

采用无制冷剂热脱附技术，结合气相色谱-单四极杆质谱联用法 (GC/MSD)，用于美国 EPA TO-15 标准的环境空气监测分析

作者

Hannah Calder 和
Helen Martin
Markes International Ltd,
Llantrisant, UK
Tarun Anumol 和
Cassie Eisele
安捷伦科技有限公司
Wilmington, DE, USA

摘要

本应用简报介绍了利用 GC/MS 分析各种相对湿度下加湿采样罐中的空气毒物样品，使用无需制冷剂的系统进行热脱附预浓缩。65 种目标化合物（挥发性范围从丙烯到萘）的检测均获得了优异的峰形，并且性能符合美国 EPA 方法 TO-15 所要求的标准，包括低至 4 pptv 的方法检出限。

简介

监测环境空气中的化学物质对于确定其对环境和全球气候的影响非常有必要。这推动了许多国家和国际法规的制定，主要为了应对业界对环境（主要是城市）空气、工业排放物和垃圾填埋气体中可能有有害的挥发性有机物 (VOCs) 越来越多的关注。

此类 VOCs 的分析根据许多标准方法进行，这些标准方法需要使用吸附管（泵送或被动）、采样罐或在线技术。每种方法都有其自身的优势和适用范围，其中罐采样是美国和中国最常用的方法。如需使用该方法获得所需的检出限，需要通过预浓缩聚集分析物，还需要选择性除去大多数组分。该方法在最常用的罐采样标准方法（美国 EPA 方法 TO-15）中有所规定^[1]。

虽然罐采样很常用，但传统的罐预浓缩技术受到目标分析物和浓度范围越来越大，以及采样位置温度和湿度范围的挑战。高湿度样品的处理尤其重要，因为水分进入分析仪器后会对分析物响应和重现性产生不良影响，同时还会缩短色谱柱和检测器的使用寿命。

本应用简报展示了如何结合使用采样罐自动进样器、基于捕集阱的新型除水装置，以及热脱附气质联用系统 (TD-GC/MS)，按照美国 EPA 方法 TO-15 分析各种湿度

下采样罐中的一系列挥发性空气毒物。应注意的是，尽管某些分析人员采用术语 TO-15 笼统地描述罐采样，但本研究的重点是遵循该方法的具体要求。

美国 EPA 方法 TO-15 概述

关键操作总结如下。

1. **采样：**清洁并排空采样罐后，将其置于采样点。打开采样罐阀门，使用流量控制器将空气经过滤器吸入罐中。达到设定的恒定流量对应的采样时间后，关闭采样罐阀门并盖好盖子
2. **储存：**将样品保持在室温下，应尽快进行分析，最迟不得超过采样后 20 天
3. **样品分析：**引导罐中一定体积的样品通过固体多吸附剂浓缩仪。在采样过程中，样品中的一部分水蒸气穿透浓缩仪，穿透程度取决于多吸附剂的组成、采样持续时间及其他因素。用氮气干吹浓缩仪以进一步减少样品的含水量，同时保留目标化合物。完成浓缩和干燥步骤后，对 VOCs 进行热脱附，使其裹挟在载气流中，然后将其捕集到低温捕集阱或小体积多吸附剂捕集阱中，使其浓缩至较小体积。随后通过热脱附使样品从捕集阱中释放出来，并将其转移到气相色谱柱上进行分离

4. **化合物鉴定和定量：**方法 TO-15 使用 GC/MS 对样品进行定性和定量分析。对于线性四极杆 MS，监测宽 m/z 范围（扫描模式）或者可以使用选择性离子扫描 (SIM) 模式监测相关目标化合物。检查总离子流色谱图中各个峰的质谱，并根据定量离子和定性离子的强度鉴别 VOCs。然后将获得的质谱与（在类似条件下获取的）谱库谱图进行比较，以鉴定化合物。对于任何鉴定的化合物，将定量离子的丰度与已知浓度的化合物的丰度进行比较，以确定样品中该化合物的浓度

实验部分

仪器

本研究的分析系统为配备 Kori-xr 除水装置和 UNITY-xr 热脱附仪的 CIA Advantage-xr 采样罐自动进样器，与配备 Extractor EI 离子源和 6 mm 透镜（部件号 G3870-20448）的 Agilent 7890B 或 8890 GC 和 5977B 单四极杆 GC/MSD 系统联用。

表 1 和表 2 给出了采样罐、TD、GC 和 MS 参数。

表 1. GC 和 TD 参数

参数	值
气相色谱	Agilent 7890B 或 8890 GC
色谱柱	Agilent J&W DB-624, 60 m × 0.32 mm × 1.80 μm (部件号 123-1364)
恒流	1.5 mL/min
后不锈钢进样口 He	不分流
进样口温度	250 °C
柱温箱升温程序	30 °C (保持 5 min) 以 5 °C/min 升至 230 °C (保持 0 min)
总运行时间	45 min
MS 传输线温度	230 °C
进样量	N/A
载气	氮气, 1.5 mL/min
罐采样	
仪器	CIA Advantage-xr (Markes International)
样品体积	最高 400 mL (对于 50%-100% RH 的样品)
除水	
仪器	Kori-xr (Markes International)
捕集阱温度	-30 °C/+300 °C
TD	
仪器	UNITY-xr (Markes International)
流路	160 °C
IS 定量环填充	1.0 min
定量环平衡时间	0.1 min
IS 定量环进样	50 mL/min 下 1.0 min
样品流速	50 mL/min
采样后	
管线吹扫	5 min, 50 mL/min (使用 Kori-xr)
捕集阱吹扫	50 mL/min 下 1.0 min
冷阱	空气毒物 (部件号 U-T15ATA-2S)

标样配制

除非另有说明，否则将含有 65 种“空气毒物”的 1 ppm 标准品在 6 L 采样罐中用氮气平衡气体稀释至 10 ppbv。向采样罐中注入适量的水，使相对湿度达到 50%、75% 或 100%。

质谱采集方法

表 2. 质谱参数

参数	值
MSD	Agilent 5977B
模式	电子电离, 70 eV
离子源温度	300 °C
四极杆温度	200 °C
扫描范围	m/z 30-300

结果与讨论

结果参见表 A1 (参见附录)。

色谱

图 1 展示了在 50%、75% 和 100% 的相对湿度 (RH) 下获得的 10 ppbv TO-15 标样的典型分析结果，图 2 展示了挥发性各不相同的九种组分的提取离子色谱图 (EICs)。请注意，图中显示出优异的峰形，较轻的 VOCs 尤为明显，且三种湿度水平下的结果高度相似，表明 Kori-xr 模块能够在分析物捕集之前，在整个湿度范围内有效除水。

另一个值得注意的方面是，(正如预期那样) 三种高沸点组分的响应显著高于低沸点化合物，在较高湿度下未发生强度损失 (图 3)。

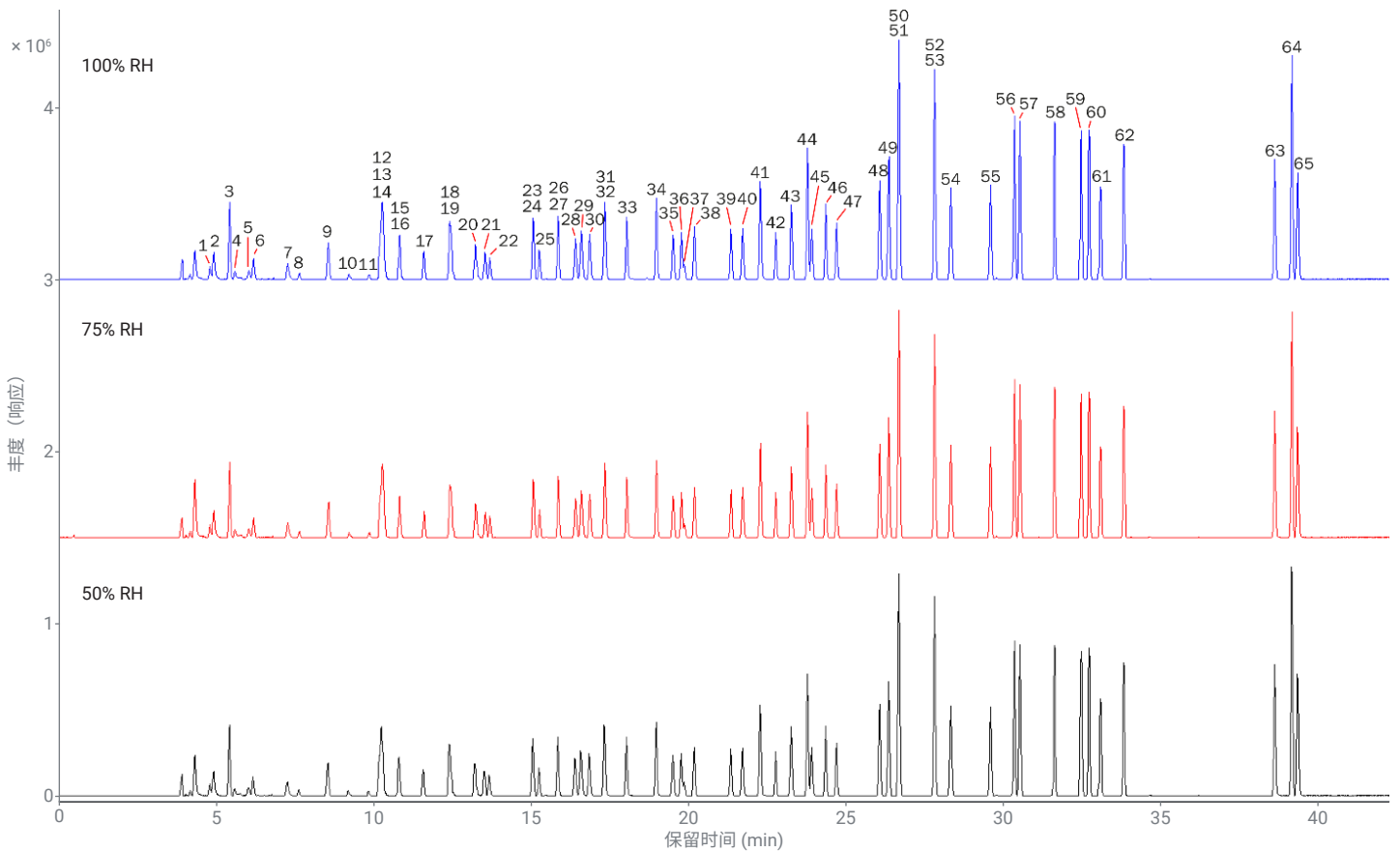
值得指出的是，无论是分析物捕集还是在气相色谱柱前端重新聚焦组分，无需使用液体制冷剂即可获得这一灵敏度水平。

线性

使用来自 10 ppbv 标样的 10、25、50、100、200、300 和 400 mL 样品计算体积线性。在 0.22、0.55、1.10、2.21、4.41、6.62、8.82 和 25 ppbv 下计算浓度线性。

在所有三种湿度水平下均获得了优异的系统线性 (表 A1)，50%、75% 和 100% RH 下 0.22-25 ppbv 分析物的平均 R² 值分别为 0.9993、0.9987 和 0.9992。图 4 展示了涵盖各种挥发性的九种化合物的 100% RH 样品的线性曲线。

请注意，对于大多数挥发性组分，较大的样品体积并未导致响应下降，说明不存在分析物穿透的问题。然而，在分析物响应足够高的情况下，使用较小的样品体积是有利的，因为这样减少了需要除去的水分量。



- | | | | |
|------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| 1 丙烯 | 18 1,2-二氯乙烯 | 35 1,2-二氯丙烷 | 52 邻二甲苯 |
| 2 二氯二氟甲烷 | 19 甲基叔丁基醚 | 36 甲基丙烯酸甲酯 | 53 苯乙烯 |
| 3 二氯四氟乙烷 | 20 己烷 | 37 对二氧六环 | 54 三溴甲烷 |
| 4 氯甲烷 | 21 1,1-二氯乙烷 | 38 一溴二氯甲烷 | 55 1,1,2,2-四氯乙烷 |
| 5 氯乙烯 | 22 乙酸乙烯酯 | 39 顺式-1,3-二氯乙烯 | 56 4-乙基甲苯 |
| 6 丁二烯 | 23 反式-1,2-二氯乙烯 | 40 4-甲基-2-戊酮 | 57 1,3,5-三甲苯 |
| 7 溴甲烷 | 24 甲基乙基酮 | 41 甲苯 | 58 1,2,4-三甲苯 |
| 8 氯乙烷 | 25 乙酸乙酯 | 42 反式-1,3-二氯乙烯 | 59 1,2-二氯苯 |
| 9 三氯氟甲烷 | 26 氯仿 | 43 1,1,2-三氯乙烷 | 60 1,4-二氯苯 |
| 10 乙醇 | 27 四氢呋喃 | 44 四氯乙烯 | 61 氯化苯 |
| 11 丙烯醛 | 28 1,1,1-三氯乙烷 | 45 甲基正丁基酮 | 62 1,3-二氯苯 |
| 12 1,1-二氯乙烯 | 29 环己烷 | 46 氯二溴甲烷 | 63 1,2,4-三氯苯 |
| 13 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 | 30 四氯甲烷 | 47 1,2-二溴乙烷 | 64 六氯丁二烯 |
| 14 丙酮 | 31 1,2-二氯乙烷 | 48 氯苯 | 65 萘 |
| 15 异丙醇 | 32 苯 | 49 乙苯 | |
| 16 二硫化碳 | 33 庚烷 | 50 间二甲苯 | |
| 17 二氯甲烷 | 34 三氯乙烯 | 51 对二甲苯 | |

图 1. 200 mL 含 65 种 10 ppbv 组分的 TO-15 标样在 50% RH、75% RH 和 100% RH 下的分析结果。为方便查看，对上方两条迹线进行了偏移

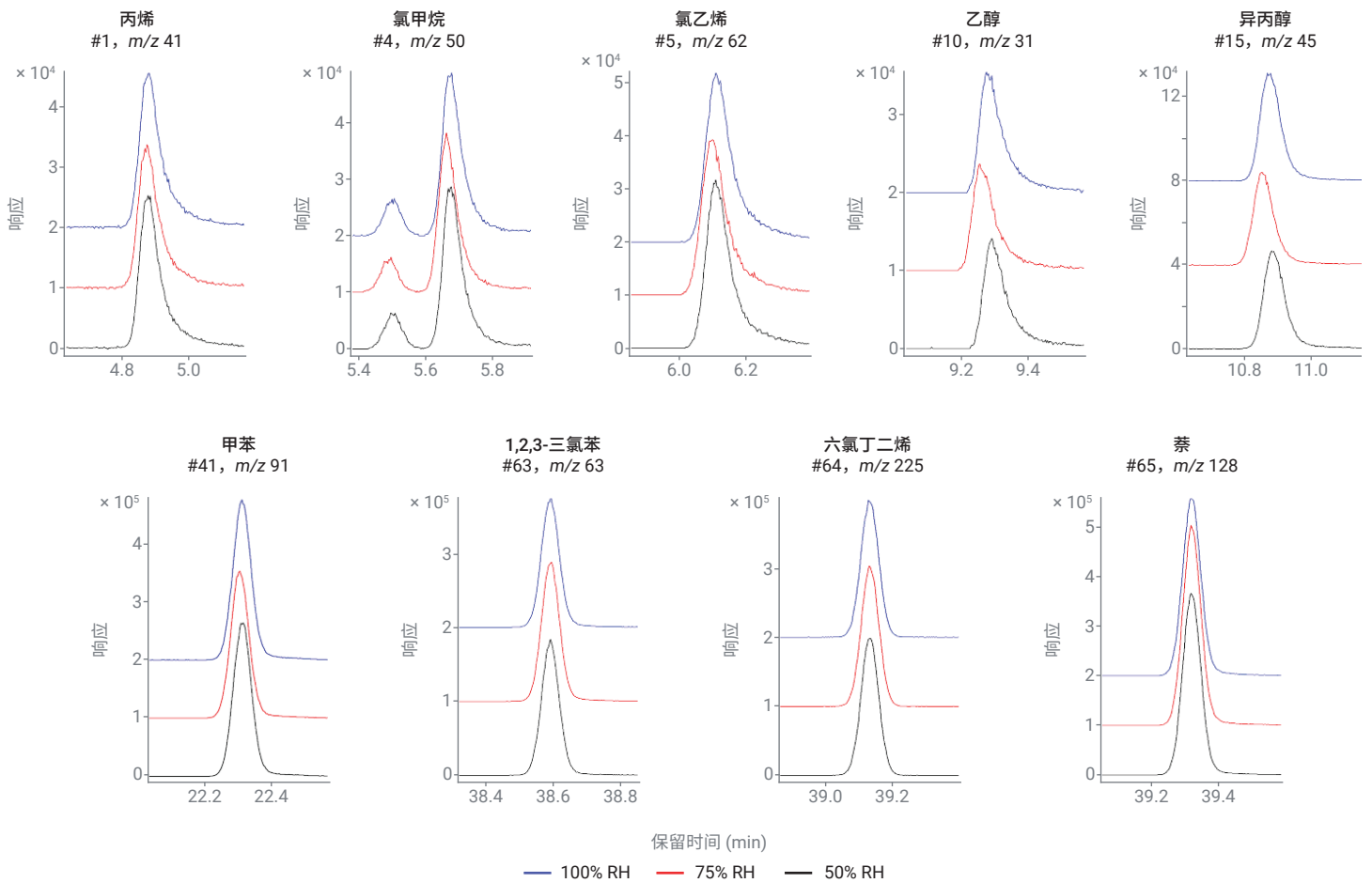


图 2. 图 3 展示了分析中九种选定分析物的提取离子色谱图。为方便查看，对每种情形下的上方两条迹线进行了偏移

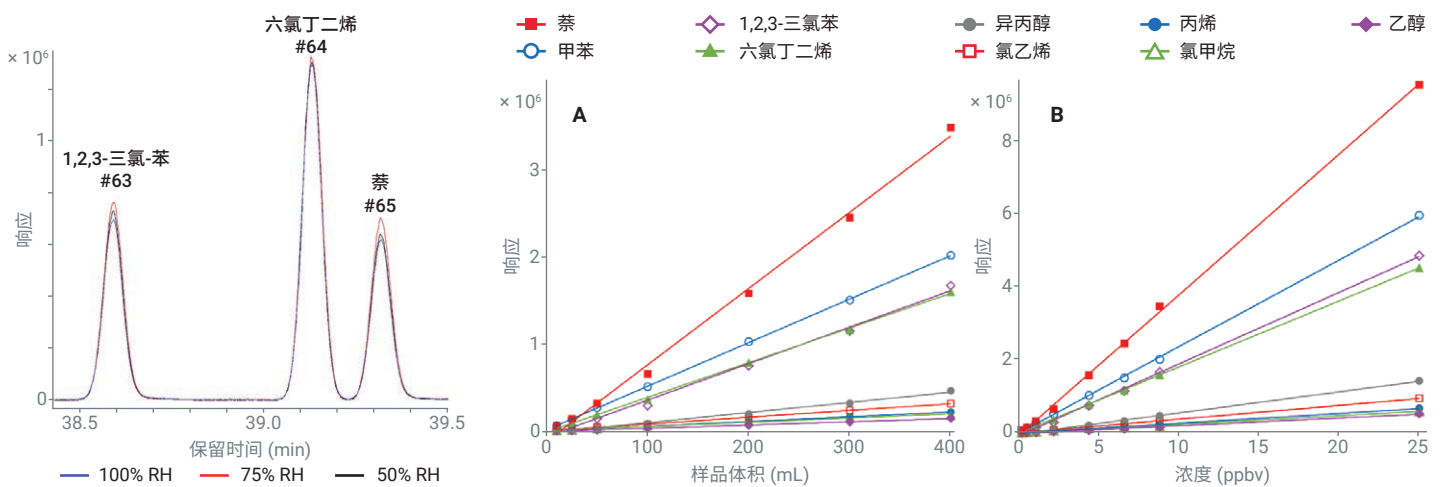


图 3. 图 3 的放大图 (零偏移), 表明混合物中三种挥发性最低的化合物在三种湿度下获得响应的相似性

图 4. 在 100% RH 样品中, 挥发性各不相同的九种化合物在 (A) 10–400 mL 和 (B) 0.22–25 ppbv 范围内的线性结果

方法检出限

根据 0.1 ppbv 下的 7 次重复进样计算方法检出限 (MDLs)^[2]。为符合方法 TO-15，要求 MDLs ≤ 0.5 ppbv。

计算结果显示，平均 MDL 为 14 pptv (表 A1)，65 种化合物中 54 种的 MDL 值为 20 pptv 或更低。MDL 范围从 4 pptv (包括二氯四氟乙烷、四氢呋喃、1,1,1-三氯乙烷和 1,2,4-三氯苯) 到 45 pptv (乙醇)，而丙烯具有 95 pptv 的单独离群值。这些值均远低于要求的 ≤ 0.5 ppbv。

重现性

方法 TO-15 要求校准表中每种化合物相对响应因子 (RRFs) 的 RSDs 计算值必须低于 30%，最多允许两个例外值，且不能超过 40%。

在三种湿度水平下获得的结果均满足方法 TO-15 的要求 (表 A1)。50%、75% 和 100% RH 水平下的平均值分别为 7.9%、9.0% 和 8.5%。

实际空气样品

为了说明该系统在实际空气样品分析中的性能，在前文所述的相同条件下对乡村空气进行了分析，发现 TO-15 列表中 65 种组分中的四种组分均处于可定量水平 (图 5)。

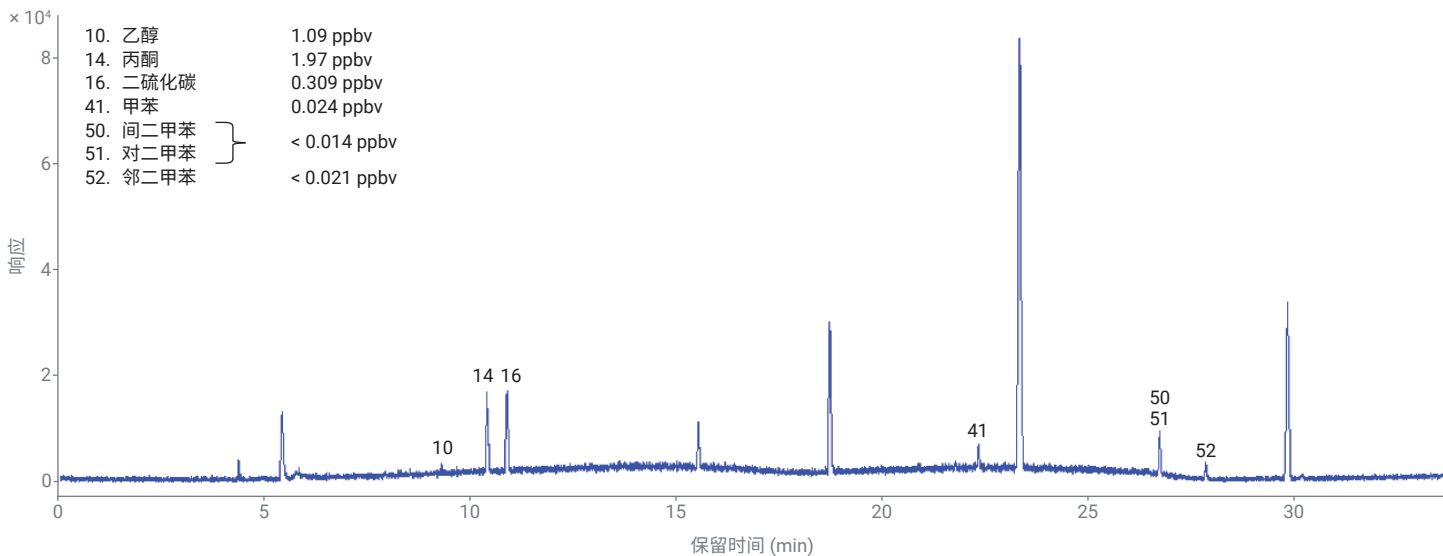


图 5. 使用前文所述的条件分析 250 mL 乡村空气所得的实际样品色谱图。图中标出了 TO-15 列表中的化合物

结论

综上所述，7890B 或 8890 GC 联用 5977B 单四极杆 MS，配合 CIA Advantage-Korixr-UNITY-xr 预浓缩系统，可以根据美国 EPA 方法 TO-15 对潮湿环境中的“空气毒物”进行可靠分析。

分析结果突出显示了含 65 种组分的 TO-15 混合物（从丙烯到萘）在 50%、75% 和 100% 相对湿度下的分析获得了优异的色谱性能。性能完全满足方法 TO-15 的要求，方法检出限低至 4 pptv。

至关重要的是，即使对于 TO-15 混合物中挥发性最强的组分，这一性能也能够实现，因为能够高效且选择性地除去潮湿空气流中的水分，同时不影响极易挥发有机化合物或极性物质的分析。此外，该系统使用电子捕集阱冷却，避免了与液态制冷剂相关的成本和不便。由于 GC/MSD 的稳定性和可靠性，该系统得以长期运行，同时生成符合美国 EPA TO-15 要求的数据。

参考文献

1. Compendium 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), Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air (second edition), US EPA, **1999**, www.epa.gov/homeland-security-research/epa-air-method-toxic-organics-15-15-determination-volatile-organic
2. 根据七次检测值的 99% 置信度标准偏差来计算 MDLs ($MDL = 3.143 \times \text{标准偏差} \times \text{浓度}$)

附录

表 A1. 在 50%、75% 和 100% 相对湿度下获得的 TO-15 标样的数据。生成了浓度范围 0.22–25 ppbv 内的线性 (R^2) 值

编号	化合物	RT (min)	50% RH			75% RH		100% RH	
			R^2	RRF RSD (%)	MDL (ppbv)	R^2	RRF RSD (%)	R^2	RRF RSD (%)
1	丙烯	4.894	0.9989	3.4	0.094	0.9996	4.0	0.9997	6.3
2	二氯二氟甲烷	5.032	0.9993	8.2	0.011	0.9993	9.7	0.9998	5.6
3	二氯四氟乙烷	5.500	0.9994	9.6	0.004	0.9991	12.5	0.9997	7.7
4	氯甲烷	5.686	0.9965	14.8	0.028	0.9933	12.3	0.9808	11.0
5	氯乙烯	6.122	0.9992	7.2	0.019	0.9983	6.5	0.9994	4.6
6	丁二烯	6.276	0.9991	5.1	0.009	0.9989	6.0	0.9998	2.0
7	溴甲烷	7.346	0.9988	10.5	0.020	0.9993	13.5	0.9988	14.4
8	氯乙烷	7.723	0.9996	6.2	0.016	0.9980	8.8	0.9870	9.1
9	三氯氟甲烷	8.646	0.9993	7.5	0.008	0.9991	11.0	0.9999	6.2
10	乙醇	9.299	0.9931	26.7	0.045	0.9866	13.4	0.9997	24.4
11	丙烯醛	9.925	0.9984	14.2	0.033	0.9984	26.5	0.9993	9.3
12	1,1-二氯乙烯	10.258	0.9993	3.7	0.006	0.9994	5.1	0.9998	1.2
13	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	10.337	0.9993	6.8	0.005	0.9994	8.1	1.0000	4.8
14	丙酮	10.401	0.9980	6.3	0.024	0.9982	5.5	1.0000	2.7
15	异丙醇	10.868	0.9979	23.4	0.016	0.9864	17.4	0.9981	18.8
16	二硫化碳	10.884	0.9994	2.8	0.007	0.9992	3.4	0.9999	0.9
17	二氯甲烷	11.657	0.9992	4.1	0.008	0.9996	4.4	0.9998	2.0
18	1,2-二氯乙烯	12.461	0.9996	3.6	0.005	0.9990	5.4	0.9999	1.6
19	甲基叔丁基醚	12.513	0.9985	7.8	0.008	0.9996	5.5	0.9997	4.2
20	己烷	13.285	0.9984	16.8	0.022	0.9982	16.2	0.9956	13.6
21	1,1-二氯乙烷	13.578	0.9996	6.6	0.011	0.9992	9.6	1.0000	5.5
22	乙酸乙烯酯	13.737	0.9991	3.6	0.011	0.9991	5.2	0.9998	1.5
23	反式-1,2-二氯乙烯	15.112	0.9988	3.2	0.008	0.9995	8.6	0.9998	3.6
24	甲基乙基酮	15.127	0.9995	4.6	0.034	0.9989	4.5	0.9998	9.2
25	乙酸乙酯	15.314	0.9995	2.8	0.025	0.9996	7.0	0.9999	5.5
26	氯仿	15.904	0.9994	7.4	0.005	0.9995	9.5	0.9999	5.5
27	四氢呋喃	15.912	0.9997	5.0	0.004	0.9995	10.5	0.9998	9.2
28	1,1,1-三氯乙烷	16.447	0.9992	10.8	0.004	0.9985	14.4	0.9999	8.2
29	环己烷	16.637	0.9992	6.8	0.018	0.9973	7.8	0.9999	8.8
30	四氯甲烷	16.902	0.9993	9.3	0.005	0.9987	12.3	1.0000	7.4
31	1,2-二氯乙烷	17.378	0.9997	6.8	0.014	0.9993	7.9	1.0000	3.5
32	苯	17.390	0.9993	12.3	0.015	0.9997	10.2	0.9999	6.1
33	庚烷	18.075	0.9997	14.3	0.017	0.9998	16.5	0.9995	19.0
34	三氯乙烯	19.022	0.9993	7.7	0.009	0.9996	9.3	0.9999	5.1
35	1,2-二氯丙烷	19.557	0.9995	9.1	0.008	0.9995	11.3	0.9999	7.1
36	甲基丙烯酸甲酯	19.822	0.9994	4.7	0.017	0.9991	6.6	0.9989	2.9
37	对二氧六环	19.914	0.9997	16.1	0.015	0.9982	6.8	0.9998	12.6
38	溴二氯甲烷	20.227	0.9994	7.6	0.011	0.9992	10.1	0.9999	6.2
39	顺式-1,3-二氯丙烯	21.399	0.9993	7.3	0.006	0.9997	8.8	1.0000	4.5
40	4-甲基-2-戊酮	21.760	0.9997	4.0	0.007	0.9989	6.9	0.9999	2.8

编号	化合物	RT (min)	50% RH			75% RH		100% RH	
			R ²	RRF RSD (%)	MDL (ppbv)	R ²	RRF RSD (%)	R ²	RRF RSD (%)
41	甲苯	22.326	0.9996	7.8	0.021	0.9997	11.0	0.9999	16.3
42	反式-1,3-二氯乙烯	22.810	0.9994	6.0	0.009	0.9990	7.7	0.9997	2.9
43	1,1,2-三氯乙烷	23.305	0.9996	8.2	0.007	0.9990	11.9	1.0000	7.9
44	四氯乙烯	23.828	0.9995	8.6	0.007	0.9995	10.1	1.0000	8.8
45	甲基正丁基酮	23.959	0.9997	4.3	0.008	0.9993	2.8	0.9998	2.5
46	氯二溴甲烷	24.398	0.9992	6.3	0.009	0.9993	6.9	0.9999	4.7
47	1,2-二溴乙烷	24.735	0.9996	6.5	0.007	0.9994	7.4	1.0000	4.4
48	氯苯	26.102	0.9997	7.3	0.007	0.9995	9.4	1.0000	11.9
49	乙苯	26.407	0.9998	7.5	0.018	0.9995	8.8	0.9999	20.2
50	间二甲苯	26.732	1.0000	8.0	0.014	0.9996	9.4	1.0000	20.8
51	对二甲苯	26.732	1.0000	8.0	0.014	0.9996	9.4	1.0000	20.8
52	邻二甲苯	27.837	0.9999	8.9	0.021	0.9997	9.8	1.0000	25.2
53	苯乙烯	27.857	0.9999	5.7	0.007	0.9992	7.4	0.9999	10.3
54	三溴甲烷	28.376	0.9991	5.3	0.006	0.9990	4.7	0.9998	4.4
55	1,1,2,2-四氯乙烷	29.624	0.9999	7.1	0.010	0.9995	10.2	0.9999	6.8
56	4-乙基甲苯	30.385	1.0000	4.3	0.010	0.9994	5.4	0.9999	6.3
57	1,3,5-三甲苯	30.551	1.0000	5.1	0.023	0.9997	9.0	1.0000	19.6
58	1,2,4-三甲苯	31.653	1.0000	6.6	0.019	0.9995	8.2	1.0000	10.4
59	1,2-二氯苯	32.485	1.0000	3.5	0.016	0.9993	5.4	0.9999	3.9
60	1,4-二氯苯	32.738	1.0000	2.8	0.008	0.9994	2.9	0.9999	3.3
61	氯化苄	33.107	0.9999	2.1	0.006	0.9991	2.9	0.9998	2.3
62	1,3-二氯苯	33.840	1.0000	6.7	0.006	0.9993	7.4	0.9999	7.4
63	1,2,4-三氯苯	38.594	0.9991	19.3	0.004	0.9972	16.1	0.9965	18.9
64	六氯丁二烯	39.121	0.9999	4.9	0.010	0.9996	3.3	0.9997	9.4
65	萘	39.315	0.9994	16.4	0.010	0.9982	16.2	0.9975	19.7
			平均值						
			0.9993	7.9	0.014	0.9987	9.0	0.9992	8.5

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2020
2020年8月20日，中国出版
5994-2252ZHCN

