

# 使用 Agilent 5975T LTM GC/MSD 和 Markes TD 快速连续在线分析环境空气 中的 VOCs

## 应用说明

环境

### 作者

李晓华  
Agilent 科技（上海）有限公司  
英伦路 412 号  
外高桥保税区  
上海 200131  
中国

### 摘要

监测挥发性有机物化合物（VOCs）的能力是对环境分析移动实验室最重要的要求之一。本研究在一套整体的车载式仪器系统 Agilent 5975T LTM GC/MSD 平台上建立了一种快速分析环境空气中挥发性有毒有机化合物（VOCs）的方法，此方法集在线采样和分析于一体。用此方法定量测得的目标化合物中包括了碳氢化合物（C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>），卤代烃，苯系芳烃（C<sub>6</sub> - C<sub>9</sub>），以及许多极性、高活性的含氧挥发性有机化合物（OVOCs）。该方法的检测限（MDL）介于 0.019~0.218 ppbv 之间，其值依赖于 1L 空气样品中 VOCs 的种类。用这种方法对真实的空气样本进行了测试，并创建了自定义的报告模板以显示目标化合物的连续变化趋势。



Agilent Technologies

## 简介

空气质量因为与人类健康密切相关，在全世界范围内是最受关注的问题之一。在许多工业区和居民区，监测环境空气中的有毒挥发性有机化合物（VOCs）（空气有毒物）是对空气质量进行评估的主要措施。目前已有一些标准方法用于空气污染物的分析检测和相关应用，如美国 EPA 的方法 TO-15 和 TO-17。本研究开发了一种在线快速检测空气中 62 种目标空气有毒物的方法，分析物中涵盖了 EPA 方法 TO-15 中指定的大部分挥发性有机化合物以及许多极性化合物和高活性羰基化合物。方法在完整的车载式 Agilent 5975T LTM GC/MSD 系统上建立，这是一种专门为实验室以外的在偏远场所使用设计的分析系统。对于现场使用的车载式 GC/MS 来说，最大的挑战在于保证快速筛选分析的前提下达到与实验室仪器一致的分析性能。

本文的实验结果证明该方法准确、快速，对检测空气中 ppbv 到 ppmv 浓度范围的 60 余种挥发性有机化合物具有足够的灵敏度。由于分析循环时间短、检测限低、结构紧凑、占地小，该方法有助于野外突发事件发生后的环境监测和常规测试。

Agilent 5975T LTM GC/MSD 与 Markes 公司生产的无需冷却剂热脱附并带精确流量控制的在线或罐采样系统 UNITY-Air Server 联用，构成了一个完整的自动空气监测解决方案。该解决方案可以提供连续的在线数据监测，有助于在与当地的气象参数如风向、降水、逆温层等参数关联时，与当地企业的排放物进行关联。低热质量（LTM）技术，实现了连续监测时很高的时间分辨率。完成一个周期的分析任务所需要的总运行时间约为 20 分钟。此系统用于连续在线分析环境空气中 62 种挥发性有机物，基于半小时采样一次的情况下，会产生极其庞大和复杂的数据量。然而，Agilent 化学工作站软件中的自定义报告模板可以非常方便地显示目标化合物的连续变化趋势情况，大大简化了数据处理的工作。

## 实验

### 标准气体的制备

动态稀释系统的建立是为了制得不同浓度水平的标准气体。该系统的示意图如图 1。储存在干燥的氮气中包括 71 个目标化合物，每

一种目标化合物的浓度大约为 1 ppmv 的标准混合气体（TO15 客户定制的气体标准混合物，购于 SPECTRA 公司）用湿润氮气稀释成模拟真实空气的标准气。增湿器与一个可调节的质量流量计（MFC）连接以制备不同相对湿度水平的校准标气。最大稀释系数约为 1:2000，产生的气体混合物的混合比接近目标 VOCs 的检测限。通过调整两个质量流量计（MFC）的流量确定标定气体的稀释系数，将稀释后的气体混合物储存于不锈钢气体罐中。标准气体的流动路径，图（图 1）中虚线表示的部分，其中的管线和连接件由聚四氟乙烯材质构建，以降低在稀释系统中极性化合物被吸附的风险。

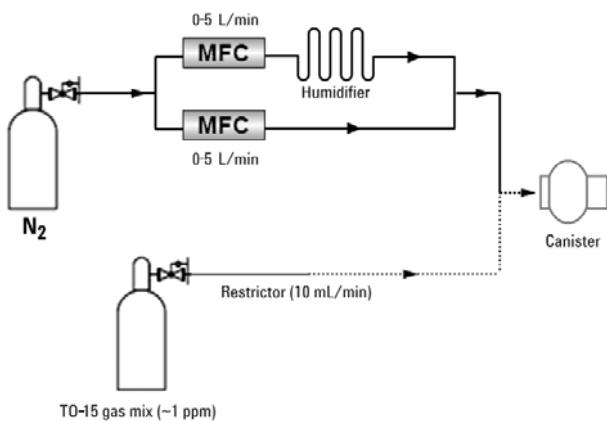


图 1. 动态稀释系统图

### 取样

在本研究中 Markes International 系列 2 ULTRA-UNITY 热脱附仪（TD）与 Air Server 一起配置用作样品气的来源。在系列 2 ULTRA-UNITY 系统中增加 Air Server 模块可以控制来自气体罐或者环境空气所有气体的流量。整个进样系统直接引入到电子制冷的吸附阱中。组合系统在无制冷剂条件下进行操作，以减少经营和维护成本并提供最佳的分析灵敏度。图 2 是这种集成取样与分析系统的示意图。

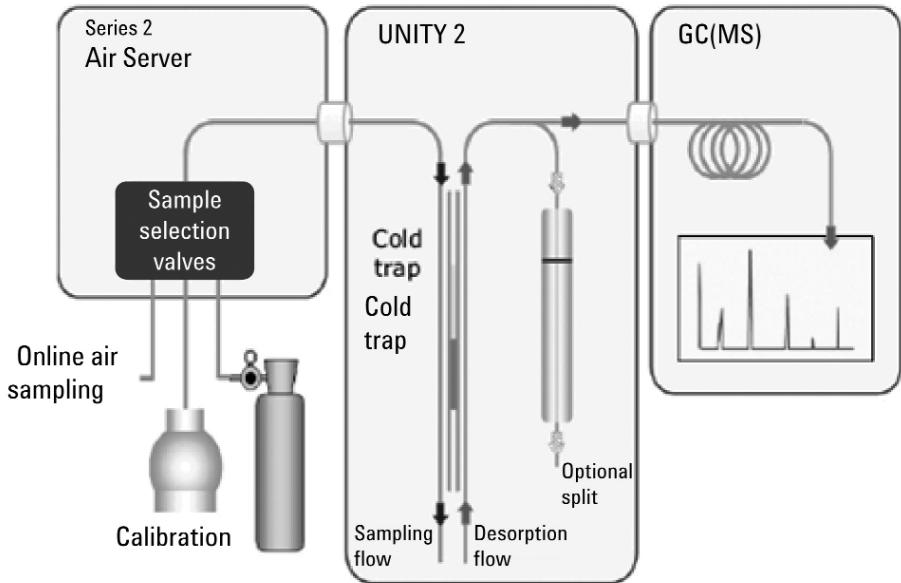


图 2. 带有 Air Server 的采样操作示意图

## 仪器条件

对热脱附和 GC/MS 系统推荐使用的分析条件列于表 1 和 2。这些操作参数可作为其他仪器系统的参考，但可能需要对其进行进一步的优化。

表 1. 分析 VOC 的热解析条件

热解吸系统	
仪器	Markes Series 2 ULTRA-UNITY
采样设备	空气伺服器
采样时间	20 min
采样流量	50 mL/min
解析阱分流流量	20 mL/min
HV 温度	150 °C
传输线	150 °C
吸附阱	空气中有毒物冷阱
吸附阱低温	-10 °C
吸附阱高温	300 °C
加热速度(°C/s)	40 °C/min
吸附阱保持时间	5 min

表 2. 分析 VOC 的 GC/MS 仪器条件

车载 GC / MSD 系统	
仪器	Agilent 5975T LTM GC/MSD
LTM 程序	35 °C (3 min) > 150 °C (0 min) at 10 °C/min > 200 °C (1 min) at 50 °C/min
色谱运行时间	16.5 min
进样口温度	200 °C
色谱柱	Agilent LTM DB-624 20 m × 0.18 mm, 1.0 μm
柱流量	0.9 mL/min
小炉温	220 °C
传输线	220 °C
溶剂延迟	0.8 min
数据采集模式	Scan and SIM
扫描质量范围	35–200 amu
离子源温度	230 °C
四级杆温度	150 °C

## 结果

### 色谱分离

为了实现快速色谱分离，在这项研究中使用了细口径 LTM 色谱柱 (Agilent LTM DB-624 20 m × 0.18 mm, 1.0 μm)。图 3 是采用选择离子 (SIM) 模式分析校准标准气体化合物的总离子流色谱图 (TIC) (相当于 1 升加湿氮气中含 1 ppbv 样品)。

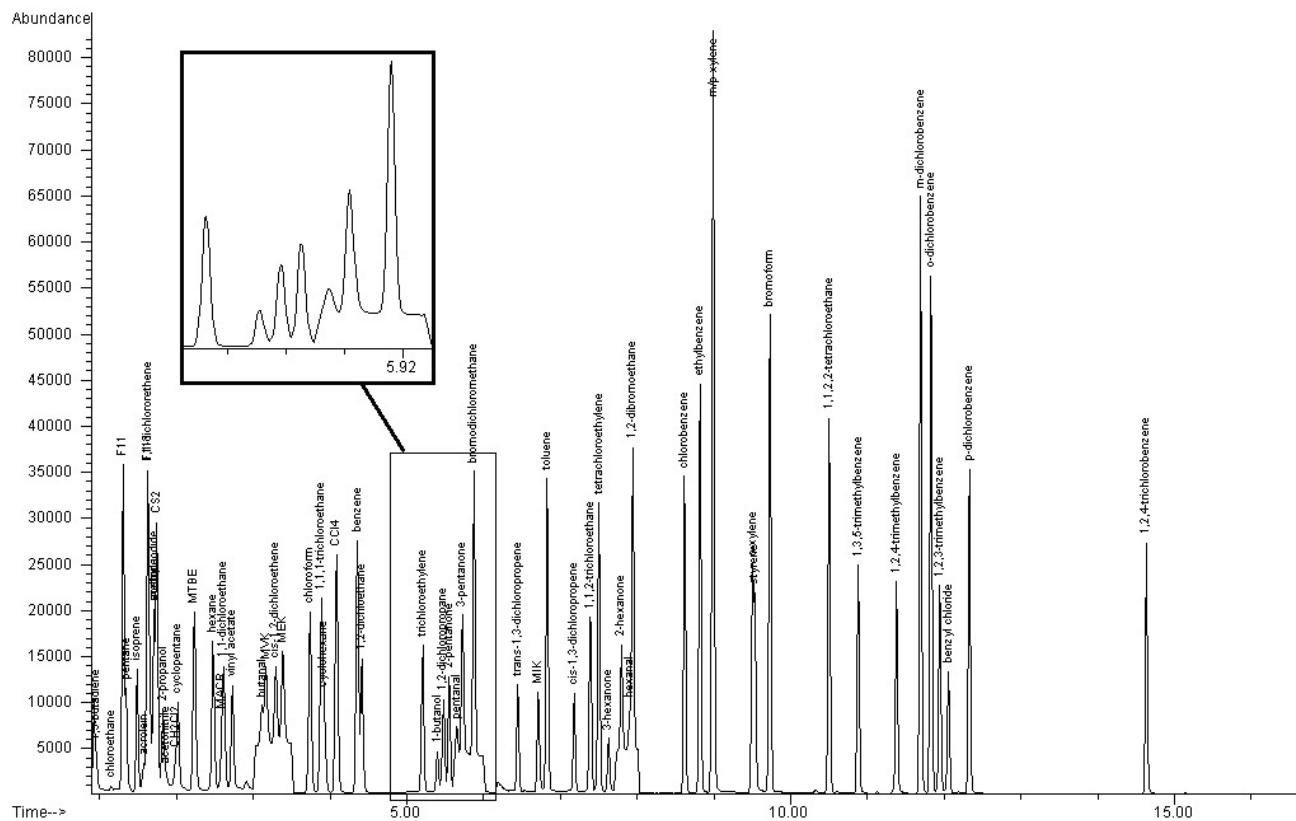


图 3. 分析 1 ppbv 校正标准混合气的 SIM 扫描方式色谱图

#### 方法性能（线性、方法的检测限、重复性）

为了方便校正、MDL 测试以及重复性研究，制备了几种不同浓度水平的标准气体，并将其收集在储气罐中。各种 VOCs 的校正曲线通过测定浓度从 0.26 ppbv 到 6.5 ppbv（相当于 1 升采样量）的标准气体获得，这个浓度范围相当于这些物种在空气中的常态含量浓度。通过分析每个校正浓度的标准气体获得了五点校准曲线（0.26 ppbv, 0.65 ppbv, 1.3 ppbv, 2.6 ppbv 和 6.5 ppbv）。每个浓度水平的响应因子 (RF) 利用 TO-15 方法纲要中的公式计算得到。本研究中所有 62 个目标化合物的相对标准偏差 (%RSD) 为 4~29.8%（见表 3），都在方法 TO-15 规定的验收标准 30% 以内。图 4 是 1,3 丁二烯和 1,2,4-三氯苯的校正曲线。

图 4 是 1,3-丁二烯和 1,2,4-三氯苯的校正曲线。

对每个系统，方法的检测限（MDL）定义为：通过对所关心的化合物在预期的检测限浓度附近重复测试七次，计算这七个测定值的标准偏差，然后将标准偏差乘以置信系数 3.14，该值即为方法的检测限 [1]。使用这种程序，对第一个浓度水平（0.26 ppbv）的标气进行七次重复测试，通过校正曲线对每个化合物的浓度进行了计算，计算得到的 VOCs 种类的方法检测限在表 3 中给出。

对方法的重复性通过七次重复测试响应值（峰面积）的相对标准偏差（RSD）进行了评价，目标化合物分析结果的相对标准偏差（%）都低于 20%。图 5 是单浓度标气七次重复测试的 TIC 叠图效果。

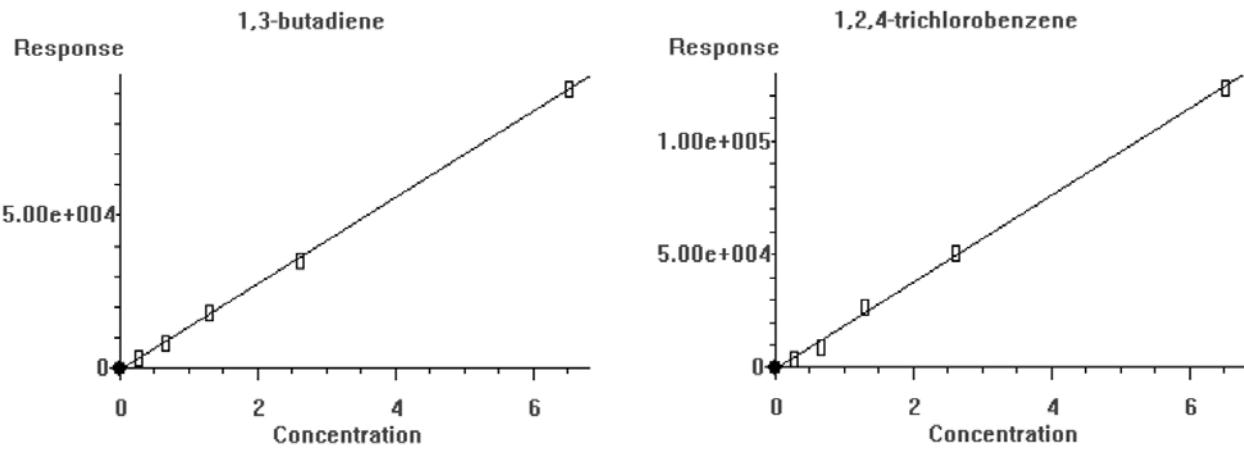


图4. 1,3-丁二烯和1,2,4-三氯苯的校准曲线 (0.26~6.5 ppbv)

表3. 目标挥发性有机化合物 (VOCs) 的线性, MDL 和重复性

目标化合物	响应因子 的相对 标准偏差		单浓度校正标气的测定浓度 (ppbv)							单浓度校正标气 测定的标准相对 偏差 (n = 7) (%)	方法的 标准偏差 (n = 7) (ppbv)	检测限* (ppbv)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
F-12	21.1	0.309	0.263	0.27	0.289	0.255	0.276	0.278	6.42	0.018	0.056	
F-22	4	0.279	0.235	0.196	0.201	0.177	0.262	0.209	16.73	0.037	0.117	
R114	4.7	0.32	0.252	0.265	0.269	0.256	0.267	0.279	8.33	0.023	0.071	
Chloromethane	11.1	0.294	0.202	0.248	0.266	0.226	0.244	0.258	11.81	0.029	0.092	
Isobutene	5.2	0.304	0.205	0.256	0.258	0.243	0.257	0.253	11.44	0.029	0.091	
Vinyl chloride	7.8	0.269	0.181	0.197	0.212	0.192	0.204	0.215	13.58	0.029	0.090	
1,3-butadiene	14.2	0.289	0.196	0.208	0.229	0.209	0.209	0.225	13.83	0.031	0.097	
Acetaldehyde	14.2	0.352	0.307	0.35	0.338	0.322	0.349	0.338	4.95	0.017	0.052	
Bromomethane	12.3	0.322	0.229	0.246	0.269	0.26	0.277	0.29	11.21	0.030	0.095	
Chloroethane	3.9	0.288	0.33	0.212	0.236	0.33	0.216	0.234	19.57	0.052	0.162	
F11	11	0.318	0.25	0.26	0.275	0.256	0.261	0.272	8.42	0.023	0.071	
Pentane	14.3	0.37	0.218	0.234	0.261	0.238	0.238	0.25	19.73	0.051	0.160	
Ethanol	14	0.317	0.193	0.215	0.238	0.214	0.202	0.221	18.16	0.042	0.130	
Isoprene	14.7	0.248	0.17	0.165	0.185	0.169	0.171	0.177	15.88	0.029	0.092	
F113	4.6	0.14	0.197	0.177	0.184	0.128	0.169	0.181	14.85	0.025	0.078	
Methyl iodide	19.1	0.208	0.212	0.227	0.253	0.225	0.205	0.245	8.21	0.018	0.058	
CS2	21	0.318	0.255	0.212	0.247	0.278	0.237	0.245	13.18	0.034	0.106	
CH2Cl2	17.2	0.202	0.116	0.132	0.149	0.132	0.132	0.147	19.22	0.028	0.087	
Cyclopentane	18.9	0.21	0.124	0.139	0.158	0.141	0.142	0.149	18.20	0.028	0.087	
MTBE	8.6	0.265	0.179	0.192	0.213	0.196	0.198	0.203	13.44	0.028	0.087	
Hexane	8.7	0.238	0.161	0.173	0.196	0.179	0.18	0.181	13.29	0.025	0.078	
1,1-dichloroethane	15.2	0.276	0.208	0.194	0.224	0.179	0.213	0.227	14.18	0.031	0.097	
Vinyl acetate	15.3	0.301	0.269	0.238	0.257	0.287	0.241	0.245	9.23	0.024	0.076	
Butanal	15.8	0.255	0.178	0.19	0.213	0.195	0.193	0.2	12.32	0.025	0.079	
MEK	5.5	0.284	0.183	0.205	0.218	0.233	0.214	0.216	14.12	0.031	0.098	

续表

表3. 目标挥发性有机化合物 (VOCs) 的线性, MDL 和重复性 (续表)

目标化合物	响应因子 的相对 标准偏差	单浓度校正标气的测定浓度 (ppbv)							单浓度校正标气 测定的标准相对 偏差 (n = 7) (%)	方法的 标准偏差 (n = 7)	方法的 检测限* (ppbv)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次			
Chloroform	10.8	0.295	0.21	0.219	0.235	0.219	0.224	0.234	12.16	0.028	0.089
1,1,1-trichloroethane	13.6	0.184	0.125	0.101	0.169	0.133	0.138	0.163	19.85	0.029	0.090
Cyclohexane	11.8	0.281	0.213	0.223	0.242	0.267	0.229	0.234	10.12	0.024	0.077
CCl4	10.6	0.299	0.209	0.221	0.234	0.218	0.224	0.234	12.78	0.030	0.094
Benzene	7.8	0.115	0.075	0.092	0.115	0.102	0.099	0.131	17.46	0.018	0.057
1,2-dichloethane	13.6	0.201	0.119	0.134	0.143	0.13	0.133	0.139	18.77	0.027	0.084
Trichloroethylene	6.4	0.265	0.175	0.188	0.211	0.198	0.201	0.204	13.85	0.029	0.090
1-butanol	19.8	0.312	0.196	0.204	0.255	0.204	0.208	0.21	18.58	0.042	0.132
1,2-dichloropropane	17.2	0.267	0.19	0.2	0.215	0.199	0.203	0.21	12.05	0.026	0.080
2-pentanone	18.9	0.296	0.191	0.194	0.212	0.204	0.206	0.207	16.77	0.036	0.114
1,4-dioxane	27.6	0.28	0.197	0.203	0.214	0.209	0.208	0.206	13.10	0.028	0.089
3-pentanone	16.1	0.235	0.143	0.146	0.175	0.174	0.164	0.177	17.57	0.030	0.096
Bromodichloromethane	7.7	0.345	0.263	0.27	0.284	0.279	0.275	0.281	9.56	0.027	0.086
trans-1,3-dichloropropene	17.5	0.195	0.111	0.121	0.145	0.133	0.131	0.136	19.48	0.027	0.085
MIK	20.8	0.277	0.181	0.185	0.197	0.195	0.192	0.198	16.20	0.033	0.104
Toluene	16	0.26	0.194	0.204	0.222	0.212	0.211	0.214	9.68	0.021	0.066
cis-1,3-dichloropropene	21.6	0.284	0.223	0.227	0.242	0.232	0.235	0.238	8.48	0.020	0.064
1,1,2-trichloroethane	4	0.279	0.185	0.196	0.214	0.199	0.204	0.211	14.51	0.031	0.097
Tetrachloroethylene	8.5	0.293	0.212	0.221	0.241	0.232	0.236	0.238	10.85	0.026	0.081
3-hexanone	24.3	0.26	0.178	0.182	0.195	0.19	0.194	0.194	13.91	0.028	0.087
2-hexanone	28.7	0.286	0.216	0.215	0.221	0.218	0.223	0.224	11.08	0.025	0.080
1,2-dibromoethane	13.9	0.365	0.279	0.292	0.311	0.285	0.305	0.306	9.31	0.028	0.089
Chlorobenzene	15.5	0.302	0.225	0.236	0.253	0.253	0.252	0.247	9.58	0.024	0.076
Ethylbenzene	29.7	0.286	0.215	0.224	0.242	0.237	0.236	0.235	9.42	0.023	0.071
m/p-xylene	29	0.282	0.228	0.231	0.246	0.24	0.239	0.242	7.33	0.018	0.056
o-xylene	27	0.319	0.263	0.267	0.282	0.278	0.278	0.278	6.49	0.018	0.057
Styrene	28.8	0.331	0.291	0.292	0.304	0.302	0.301	0.3	4.39	0.013	0.042
Bromoform	22.5	0.31	0.238	0.322	0.322	0.192	0.33	0.319	18.43	0.054	0.168
1,1,2,2-tetrachloroethane	7.6	0.3	0.209	0.212	0.233	0.221	0.228	0.226	13.27	0.031	0.097
1,3,5-trimethylbenzene	28.2	0.311	0.258	0.245	0.264	0.282	0.261	0.26	8.04	0.022	0.068
1,2,4-trimethylbenzene	23.7	0.349	0.291	0.295	0.307	0.306	0.308	0.307	6.11	0.019	0.059
m-dichlorobenzene	27	0.228	0.165	0.166	0.181	0.184	0.187	0.188	11.30	0.021	0.066
o-dichlorobenzene	29.8	0.231	0.176	0.176	0.19	0.193	0.197	0.193	9.53	0.018	0.058
1,2,3-trimethylbenzene	26.5	0.332	0.286	0.286	0.307	0.283	0.306	0.293	5.84	0.017	0.055
Benzyl chloride	28.5	0.312	0.277	0.277	0.287	0.288	0.289	0.289	4.05	0.012	0.037
p-dichlorobenzene	29.2	0.213	0.137	0.14	0.157	0.169	0.161	0.16	15.47	0.025	0.079
1,2,4-trichlorobenzene	26.6	0.242	0.228	0.228	0.233	0.239	0.241	0.238	2.51	0.006	0.019

\*MDL 定义为：对每个系统，通过对所关心的化合物在预期的检测限浓度附近重复测试七次，计算这七个浓度测定值的标准偏差，然后将标准偏差乘以置信系数 3.14，该值即为方法的检测限 (EPA TO-15)

### 实际样品测量及趋势分析

在实验室进行了十二小时无人值守空气监测用来评价分析仪的性能，获得了 24 个数据文件，由此形成定制报告以分析样品的连续变化趋势。如图所示，实验室空气中芳香族碳氢化合物，特别是

苯，甲苯，乙苯和二甲苯，是丰度最高的化合物（图 6）。图 7 是从头天傍晚开始运行到第二天黎明实验室环境中甲苯和乙苯的变化概况。

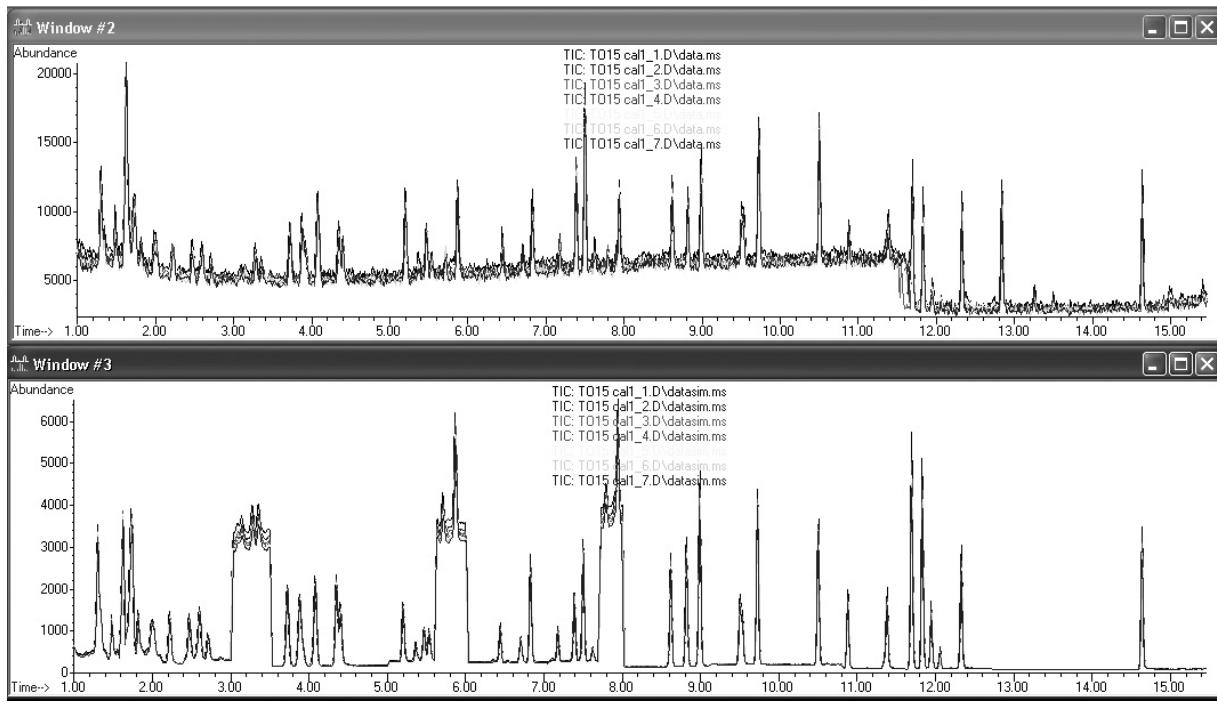


图 5. 单浓度标气七次重复测试的 SCAN 和 SIM 色谱图重叠图

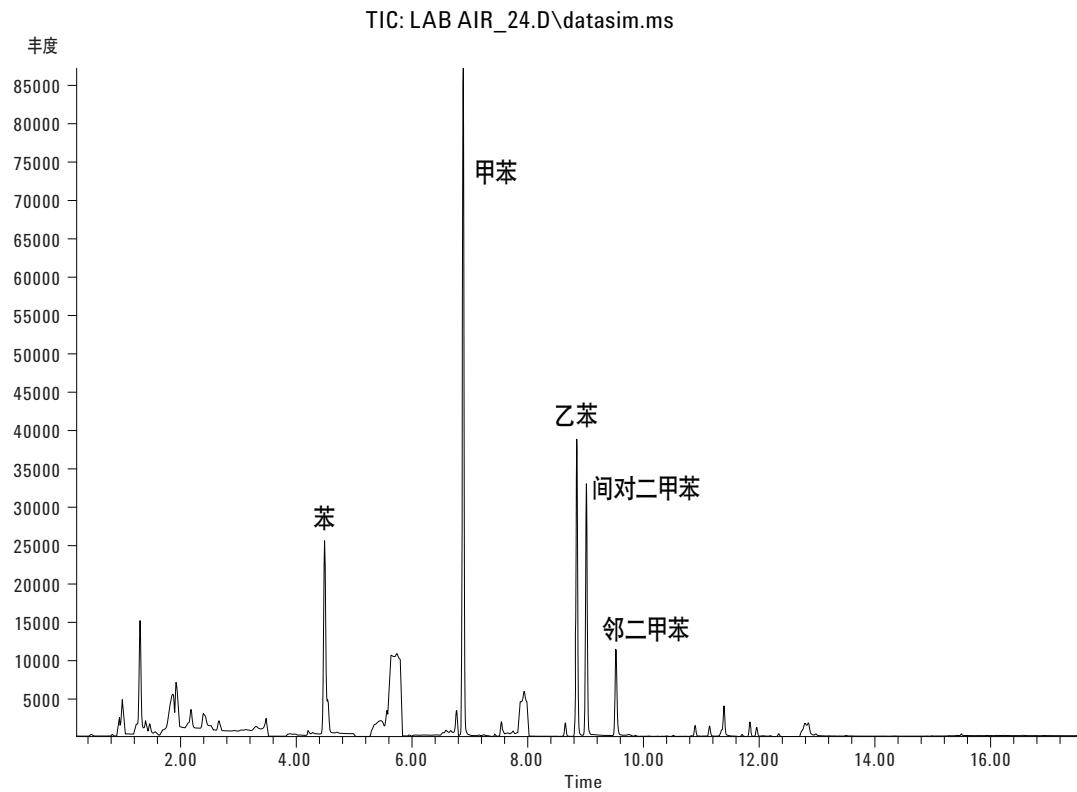


图 6. 利用 SIM/Scan 方式分析实验室空气的 SIM 色谱图

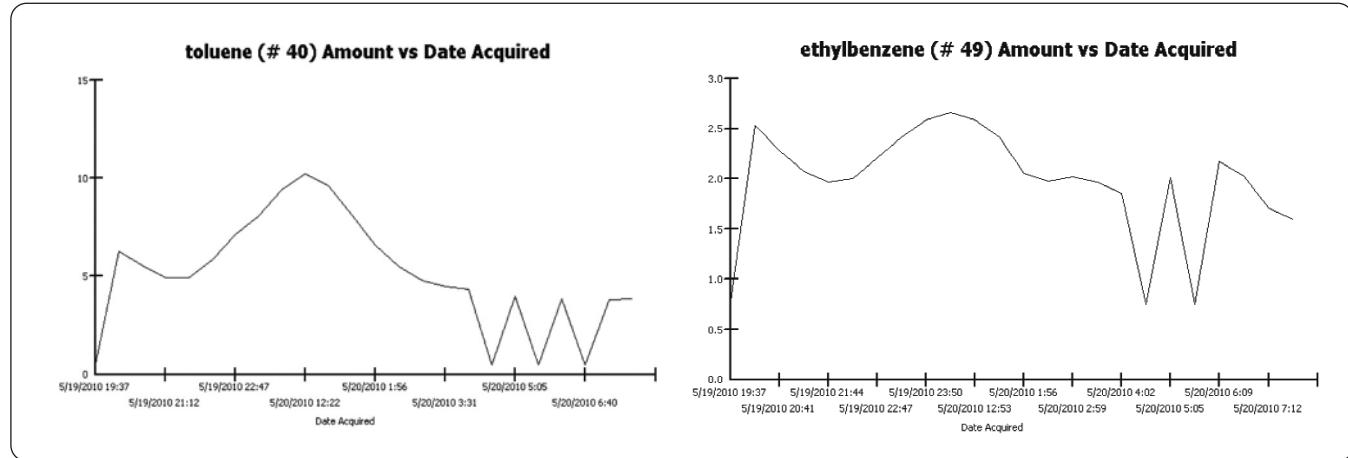


图 7. 实验室空气中甲苯和乙苯的十二小时连续变化趋势概况

## 总结和结论

本应用说明提供了一个使用车载式 Agilent 5975T LTM GC/MSD 分析空气中 VOCs 易操作的解决方案。根据其研究结果可以得到如下结论。

- 自动的连续在线采样技术，使该解决方案易于使用，适合现场环境监测
- 该方法在分析空气中的大多数 VOCs 时灵敏度高，可以检测低于 ppb 水平的 VOCs。对大多数目标化合物，该方法显示了可接受的校正线性和良好的重复性
- LTM 技术提供了快速的加热和冷却速度，分析 62 种 VOCs 可以在 16 分钟内完成，而总的周期时间，包括采样和热脱附大约需要 20 分钟
- 由化学工作站提供的自定义报告软件可以迅速给出了目标化合物的连续变化概况

## 参考文献

1. EPA Method T015, Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).
2. EPA Method T017, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes.

## 致谢

我们非常感谢北京大学环境科学学院的邵敏教授和袁斌博士，由他们提供了 T0-15 标准混合气体，气体稀释系统以及此应用方法中使用的气体罐。

## 更多信息

如需了解我们有关产品和服务的更多信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦公司对本材料中可能出现的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外损害和问题不负任何责任。

本材料中的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司, 2010  
美国印刷  
2010 年 9 月 13 日  
5990-6321CHCN