

# TD/GC-MS 法分析燃放烟花爆竹产生的大气有机污染物

魏荣霞<sup>1</sup>, 周 围<sup>\* 1 2</sup>, 解迎双<sup>2</sup>, 张雅珩<sup>2</sup>, 吴岳华<sup>3</sup>

(1. 西北师范大学地理与环境科学学院, 兰州 730070; 2. 甘肃出入境检验检疫局综合技术中心, 兰州 730320;  
3. 甘肃农业大学食品科学与工程学院, 兰州 730070)

**摘 要:** 利用热脱附/气相色谱-质谱(TD/GC-MS)联用技术初步分析了实验室燃放烟花爆竹产生的大气有机污染物。将烟花爆竹在密闭的实验室里进行燃放,用装有 Tenax-TA 吸附剂的不锈钢采样管以 200 mL/min 流量富集,连接热脱附装置进行解吸,最后通过气质联用技术结合 massworks 软件综合定性,结果表明爆竹类鞭炮燃放过程中会产生 3 种大气污染物,分别是二氧化硫、二硫化碳和糠醛。烟雾型烟花燃放产生 24 种有毒大气污染物,分属于呋喃、醛酮、芳烃、醇酯和酚 4 类。

**关键词:** 烟花爆竹; 大气污染物; 热脱附气质联用

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2013)03-098-05

目前关于烟花爆竹对环境的影响研究主要集中在烟花爆竹燃放后所产生的环境噪声、颗粒物、SO<sub>2</sub>、氮氧化物、气溶胶等方面。文献[1-2]采用甲苯、甲醇吸收的方法对燃放烟花可能产生的致癌物质如多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)进行了气相色谱质谱联用的研究。文献[3-4]研究了产生的源挥发性污染物。

对空气中挥发性有机物(VOCs)的研究方法主要有溶剂解析法、固相微萃取法、热解吸法 3 种。热解吸法已成为国内外分析 VOCs 的主要方法。本研究采用热脱附(TD)/气相色谱(GC)-质谱(MS)联用技术对满堂红鞭炮和 colorball 烟花燃放后的产物进行分析,该法具有直接溯源、快速全面等优点,通过 massworks 软件和标准物质的综合定性得到结果,定性方法准确可靠。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

7890A-5975C 气相色谱质谱仪(美国安捷伦公司);自动热脱附解吸仪;低流量采样泵;不锈钢吸附管(管长 90 mm,内径 6.4 mm),Tenax-TA 吸附剂;色谱柱:SE-54 80 m × 200 μm i. d × 0.25 μm 弹性石英毛细管柱。

丙酮(95%)、苯(95%)、甲苯(98%)、乙苯

(100%)、对二甲苯(100%)、3-甲基己烷(95%)、2-甲基呋喃(99%)。Massworks 软件。

### 1.2 样品来源

A: 市售浏阳满堂红鞭炮(2 万响),由浏阳市大瑶友爱花炮厂生产。产品级别 C 级,单个含药量 0.05g,属于氯酸盐类爆竹。

B: 市售 Color ball 烟雾型烟花。由浏阳市澄潭江镇龙潭鞭炮厂生产。单个含药量约 2.3g,产生紫黄蓝 3 种烟雾。3 种色彩的烟雾球各燃放 3 个。

### 1.3 吸附管的制备

不锈钢空吸附管规格为 90 mm × 6.4 mm,内填装 150 mg Tenax-TA 吸附剂(使用前在 300℃ 下活化 1h),采样前用 30 mL/min 的高纯氮气在 300℃ 下吹扫 30 min 进行老化。

### 1.4 采集方式

在一个密闭的实验室内对烟花爆竹燃放前后的空气分别进行采集。SKC 低流量采样泵连接 3 个 Tenax-TA 吸附管,设置泵流量为 200 mL/min 进行 3 管平行采样,采样时间为 3h,采样完毕后盖上采样管帽子封口备用。

### 1.5 仪器参数

(1) 热脱附参数:一级解析时间为 7 min,二级解析时间为 5 min,一级解析温度为 260℃,二级

收稿日期:2012-10-15

E-mail: wrongxia2006@163.com

解析温度为 200℃,六通阀温度为 180℃,传输线温度为 200℃,冷阱吸附温度为 -30℃,载气压力 280kpa,进样时间:45s。

(2) 气相色谱参数:进样口温度为 250℃,分流进样,分流比为 1:1,采用程序压力控制模式:初压为 74.7 kPa 保持 0.5 min 以 68.85 kPa/min 升至 0.281 MPa 保持 60 min,升温程序:50℃ 保持 1 min 然后以 4℃/min 升至 280℃ 保持 1.5 min,载气采用高纯 He。

(3) 质谱参数:采用电子轰击离子源(EI),离子源温度为 230℃,四极杆温度为 150℃,辅助加热区温度为 250℃,扫描质量数范围为 30 Da-600 Da。

## 2 结果和讨论

### 2.1 采样时间的确定

本研究以 Colourball 样品为例,进行了不同时间采样量的实验。优化结果比较 1、2 和 3h 不同采样时间的色谱图发现,当采样时间为 3h 时,小分子的轻物质含量变少,但重组分出现的多了,所以选择 3 h 采样。

### 2.2 质谱解析

为了提高质谱解析的准确度,本研究使用美国 Cerno Bioscience 公司研发的 MassWorks 软件,该软件通过建立校正函数方程,并将同位素效应、仪器噪音过滤及峰形补偿等纳入函数方程中,获得目标化合物的精确分子质量数值。其 MSIntegrity 技术可以使四极杆质谱仪器质量精度提高 100 倍,精度达到  $\times 10^{-6}$  级<sup>[5-7]</sup>。与此同时本研究选用了 7 种标准品对本实验的质谱解析结果进行验证,正确率达 100%,NIST 谱库在一些化合物进行检索时,得

到的匹配度要低于 90,例如 7.555 min 的化合物,谱库检索的匹配度仅为 65,分子式为 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O,这样的匹配度用来确定化合物是远远不够的,将会使定性结果不准确,利用 Massworks 分析该化合物,得到精确分子量为 58.0419 Da,设置 CLIPs 的检索的质量误差为 20 m Da 后。其中排在第一位的是 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O,谱图准确度为 98.1054,因此就可以确定该化合物的分子式为 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O,再利用标准品进行了验证,从而确定该物质为丙酮。结果表明本研究使用 massworks 软件和 NIST08 谱库综合定性准确可靠。本研究还对部分 NIST 谱库定性匹配度较低的物质利用该软件进行了定性分析。

表 1 中羟基丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) m/z 43 的碎片是连于叔碳上的甲氧基 CH<sub>3</sub>O 丢失而形成的;1,3-二甲基环戊烷(C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>) m/z 81 的碎片是环戊烷上丢失一个 CH<sub>3</sub> 而形成的;2-环戊烯酮(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) 环戊烯上  $\pi$  键的电离能比 CO 键的电离能低,因此 2-环戊烯酮分子被电离是时优先失去  $\pi$  电子而形成游离基和电荷中心。在游离基中心的诱导下发生 a 断裂反应,造成环的断裂,接着再发生  $\delta$  断裂反应(丢失 CH<sub>3</sub>) 和 i 断裂反应生成 m/z 54 的碎片离子;2(3H)-呋喃酮(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) m/z 70 的碎片离子是呋喃环丢失 CO 而形成的;2-乙酰基呋喃(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) 中乙酰基失去甲基形成稳定的中性丢失,产生较高的 m/z 95 的碎片;2(5H)-呋喃酮(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) m/z 55 的碎片是呋喃环经过开环丢失 CHO 和 CO 而形成的;3-环戊烯-1-酮(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) 是环戊烯经过 a 断裂反应失去乙烯基 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 而形成 m/z 70 的碎片离子。

表 1 NIST 谱库匹配度较低物质的碎片 massworks 检索表

Tab. 1 Fragmentation's massworks retrieve table for lower Matching degree materials in NIST library

分子式	保留时间 t/min	碎片检索	精确质量数 (Da) / (g/mol)	光谱精度 (排序)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11.146	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	43.0029	98.7456(1)
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	13.680	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	81.0340	98.8383(1)
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	18.649	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	54.0106	99.0945(1)
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	20.297	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	70.0419	98.7027(1)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	22.456	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	94.9980	99.2181(1)
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	22.551	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O	55.0425	99.2284(1)
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	23.026	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70.0419	98.4363(1)

### 2.3 实验结果

实验结果见图 1, 2。浏阳满堂红鞭炮(2 万响)燃放所产生的大气污染物和 Colour ball 烟雾型烟花燃放产生的大气污染物见表 2, 3。通过对浏

阳满堂红鞭炮燃放后的产物进行分析,检测到了 SO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub> 和糠醛 3 种源污染物质,分别占了总量的 1.24%、0.36%、0.81%。

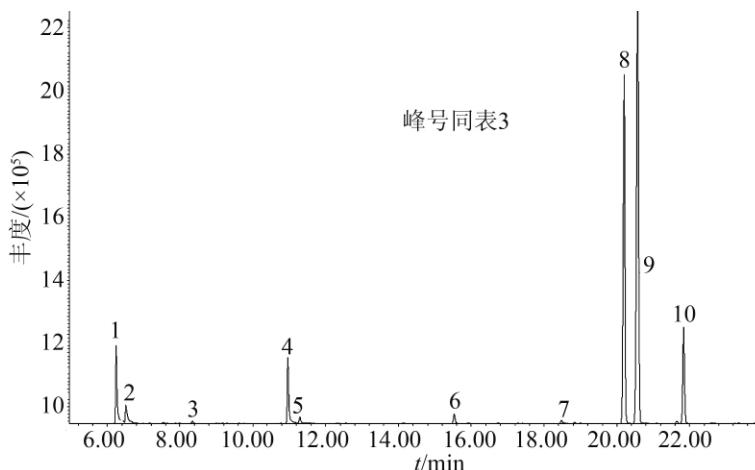


图 1 满堂红鞭炮燃放后产生的物质总离子流色谱图(TIC)

Fig. 1. Total ion chromatogram (TIC) of components from setting off fireworks

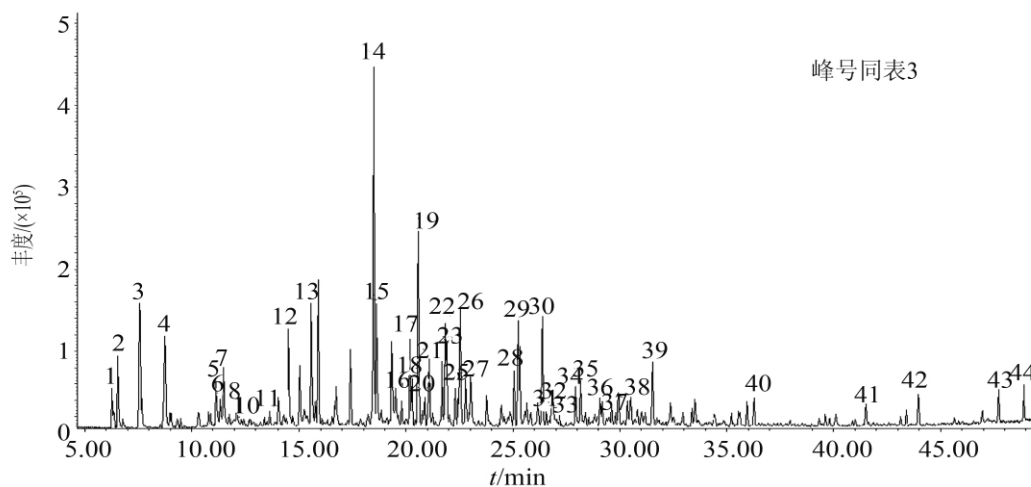


图 2 Colour ball 烟花燃放时的物质总离子流图(TIC)

Fig. 2 Total ion chromatogram (TIC) of components from setting off Colour ball fireworks

表 2 浏阳满堂红鞭炮(2 万响)燃放产生的大气污染物成分解析

Tab. 2 Atmospheric organic pollutants of setting off Liuyang firecrackers (20000 ring)

峰号	中文名称	分子式	保留时间 t/min	Massworks 软件分析		NIST08 分析 匹配度 (排序)	标准品 确证
				精确 质量数	光谱精度 (排序)		
1	二氧化碳*	CO <sub>2</sub>	6.254	44.0098	99.0702(1)	3(1)	
2	二氧化硫	SO <sub>2</sub>	6.543	63.9819	98.9336(1)	90(1)	
3	二硫化碳	CS <sub>2</sub>	8.336	75.9491	98.6913(1)	83(3)	
4	正丁醇*	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	10.296	74.0732	98.2398(1)	90(1)	

续表 2(Continued Tab. 2)

峰号	中文名称	分子式	保留时间 t/min	Massworks 软件分析		NIST08 分析 匹配度 (排序)	标准品 确证
				精确 质量数	光谱精度 (排序)		
5	苯*	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10.97	78.0469	99.1202(1)	90(1)	苯
6	甲苯*	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	15.538	92.0826	98.4301(1)	80(1)	甲苯
7	糠醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	18.476	96.0214	98.5139(1)	91(1)	
8	乙苯*	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	20.189	106.0783	99.2674(1)	95(1)	乙苯
9	对二甲苯*	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	20.562	106.0783	99.5229(1)	97(1)	对二甲苯
10	间二甲苯*	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	21.838	106.0783	98.5139(1)	97(1)	

注 “\*”表示该化合物为本底中大气内已含有的物质

表 3 Colour ball 烟花在燃放时所产生的大气污染污染物成分解析

Tab. 3 Identification of atmospheric organic pollutants of setting off color ball fireworks

峰号	中文名称	分子式	保留时间 t/min	Massworks 软件分析		NIST08 分析 匹配度 (排序)	标准品 确证
				精确 质量数	光谱精度 (排序)		
1	二氧化碳*	CO <sub>2</sub>	6.252	44.0098	99.0702(1)	3(1)	
2	二氧化硫*	SO <sub>2</sub>	6.528	63.9819	98.9336(1)	90(1)	
3	丙酮*	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	7.555	58.0419	98.1054(1)	65(1)	丙酮
4	巴豆醛*	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	10.773	70.0419	98.2253(1)	90(1)	
5	羟基丙酮	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11.146	74.0368	98.1458(1)	80(2)	
6	苯*	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	11.33	100.1252	96.3639(1)	91(1)	苯
7	3-甲基己烷*	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	11.499	100.1252	98.0093(1)	90(1)	3-甲基己烷
8	顺-1,3-二甲基环戊烷*	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	12.127	98.1095	98.8507(1)	78(2)	
9	1,2-二甲基环戊烷*	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	12.225	98.1095	98.1772(1)	91(1)	
10	正庚烷*	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	12.397	100.1252	99.1022(1)	91(1)	
11	甲基环戊烷*	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	13.68	98.1095	98.3584(1)	90(1)	
12	2-甲基咪喃	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	14.534	82.0419	98.5004(1)	94(1)	2-甲基咪喃
13	甲苯*	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	15.572	92.0625	98.5044(1)	94(1)	甲苯
14	咪喃甲醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	18.505	96.0211	98.6598(1)	97(1)	
15	2-环戊烯酮	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	18.649	82.0419	98.4523(1)	91(1)	
16	2-咪喃醇	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	19.333	98.0368	97.0327(1)	98(1)	
17	乙苯*	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	20.207	106.0788	97.5458(1)	93(1)	乙苯
18	2(3H)-咪喃酮	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	20.297	98.0368	98.974(1)	90(2)	
19	对二甲苯*	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	20.596	106.0788	96.0368(1)	97(1)	对二甲苯
20	苯乙炔 <sup>e</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	20.888	102.047	98.5621(1)	93(2)	
21	2-环戊烯-1,4-二酮	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	21.092	96.0211	98.8668(1)	91(1)	
22	邻二甲苯*	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	21.863	106.0788	98.8149(1)	97(1)	
23	甲酸糠酯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	21.961	126.0317	99.2181(1)	86(1)	
24	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	22.314	96.0575	98.2712(1)	91(1)	
25	2-乙酰基咪喃	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	22.456	110.0368	99.0663(1)	90(3)	
26	2(5H)-咪喃酮	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	22.551	84.0211	98.3695(1)	72(1)	
27	3-环戊烯-1-酮	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	23.026	98.0368	98.5279(1)	80(1)	
28	5-甲基咪喃醛	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	25.049	110.0368	99.348(1)	95(1)	
29	苯甲醛*	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	25.23	106.0788	98.8149(1)	95(2)	
30	苯甲腈	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	26.38	103.0423	99.214(1)	95(3)	
31	癸烷*	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	26.57	142.1722	98.1411(1)	92(1)	

续表 3(Continued Tab. 3)

峰号	中文名称	分子式	保留时间 t/min	Massworks 软件分析		NIST08 分析 匹配度 (排序)	标准品 确证
				精确 质量数	光谱精度 (排序)		
32	1,2,3-三甲苯*	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	26.866	120.0939	97.9927(1)	91(1)	
33	苯并呋喃	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	27.181	118.0419	98.7682(1)	93(3)	
34	1,4-二氯苯*	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	27.944	145.989	98.1075(1)	97(1)	
35	3-甲基环戊烷-1,2-二酮	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	28.165	112.0524	98.6419(1)	93(1)	
36	对甲基苯酚	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	29.068	108.0675	98.118(1)	98(1)	
37	茚	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	29.632	116.0616	99.261(1)	95(1)	
38	苯乙酮	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	30.348	120.0575	98.7219(1)	91(2)	
39	N,N-二甲基苯胺	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	31.546	121.0891	98.3029(1)	94(1)	
40	萘*	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	36.298	128.0625	98.6991(1)	93(1)	
41	间苯二甲腈	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	41.492	128.0374	98.7346(1)	94(1)	
42	联苯*	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	43.969	154.0783	98.0581(1)	93(1)	
43	2,4-二叔丁基苯酚*	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	47.728	206.1671	91.2075(1)	97(1)	
44	邻苯基苯酚	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	48.891	170.0732	99.1631(1)	96(1)	

注：“\*”表示该化合物为本底中大气内已含有的物质，“#”表示进一步进行 massworks 碎片检索的物质见表 1

通过对 Colour ball 烟花在燃放后的产物进行分析,得出 24 种源污染物质,其中主要物质是呋喃甲醛,共计五类。第一类是呋喃类(3 种)占了所有物质总量的 4.33%。第二类是醛酮类(11 种),占了物质总量的 25.64%。第三类是芳烃类(6 种)。第四类是酯醇类(2 种),占了物质总量的 3.9%。第五类是酚类(2 种),占了总量的 1.83%。

#### 参考文献

[1] Fleischer O, W ichmann H, Lorenz W. *Chemosphere*, 1999, 39 (6) : 191

[2] PDyke, PColeman, Ray James. *Chemosphere*, 1997, 34(1) : 191  
 [3] 张宁,张翔,袁悦. *安全与环境学报*, 2010, (6) : 307  
 [4] 戴斐,高翔. *分析试验室* 2010 29(2) : 56  
 [5] Wang Y, Prest H. *Chromatography*, 2006, 27(3) : 135  
 [6] Gu M, Wang Y D, Zhao XG, *et al.* *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2008, 20 (5) : 764  
 [7] Erve J C L, Gu M, Wang Y D, *et al.* *J Am Soc Mass Spectrom*, 2009, 20 (11) : 2058

### TD/GC-MS analysis of atmospheric organic pollutants from setting off fireworks and firecrackers

WEI Rong-xia<sup>1</sup>, ZHOU Wei<sup>\* 1 2</sup>, XIE Ying-shuang<sup>2</sup>, ZHANG Ya-heng<sup>2</sup> and WU Yue-hua<sup>3</sup> (1. College of Geography and Environment Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070; 2. Central Laboratory of Technical Center of Gansu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Lanzhou 730020; 3. College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070), *Fenxi Shiyanshi* 2013 32(03) : 98 ~ 102

**Abstract:** The air organic pollutants of setting off fireworks and firecrackers in laboratory were analyzed preliminarily by thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TD/GC-MS) hyphenated technique. This study set off fireworks and firecrackers in closed chambers and the stainless steel sampling tube filled with Tenax-TA adsorbent at a flow rate of 200 mL/min to enrich and connected to the thermal desorption device for desorption, finally GC-MS technique combined with the massworks software to identify the components. It was concluded that setting off firecrackers generated 3 kinds of atmospheric pollutants such as Sulfur dioxide, carbon disulfide and furfural. And the Smoke-type fireworks generated 23 kinds of atmospheric pollutants, including five categories, furans, aldehydes and ketones, aromatic hydrocarbons, esters and phenols.

**Keywords:** Fireworks and firecrackers; Atmospheric organic pollutions; Thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry