

热脱附-气质联用法分析固定污染源废气中挥发性有机物

关键词

热脱附, GCMS, 固定污染源废气, 挥发性有机物

综述

本应用案例展示了赛默飞气质联用仪与Markes公司热脱附仪联用对固定污染源废气中挥发性有机物 (VOCs) 的卓越分析结果。该解决方案符合中国环境保护标准《固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱质谱法》(HJ 734-2014) 的规定。本文还展示了该联用系统特有的定量再收集功能, 为样品的重复分析、方法开发和结果验证提供了强有力的支持。

引言

挥发性有机物 (Volatility Organic Compounds, 简称VOCs) 是大气光化学反应重要前体物, 特别是近地面空气中的臭氧和雾霾中大气颗粒物生成的主要前体物, 参与大气化学反应过程所生产的臭氧和颗粒物对气候变化、人体健康和人类日常生活有重大影响。随着近年来我国工业的快速发展, 这类污染物质的排放量还在不断增长, 已经造成了严重的光化学污染以及城市灰霾等环境问题, 现阶段我国大气污染治理也将VOCs气体作为重要的研究对象, 研究这类污染物的治理办法。“十三五”期间我国深入开展了大气污染防治行动, 积极推进打赢蓝天保卫战, 取得了显著成效。生态环境部指出“十四五”期间我国将继续对VOCs进行严格管控, 各个地方和企业都在不断地加大VOCs废气治理的投入, 大多数企业通过安装废气治理设备实现达标排放。为了加强对VOCs的管控, 环保部早在2013、2014年连续颁布了针对挥发性有机物的标准监测方法:《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 644-2013), 以及《固定污染源废气 挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱质谱法》(HJ 734-2014), 旨在对VOCs的监测和治理提供支持。

挥发性有机有害气体在很多工业和城市环境中作为重要的空气质量指标进行监测。这些气体的挥发性范围广, 从氯甲烷、丙酮到六氯丁烷、十二烯, 包括极性和非极性化合物。许多国家和国际组织已经制定了针对空气中的有害气体的标准方法和相关应用, 比如美国环保局 EPA 制定的标准方法 TO-15、TO-17 等。

这些国内外检测 VOC 的标准方法均是基于热脱附联用气相色谱质谱法 (TD - GC- MS)。热脱附技术作为 VOC 样品采集和分析预处理, 对分析结果有至关重要的影响。为了应对国内对环境空气中有害气体监测日趋增加的需求, 本实验参照中国大陆HJ 734-2014标准, 利用赛默飞ISQ 7000气质联用仪与Markes TD-100™自动化热脱附仪联用, 建立了分析固定污染源废气中VOCs的方法, 该方法完全符合 HJ 734-2014 对各目标物的分析要求。

热脱附-气相色谱-质谱 TD- GC- MS 分析系统的背景介绍

本实验所用的分析系统包括了一台 TD 100-xr™ 自动化热脱附仪, 与ISQ 7000气相色谱质谱仪GC-MS联用。在此与 HJ734-2014 标准兼容的系统中, 无需制冷剂、带精确流量控制。TD 100-xr为二阶热脱附系统, 第一阶样品从吸附管转移至冷阱, 二阶脱附过程中, 样品从聚焦冷阱转移至GC系统。

当样品从吸附管转移至聚焦冷阱后, 载气按采样方向对冷阱进行干吹扫除去水分。然后载气反吹, 冷阱迅速升温。此时, 保留在冷阱上的有机物脱离冷阱, 并随载气传输到色谱柱中。在分流模式下, 可自动对样品进行定量分流和再收集。TD 100-xr 的冷阱热脱附非常高效, 即使使用不分流模式也不会产生峰展宽, 确保了最佳灵敏度。



图1: ISQ 7000 GC/MS和Markes TD-100 xr 联用

实验

采样:

本实验使用了 HJ 734-2014 规范要求的包含 24 种目标化合物的混合标准液体 (浓度为 2000 mg/L 的甲醇溶液 1 mL), 以及内标混合标准液体 (包含 2 种内标物: 1,2-二氟乙烷-d4、甲苯-d8, 浓度为 2500 mg/L 的甲醇溶液)。将目标化合物标液用甲醇溶液稀释为 5 种浓度备用 (浓度分别为 5、10、20、50、100 $\mu\text{g/mL}$)。内标混合物标液稀释为浓度 50 $\mu\text{g/mL}$ 。

用 Markes 公司专门为吸附管加载气体及液体标样设计的“标液注射器 (Calibration Solution Loading Rig, CSLR™)”将 1 μL 的内标液注入 CSLR, 使用 50 mL/min 氮气吹扫 1 min, 随后注入 1 μL 的目标混合物标液, 继续使用纯氮气吹扫 3 min。所得 5 种浓度的吸附管所含目标化合物质量分别为 5、10、20、50、100 ng。采样和制作标准曲线前, 所有吸附管可使用吸附管老化仪 TC-20™ 进行老化, 确保吸附管中不含任何 VOC 残余。Markes 老化仪 TC-20 通过加热吸附管并在一定流量的氮气下干吹扫, 最多可同时老化 20 根吸附管, 最高温达 400°C, 对任何填充剂的吸附管进行完全彻底的老化。

采样过程中, 使用 Markes 公司为吸附管采样专门设计的低流量采样泵 ACTI-VOC™, 具有恒定质量流量控制, 可精确设定采样流量在 1–350 mL/min 之间, 并保持恒流 ($\pm 5\%$)。建议最佳采样流量

应保持在 50 mL/min, 并根据采样环境中浓度大小情况, 调整采样时间以达到特定采样体积。对于高温高湿度环境条件下的样品, 应确保采样管温度不低于采样环境温度, 以防止水汽凝结。

吸附管:

本实验使用了“通用”吸附管 (Universal tube), 其中包括 3 种吸附剂组合 (多孔聚合物/ 石墨炭黑/ 碳分子筛), 可定量保留 $\text{C}_{2/3}$ – $\text{C}_{30/32}$ 的有害气体, 其中包括环境空气和污染源排放中的大多数挥发性目标物。该吸附管与其他组合吸附管比较见表 1。该吸附管填料的设计, 覆盖化合物范围宽, 可针对污染源中复杂的化合物成分, 从高挥发性 ($\text{C}_{2/3}$) 到半挥发性有机物, 涵盖多种极性和非极性分子, 以及活性较高或结构稳定的化合物, 比如醛酮类、卤代烃、苯系物、酸酯类, 都有良好的吸附保留能力。其中多孔聚合物, 作为弱的吸附剂, 主要用于吸附较大分子量和较低挥发性有机物 (C_7 – C_{32}), 其次多孔聚合物惰性有助于活性分子的定量保留, 以及其较强的疏水性可有效减少采样中水汽影响。石墨炭黑和碳分子筛组合有较强的吸附能力, 可保留 C_7 以下高挥发性有机物。因此, 该组合可用于检测环境和污染源废气中多种挥发性有机有害气体。表 1 中的组合 1 吸附管所能监测的化合物范围有限 (C_{6+}), 无法采集环境空气和污染源排放中高挥发性的 VOC。组合 2 和组合 3 的吸附剂均较强, 适用于较高挥发性化合物 (C_3 – C_{16})。但其亲水性强, 不适宜潮湿环境, 且有一定的活性, 对烯萜类、卤代烃、硫化物等采集效果不理想。综上所述, 通用型吸附管最适合本实验分析。

表 1: 吸附管性能和特点对比

	Markes “通用” 吸附管	组合 1 吸附管	组合 2 吸附管	组合 3 吸附管
吸附剂	多孔聚合物– 石墨化炭黑– 碳分子筛	Tenax® GR– Carbopack™ B	Carbopack B– Carboxen™ 1000	Carbopack C– Carbopack B– Carboxen 1000
化合物范围	C_3 – C_{30}	C_6 – C_{20}	C_3 – C_{12}	C_3 – C_{16}
化合物应用广	√√√	√	√	√√
惰性良好	√√√	√√	√	√
水汽影响小	√√	√√	√	√
个别化合物种类吸附性能	卤代烃	√√√	√	√
	酸酯类	√√√	√	√
	醛醇酮类	√√√	√	√

注: 吸附管组合 #1, #2, #3 为标准方法 HJ 734 建议种类。

TD 热脱附仪: TD100-xr (Markes International)

冷阱: Air Toxics Analyser/Soil Gas trap 有害气体/土壤气体冷阱 (货号 76473-0927)

吸附管: “通用” 吸附管 (货号 76473-0907)

吸附管干吹扫时间: 2.0 min

吸附管干吹扫流量: 50 mL/min

吸附管脱附温度: 300°C

吸附管脱附时间: 5 min

冷阱低温: 25°C

冷阱高温: 300°C 保持 3 min

冷阱分流流量: 10 mL/min

冷阱升温速率: Max. (100°C/s)

TD 流路温度: 120°C

GCMS:

Thermo Scientific™

ISQ™ 7000 单四极杆 GC-MS 系统

载气: 氦气

色谱柱: TraceGOLD TG-1MS
(60 m × 0.25 mm × 1.0 μm, P/N: 26099-3080)

模式: 恒流, 1.5 mL/min

程序升温: 35°C (10 min)_6°C/min_
140°C (0 min)_15°C/min_ 220°C (3 min)

MS 质谱仪:

离子源温度: 300°C

MS传输线: 230°C

全扫描范围: m/z 33 -270

Air Toxic Analyzer 冷阱可在常温下定量保留C3以上挥发性范围的有机物, 同时冷阱保持在常温下可有效去除样品中的水汽干扰。因此本实验冷阱低温设置为25°C, 优化了标准方法中的设置。Markes公司冷阱独特的窄径设计以及冷阱的高效脱附能力(100°C/s), 即使不分流脱附也可提供较好的峰型和灵敏度。冷阱中最优化的吸附剂组合, 可在常温条件下, 定量保留较宽挥发性范围的有机物, 有效避免了低温下水汽结冰堵塞等问题, 增强了仪器的稳定性和应用范围。此外, TD100-xr还可以使用标气(图2)作为内标, 通过内标附件中的定量环添加内标至吸附管或聚焦冷阱中, 对整个系统的稳定性进行校正。

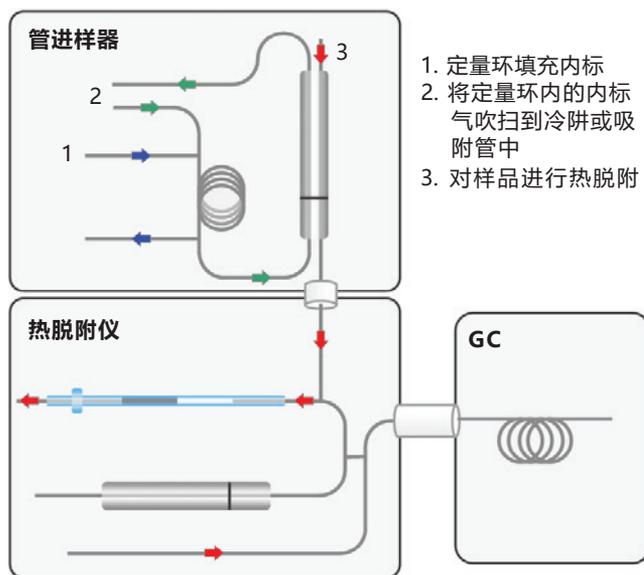


图2: 使用标气作为内标注入吸附管示意图。

结果与讨论

图3显示了吸附管中各目标物质量为100 ng 的校正混合标液样品的色谱图, 各化合物分离度良好, 峰型尖锐灵敏度卓越。各化合物保留时间, 线性和检出限等参见表2。除了在HJ734 标准方法中使用了 TG-1MS 类型的色谱柱外, 赛默飞在应对HJ 644 标准中也采用 TG-1MS这类色谱柱, 同样也获得了非常好的分析效果。因此, 对于一些实验室需要对HJ644 和 HJ734 都进行测试时, 可使用同一套热脱附和气相色谱-质谱配置来满足两种标准方法的应用。一套系统, 多种应用, 有效地提高了仪器的使用效率。

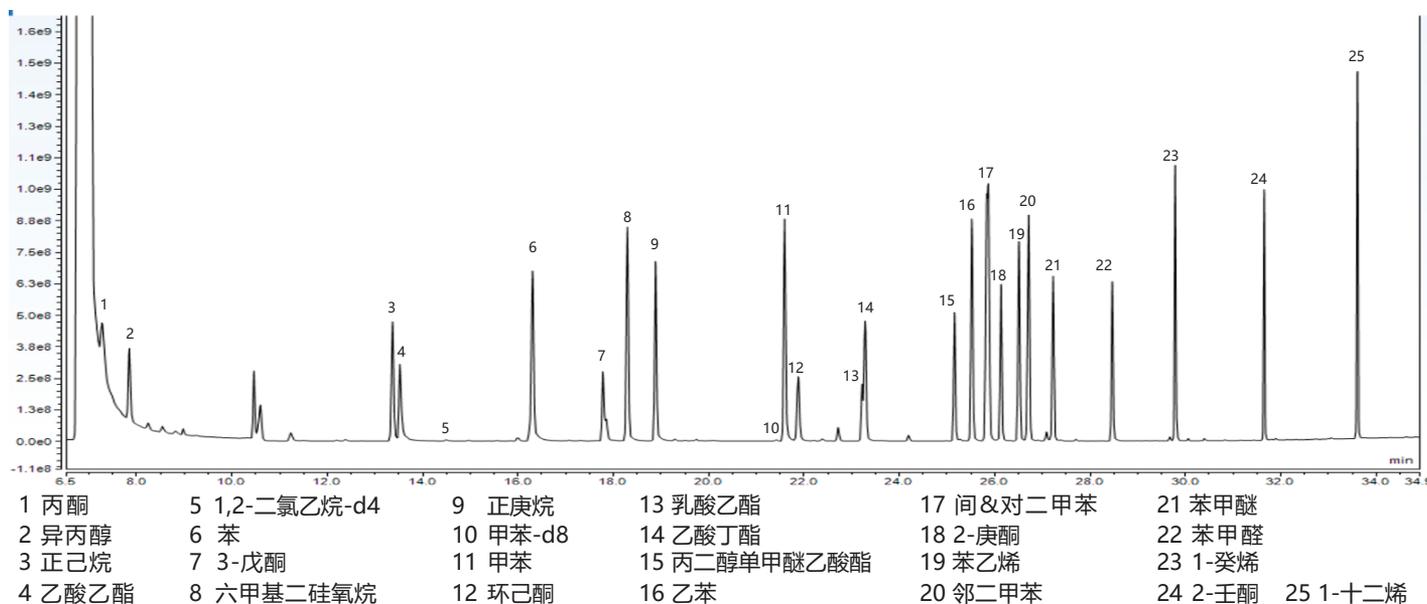


图3: 24目标物以及内标物总离子流图

表2: 24种目标化合物的保留时间、线性相关系数、低浓度重复性以及检出限

序号	化合物名称		保留时间 (min)	相关系数R ² (5-100ng)	5ng 化合物峰面积重复性 RSD% (n=8)	检出限 (mg/m ³)
1	丙酮	Acetone	7.31	0.9987	8.5	0.013
2	异丙醇	Isopropanol	7.98	0.9993	2.5	0.005
3	正己烷	n-Hexane	13.35	0.9999	1.7	0.016
4	乙酸乙酯	Ethyl acetate	13.53	0.9997	2.7	0.004
5	1,2-二氯乙烷-d4	1,2-Dichloroethane-d4	14.74	--	--	--
6	苯	Benzene	16.30	0.9992	5.7	0.004
7	3-戊酮	3-Pentanone	17.78	0.9995	3.7	0.002
8	六甲基二硅氧烷	Hexamethyldisiloxane	18.28	0.9977	2.4	0.003
9	正庚烷	n-Heptane	18.87	0.9996	3.8	0.004
10	甲苯-d8	Toluene-d8	21.41	--	--	--
11	甲苯	Toluene	21.59	0.9997	2.4	0.003
12	环戊酮	Cyclopentanone	21.90	0.9998	3.3	0.002
13	乳酸乙酯	ethyl lactate	23.22	0.9987	5.2	0.003
14	乙酸丁酯	Butyl acetate	23.27	0.9996	2.7	0.002
15	丙二醇单甲醚乙酸酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	25.15	0.9996	3.3	0.002
16	乙苯	Ethylbenzene	25.51	0.9995	3.6	0.002
17	对/间二甲苯	m/p-Xylene	25.86	0.9996	3.7	0.002
18	2-庚酮	2-Heptanone	26.13	0.9997	4.6	0.003
19	苯乙烯	Styrene	26.50	0.9997	3.8	0.003
20	邻二甲苯	o-Xylene	26.70	0.9994	3.5	0.002
21	苯甲醚	Anisole	27.22	0.9996	2.7	0.002
22	苯甲醛	benzaldehyde	28.47	0.9996	4.4	0.005
23	1-癸烯	1-Decene	29.78	0.9990	2.2	0.004
24	2-壬酮	2-Nonanone	31.65	0.9998	3.2	0.005
25	1-十二烯	1-Dodecene	33.61	0.9998	6.7	0.003

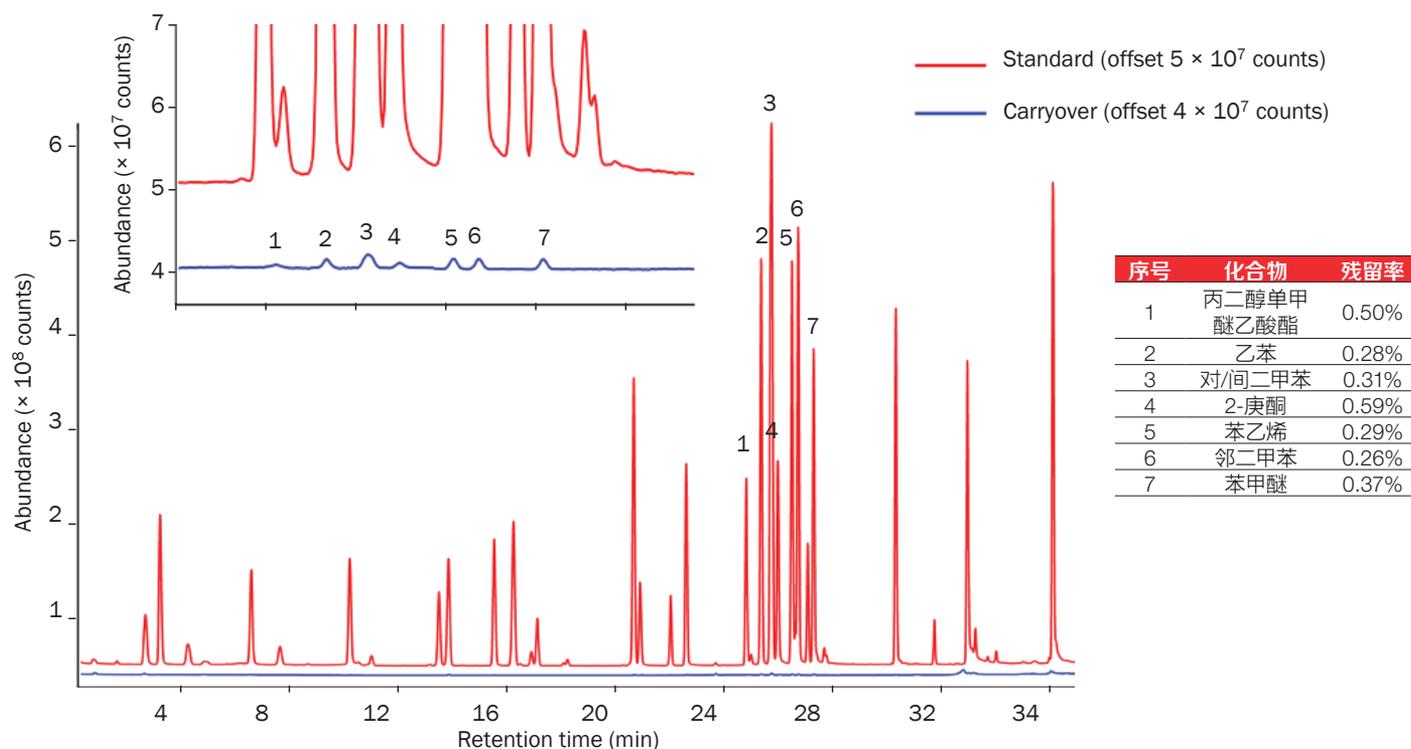


图4: 显示了吸附管采集和脱附高浓度样品1000 µg/mL 浓度标样色谱图 (红色), 以及再次分析此吸附管以检测样品在吸附管的残留率 (蓝色)。插图显示了一部分目标物的放大图。

对于高浓度样品，例如污染源废气浓度在100–1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时，应增加入口分流和冷阱脱附出口分流流量，以减少进入GC的样品量，降低检测器污染的风险。本实验使用微量进样针移取1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标液 1 μL 注入“通用”吸附管，可得各目标物质量1000 ng 色谱图（图4）。需要注意的是，对此高浓度样品的分析方法参数有所调整：出口分流比为33: 1，冷阱分流流量为48 mL/min。在此高浓度样品脱附后，再次分析此吸附管以检验脱附效率（图4插图）。该结果显示了即使如此高浓度的样品也很少有残留（ $<0.5\%$ ）。

线性

建立浓度范围从5 ng~100 ng校准曲线，这个浓度范围基本上可以覆盖常规监测的污染源浓度范围。通过内标法建立如图5所示的校正曲线。图5显示部分化合物的校正曲线，如异丙醇、3-戊酮、正庚烷、苯甲醚以及甲苯等，且所有化合物的相关系数 R^2 均高于0.995。由于篇幅所限，这里仅列出部分化合物的校正曲线，详情请参见表2。

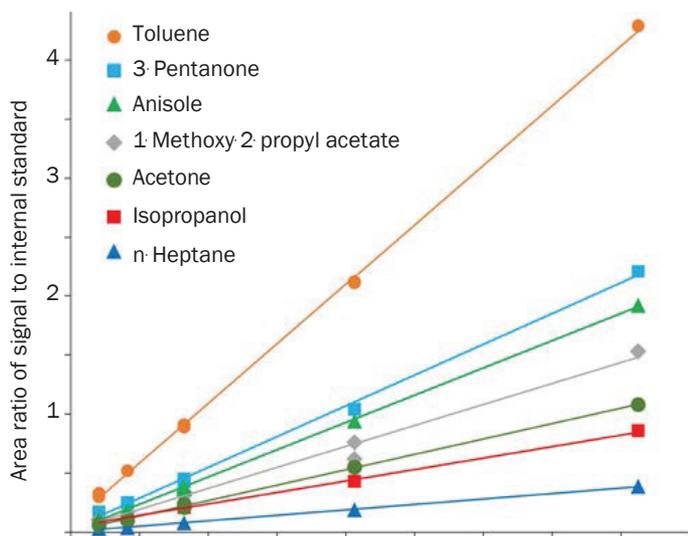


图5: 异丙醇、3-戊酮、正庚烷、甲苯、苯甲醚以及甲苯等化合物校正曲线

重复性和检测限

制备5 ng化合物吸附管，移取1 μL 浓度为5 mg/L的标液注入吸附管，重复进样八次验证重复性。对方法的重复性测试的化合物响应值（峰面积）的相对标准偏差（RSD）以及由此所得检测限（LOD）请参见表2。各个目标物的保留时间相对标准偏差小于0.1%，峰面积相对标准偏差RSD均低于8.5%（表2）。由此可以看出，所有目标化合物的检出限范围在0.002–0.016 mg/m^3 之间。该结果表明八次所测结果均有良好的重复性，热脱附-气质联用系统良好的稳定性，目标化合物保留时间高度一致。

定量再收集

TD100-xr热脱附仪的定量再收集功能可定量地将冷阱脱附的样品再收集回吸附管，有助于重复分析和对 HJ 734 方法和数据验证。对100 ng 有害气体标样的重复分析，9: 1 分流比（图6），展示定量再回收良好的性能。从图6可以看出，两次分析（原始样品以及对原始样品再收集样品）的色谱图高度几乎一致。由于使用 9: 1 的分流比，再收集丰度略低于原始样品。通过多次重复收集，可以对比理论递减规律，从而验证此定量再收集的准确性。图7展示了使

用两根吸附管，通过一定的分流比（9: 1）和定量重复收集功能，对再收集的浓度多次分析，每次再收集的浓度符合理论递减规律，表明系统对吸附管的脱附完全，并且全部进入再收集的吸附管进行回收备份。此功能使得珍贵的采样数据得以备份，保存，并且可进行再分析，拒绝热脱附固有方法仅一次分析机会的局限性，为用户提供了更多的选择。

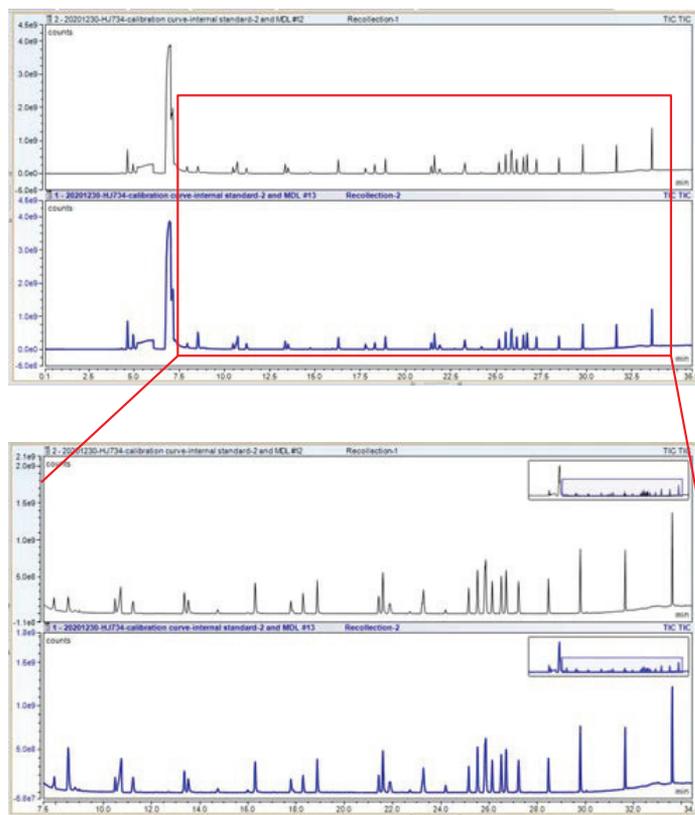


图6:再回收样品分析结果比较

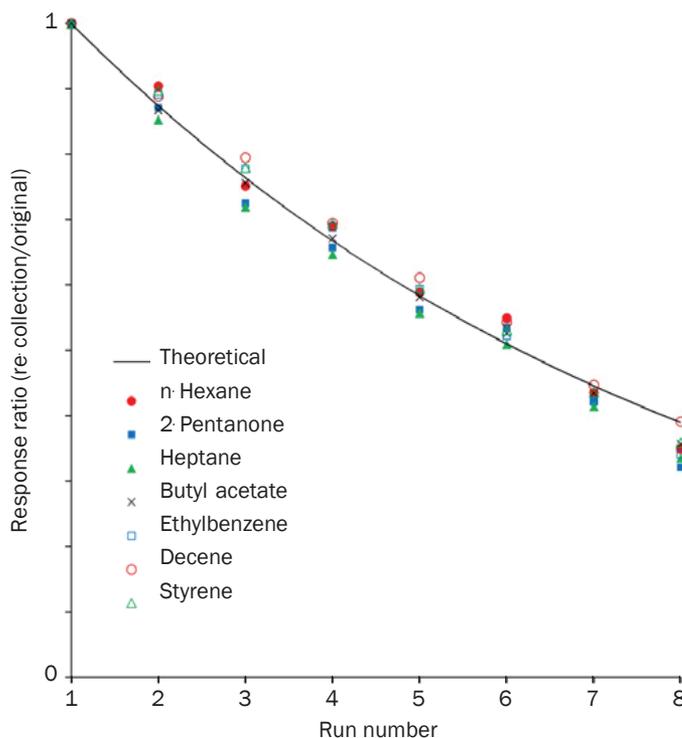


图7: 在 9: 1 分流比下再收集和再分析 HJ 734-2014 标液。黑线为理论上的递减趋势；各彩色符号为所选几种目标物与原始样本比值的实测数据。

实际排放样品

使用ACTI-VOC采样泵对“通用”吸附管对实际排放源进行取样。采样排放点为一个餐馆的排气口。采样时间为中午，即餐馆营业活动高峰期。采样体积为300 mL。对该吸附管按上述方法进行分

析。所得色谱图见图8。图中所标的峰为标准方法HJ 734 所规定的目标化合物。该图展示了本套热脱附系统 TD 100-xr 对复杂的实际样品中各个目标化合物可有效进行捕集和解析。即使化合物的浓度较低，也可以获得较好的分析结果。

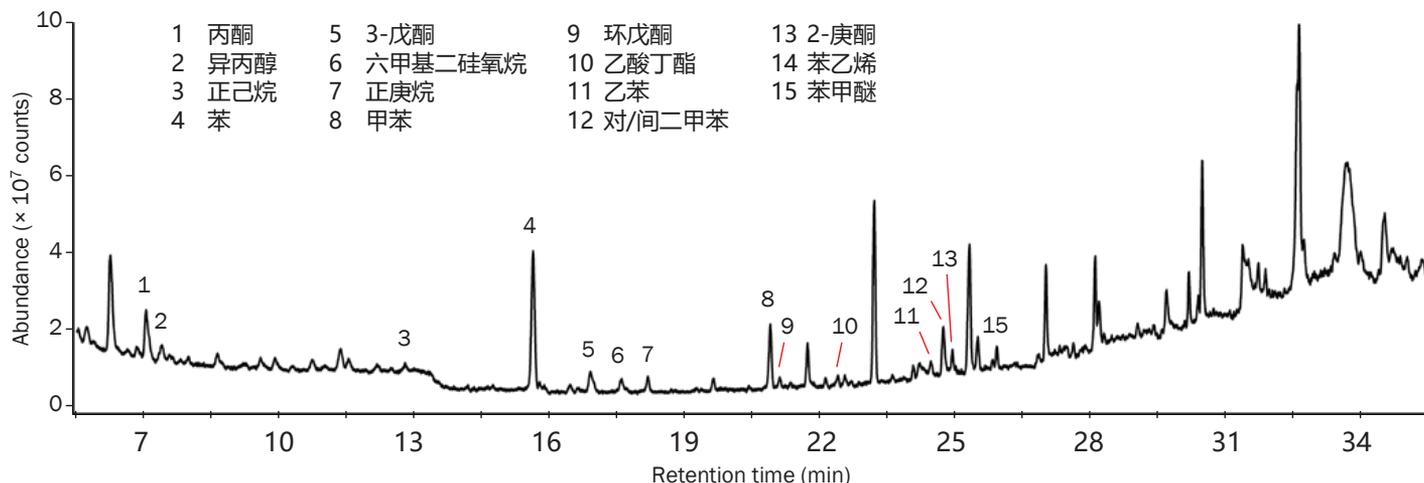


图8: 午饭时间从一个餐馆的排气口采集的空气样品色谱图。采集体积为 300 mL。图中所标识的峰为标准方法HJ 734所列目标化合物。

结论

本文采用Thermo Scientific™ ISQ 7000气质联用仪与英国Markes公司的热脱附仪联用测定固定污染源废气中的VOCs，无需制冷剂，即可获得卓越的分析结果。该解决方案符合中国环境保护标准《固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱质谱法》(HJ734-2014) 对所规定的目标化合物检测标准要求。此外，本文还展示了样品的良好分析结果，以及对方法开发和结果验证提供强有力支持的再回收功能。

商标

ACTI-VOC™、CapLok™、CSLR™、Dif Lok™、TC-20™ 和 TD100-xr™ 为Markes International 商标。

Carbopack™ 和 Carboxen™ 为 Supelco, Inc. 商标。

Tenax® 为Buchem, B.V. 商标。

引用文献

1. E. Hunter Daughtrey et al., A comparison of sampling and analysis methods for low-ppbC levels of volatile organic compounds in ambient air, Journal of Environmental Monitoring, 2001, 3: 166 – 174, <http://dx.doi.org/10.1039/B007158G>.



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
SCIENTIFIC