程中的影响因素, 将已萃取样品的 SPME 萃取器直接插入气化室内, 进行解吸。得到的总离子流图见图 3-7, 各检测物的质谱图见图 3-8(1-10)。检测出的物质名称根据出峰的先后见表 3-1。

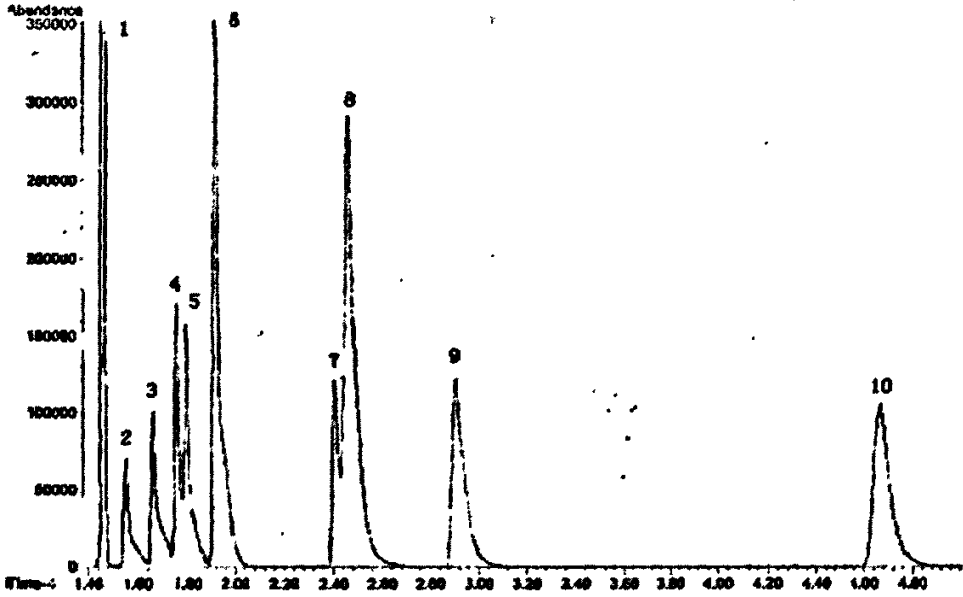
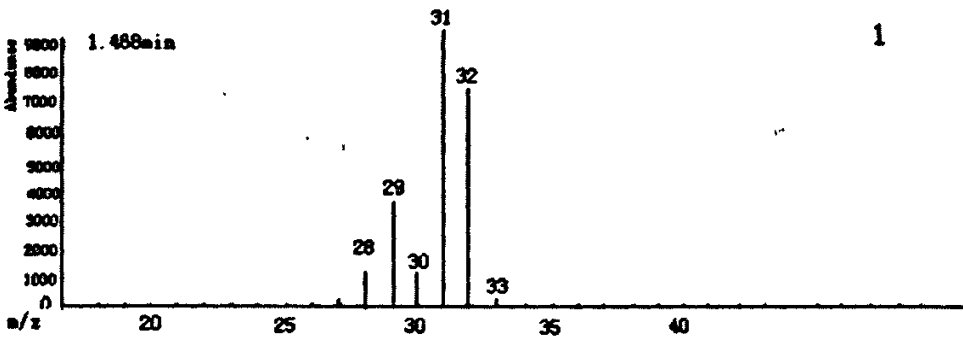
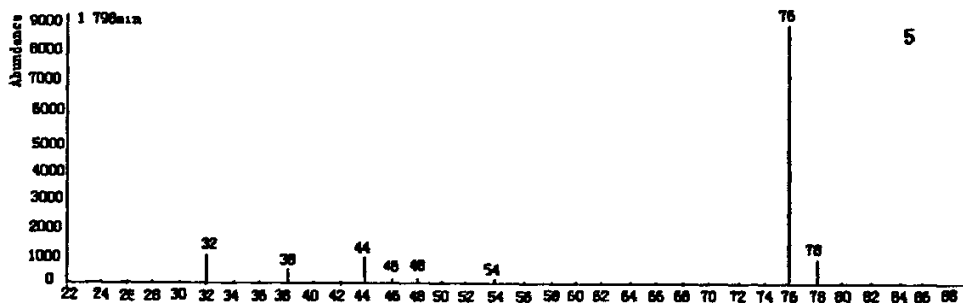
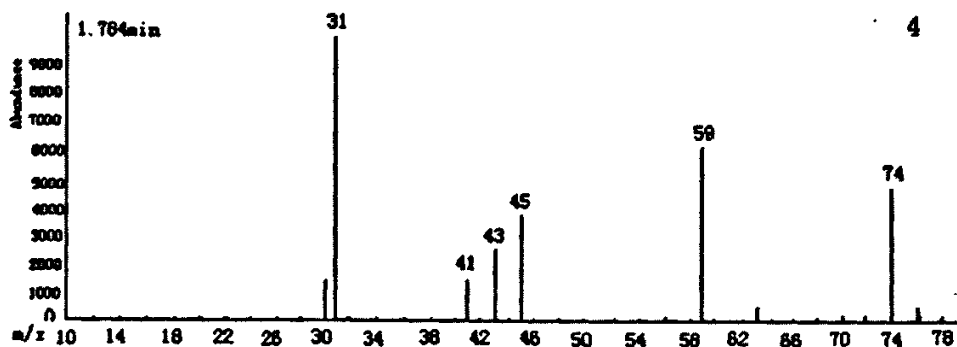
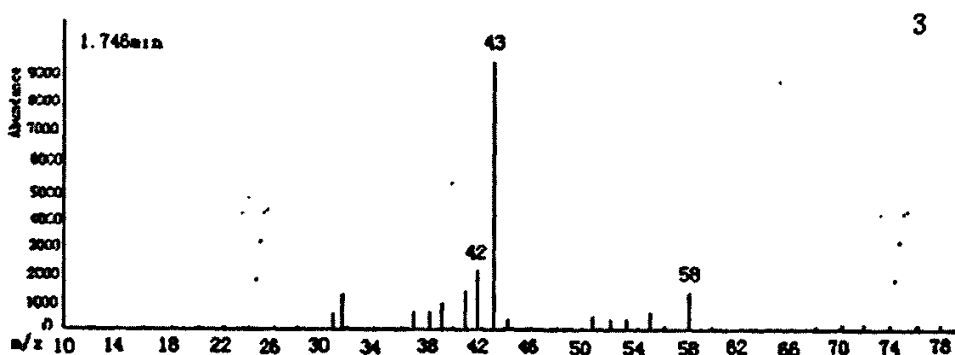
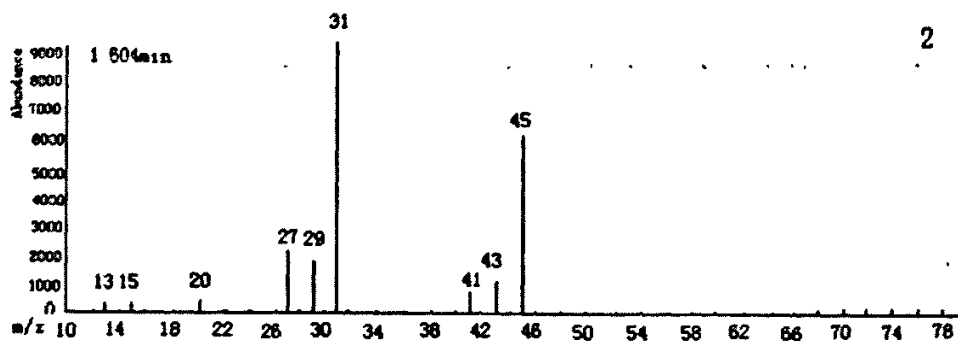
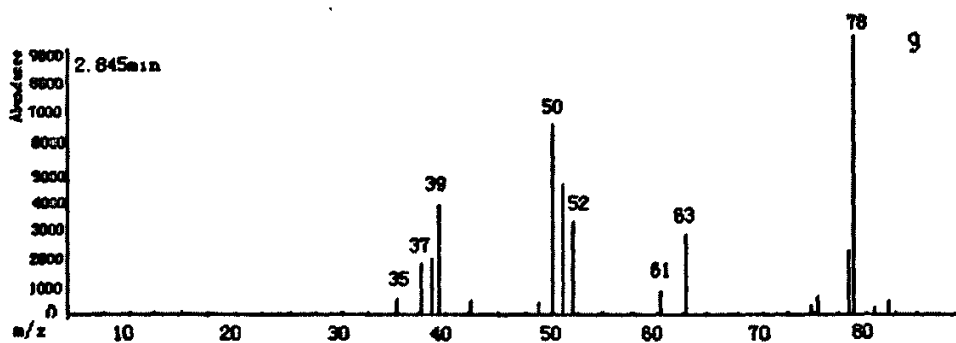
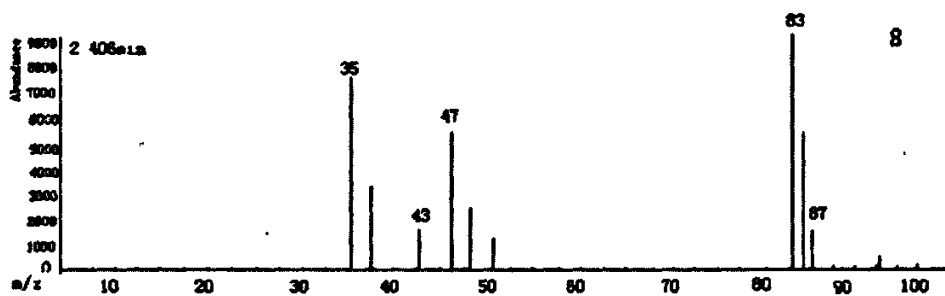
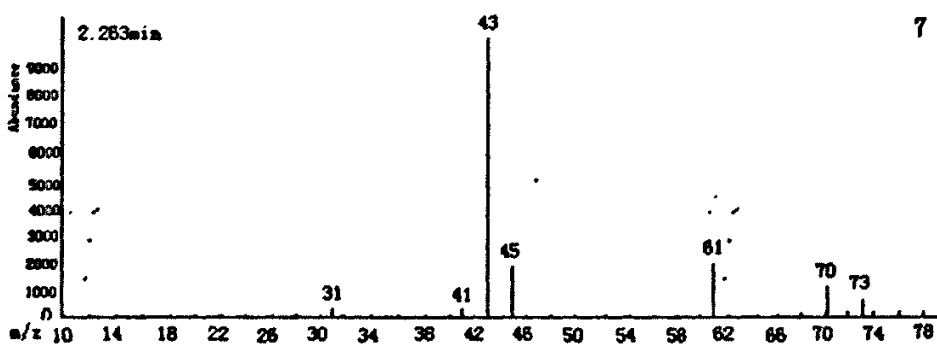
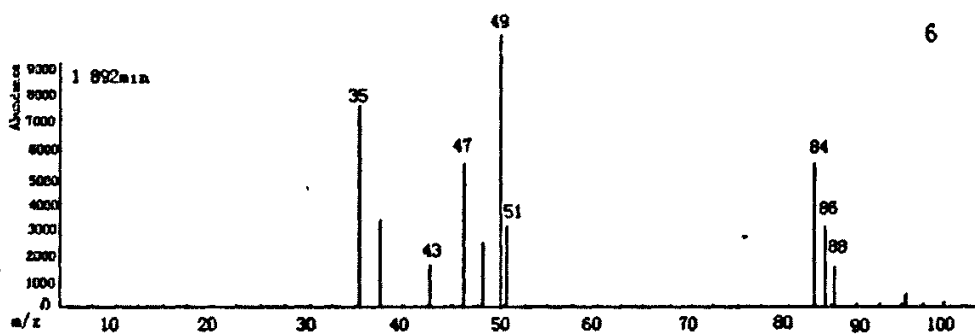


图 3-7 预处理实验室室内空气污染物的总离子流图







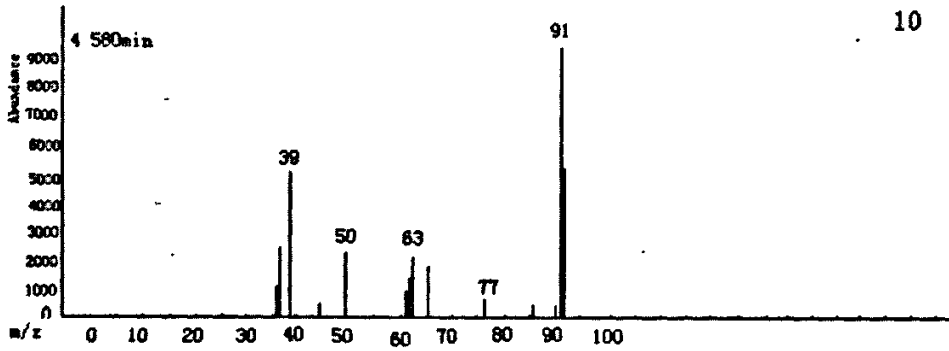


图 3-8 (1-10) 预处理实验室中被检测出的 10 种污染物的质谱图

表 3-1 预处理实验室中被检出的空气污染物

序号	时间/Rt	化合物名称	化学式	式量
1	1.468	甲醇 methlhydrate	CH ₃ OH	32
2	1.604	乙醇 ethylhydrate	C ₂ H ₅ OH	46
3	1.746	丙酮 acetone	C ₃ H ₆ O	58
4	1.784	乙醚 sulfuricether	C ₄ H ₁₀ O	74
5	1.798	二硫化碳 carbon;bisulfide	CS ₂	78
6	1.892	二氯甲烷 methylene	CH ₂ Cl ₂	84
7	2.263	乙酸乙酯 ethylacetate	C ₄ H ₈ O ₂	88
8	2.406	三氯甲烷 trichloromethane	CHCl ₃	119
9	2.845	苯 benzene	C ₆ H ₆	78
10	4.580	甲苯 toluene	C ₇ H ₈	92

3.5 对照实验

3.5.1 固相微萃取与直接进样方法的比较

在相同仪器和相同的检测条件下，用微量注射器抽取同一采样点 10 μ L 的空气，直接分流进样，分流比为 200:1。得出的总离子流图如 3-8。比较 SPME 与直接进样法得出的总离子流图，发现直接进样法流出的每一种物质的离子峰强度明显低于 SPME 法。表明整个分析过程中，直接进样法中的被检测物的量低于 SPME 法。说明在直接进样中，缺少浓缩、富集的步骤。

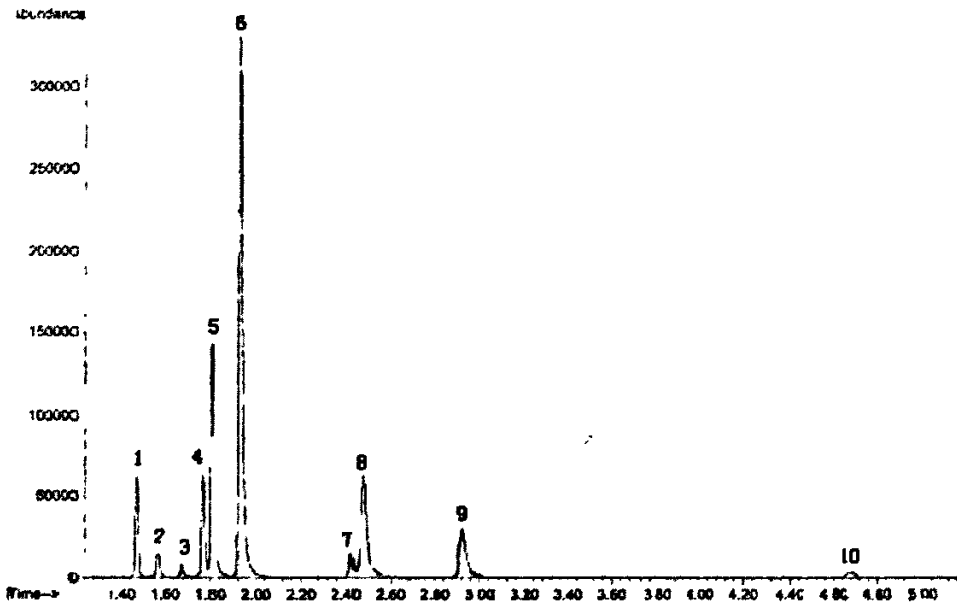


图 3-8 直接进样的预处理实验室中挥发性有机化合物的总离子流图

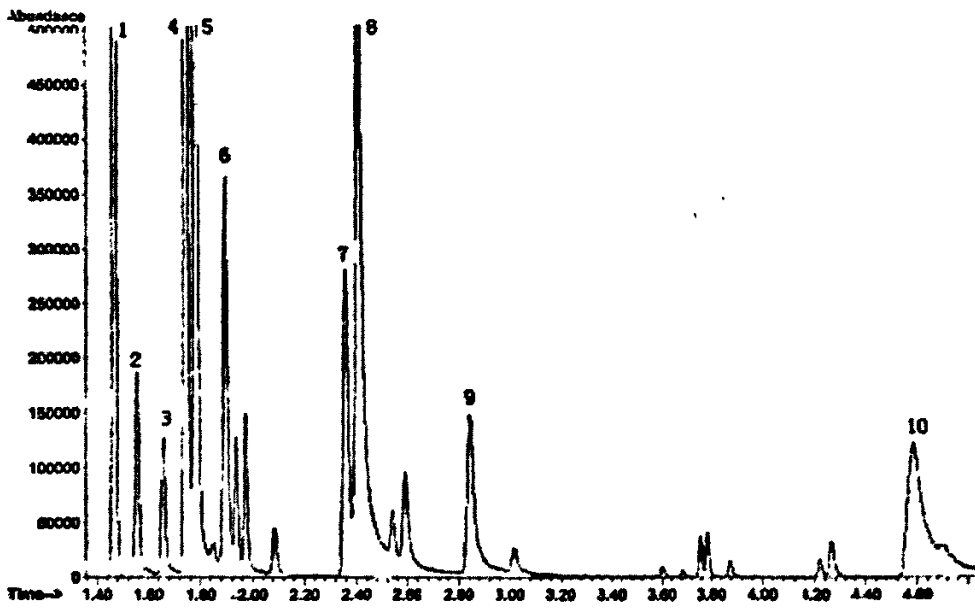


图 3-9 固相萃取法的预处理实验室中挥发性有机化合物的总离子流图

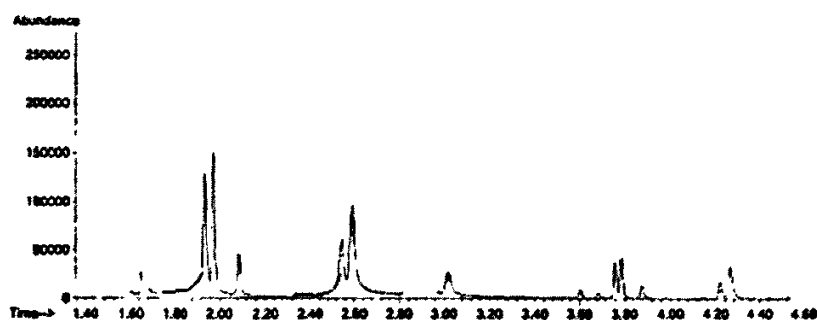


图 3-10 活性炭和二硫化碳混合液的总离子流图

3.5.2 固相微萃取与固相萃取 (SPE) 方法的比较

固相萃取法 (SPE) 即固体吸附法。利用老化的活性炭吸附, 用二硫化碳洗脱, 具体操作见附录 I。取 $1\mu\text{L}$ 的洗脱液分流进样, 分流比为 20:1。结果如图 3-9 所示。同时将活性炭和二硫化碳混合, 充分振荡后, 萃取上层清液, 取 $1\mu\text{L}$ 的洗脱液分流进样, 分流比为 20:1, 得到总离子流图如 3-10。比较固相萃取方法和固相微萃取方法进样得出的总离子流图, 发现使用 SPME 法时出的峰与使用 SPE 法时出的峰能形成一一对应, 并且峰形没有太大的差别, 因为两者都进行了浓缩、富集。当然, 在 SPE 法中, 除有很强的溶剂峰外, 还有少量其它的杂质峰, 这是由于使用了活性炭和溶剂二硫化碳, 带入了少量杂质。结果虽然基本一致。但固相萃取的浓缩、富集操作步骤非常烦琐, 耗时。同时, 使用了大量的二硫化碳这种有恶臭的有机溶剂, 对人体造成伤害, 对环境造成二次污染。虽然效果满意, 但太麻烦。因此, 固相微萃取技术更好。

3.6 结论

通过用自制的固相微萃取装置, 定性地检测了室内空气中的挥发性有机化合物的成分, 并同直接进样和固相萃取方法进行了比较, 得出使用固相微萃取方法的长处。即 SPME 法不仅装置方便携带、价格低廉, 而且操作简单快速, 检测结果满意。因为 SPME 很好地对污染物进行了浓缩, GC-MS 联用技术既发挥了色谱法的高分离能力, 又发挥了质谱法的高分辨能力, 所以很好地对多组分的混合物作定性分析。

第四章 自制的 SPME 装置-GC 联用定量

测定室内空气中的苯、甲苯

苯、甲苯及其同系物是一类普遍存在的有毒污染物，也是化学工业的重要基础原料，常被用作建筑材料、装饰材料及人造板家具的溶剂和粘合剂，从而造成室内环境污染。

苯 (benzene) 化学式 C_6H_6 ，式量 78.11，熔点 $5.5^{\circ}C$ ，沸点 $80.1^{\circ}C$ ，为无色至浅黄色透明油状液体，易挥发，具有强烈芳香气味，是室内挥发性有机物的一种。甲苯 (toluene; toluol; methybenzene) 化学式 $C_6H_5CH_3$ ，式量 92.14，熔点 $-95^{\circ}C$ ，沸点 $110.6^{\circ}C$ 。甲苯为无色透明液体，有类似苯的气味，二者对人体的危害主要是影响中枢神经系统，对呼吸道和皮肤产生刺激作用。

在国标《空气及废气检测分析方法》中，其含量的测定采用气相色谱法，样品经活性炭吸附，二硫化碳洗脱，取萃取液进样分析。本实验室用自制的 SPME 装置-GC 联用定量检测室内空气中的苯、甲苯。

4.1 原理

将自制的固相微萃取装置老化后置于采样地点，把萃取头暴露于室内空气中，10min 以后，缩回萃取头，带回实验室。直接插入气相色谱中，以氢火焰离子化检测器检测，保留时间定性，峰高定量。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂和材料

苯、甲苯：都为色谱纯。

氮气：高纯 99.99%。

4.2.2 操作仪器

气相色谱仪：HP-6890 (美国)，配化学工作站。

玻璃注射器：100mL，6×50mL。体积刻度误差应校正。

微量注射器：10 μ L。体积刻度误差应校正。

毛细管色谱柱：HP-1 (30m×0.53mm×1.5 μ m)。

检测器：氢火焰离子化检测器 (FID)。

自制的固相微萃取装置。

4.2.3 样品的采集

采样点为一新装修的房间, 面积约为 120m^2 , 内有大芯板组合式家具一套。地板为高档实木地板, 采样前一星期无人居住。将固相微萃取装置的萃取头老化后直接置于室内空气中萃取, 采样高度为 1.5m (即人的呼吸高度左右)。所选地点远离任何已知的或潜在的污染源。采样时间为 8min , 记录采样温度为 25°C , 空气湿度为 60% , 大气压: 101.73kPa 。同时, 用 8 个 100mL 的注射器分别抽取 80mL 的室内空气 (备用)。

4.2.4 色谱分析条件

柱温: 30°C 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度上升至 60°C 。

进样器温度: 200°C 。

检测器温度: 氢火焰检测器的温度不是主要影响因素, 从 $80\text{--}200^\circ\text{C}$, 灵敏度几乎相同。 80°C 以下, 灵敏度显著下降, 这是由于水蒸气冷凝造成的影响。本实验选用 150°C 。

载气(N_2)流量: 由于使用的是毛细管柱, 载气流速不能太大, 宜采用 $2\text{mL}/\text{min}$ 。

氢气(H_2)流量: 氢气流量与载气流量之比影响氢火焰的温度及火焰中的电离过程。氢焰温度太低, 组分分子电离数目少, 产生电信号就小, 灵敏度就低。氢气流量低, 不但灵敏度低, 而且易熄火。氢气流量太高, 热噪音就大。本实验选用 $40\text{ mL}/\text{min}$ 。

空气流量: 空气是助燃气, 并为生成正离子提供氧气。空气流量在一定范围内对响应值有影响。当空气流量较小时, 对响应值影响较大, 流量很小时, 灵敏度较低。空气流量高于某一数值时, 对响应值几乎没有影响。本实验选用 $400\text{ mL}/\text{min}$ 。

极化电压: 氢火焰中生成的离子只有在电场作用下向两极定向移动, 才能产生电流。响应值随极化电压的增加成正比增加, 然后趋于一个饱和值, 极化电压高于饱和值时与检测器的响应值几乎无关。本实验选用 200V 。

进样方式: 萃取后不分流直接进样。

4.2.5 绘制标准曲线和测定校正因子

用 $1\mu\text{L}$ 的微量注射器准确量取 $1\mu\text{L}$ 的苯、甲苯和二甲苯 (于 20°C 时, $1\mu\text{L}$ 苯重 0.8787mg , 甲苯重 0.8669mg) 分别注入 100mL 的注射器中, 以氮气为本底气, 配成一定含量的标准混合气体。再用 $100\mu\text{L}$ 的注射器抽取不同体积的标准混合气体分别注入 50mL 的注射器中, 用氮气稀释成 $0.02\text{--}2\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内五个点的标准气体。固相微萃取进样, 测定保留时间和峰高。(见表 4-1, 4-2)。分别以苯、甲苯的含量为横坐标, 平均峰高为纵坐标, 绘制标准曲线。标准曲线见图 4-1。苯、甲苯的标准物质色谱图见图 4-2。

苯的标准曲线的线性方程为： $Y=-1.26+70857.28 \times X$ 。相关系数 $r=0.9993$ 。

甲苯的标准曲线的线性方程为： $Y=0.443+7382.05 \times X$ 。相关系数 $r=0.9999$ 。

表 4-1 苯的标准曲线的实验数据

	1	2	3	4	5
苯/mL	0.2	0.4	0.6	0.8	1
苯/ $\mu\text{g/mL}$	0.0351	0.0703	0.1054	0.1406	0.1757
保留时间/min	0.933	0.933	0.935	0.935	0.934
苯峰高/pA	251.60	503.18	746.77	1006.37	1257.96

表 4-2 甲苯的标准曲线的实验数据

	1	2	3	4	5
甲苯/mL	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
甲苯/ $\mu\text{g/mL}$	0.0347	0.0694	0.1040	0.1387	0.1734
保留时间/min	2.268	2.264	2.260	2.260	2.260
甲苯峰高/pA	256.75	513.52	730.43	1025.00	1280.17

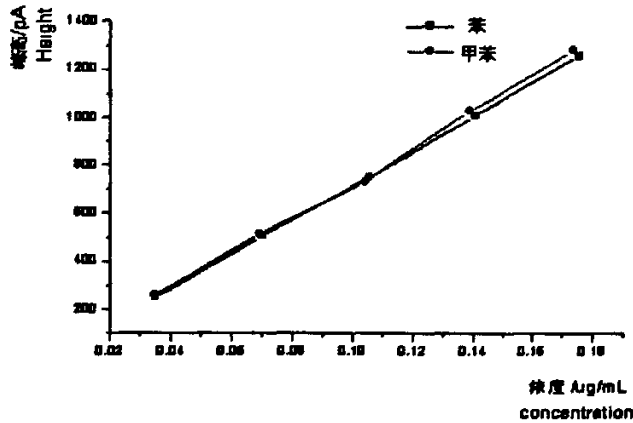


图 4-1 苯、甲苯的标准曲线

用单点校正法求校正因子。在样品测定的同时，分别取零含量和 $1\mu\text{L}$ 的标准气体，测定零浓度和标准气体（浓度与样品相接近）的色谱峰高和保留时间。用式（4-1）计算校正因子。

$$f = \frac{C_B}{h_B - h_0} \tag{4-1}$$

f ——校正因子；

C_B ——标准气体含量 ($\mu\text{g/mL}$)；

h_B, h_0 ——零含量、标准气体的平均峰高 (pA)。

4.2.6 样品的测定

按照绘制标准曲线的条件,将已萃取的萃取头直接插入色谱仪的气化室内,解吸样品。通过对保留时间、峰高的比较,样品中苯的峰高为 608.40pA,甲苯的峰高为 401.88pA。利用校正因子可计算出苯的样品浓度为 0.085 $\mu\text{g}/\text{mL}$,甲苯的样品浓度为 0.054 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

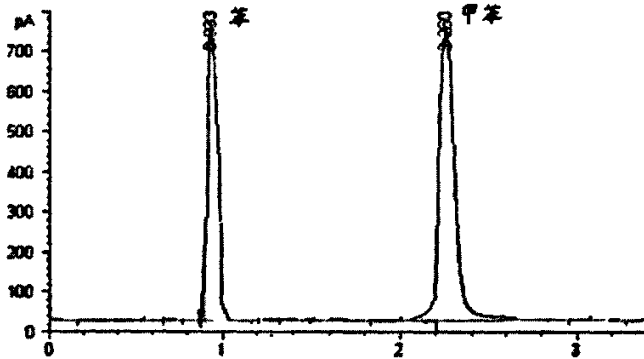


图 4-2 苯、甲苯的标准色谱图

4.3 问题和讨论

4.3.1 萃取头的老化

在萃取室内空气中的苯、甲苯之前,萃取头必须进行老化。操作同上章。

4.3.2 苯、甲苯的萃取时间的确定

根据上章内容,选为 8min。

4.3.3 苯、甲苯的解吸时间、温度的确定

根据上章内容,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 时解吸 2min。

4.3.4 色谱柱的老化

色谱柱的老化的目的:一是彻底除出残余的溶剂和挥发性杂质;再是促进固定液均匀地、牢固地分布在担体表面上。老化时的柱温不能超过固定液的最高使用温度。老化时,色谱柱连接检测器的一端应断开,以防止检测器被玷污。当接通记录仪,基线走的平直时,说明色谱柱已经老化好,可进行样品分析了。

4.4 方法的系统评价

4.4.1 检出限

首先将气相色谱仪器调试到最佳测试条件,高阻调至最大,衰减调至最小,其基线噪声在一格以下(10mV 记录仪在 0.1mV)。当噪声太大时,调节衰减或高阻,使噪声水平降至一格以下。以记录仪 3 格所对应的被测物质浓度或含量作为检测限,也就是说以噪音的 3 倍为检出限。实验测得苯、甲苯的检出限都为 0.01mg/L。

4.4.2 准确度

测定值和真实值符合的程度称为准确度,准确度高低主要是由系统误差所决定,也包含随机误差。测定值和真实值之间愈符合表示测定愈准确,即准确度越高。一般情况可用标准物质加入法测定回收率,即加标回收法,来评估准确度。将已知量的被测物的标准加至样品中,该加入量与测定结果对比,测定结果是从加标样品(A)中扣除原样品的分析结果(B)得到的,按公式(4-2)计算回收率:

$$K = \frac{A-B}{C} \times 100\% \quad (4-2)$$

式中 K——回收率, %;

A——加入标准物的样品测得总量;

B——原样品的测得量;

C——加入被测物标准量。

当然,加入标准量必须是以加标后的样品测定值仍在方法测定范围之内。加标量过高,实际意义不大;加标量过小,由于本底值波动可使回收率波动很大,造成难以评价或错评。在标准曲线含量范围内取点做标准加入法的回收率,重复6次,标准偏差应小于10%,回收率应在90%以上。

在现场取50mL的0.085 μ g/mL的样品中加1 μ L苯的标准气体,同样在现场取50mL的0.054 μ g/mL的样品中加0.867 μ g甲苯进行回收试验,结果见表4-3。

表 4-3 方法回收率测定结果 (n=6)

组分	加标量/ μ g	测得量/ μ g/mL						回收率/%
苯	0.879	0.1026	0.1027	0.1010	0.1020	0.1030	0.1025	98.18
甲苯	0.867	0.0641	0.0632	0.0604	0.0582	0.0623	0.0621	94.58

由表4-3的测定结果可知,苯、甲苯的回收率都在90%以上。

4.4.3 精密度

精密度是分析方法最关键的技术指标。它常用来衡量分析结果的好坏,并以相对标准偏差表示。它反映了测试数据的离散程度,通过重复测量可以获得较好的精密度。但是,不但要知道其离散程度的大小,还要观察其稳定性,这就需要多次重复的测量,即随着时间的推移或实验条件的变化进行复测。根据具体情况的不同,用再现性和重复性表示。

4.4.3.1 精密度实验方法

在方法测定范围内选择相当于0.5、2和5倍卫生标准规定的最高容许含量

界限的三个含量点,在6天内至少进行6次重复测定,根据(n)次测定值(x_i)计算每个含量点的平均值(\bar{x})和标准差(s),用相对标准偏差,又称变异系数(cv);以及三个含量点的平均相对标准偏差(MCV)表示方法的精密度。

①用公式(4-3)计算每个含量点重复测定的标准偏差

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4-3)$$

式中 S ——标准偏差;

n ——重复测定次数 ($n \geq 6$);

x_i ——各次测定值;

\bar{x} ——测定值的平均值。

②用公式(4-4)计算每个含量点重复测定的相对标准偏差

$$cv\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad (4-4)$$

③用公式(4-5)计算三个含量点的平均相对标准偏差

$$MCV\% = \sqrt{\frac{(n_1-1)cv_1^2 + (n_2-1)cv_2^2 + (n_3-1)cv_3^2}{(n_1+n_2+n_3)-3}} \quad (4-5)$$

式中 MCV ——平均相对标准偏差;

n_1, n_2, n_3 ——分别为三个含量点的测定次数;

cv_1, cv_2, cv_3 ——分别为三个含量点的相对标准偏差。

4.4.3.2 精密度的界限

对0.5倍的含量点的相对标准偏差在10%以内,2倍以上的含量点的相对标准偏差和三个含量点的平均相对标准偏差均在7%以内。

4.3.3.3 精密度的测定

根据上述的精密度实验方法,分别测定苯、甲苯的精密度。结果见表4-4,4-5。

表4-4 苯的精密度的测定结果

含量/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	测得量						相对标准 偏差	平均相对 标准偏差
45	1.928	1.940	1.901	1.955	1.970	2.948	2.2%	
180	12.63	12.95	13.60	12.56	11.45	13.33	4.8%	4.5%
450	31.88	34.21	33.20	30.56	29.21	32.11	5.6%	

表 4-5 甲苯的精密度的测定结果

含量/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	测得量						相对标准	平均相对
							偏差	标准偏差
45	0.775	0.745	0.780	0.792	0.753	0.766	2.3%	
180	1.772	1.780	1.793	1.748	1.565	1.670	5.3%	3.9%
450	3.765	3.782	3.654	3.896	3.900	3.541	3.7%	

4.5 对照实验

在本文中,利用直接进样和固相萃取(活性炭吸附,二硫化碳萃取,具体操作见附录 I)这两种浓缩预处理方法对室内的空气(与 SPE 法同一地点、同一时刻)进行采样,在相同的检测操作条件下,定量分析检测了室内空气中的苯、甲苯,对各方法分别作了标准曲线、重复性实验、最低检测限、实际样品回收率实验等。

4.5.1 线性相关系数

用三种不同采样方法对样品进行采样,在相同的仪器、检测分析条件下对苯、甲苯各个组分分别作标准曲线,结果表明均具有良好的线性。(见表 4-6)

表 4-6 不同采样方法下的标准曲线相关系数(r)

成分	直接进样	固相萃取	固相微萃取
苯	0.9865	0.9862	0.9993
甲苯	0.9904	0.9863	0.9999

4.5.2 方法的精密度

用 6 支 100mL 注射器分别从现场取回 100mL 的样品,用同一萃取器依次萃取相同时间进行重复性实验。由表 4-7 可知,固相微萃取方法的相对标准偏差(RSD)均小于 8%,直接进样法的 RSD 小于固相萃取法和固相微萃取方法,原因是直接进样法没有固相萃取方法的前处理过程,避免了因预处理产生的误差,固相微萃取方法每做一次需萃取一次,同样产生误差。使用碳素基体纤维做萃取头是一种新的尝试,对于影响重复性的因素还需要进一步的研究和改善。

表 4-7 方法的精密度($n=5$)%

成分	直接进样	固相萃取	固相微萃取
苯	3.67	5.92	4.476
甲苯	3.27	5.2	3.978

4.5.3 方法的准确度

在备用的苯样品 ($0.085\mu\text{g/mL}$) 中分别加入 $1\mu\text{L}$ ($0.879\mu\text{g}$) 的苯, 同样在备用的甲苯样品 ($0.054\mu\text{g/mL}$) 中加 $1\mu\text{L}$ ($0.867\mu\text{g}$) 甲苯, 用不同的方法分别进行回收率试验, 结果见表 4-8。

表 4-8 回收率实验结果

方法	成分	样品量 μg	加标量 μg	测得量/ $(\mu\text{g/mL})$	回收率/ %
直接进样	苯	4.25	0.879	0.998	98.78
固相萃取	苯	2.5	0.879	0.068	98.18
固相微萃取	苯	4.25	0.879	0.1023	95.00
直接进样	甲苯	0.054	0.867	0.0608	99.00
固相萃取	甲苯	2.5	0.867	0.067	98.12
固相微萃取	甲苯	0.054	0.867	0.0628	94.58

分析结果可知, 固相微萃取的回收率结果比直接进样和固相萃取方法偏低。因为在回收率实验的过程中, SPME 法萃取样品一次只能解吸一次, 在多次萃取-解吸的过程中产生了误差, 所以结果相对偏低。

4.5.4 最低检出限

按照仪器3倍信噪声比计算检出限。直接进样法对苯、甲苯的最低检出限为 0.30mg/L , 固相萃取法的检出限为 0.02mg/L , SPME 方法的检出限为 0.01mg/L 。SPE和SPME法的检出限在同一数量级别上, 比直接进样法高, 所以灵敏度高。

4.6 结论

相同的人使用相同的仪器, 使用不同的采样预处理方法, 在相同的检测条件下, 测出苯和甲苯的回收率、相对标准偏差的数据都在允许的范围内, SPME 和 SPE 的检出限在同一数量级别上, 灵敏度比直接进样法高, 所以结果是真实、准确、可靠的。但就整个操作过程而言, SPME 法比 SPE 和直接进样法的操作简单、快速得多。由此可见, 用自制的固相微萃取装置-GC 的方法测室内空气中的苯、甲苯是行之有效的。

第五章 比较 SPME 色谱法、衍生-气相色谱法、分光光度

法定量测定室内空气中痕量甲醛

甲醛以其活泼的反应性能和低廉的价格,被广泛应用于合成树脂的原料。而这些树脂又被用做各种人造板的粘结剂和涂料的基料,成为建筑装饰装修材料的重要组成部分。作为“隐形杀手”的甲醛也就进入了人们的居住与工作场所。研究表明,甲醛对人体健康影响表现在刺激眼睛和呼吸道,造成肺、肝、免疫功能的异常等。所以,室内甲醛污染问题受到世界各国政府的高度重视。我国 2001 年 12 月由国家技术监督局发布了《室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量的标准》等十项标准。规定室内空气中甲醛含量限值为 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ 。并建立了比色法,动力学光度法等一系列检测标准。本文就 SPME 色谱法、衍生气相色谱法,分光光度法定量测定室内空气中痕量甲醛进行了比较。

5.1 SPME 色谱法

5.1.1 基本原理

甲醛经自制的固相微萃取装置现场萃取后,直接不分流进样检测。

5.1.2 试剂和材料

本法所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

甲醛标准储备溶液:量取 2.8mL 含量为 36%-38%甲醛溶液,移入 1L 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液 1mL 约相当于 1mg 甲醛。其准确浓度用碘量法标定(见附录 III)。标定后的溶液浓度为 $8.7892\text{mg}/\mu\text{L}$ 。

5.1.3 仪器及设备

气相色谱仪:日本岛津 GC-2010,OV-1 柱,配有化学工作站;检测器:氢火焰离子化检测器(FID);微量注射器: $10\mu\text{L}$,体积刻度校正;玻璃注射器:100mL;毛细管色谱柱: $30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$ OV-5;固定相膜厚度为 $0.25\mu\text{m}$ 。自制的固相微萃取装置;空盒气压表;水银温度计。

5.1.4 分析步骤

5.1.4.1 标准曲线的绘制和测定校正因子(同前章)

取已标定后的溶液 1、2、4、6、8、 $10\mu\text{L}$,分别注入 100mL 的以氮气为本底气的注射器中,配成一定含量的标准混合气体。固相微萃取进样,测定保留时间和峰高。见表 5-1. 图 5-1。

表 5-1 SPME 法甲醛的标准曲线的实验数据

编号	1	2	3	4	5	6
甲醛标液/ μL	1	2	4	6	8	10
保留时间/min	1.754	1.756	1.753	1.755	1.756	1.755
峰高/ μm	4423	8840	17680	26530	35390	44246

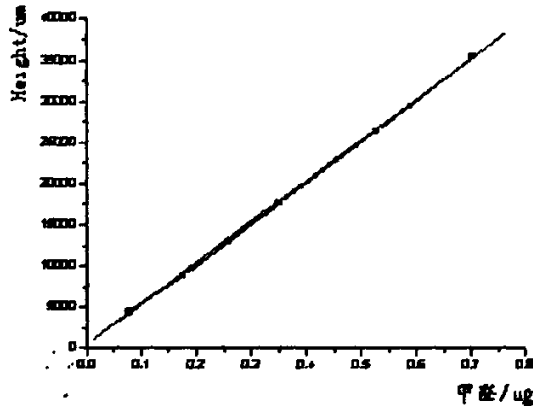


图 5-1 SPME 甲醛的标准曲线

5.1.4.2 样品的采集

采集点为一刚装修完工的新房，面积约为 120m^2 ，内有大芯板组合式家具一套。地板为高档实木地板，真皮沙发一套，内墙涂料为仿瓷涂料。将固相微萃取装置的萃取头老化后直接置于室内空气中萃取，所选地点远离任何已知的或潜在的污染源。采样高度为 1.5m （即人的呼吸高度左右）。采样时间为 8min ，记录采样温度为 25°C ，空气湿度为 60% ，大气压： 101.73kPa 。同时，用 8 个 100mL 的注射器分别抽取 80mL 的室内空气（备用）。

5.1.4.3 色谱操作条件

柱温(T_c): 60°C ; 汽化室温度(T_i): 150°C ; 检测器温度(T_d): 150°C ; 载气(N_2) 流量(F_c): $2\text{mL}/\text{min}$; 氢气流量: $40\text{mL}/\text{min}$; 空气流量: $400\text{mL}/\text{min}$; 尾吹气(N_2) 流量: $20\text{mL}/\text{min}$; 不分流进样。

5.1.4.4 样品的测定

根据上述的色谱操作条件，将已萃取样品的固相微萃取的萃取头直接插入色谱仪的气化室内进行解吸，不分流进样。

5.2 衍生-气相色谱法

5.2.1 基本原理

利用甲醛在酸性介质中与 2,4-二硝基苯肼(DNPH)发生脱水反应,生成相应的甲醛腙。然后用二硫化碳作萃取溶剂,经 HP-5 毛细管色谱柱分离,用氢火焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰高定量。

5.2.2 试剂和材料

本法所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

二硫化碳(分析纯),需纯化;24mL 浓硫酸;1mg/mL 2,4-DNPH 的浓硫酸溶液;1mol/L 氢氧化钠溶液;0.1000mol/L 碘(I_2)溶液;0.1g/mL 碘化钾(KI)溶液;0.02mol/L $K_2Cr_2O_7$ 重铬酸钾溶液;0.5% 淀粉溶液;0.1mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液。

甲醛标准储备溶液:量取 2.8mL 含量为 36%-38% 甲醛溶液,移入 1L 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液 1mL 约相当于 1mg 甲醛。其准确浓度用碘量法标定。

甲醛标准溶液:临用前,将甲醛标准储备溶液(已标定)用水稀释成 $5\mu\text{g/mL}$ 甲醛标准溶液。

5.2.3 仪器及设备

气相色谱仪:HP-6890(美国),配有化学工作站;氢火焰离子化检测器(FID);具塞比色管:10×5mL,10×25mL;微量注射器:10 μL ,体积刻度校正;玻璃注射器:100mL;毛细管色谱柱 30m×0.32mm×0.25 μm HP-5;空盒气压表;水银温度计;恒温水浴锅。

5.2.4 采样

取一支采样管,用前取下胶帽,拿掉一端的玻璃棉,加一滴 2mol/L 硫酸溶液后,再用玻璃棉堵好。将加入盐酸溶液的一端垂直向下,另一端与采样进气口相连,以 0.5L/min 的速度,抽气 50L。采样后,用胶帽套好,记录采样温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,空气湿度为 60%,大气压:101.73kPa。

5.2.5 分析步骤

5.2.5.1 色谱操作条件

柱温(T_c):鉴于衍生物沸点为 $166\pm 1^{\circ}\text{C}$,故选取柱的终温为 200 $^{\circ}\text{C}$;汽化室温度(T_i):210 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度(T_d):280 $^{\circ}\text{C}$;载气(N_2)流量(F_c):2mL/min;

氢气流量：3mL/min；空气流量：400mL/min；尾吹气（N₂）流量：20mL/min；进样体积：1μL；分流进样。

5.2.5.2 绘制标准曲线和测定校正因子

标准曲线的绘制：取 5 支采样管，各管取下一端玻璃棉，直接向吸附剂表面加一滴硫酸溶液。然后，用微量注射器分别往采样管中准确加入甲醛标准溶液，配制成标准系列，再填上玻璃棉，反应 10 min，再将各标准管内吸附剂分别移入 5 个具塞比色管中，各管中加入 1.0mL 二硫化碳，稍加振荡，浸泡 30 min，即为甲醛洗脱溶液标准系列管。然后用微量注射器抽取 1μL 各个含量点的标准洗脱液，注入进样口，记录保留时间和峰高。每个含量点重复三次，计算峰高的平均值。以甲醛的质量为横坐标，平均峰高为纵坐标，绘制标准曲线，见表 5-2 和图 5-2。并计算回归线的斜率，以斜率的倒数作为样品测定的计算因子。

表 5-2 衍生-气相色谱法甲醛标准系列

管号	1	2	3	4	5	6
甲醛/mL	0.8	1.6	2.0	4.0	6.0	7.0
甲醛/μL	4.0	8.0	10.0	20.0	30.0	35.0
峰高/pA	347	523	610	1160	1678	1882
保留时间/Rt	16.237	16.230	16.224	16.227	16.233	16.264

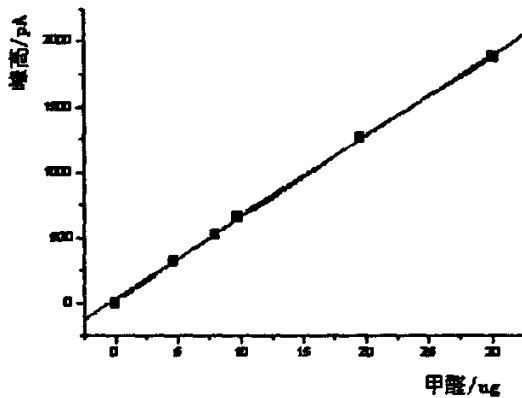


图 5-2 甲醛衍生气相色谱法标准曲线

测定校正因子：在测定范围内，用单点校正法求校正因子。在样品测定的同时，分别取试剂空白溶液与样品含量相接近的标准管洗脱溶液，按气相色谱最佳测试条件进行测定，重复三次，得峰高的平均值和保留时间。按下式（5-1）计算校正因子：

$$f = \frac{C_0}{h-h_0} \tag{5-1}$$

式中 f ——校正因子[$\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{pA})$]; C_0 ——标准溶液含量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);
 h ——标准溶液平均峰高(pA); h_0 ——试剂空白溶液平均峰高(pA)。

5.2.5.3 样品的测定

采样后,将采样管内吸附剂全部移入 5mL 具塞比色管中,加入 1.0mL 二硫化碳,稍加振荡,浸泡 30 min。取 5.0 μL 洗脱液,按绘制标准曲线的操作步骤进行测定。每个样品重复做三次,用保留时间确认甲醛的色谱峰,测量其峰高,得峰高的平均值。见表 5-3。

表 5-3 室内空气中甲醛的测定结果

采样点	1#	2#	3#
均峰高/pA	396	106	134
甲醛/ μg	4.56	1.22	1.54
保留时间/	16.273	16.300	16.265

5.2.5.4 计算

用标准曲线法按下式(5-2)计算空气中甲醛的含量

$$C = \frac{(h-h_0)B_s V_1}{V_0 E_s} \quad (5-2)$$

式中 C ——空气中甲醛的含量;

h ——样品溶液峰高的平均值;

h_0 ——试剂空白溶液峰高的平均值;

B_s ——用标准溶液制备标准曲线得到的计算因子;

V_1 ——样品洗脱溶液总体积;

E_s ——由实验确定的平均洗脱效率;

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积。

5.3 乙酰丙酮分光光度法

5.3.1 原理

甲醛气体经水吸收后,在 pH=6.0 的乙酸-乙酸铵缓冲溶液中,与乙酰丙酮作用,在沸水浴条件下,迅速生成稳定的黄色化合物,在波长 413nm 处测定。

5.3.2 试剂

不含有机物的蒸馏水;吸收液:不含有机物的重蒸馏水。

乙酸铵 ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$): 冰乙酸 (CH_3COOH): $\rho=1.055\text{g}/\text{mL}$; 乙酰丙酮 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$): $\rho=0.975\text{g}/\text{mL}$; 乙酰丙酮溶液: 0.25% (体积分数), 称 25g 乙酸铵,

加少量水溶解, 加 3mL 冰乙酸及 0.25mL 新蒸馏的乙酰丙酮, 混匀再加水至 100mL, 调整 pH=6.0, 并于 2-5°C 储存; 氢氧化钠溶液: 30g/100mL; 硫代硫酸钠溶液(C=0.1mol/L)及标定; 甲醛溶液及标定。

5.3.3 仪器及设备

空气采样器; 皂膜流量计; 50 mL 吸收管; 具塞比色管 (25 mL); 分光光度计 (附 1cm 吸收池); 采样引气管 (内径 6-7mm, 引气管前端带有玻璃纤维滤料); pH 酸度计; 水银温度计; 空盒气压表; 水浴锅。

5.3.4 样品的采集

采样系统由采样引气管、采样吸收管和空气采样器组成。吸收管体积为 50mL, 吸收液装液量为 20mL, 以 0.5L/min 的流量, 采集 20min。采集好的样品于 2-5°C 温度下储存, 2 天内分析完毕。因为防止甲醛被氧化。

采样体积校准: 采气标准体积 V_{nd} 按下式(5-3)计算

$$V_{nd} = \frac{2.694(101.325 + P_m)V_m}{273 + t_m} \quad (5-3)$$

式中 V_m —— 空气采样体积(L); P_m —— 空气压力(kPa);

t_m —— 空气温度(°C); V_{nd} —— 空气采样体积(L)。

5.3.5 分析步骤

5.3.5.1 标准曲线的绘制

取 7 支 25mL 具塞比色管配制标准系列。用水稀释定容至 10.0mL 刻线, 加 0.25% 乙酰丙酮溶液 2.0mL, 混匀, 置于沸水浴加热 3min, 取出冷却至室温, 用 1cm 吸收池, 以试剂为参比, 于波长 413nm 处测定吸光度。将上述系列标准溶液测得的吸光度 A 值扣除试剂空白的吸光度 A_0 值, 便得到校准吸光度 Y 值, 以校准吸光度 Y 为总坐标, 以甲醛含量为横坐标, 绘制标准曲线。见表 5-4 和图 5-3。

表 5-4 乙酰丙酮分光光度法甲醛标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
甲醛/mL	0	0.2	0.8	2.0	4.0	6.0	7.0	8.0
甲醛/ μ L	0	1.0	4.0	10.0	20.0	30.0	35.0	40.0
吸光度 (A)	0	0.045	0.082	0.201	0.371	0.602	0.679	0.731

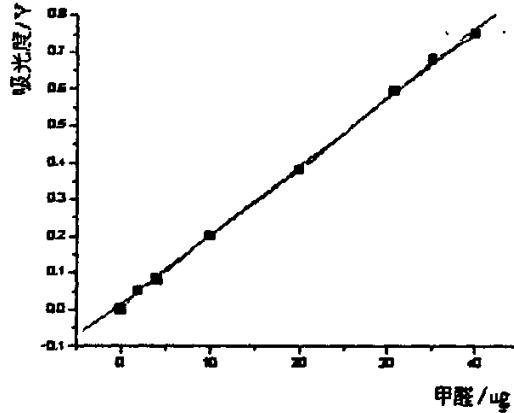


图 5-3 甲醛分光光度法标准曲线

5.3.5.2 样品的测定

将吸收后的样品溶液移入 50mL 容量瓶中，用水稀释定容，取少量 10mL 试样，于 25mL 比色管中，用水定容至 10.0mL 刻度线，以下步骤同分光光度法标准曲线测定。见表 5-5。

表 5-5 室内空气中甲醛的测定结果

采样点	1#	2#	3#
吸光度/A	0.035	0.034	0.033
甲醛/ μg	0.778	0.776	0.775

5.3.6 结果计算

5.3.6.1 计算公式

试样中甲醛的吸光度 y 用下式(5-4)计算。

$$y = A_s - A_b \quad (5-4)$$

式中 A_s ——样品测定吸光度； A_b ——空白试验吸光度。

5.3.6.2 试样中甲醛含量 x (μg) 用下式(5-5)计算。

$$x = \frac{y - a}{b} \times \frac{V_1}{V_2} \quad (5-5)$$

式中 V_1 ——定容体积(mL)； V_2 ——测定取样体积(mL)；

a ——标准曲线的截距； b ——标准曲线斜率。

5.3.6.3 环境空气中甲醛含量 C 用式(5-6)计算。

$$C = \frac{x}{V_{nd}} \quad (5-6)$$

式中 V_{nd} ——所采气样标准状态体积。(0 $^{\circ}\text{C}$, 101.325kPa)L

5.4 三种方法系统性的比较

5.4.1 线性相关系数

用不同的采样方法对同一的样品进行采样,在不同的仪器及操作条件下对苯、甲苯各个组分分别作标准曲线,结果表明三种方法均具有良好的线性,图 5-6 所示。

表 5-6 不同方法下甲醛的标准曲线相关系数

方法	r	SD%	P
乙酰丙酮分光光度法	0.998	2.0	<0.0001
衍生化气相色谱法	0.999	3.98	<0.0001
SPME 气相色谱法	0.999	4.15	<0.0001

5.4.2 精密度

用 6 支 100mL 注射器分别从现场取回 100mL 的样品,用同一萃取器依次萃取相同时间进行重复性实验。由表 5-7 可知,固相微萃取方法的相对标准偏差(RSD)小于 8%,比分光光度法和衍生-气相色谱法的 RSD 偏高,主要是由于使用了不同的仪器、在不同的操作条件下进行分析检测,不同的仪器性能不同,同时使用固相微萃取方法时,萃取一次样品只能解吸一次,在多次的解吸和萃取过程中,因而产生了误差。

表 5-7 不同方法下的甲醛精密度实验

方法	乙酰丙酮分光光度法	衍生-气相色谱法	SPME 气相色谱法
RSD	3.50%	4.20%	4.52%

5.4.3 准确度

在备用的甲醛样品中加入 1 μ g 的甲醛,用三种不同的方法分别进行回收率试验,结果见表 5-8。根据结果可知,在分光光度法中,回收率小于 100%,而在衍生-气相色谱法和 SPME 气相色谱法中回收率大于 100%。这是由于使用了不同的仪器,出现了正负误差造成的。但总的结果在允许的范围之内,所以,结果是准确、可靠的。

表 5-8 不同方法下的甲醛回收率实验结果

方法	样品量/ μ g	加标量/ μ g	测得量/ μ g	回收率/%
乙酰丙酮分光光度法	0.777	1	1.77	99.60%
衍生-气相色谱法	4.46	1	5.59	100.54%
SPME-气相色谱法	1.452	1	1.491	102.68%

5.4.4 检出限

在乙酰丙酮分光光度法中,检出限为 0.05mg/L 甲醛;在衍生-气相色谱中,检出限为 0.04mg/L。在 SPME 中,检出限为 0.01mg/L。检出限在同一数量级别上。由于在采样预处理过程中都对样品进行了浓缩、富集。

5.5 结论

对同一样品,用不同的方法浓缩采样,用不同的仪器及不同的操作条件进行检测,结果表明,这三种方法的线性关系良好,最低检出限在同一数量级别上,精密度、准确度虽有差别,但都在允许的范围内。说明所得的结果准确、真实,可靠。但就整个实验过程来说,SPME 气相色谱法操作过程简单、快速、省事得多。所以,运用 SPME 方法既提高了效率,又准确可行。

第六章 总结

1. 本文对室内环境中的主要污染物及各自的理化特征、对人体的危害和主要来源进行了概括,同时对国内外检测室内空气中的污染物的方法及相应的净化方法进行了综述。
2. 通过对传统样品预处理方法与新方法的比较,可得出,固相微萃取技术集采样、萃取、浓缩和进样于一体,并且整个过程无需溶剂,操作起来简单、快速,耗时少,无二次污染。因此,本实验室选取用固相微萃取技术作为样品预处理的方法,由于,商品的固相微萃取装置比较昂贵,本实验室选用日本产的 SAKURA2H0.3mm 的自动铅笔芯作萃取头,自制了一套固相微萃取装置,并就一些影响因素进行了讨论。
3. 用自制的固相微萃取装置与 GC-MS 联用,对一预处理实验室内的挥发性有机化合物进行了定性检测,对影响固相微萃取技术的因素(萃取时间、温度、湿度和解吸时间、温度)分别进行了讨论,确定了最佳的实验条件:气化室温度 150℃;柱温程序升温:30℃保持 3min,以 5℃/min 升至 60℃,保持 5min;GC-MS 的传输温度 260℃;EI 离子源温度为 200℃;EI 电离能量 60V;扫描范围 30-350amu。并同传统的直接进样法和固相萃取法 SPE(活性炭吸附,二硫化碳解吸)进行了对照实验,实验结果表明,在直接进样法中,虽然操作简单,但没有对样品进行浓缩,浓度较低的污染物检测效果不好,在 SPE 法中,对样品进行了浓缩,检测效果与 SPME 法一致。所以,定性结果是准确、真实、可靠的。但就整个过程而言,SPME 法比 SPE 法省事得多。
4. 用自制的固相微萃取装置与 GC(HP-6890)联用,对一新装饰装修的房间中的苯、甲苯进行了定量检测,确定了最佳实验条件:进样器温度 200℃;柱温程序升温:30℃保持 3min,以 5℃/min 升至 60℃,保持 5min;检测器温度:150℃;载气流量 2mL/min;氢气流量 40 mL/min;空气流量 400 mL/min;极化电压 200V。同传统的直接进样法和固相萃取法进行了对照实验,对方法的系统评价进行了比较,实验结果表明,三种方法的线性相关系数、准确度和精密密度实验都在允许的范围之内,SPME 和 SPE 的检测结果在同一数量级别上,并比直接进样法的灵敏度高。

同样用自制的固相微萃取装置与 GC(日本岛津)联用,进一步对室内空气甲醛进行了定量检测,确定了最佳的实验条件:气化室温度 150℃,柱温 60℃,检测器温度 150℃。同传统的乙酰丙酮分光光度法和衍生-气相色谱

谱法进行了比较,实验结果表明,三种方法的线性相关系数好,准确度和精密度都在允许的范围之内,三种不同方法的最低检出限在同一数量级别上。所以,定量结果是准确、真实、可靠的。

5. SPME 局限性

固相微萃取技术虽然具有很多优点,但也有局限性。现有的萃取头比较脆弱,容易折断,使用寿命短;对于某些特定化合物的吸附效果较差,使用范围较窄。一次萃取样只能做一次色谱分析,不好实现检验样品的重复性;同时,由于进样时,存在空气柱的影响,进样时间相对较长,所以存在一定的拖尾现象,给分析工作带来影响。

虽然其存在这么多的局限性,但从总的工作效益来说,这种采样预处理方法简单、快速、安全、可靠、高效且成本低,是值得运用和发展的。本文对萃取头材料的选择及运用固相微萃取技术具有重要指导意义。

参考文献

- [1] 周中平, 赵寿堂. 室内污染检测与控制. 北京: 化学工业出版社, 2002.5
- [2] 宋广生. 室内环境质量评价及检测手册. 北京: 机械工业出版社, 2002.9
- [3] 阎吉昌, 徐书绅. 环境分析. 北京: 化学工业出版社, 2002.2
- [4] 孙宗光, 齐文启, 孙立岩. 化学物质对室内空气的污染(续前). 环境监测管理与技术. 2000, 12(5):14-18
- [5] 宋春生. 室内空气污染的来源及危害. 福建环境. 2001, 18(5):38-39
- [6] 程希, 羌宁, 季学李. 室内空气采样及几种重要污染物的监测分析方法探讨. 四川环境. 2001, 20(4) 32-36
- [7] 施小平, 杨润, 张秀珍, 等. 两种不同方法测定室内空气中甲醛的对比观察. 中国公共卫生, 2001, 17(3) 269-270
- [8] 封跃鹏. 室内空气中TVOC 的分析测试技术. 环境监测管理与技术. 2003, 15(1):16-19
- [9] 孙宗光, 齐文启, 孙立岩. 化学物质对室内空气的污染. 环境监测管理与技术. 2000, 12(4):10-12
- [10] 常沁春. 毛细柱气相色谱法测定室内空气中的苯系物. 甘肃环境研究与监测. 2003, 16(4):368-369
- [11] 梁宝生, 刘建国. 关于我国苯室内空气质量评价标准的建议. 重庆环境科学. 2003, 25(12):196-199
- [12] 王俊, 张景义, 陈双基. 室内空气中总挥发性有机物(TVOCs)的污染. 环境科学与技术. 2004, 27(1):34-38
- [13] 龚圣, 黄肖容, 隋贤栋. 室内空气净化技术. 环境污染治理技术与设备. 2004, 5(4):55-59
- [14] 谷日旭, 程海明, 郑建华. 毛细管气相色谱分析室内空气中五种有害污染物. 中国卫生检验杂志. 2004, 14(3):325-327
- [15] 张莘民. 固相微萃取技术在我国环境化学分析中的应用. 环境污染治理技术与设备. 2001, 2(6):53-64
- [16] 马继平, 王涵文, 关亚风. 固相微萃取新技术. 色谱, 2002, 20(4):16-20
- [17] 胡弘鲲, 谢家理. 固相微萃取技术的应用及其进展. 四川环境, 2002, 21(1)16-19
- [18] 康凯, 卢俊彪, 范国梁. 固相微萃取的发展近况. 化学研究与应用, 2002, 14(4):371-376

- [19] 陈慧, 戴晖. 空气中苯系物的GC-MS/SIM定量分析方法. 理化检验-化学分册, 2003, 39(4):212-214
- [20] 袁丽华, 高松亭, 韩朔睽. 室内空气中挥发性有机化合物采样方法进展. 环境污染与防治, 2002, 24(5):297-299
- [21] 袁丽华, 高松亭, 韩朔睽. SPME-GC/MS联用测定室内空气中的挥发性有机物. 南京大学学报(自然科学), 2001, 37(6):682-685
- [22] 吴迺名, 胡敏. 挥发性有机物气体污染源监测中直接采样法的评价. 中国环境监测. 2001, 17(3):28-30
- [23] 王俊, 张景义, 陈双基. 室内空气中总挥发性有机物(TVOCs)的污染. 北京联合大学学报. 2002, 16(3):52-57
- [24] 沈学优, 罗晓璐. 空气中挥发性有机物监测技术的研究进展. 环境污染与防治. 2002, 24(1):46-49
- [25] 周密, 刘德全, 林旭, 等. 吹扫捕集P气相色谱法测定空气中挥发性有机物. 中国环境监测. 2004, 20(4):12-14
- [26] 刘红河, 黎源倩. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定环境中挥发性有机物. 中国公共卫生, 2002, 18(8):979-981
- [27] 方瑞斌, 张维昊, 王建等. 碳素基体固相微萃取吸附质的研制. 色谱, 1999, 9
- [28] 肖珂, 王勇, 路鑫等. 固相微萃取-气相色谱/质谱法测定工业废水中痕量有机物的研究. 色谱, 2003, 21(1):76-80
- [29] Jacek A. Koziel*, Perry A. Martos, Janusz Pawliszyn. System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase micro-extraction and other sampling devices. Chromatograph A. 2004 (1025)3-9
- [30] Jacek Namiesnik, Bogdan Zygmunt, Anna Jastrzebska. Application of solid-phase micro-extraction for determination of organic vapours in gaseous matrices. Journal of Chromatography A, 2000 (885) 405-418
- [31] Eva Matisova, Monika Medved'ova, Janka Vraniakova, Peter Simon. Optimisation of solid-phase microextraction of volatiles. Journal of Chromatography A, 2002 (960) 159-164
- [32] Guido Flamini, Pier Luigi Cioni, Ivano Morelli. Use of solid-phase micro-extraction as a sampling technique in the determination of volatiles emitted by flowers, isolated flower parts and pollen. Chromatograph A. 2003 (998)229-233
- [33] Manuel Azenha, Maria Teresa Vasconcelos. Headspace solid-phase micro-extraction gas chromatography-mass detection method for the determination of

butyltin compounds in wines . *Analytica Chimica Acta* 2002 (458) 231–239

[34] Nicholas H. Snow . Solid-phase micro-extraction of drugs from biological matrices. *Journal of Chromatography A*, 2000 (885) 445–455

[35] Mauricio Yonamine , Nadia Tawil, Regina Lucia de Moraes Moreau, Ovandir Alves Silva . Solid-phase micro-extraction–gas chromatography–mass spectrometry and headspace-gas chromatography of tetrahydrocannabinol, amphetamine, methamphetamine, cocaine and ethanol in saliva samples. *Journal of Chromatography B*, 2003 (789) 73–78

[36] P.Ciccioli ,E.Brancaleoni ,M.Frattoni ,etal. a new technique for measuring emission and deposition fluxes of volatile organic compounds by capillary gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2003 (985) 283–296

[37] C. Prado a, J. Garrido b, J. F. Periago . Urinary benzene determination by SPME/GC–MS A study of variables by fractional factorial design and response surface methodology. *Journal of Chromatography B*, 2004 (804) 255–261

[38] M. Czaplicka , K. Klejnowski. Determination of volatile organic compounds in ambient air Comparison of methods . *Journal of Chromatography A*, 2002 (976) 369–376

[39] Silvia Fustinoni ,Rosario Giampiccolo ,Salvatore Pulvirenti,etal. Headspace solid-phase microextraction for the determination of benzene, toluene,ethylbenzene and xylenes in urine. *Journal of Chromatography B*, 1999 (723) 105–115

[40] K. Elke, E. Jermann, J. Begerow, etal. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samplers in combination with headspace solid-phase microextraction and highresolution gas chromatography–flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 1998 (826) 191–200

[41] V. A. Bakaev , T. I. Bakaeva , C. G. Pantano Surface heterogeneity and surface area from linear inverse gas chromatography. Application to glass fibers. *Journal of Chromatography A*, 2002 (969) 153–165

[42] Chunhua Xiao , Suqin Han , Zhenyu Wang , etal. Application of the polysilicone fullerene coating for solid-phase micro-extraction in the determination of semi-volatile compounds . *Journal of Chromatography A*, 2001 (927) 121–130

[43] K. Elke, E. Jermann, J. Begerow, L. Dunemann. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels

using diffusive samplers in combination gas chromatography-flame ionization detection. *Journal of chromatography A*, 1998 (826)191-200

[44] Lin Pan, J. Michael Chong, Janusz Pawliszyn*. Determination of amines in air and water using derivatization combined with solid-phase micro-extraction. *Journal of chromatography A*, 1997 (773)249-260

[45] S. F. Patil*, S. T. Lonkar. Determination of benzene, aniline and nitrobenzene in workplace air a comparison of active and passive sampling. *Journal of chromatography A*, 1994 (688)189-199

[46] 詹彤, 陆光汉. 以铅笔芯为吸附基质的顶空-固相微萃取法测定酒中的甲醇. *分析实验室*, 2003, 22(4): 25-28

[47] Maria de Fatima Alpendurada. Solid-phase micro-extraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 2000 (889) 3-14

[48] Jacek Koziel, Mingyu Jia, Abir Khaled, et al. Field air analysis with SPME device. *Analytica Chimica Acta* 1999 (400) 153-162

[49] Maria Llompарт, Ken Li, Merv Fingas. Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile and semi-volatile pollutants in water and air. *Journal of Chromatography A*, 1998 (824) 53-61

[50] 张慰安. 苯、甲苯、乙苯及邻、间、对二甲苯的气相色谱分离. *化工生产与技术*, 2000, 7(3) 32-33

[51] 马玉翔. 苯标准物质制备的条件研究. *福建化工*, 1998, 1. 25-27

[52] 谭培功, 于彦彬. 便携气相色谱测定大气中苯系物的实验方法. *中国环境监测*, 2001, 91-92

[53] 邓延慧. 气相色谱法测定苯系物标准样品. *环境检测管理与技术*, 2002, 14(2): 28-29

[54] 贾金平, 冯雪, 方能虎, 等. 活性碳纤维固相微萃取/气相色谱-质谱联用测定水中苯系物. *色谱*, 2001, 20(1) 63-65

[55] 安从俊, 丁哨兵, 杨波, 等. 室内空气环境中痕量甲醛的主要分析方法. *武汉大学学报*, 2001, 47(4) 433-437

[56] 崔成民, 康君行, 付新平. 微量甲醛的分光光度法测定. *北京服装学院学报*. 2000, 20(1) 28-31

[57] 刘文君, 赵红, 白亮, 等. 分光光度法测定室内空气中甲醛的分析方法. *中国环境监测*. 2003, 19(4): 32-35

[58] 马春莲, 袁英贤, 李连山. 乙酰丙酮荧光光度法测定空气中甲醛最佳试验条件. *重庆环境科学*. 2003, 25(8): 31-33

- [59] 马先锋, 罗军. 蒸馏水吸收直接进样气相色谱法测定空气中的甲醛. 中国环境监测. 2000, 19(3):9-10
- [60] 马威. 乙酰丙酮荧光法测定环境空气中的甲醛. 河南科学. 2002, 20(5):514-516
- [61] 张金萍, 李德生. 活性炭纤维过滤器在室内空气净化中的试验研究. 环境工程. 2000, 18(5):32-35
- [62] 方瑞斌, 王建, 邱玲, 等. 碳素基体固相微萃取气相色谱、气质联用分析食用醋中的有机挥发物. 化学研究与应用. 1999, 11(5):557-560
- [63] 李延红, 苏瑾, 杨滨, 等. 装饰材料中甲醛对居室空气污染和健康危害研究. 劳动医学. 2001, 18(1):25-28
- [64] 丁震, 林萍, 吕永生, 陈晓东. 室内空气甲醛污染的净化与控制. 中国公共卫生. 2003, 19(8):998-1000
- [65] Leonardo S.G. Teixeira a, b, Elsimar S. Leão a, et al. Determination of formaldehyde in Brazilian alcohol fuels by flow-injection solid phase spectrophotometry. *Analyst* 131 (2004): 711-715
- [66] René Thomas Rivero, Vinod Topiwala. Quantitative determination of formaldehyde in cosmetics using a combined solid-phase microextraction-isotope dilution mass spectrometry method. *Journal of Chromatography A*, 2004 (1029) 217-222
- [67] M.T. Oliva-Teles, P. Pa'ýga, C.M. Delerue-Matos, M.C.M. Alvim-Ferraz. Determination of free formaldehyde in foundry resins as its 2,4-dinitrophenylhydrazone by liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* 2002 (467) 97-103
- [68] Yaroslav I. Korpan *, Mykhailo V. Gonchar, Andrii A. Sibirny, et al. Development of highly selective and stable potentiometric sensors for formaldehyde determination. *Biosensors & Bioelectronics* 2000 (15) 77-83
- [69] Yoshika Sekinea, *, Daisuke Oikawaa, Michio Butsuganb. Determination of uptake rate of sensitive diffusion sampler for formaldehyde in air. *Applied Surface Science* 2004 (238) 14-17
- [70] 刘转年, 周安宁, 金奇庭. 粘土吸附剂在废水处理中的应用. 环境污染治理技术与设备. 2003, 4(2): 54-58

附录 I 室内空气中总有机挥发物 (TVOC) 的测定——SPE-GC

1. 原理

选择活性炭作吸附剂,用吸附管采集一定体积的空气样品,空气流中的挥发性有机化合物保留在吸附管中,然后,用二硫化碳洗脱,取洗脱液进样。

2. 试剂和材料

吸附剂(活性炭):使用前,需在其最高使用温度下,用惰性气流加热活化处理过夜。为了防止第二次污染,活性炭需在清洁的空气中冷却至室温。

纯氮:99.99%。

二硫化碳:使用前纯化。

3. 仪器和设备

吸附管:是外径6.3mm内径5mm长90mm内壁抛光的不锈钢管,吸附管的采样入口一端有标记。

注射器:10 μ L, 1mL, 100mL。

采样泵:流量范围为0.02-0.5L/min。使用时用皂膜流量计校准采样系统。

气相色谱-质谱联用仪:GC-HP-6890, MS-5973。Mass selective detective。

毛细管色谱柱:HP-5(30m \times 0.53mm \times 1.5 μ m)。

4. 采样和样品保存

将吸附管与采样泵用塑料管连接。采样时,采样管垂直安装在呼吸带上。打开采样泵,调节流量,以保证在适当时间内获得所需的采样体积10L。

采样后将管取下,密封管的两端。样品可保存5天。

5. 分析步骤

5.1 样品的洗脱

5.2 色谱分析条件

载气:高纯氮气99.99%;汽化室温度:200 $^{\circ}$ C;程序升温:30 $^{\circ}$ C保持2min,以10 $^{\circ}$ C/min升至90 $^{\circ}$ C,保持2min;分流进样。GC/MS传输线温度260 $^{\circ}$ C, EI离子源温度200 $^{\circ}$ C, EI电离能量60eV,扫描范围30-350amu。

5.3 标准曲线的绘制

5.4 样品分析

每支样品吸附管按绘制标准曲线的操作步骤进行分析，用保留时间定性，峰面积定量。

附录 II 室内空气中苯、甲苯的测定——气相色谱法

1. 原理

空气中苯、甲苯利用活性炭管采集，然后用二硫化碳提取出来，经 HP-5 色谱柱分离，用氢火焰离子检测器检测，以保留时间定性，峰高定量。

2. 试剂和材料

苯、甲苯：都为色谱纯。

氮气：高纯 99.99%。

二硫化碳：分析纯，需经纯化处理。

3. 仪器和设备

活性炭采样管：用长 150mm，内径 3.5-4.0mm，外径 6mm 的玻璃管，装入 100mg 活性炭，两端用少量玻璃棉固定。装限管后再用纯氮气于 300-350℃ 温度条件下吹 10min，然后套上塑料帽密封管的两端。

空气采样器。

具塞刻度管：25 mL。

气相色谱仪：HP-6890（美国），配化学工作站。

玻璃注射器：100mL，6×50mL。体积刻度误差应校正。

微量注射器：10μL。体积刻度误差应校正。

毛细管色谱柱：HP-1(30m×0.53mm×1.5μm)。

检测器：氢火焰离子化检测器(FID)。

4. 采样

在采样地点打开活性炭管，与空气采样器进气口垂直连接，以 0.5L/min 的速度，抽气 10L。采样后，将管的两端套上塑料帽，记录采样时的温度和大气压力。

5. 分析步骤

5.1 色谱分析条件的确定

柱温：30℃以 5℃/min 速度上升至 60℃，保持 5min；进样器温度：200℃；检测器温度：200℃；载气(N₂)流量：1mL/min；氢气(H₂)流量：4 mL/min；空气流量：400 mL/min；尾吹气流量：20 mL/min；进样方式：萃取后 10:1 分流直接进样。

5.2 绘制标准曲线和测定计算因子

于 2 个 50mL 容量瓶中, 先加入少量二硫化碳, 用 10 μ L 注射器准确量取一定量的苯、甲苯分别注入容量瓶中, 加二硫化碳至刻度, 配成一定含量的储备液。临用前取一定量的储备液用二硫化碳逐级稀释成苯、甲苯含量为 0.005、0.01、0.05、0.2 μ g/mL 的混合标准溶液。分别取 1 μ L 进样, 测定保留时间及峰高, 每个含量重复三次, 取峰高的平均值, 以苯、甲苯的含量为横坐标, 平均峰高为总坐标, 绘制标准曲线。

5.3 样品分析

将活性炭倒入具塞刻度试管中, 加 1.0mL 二硫化碳, 塞紧管塞, 放置 1h, 并不时振荡, 取 1 μ L 进色谱柱, 用保留时间定性, 峰高定量。每个样品作三次分析, 求峰高的平均值。同时, 取一个未经采样的活性炭管按样品管同样操作, 测量空白管的平均峰高。

6. 结果计算

6.1 将采样体积按下公式换算成标准状态下的采样体积。

$$V_0 = \frac{V_1 T_0 p}{273 + t p_0}$$

式中 V_0 ——换算成标准状态下的采样体积 (L)。

V_1 ——采样体积 (L)

T_0 ——标准状态下的绝对温度 (273K)

T ——采样时采样点的温度 ($^{\circ}$ C)

p_0 ——标准状态下的大气压力 (101.3kPa)

p ——采样时采样点的大气压力 (kPa)。

6.2 空气中苯、甲苯和含量按下式计算

$$C = \frac{(h - h_0) B_s}{V_0 E_s} \times 1000$$

式中 C ——苯、甲苯的含量 (mg/m^3)。

B_s ——由标准溶液所绘的标准曲线得到的校正因子 [$\mu\text{g}/(\mu\text{L} \cdot \text{mm})$]

E_s ——由实验确定的二硫化碳提取的效率。

h ——样品峰高的平均值。

h_0 ——空白管的峰高。

附录III 硫代硫酸钠标准溶液的制备及其标定方法

1.1 试剂

(1)0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液: 称取 12.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 用新煮沸并冷却的蒸馏水溶解, 加入 0.1g Na_2CO_3 。再用新煮沸并冷却的蒸馏水稀释至 500mL, 存于棕色瓶中, 于暗处放置 7~14 天后标定, 若溶液呈现浑浊时间, 应该过滤。

(2)6mol/L HCl 溶液:

(3)20%的 KI 溶液: 称取 25.0gKI, 于烧杯中加适量水溶解后, 定量转入 100mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

(4)10%KSCN 的溶液: 称取 11.1111g KSCN, 于烧杯中加适量水溶解后, 定量转入 100mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

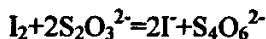
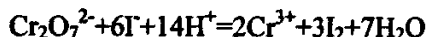
(5)0.02mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液: 称取 1.446g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 于烧杯中加适量水溶解后定量转入 250mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

(6)1mol/L H_2SO_4 溶液: 取 28mL 浓硫酸, 缓慢加入水中, 冷却后, 稀释至 500mL。

(7)0.5%的淀粉溶液: 将 0.5g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状后, 再加入 100mL 沸水, 并煮沸 2~3min 至透明溶液。冷却后, 加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌保存。

2.2.硫代硫酸钠溶液的标定

移取 0.02mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 25.00mL 于锥形瓶中, 加入 5mL20%的 KI 溶液、5mL6mol/LHCl 溶液。立即盖入表面皿, 轻轻摇匀, 于暗处放置 5min, 再加水稀释至 100mL。用待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至浅黄绿色时, 加入 5mL 淀粉溶液, 继续滴定到蓝色刚好消失, 即为终点。化学反应式如下:



其准确含量用下式计算:

$$C = 6 \times 0.02 \times 25 / V$$

式中 C: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的含量。

V: 所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积。

平行滴定两次, 所用其溶液相差不能超过 0.05mL。

第一次滴定: V=29mL 则 C=0.345mol/L

第二次滴定: V=28mL 则 C=0.356mol/L

附录 IV 甲醛标准储备液的标定

量取 10mL 甲醛溶液置于 500mL 容量瓶中，用水稀释定容。吸取 5.0mL 甲醛标准储备液置于 250mL 碘量瓶中，加 0.1mol/L 碘溶液 30.0mL，立即逐滴地加入 30g/100mL 氢氧化钠溶液至颜色褪到淡黄色为止（大约 0.7mL）。静置 10min，加（1+5）盐酸溶液 5mL 酸化，（空白滴定时需多加 2mL），在暗处静置 10min，加入 100mL 新煮沸但已冷却的水，用标定好的硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加入新配制的 1g/100mL 淀粉指示剂 1mL，继续滴定至蓝色刚刚消失为终点。同时进行空白测定。按下式计算甲醛标准储备液含量。

$$\text{甲醛(mg/mL)}=(V_1-V_2)\times C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}\times 15.0/5.0$$

式中 V_1 ——空白消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值（mL）；

V_2 ——标定甲醛消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值（mL）；

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ——硫代硫酸钠溶液的含量（mol/L）；

15.0——甲醛（1/2HCHO）摩尔质量；

5.0——甲醛标准储备液取样体积（mL）。

滴定结果为： $V_1=30.5\text{mL}$

$$V_2=1\text{mL}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}=0.0992\text{mol/L}$$

甲醛溶液的含量为 8.7892mg/mL。

致 谢

本论文的工作是在导师任凤莲教授的悉心指导下顺利完成的。从选题，制定实验方案，查阅文献资料，解决实验中出现的困难，购买仪器药品，到论文的撰写，每一步工作无不凝结着任老师的心血和汗水。三年来，任老师对我不仅在学习上，还且在生活上都倾注了无微不至的关怀与照顾。由衷地感谢导师对我学业上的谆谆教诲和生活上的无私关怀！任老师平易近人、高尚的品德，严谨认真、求实的治学态度，崇高的敬业精神和敢于攻关、勇于创新的开拓精神使我受益非浅，并是我终生学习的榜样！

本论文工作的完成同时得到了化工院的许多老师的热心指导和帮助。我的小师弟和小师妹们也给予了很大的支持和帮助。在此由衷地感谢这三年来教育、关心以及帮助过我的所有老师和小师弟和小师妹们！

在此，我要特别感谢我的朋友高汨在仪器设备方面给我提供了极大的便利。

深深地感谢我的父母及家人多年来对我生活上的无限关心和支持、精神上的不断鼓励，使我在困难和挫折面前坚定信心，顺利完成学业。

何轶伦

2004年12月于长沙



攻读学位期间主要的研究成果

- [1] 何轶伦, 任凤莲. GC-FID 气相色谱测定室内空气中的甲醛. 云南化工, 2004, 6
- [2] 何轶伦, 任凤莲. 室内空气中有毒气体的浓缩预处理. 第三次绿色化学化工学术会暨第六次色谱学术会论文集, 2004. 5:96-97
- [3] 何轶伦, 任凤莲. SPME-GC-MS 定性测定室内空气中的挥发性有机化合物. 高等学校化学学报 (审稿)
- [4] 何轶伦, 任凤莲, 高洲. 自制的固相微萃取装置-气相色谱法测定室内空气中痕量苯的研究. 中南大学学报 (审稿)