

热脱附-气质联用法分析环境空气中挥发性有机物

关键词

热脱附, GCMS, 环境空气, 挥发性有机物

简介

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环境空气中挥发性有机物 (VOCs) 的卓越分析结果。该解决方案符合中国环境保护标准《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) 规定。本文除了展示了检测方法良好的重复性和检出限外, 还在实验室采用不同湿度的氮气吹扫样品吸附管, 模拟真实条件采样情况应对热脱附除水问题。

1. 引言

随着我国“十三五”期间在环保方面取得的阶段性成就, 生态环境部指出在“十四五”期间我国将继续施行“减污降碳协同增效”的方针, 把降碳作为源头治理, 指导各地统筹大气污染的防治与温室气体减排。未来五年, 我国将坚定不移的继续加强VOCs总量控制与监管, VOCs综合治理目标应以改善环境空气质量为核心目标, 建立健全的VOCs污染防治管理体系, 以区域总量控制为主, 结合重点行业、重点企业集群实施总量控制, 促使全国排放总量有效的下降。

挥发性有机有害气体在很多工业和城市环境中作为衡量空气质量的标准之一进行监测。这些气体的挥发性涉及范围广泛, 从氯甲烷到六氯丁烷和三氯甲苯, 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EPA制定的标准方法 TO-15、TO-17 等。

我国针对环境空气中的VOCs也制定了一系列的环保标准, 如HJ 759, HJ 644等。本实验参照HJ 644-2013标准, 使用TD-100TM 自动化热脱附仪以及ISQ7000气质联用仪, 建立了分析环境空气中VOCs的方法, 该方法完全符合 HJ 644-2013 标准要求, 无需制冷剂、带精确流量控制, 系统带有二阶聚焦功能, 可以将目标物从吸附管转移至 TD-100™ 热脱附仪的的聚焦冷阱上, 随后加热脱附冷阱, 将化合物转移至GCMS系统, 该方法重复性好、灵敏度高, 适用于空气中VOCs的分析。

2. 实验部分

2.1 采样

本实验使用了液体标样对吸附管进行加标, 制作校准曲线的过程可以参照标准要求, 配置不同浓度的标液并采用容量瓶定容, 用微量进样针取1μL液体注入吸附管中, 使用氮气在采样方向吹扫吸附管。本实验使用了“通用”吸附管 (Universal tubes)。此组合已证实了可以定量保留VOC组分, 其中包括大多数的挥发性目标物, 在25°C可保留多达2 L。采样泵流量保持在50 mL/min。



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

2.2 仪器与耗材

热脱附仪: TD 100-xr (英国Markes公司)

气相色谱仪: Thermo Scientific™ Trace™ 1310 GC

质谱仪: Thermo Scientific™ ISQ™ 7000

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

2.3 仪器参数

TD热脱附

冷阱: Air Toxics Analyser/Soil Gas trap (货号: 76473-0927)

吸附管: Universal 吸附管 (货号: 76473-0907)

冷阱低温: 25°C

热脱附温度: 250°C

热脱附时间: 5 min 冷阱干吹扫时间: 2 min

冷阱高温: 300°C 保持 3 min

冷阱升温速率: 40°C/s

TD 气路温度: 120°C

GC气相色谱仪

载气: 氦气

载气流速: 恒流, 1.2 mL/min

程序升温: 35°C (10 min)_6°C/min_140°C _15°C/min_220°C (3 min)

MS质谱仪

离子源温度: 300°C

传输线温度: 250°C

全扫描范围: m/z 35-300

3. 结果与讨论

图2显示了35种化合物的总离子流图, 其中可以看出各个色谱峰的分度良好, 高效的冷阱脱附有利于得到尖锐的峰型和卓越灵敏度。其中每种化合物的定量离子和定性离子请参照《HJ 644-2013 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》标准附录文件。

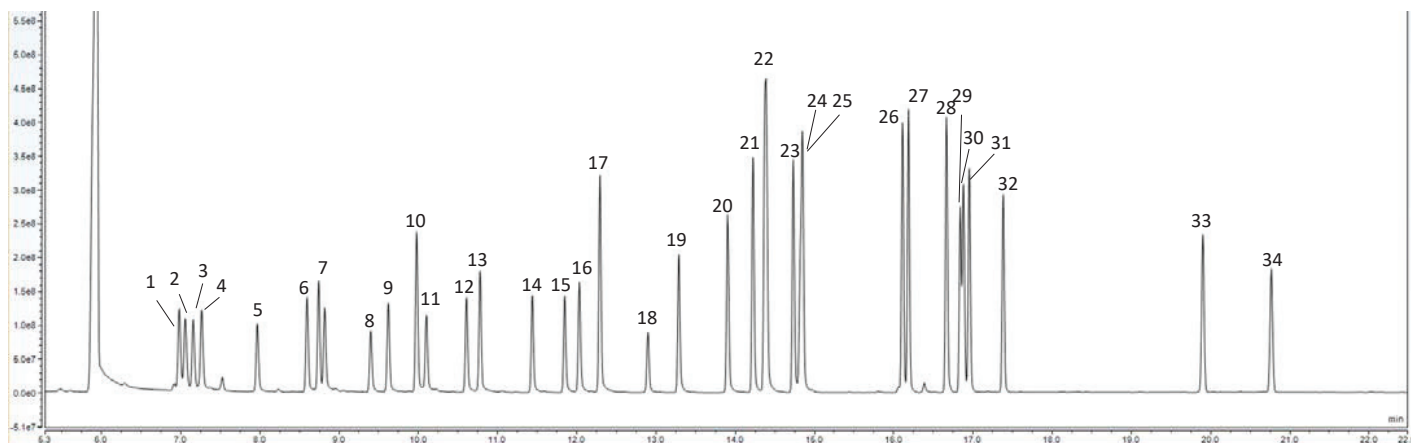


图2: 35种化合物的TIC图

- | | | | | |
|------------------------|-----------------|-----------------|------------------|---------------|
| 1. 1,1-二氯乙烯 | 8. 1,2-二氯乙烷 | 15. 反式-1,3-二氯丙烯 | 22. 间,对-二甲苯 | 29. 苜基苯 |
| 2. 二氯甲烷 | 9. 1,1,1-三氯乙烷 | 16. 1,1,2-三氯乙烷 | 23. 苯乙烯 | 30. 1,3-二氯苯 |
| 3. 氯丙烯 | 10. 苯 | 17. 甲苯 | 24. 1,1,2,2-四氯乙烷 | 31. 1,4-二氯苯 |
| 4. 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 | 11. 四氯化碳 | 18. 1,2-二溴乙烷 | 25. 邻-二甲苯 | 32. 1,2-二氯苯 |
| 5. 1,1-二氯乙烷 | 12. 1,2-二氯丙烷 | 19. 四氯乙烯 | 26. 4-乙基甲苯 | 33. 1,2,4-三氯苯 |
| 6. 顺式-1,2-二氯乙烯 | 13. 三氯乙烯 | 20. 氯苯 | 27. 1,3,5-三甲基苯 | 34. 六氯丁二烯 |
| 7. 三氯甲烷 | 14. 顺式-1,3-二氯丙烯 | 21. 乙苯 | 28. 1,2,4-三甲基苯 | |

3.1 线性

配置目标物浓度分别为5、10、25、50和100 mg/L的标准工作液，用微量注射器移取1 μ L标液从吸附管采样方向迅速注入吸附管，用100 mL/min的流量吹扫吸附管5 min，迅速取下吸附管，制备成目标物含量分别为5.00、10.0、25.0、50.0和100 ng的标准系列吸附管。以目标物质量（ng）为横坐标，对应的响应值为纵坐标，绘制校准曲线，所有化合物的校准曲线的相关系数均高于0.99（详情请参见附录）满足标准要求。

3.2 重复性

为了验证系统良好的重复性，使用微量进样针移取1 μ L浓度为5 mg/L的标准溶液，分别进样至7根吸附管，计算各化合物七次重复分析的结果，并计算重复性和检出限。结果显示，所有目标化合物分析结果的相对标准偏差均低于8.83%（见附录），重复性良好，所有目标化合物的检出限与标准对比，均低于标准检出限，满足标准中的要求。图3是5 ng吸附管重复性测试的TIC叠图。可以看出，七次所测结果均有良好的重复性，展示了热脱附-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。为了测试系统的稳定性与灵敏度，按照同样的方法也制作了0.5 ng的吸附管，对方法和系统的重复性进行进一步的验证和测试。测试结果详细信息请参见附录。

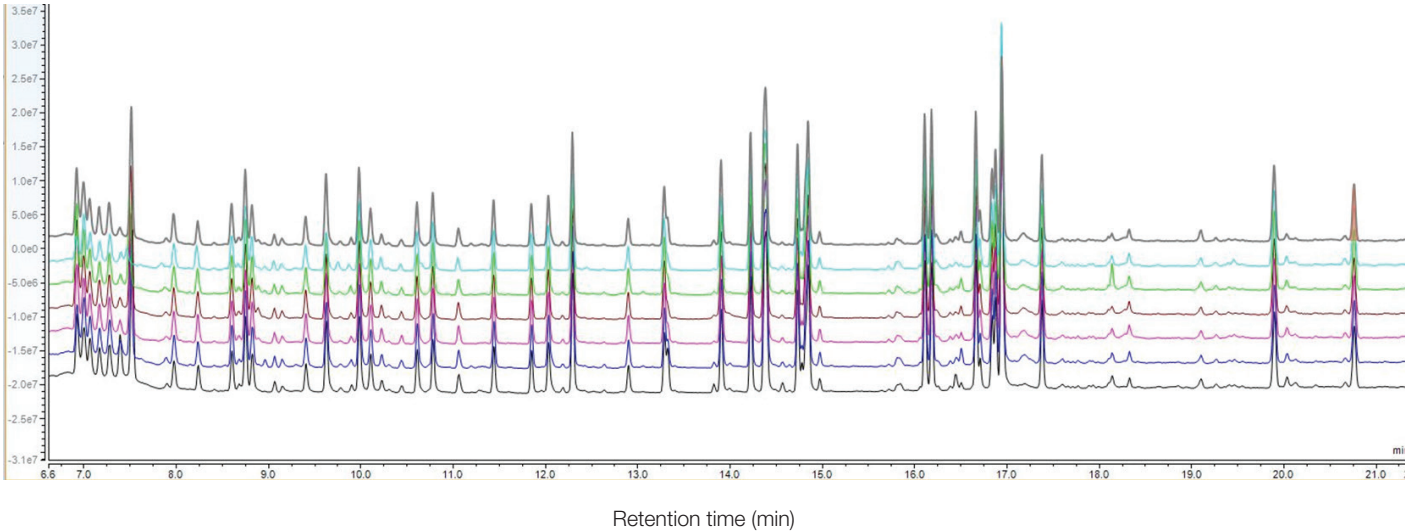
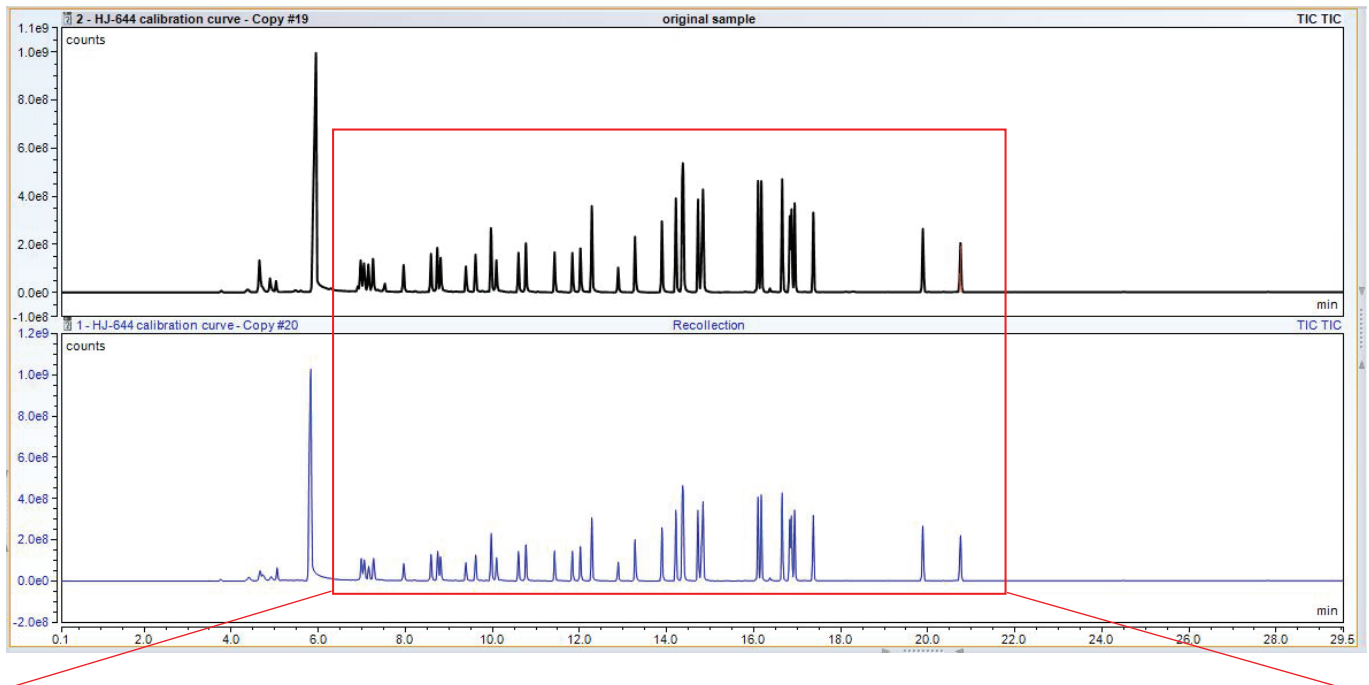


图3: 七次重复测试低点5ng吸附管色谱重叠图

此外，TD 100-xr热脱附仪拥有强大的定量再回收功能。这对于吸附管分析系统有着非常重要的意义：1.拒绝一次分析，将样品再回收至吸附管可以进行多次分析确证实验结果；2.通过定量再回收可以进行方法参数的优化和验证；3.再回收分析可以验证系统的除水

除溶剂能力；4.再回收的样品可以采用不同的分析条件如分流比或者不同的GC检测器进行分析，可能会发现更多的未知物的样品信息；5.一些不稳定的样品通过再回收存储在吸附管中，这比存储在气袋或其他容器中，可以使样品更加稳定。



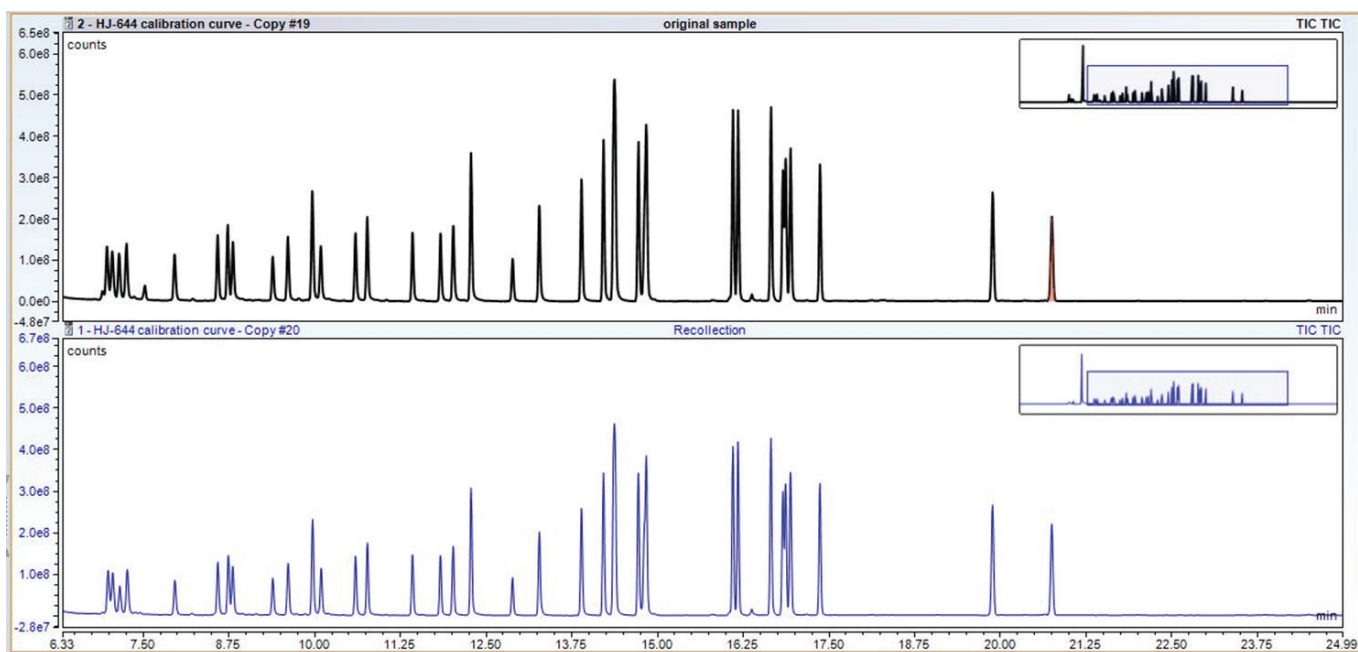


图4: 原始样品和再回收样品结果比较。

使用微量进样针移取一定浓度的标准注入吸附管并进行吹扫，采用9:1的分流比（图4）进行再回收分析，可以看到再回收样品与原管样品的保留时间没有任何差异，验证了再回收系统的稳定性。使用两根吸附管，设置一定的分流比并反复运行吸附管，对再回收的浓度进行多次分析，可以对理论递减规律验证系统性能，以确保分析结果的准确性。如图5所示，在本实验中，对“Universal”吸附管用“标液注射器 (Calibration Solution Loading Rig, CSLR™)”注入含有20 ng的苯和40 ng的甲苯标液，按照6.5:1的分流比进行进样，TD-100热脱附仪对此样品进行10次重复收集和再分析。图5显示了经过多次分流、定量收集和再分析，所得结果与理论值吻合较好，表明系统性能良好。如果实际曲线上化合物的响应值衰减过快，则说明系统中有一些参数需要进行优化，比如流路温度或吸附管解吸温度等。如果再回收的化合物含量高于原管的化合物含量，请优化除水除溶剂等相关步骤的参数，比如增加吸附管和冷阱吹扫的时间和流量等。

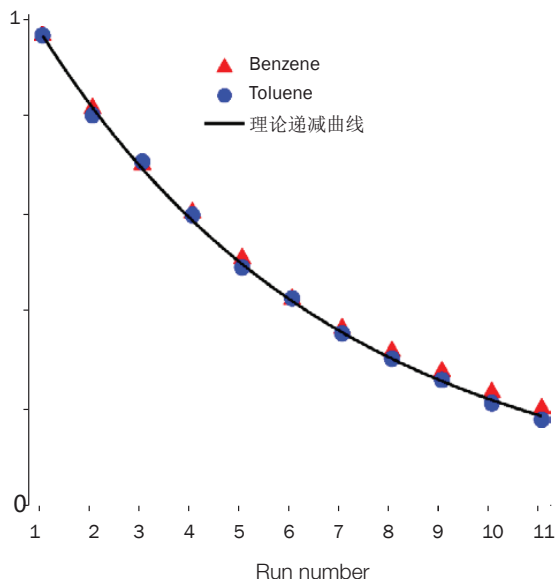


图5: 按一定分流比对苯和甲苯重复收集再分析结果

3.3 热脱附除水性能实验

热脱附分析中，对样品进行有效的除水是非常重要的一个环节，在实际采集环境空气过程中，样品通常是带有一定湿度的，特别是在我国的南方地区，样品相对湿度有时可以达到80%以上，如果系统无法有效的除湿，会带来以下问题：1、过多的水汽会进入质谱系统，导致质谱检测器的灵敏度下降，进样的重复性响应会逐渐下降；2、冷阱在迅速加热的过程中，由于水汽存在，会导致高温阀内压力波动，使分流比产生变化，化合物的峰面积重复性变差。因此有效的除湿对热脱附系统尤为关键。

在本实验中，使用TD100-xr可以对吸附管进行自动干吹扫，进行有效的除水，如果没有干吹扫功能，也可以选用TC-20老化仪进行离线干吹扫进行除水。此外，由于Markes冷阱独特的“三段式”填料设计，可以将冷阱温度设置为室温25°C，在该温度下，冷阱吹扫可以更有效的进行除水，同时也不影响目标化合物的捕集。

为了验证热脱附的除水性能，在实验室配置不同湿度的气体模仿实际采样情况。选取实验室若干洁净本底的苏玛罐，向苏玛罐中注入不同体积的超纯水并使用氮气加压至40 psig，配置成相对湿度为55%、75%和100%的加湿气体，待苏玛罐静置24小时后，使用微量移液针移取1 μL浓度为10 mg/L的标液在CSLR上注入吸附管，使用苏玛罐中的湿气对吸附管进行吹扫，吹扫流速为100 mL/min，吹扫时间为5 min，以此制备成不同湿度的吸附管，上机做重复性实验分析（n=5），重复性结果请参见附录。

结果显示，在不同湿度的模拟下，所有化合物的峰面积重复性均在7.00%以内，说明在不同湿度下，热脱附系统的除水能力非常优秀，在有效除水的同时还可以定量捕集目标化合物。

3.4 实际空气样品

实际空气样品通过低流量采样泵 ACTI-VOC™ 收集到“通用”吸附管上，采样体积1 L有三个采样地点：办公室，实验室和户外乡村。每个采样管的热脱附设置与之前分析标气时设置相同。

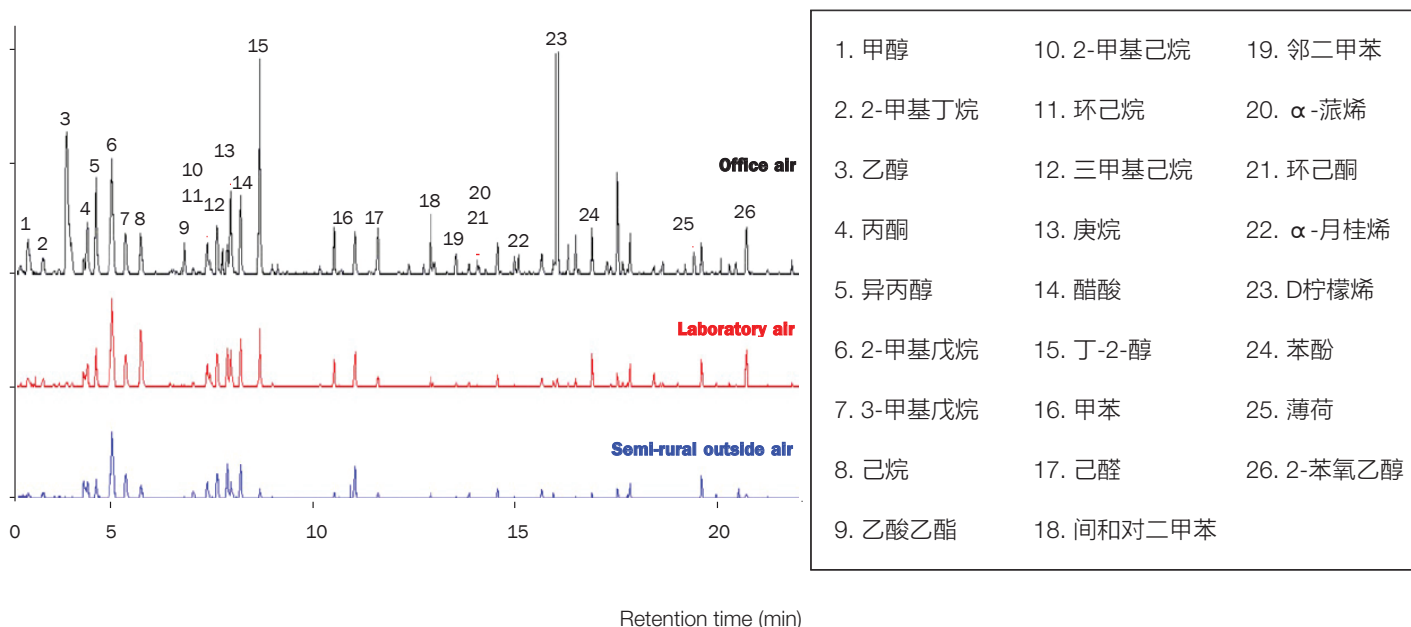


图6: 使用“通用”吸附管收集的1 L环境空气在3个不同地点的色谱图。

4. 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环境空气中的VOCs。目标物浓度在5-100 mg/L的线性范围内，所有化合物的校准曲线的相关系数均大于0.99，线性关系良好，0.5 ng和5 ng的吸附管平行7次进样，所有目标化合物分析结果的相对标准偏差均低于8.83%，展现了良好的重复性。本方案操作简单，灵敏度高，适用于中国环境保护标准《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)所包含的所有目标化合物以及检测标准。Markes热脱附独特的自动定量再收集功能对样品重复分析、方法开发和验证提供了强有力的支持。此外，在本方案中，设计了除水性能的验证实验，很好的展示了Markes热脱附在除水方面优异的性能。

5. 商标

ACTI-VOC™、CSLR™和TD-100™ 为 Markes International商标。

6. 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>.

表1 不同湿度氮气模拟实际采样重复性测试结果

中文名称	英文名称	未加湿氮气组 峰面积RSD% (n=5)	55%湿气组 峰面积RSD% (n=5)	75%湿气组 峰面积RSD% (n=5)	100%湿气组 峰面积RSD% (n=5)
1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	1.81	3.41	2.70	3.48
二氯甲烷	Dichloromethane	3.82	3.19	2.19	2.87
氯丙烯	Allyl chloride	6.87	6.33	3.39	9.7
1,1,2-三氯- 1,2,2-三氟乙烷	1,1,2-Trichloro- 1,2,2-trifluoromethane	2.98	3.83	2.89	4.42
1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	1.96	2.87	2.35	3.27
顺式-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	1.05	2.76	2.54	2.46
三氯甲烷	Trichloromethane	2.59	3.81	2.29	3.58
1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	2.41	5.52	2.31	2.92
四氯化碳	Tetrachloromethane	2.70	4.00	1.90	1.42
1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	2.32	3.16	1.93	3.10
苯	Benzene	2.76	3.40	1.82	3.36
三氯乙烯	Trichloroethene	1.65	3.90	1.79	3.59
1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	1.46	4.49	1.76	3.70
顺式-1,3-二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	1.00	3.44	2.52	3.22
甲苯	Toluene	3.04	5.37	3.42	5.86
反式-1,3-二氯丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	1.16	2.67	1.98	2.48
1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	1.46	4.16	1.96	1.90
氯苯	chlorobenzene	2.14	2.60	2.64	2.23
四氯乙烯	Tetrachloroethene	2.15	2.87	1.18	3.75
1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	1.79	3.82	1.40	1.70
乙苯	Ethylbenzene	1.78	6.21	3.02	2.15
间,对-二甲苯	m,p-Xylene	1.57	5.26	2.42	1.80
邻-二甲苯	o-Xylene	2.64	5.06	2.38	1.62
苯乙烯	Styrene	1.66	2.89	2.46	1.12
1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	2.84	2.24	1.71	1.90
4-乙基甲苯	4-Ethyltoluene	2.45	5.67	2.45	1.41
1,3,5-三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	3.01	2.01	2.02	1.47
1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	2.25	2.13	1.48	2.09
1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	2.29	3.70	1.94	1.91
1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	1.94	3.55	3.38	1.95
苄基氯	Benzyl chloride	2.47	2.23	2.84	1.30
1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	2.49	4.33	3.00	1.68
1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	3.25	4.42	1.90	1.96
六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	1.22	4.93	2.72	2.24

表2 35种目标化合物的线性、低浓度点重复性以及检出限

中文名称	保留时间 (min)	相关系数R ² (5~100ng)	0.5ng化合物峰面积重复性 RSD% (n=7)	5ng化合物峰面积重复性 RSD% (n=7)	检出限 (µg/m ³)
1,1-二氯乙烯	6.97	0.9936	5.95	4.75	0.170
二氯甲烷	7.05	0.9984	6.70	3.07	0.069
氯丙烯	7.15	0.9983	4.15	8.83	0.044
1,1,2-三氯- 1,2,2-三氟乙烷	7.25	0.9926	4.26	5.24	0.056
1,1-二氯乙烷	7.96	0.9993	4.97	5.04	0.035
顺式-1,2-二氯乙烯	8.59	0.9996	3.56	3.64	0.020
三氯甲烷	8.81	0.9994	4.07	4.37	0.036
1,2-二氯乙烷	9.39	0.9997	7.15	4.12	0.037
1,1,1-三氯乙烷	9.61	0.9998	3.58	4.19	0.048
苯	9.97	0.9997	11.51	4.75	0.081
四氯化碳	10.10	0.9994	4.01	4.61	0.058
1,2-二氯丙烷	10.60	0.9995	3.14	4.50	0.008
三氯乙烯	10.77	0.9999	2.96	4.40	0.036
顺式-1,3-二氯丙烯	11.43	0.9995	4.63	3.98	0.018
反式-1,3-二氯丙烯	11.84	0.9993	2.55	4.63	0.011
1,1,2-三氯乙烷	12.02	0.9991	3.34	3.83	0.022
甲苯	12.29	0.9995	10.80	5.47	0.173
1,2-二溴乙烷	12.89	0.9997	2.06	3.73	0.017
四氯乙烯	13.28	0.9992	4.28	4.37	0.024
氯苯	13.90	0.9995	3.73	4.06	0.047
乙苯	14.22	0.9992	6.23	3.62	0.037
间,对-二甲苯	14.38	0.9989	5.20	4.20	0.039
苯乙烯	14.73	0.9997	4.42	4.24	0.037
1,1,2,2-四氯乙烷	14.81	0.9992	3.03	3.02	0.018
邻-二甲苯	14.84	0.9995	4.41	3.94	0.029
4-乙基甲苯	16.11	0.9997	4.88	3.65	0.019
1,3,5-三甲基苯	16.18	0.9997	4.09	2.83	0.018
1,2,4-三甲基苯	16.66	0.9997	5.67	3.98	0.014
苜基氯	16.83	0.9996	4.07	4.47	0.005
1,3-二氯苯	16.87	0.9996	3.56	3.77	0.021
1,4-二氯苯	16.95	0.9995	3.38	3.51	0.024
1,2-二氯苯	17.37	0.9992	2.99	3.10	0.020
1,2,4-三氯苯	19.90	0.9995	2.70	3.40	0.024
六氯丁二烯	20.76	0.9996	2.58	2.46	0.014



赛默飞
官方微信

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

Thermo Fisher
SCIENTIFIC