

热脱附技术支持

说明 86a：使用吸附管和无需制冷剂的自动化热脱附系统监测环境空气毒物，符合美国 EPA 方法 T0-17 要求

应用简报

环境，吸附管，T0-17，空气监测

MARKES
international

前言

挥发性（汽相）有机空气毒物或有害空气污染物 (HAP) 在很多工业和城市环境中作为衡量空气质量的标准之一得到监测。这些气体的挥发性涉及范围很广，从氯甲烷到六氯丁二烯和三氯苯，并包括极性和非极性化合物。许多国家和国际组织已经开发了针对空气毒物的标准方法和相关应用，其中包括 US EPA 方法 T0-17（通过吸附管主动采样测定环境空气中的挥发性有机物）。

为应对环境空气中毒物测定日趋增加的需求，现已开发出无需制冷剂的脱附 (TD) 技术，可为吸附管和采样罐（用于 US EPA 方法 T0-15，请见 TDTs 81）提供符合法规方法要求的自动化分析平台。最新的系统具有吸附管重复分析等创新功能，以及用于采样罐和吸附管的内标添加选项。

TD-GC/MS 分析系统描述

本研究所用的分析系统包括一台 Markes International 第 2 代 ULTRA-UNITY 热脱附仪（图 1），与 GC/MS 联用。

在这款符合 T0-17 要求的系统中，吸附管在一定流量的载气中加热，将分析物传输到 UNITY 2 电制冷、吸附剂填充的聚焦冷阱上。

为确定聚焦冷阱的最佳吸附剂组合和捕集温度，研究人员进行了大量的评估工作。最终确定采用 Tenax、Carbopack X 和 Carboxen 1003 吸附剂的组合以及 25 °C 的捕集温度时效果最佳，系统可实现目标化合物的定量回收以及水分的选择性去除。



图 1. ULTRA-UNITY 2 系统



Agilent Technologies

例如，实验已经验证了在上述聚焦条件下，可以对多达 2 L 吹扫体积中的易挥发化合物如丙烯实现定量回收。

一旦蒸气从样品管/吸附管完全转移至聚焦冷阱（初级脱附），干燥载气将按采样方向吹扫捕集阱，以除去残留的水分。然后载气流向反转，捕集阱迅速升温。此时，保留在捕集阱上的有机物会脱离至载气流中，并注入气相分析色谱柱中。

UNITY 2 聚焦冷阱的脱附非常高效，即使进行不分流分析也不会产生明显的峰展宽，即所有保留的有机物均能以集中的蒸气形式转移至色谱柱中，确保了最佳灵敏度。

空气采样管

本研究中的多数实验均使用空气毒物分析仪 (ATA) 吸附管，其中填充了 Carboxen 1003 和 Carboxen 1003 吸附剂。已经证实此吸附剂组合可对 25 °C 下超过 2 L* 空气中的毒物实现定量保留，包括最易挥发的目标化合物。空气采样泵流速保持在 50 mL/min。

某些实验也采用了填充 Tenax TA、Carboxen 1003 及 Carboxen 1003 吸附剂的通用吸附管。通用吸附管对最易挥发的空气毒物的保留体积为 1 L，但有利于不稳定单萜类化合物（如 D-柠檬烯）的分析。

* 注：高湿度或高环境温度会对穿透体积产生影响

分析条件

本研究采用 Agilent J&W DB-624 色谱柱以及包含 60 余种不同极性和挥发性分析物的混合空气毒物标样。

样品前处理

本研究采用氮气中含 62 种分析物组分的 1 ppm 混合气体标样（来自 Markes International，部件号 CGS15-1PPM），通过 6 通 Valco 气动阀将 1 mL 该气体标样进样至吸附管中，载气为纯氮气（图 2）。

参数	值
UNITY 2 参数	
冷阱：	Markes 空气毒物分析仪/土壤气体捕集阱（部件号 U-T15ATA-2S）
吸附管：	Markes 空气毒物分析吸附管（部件号 C2-AXXX-5270），填充 Tenax、Carboxen 1003 和 Carboxen 1003 的 Markes 通用不锈钢吸附管（部件号 C3-AXXX-5266）
冷阱低温：	25 °C
吸附管脱附温度：	320 °C
吸附管脱附时间：	10 分钟
捕集阱吹扫时间：	2.0 分钟
冷阱高温：	320 °C，保持 3 分钟
分流比：	不分流或 10:1 出口分流
捕集阱加热速率：	40 °C/s
热脱附流路温度：	140 °C
气相色谱参数	
载气：	氮气
色谱柱：	Agilent DB-624, 60 m × 0.32 mm, 1.80 µm
恒压模式：	10 psi
升温程序：	35 °C（5 分钟），以 5 °C/min 升至 230 °C（0 分钟）
质谱条件	
质谱离子源温度：	230 °C
质谱四极杆温度：	150 °C
MSD 传输线温度：	200 °C
全扫描模式质量数范围：	35-300 amu

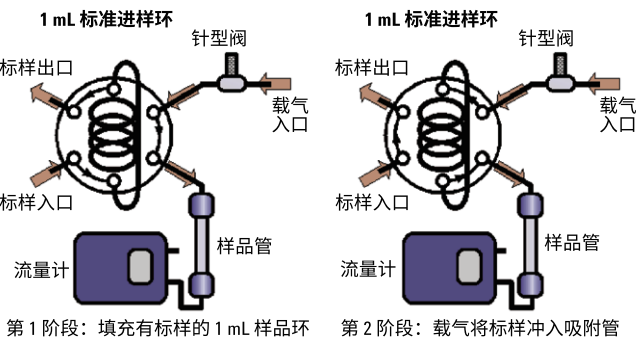


图 2. 1 mL 气体标样随纯氮气流上样至吸附管上的仪器装置

结果与讨论

图 3A 显示了相当于 1 L 的 1 ppb 标样在不分流模式下获得的色谱图。图 3B 显示了相当于 1 L 的 1 ppb 标样在

10:1 的分流模式下获得的色谱图。4.5 分钟处的峰来自 SO_2 ，主要由采样管后部的碳分子筛吸附剂释放。

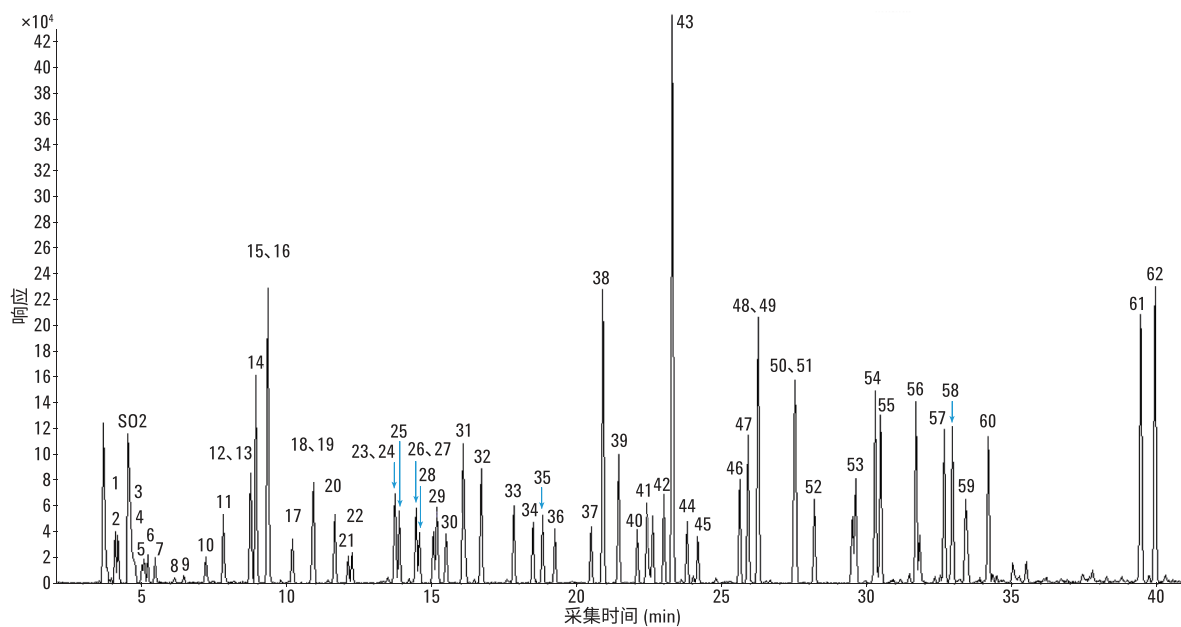


图 3A. 使用 ATA 吸附管和 Agilent J&W DB-624 色谱柱在不分流模式下分析相当于 1 L 1 ppb 标样的样品得到的结果

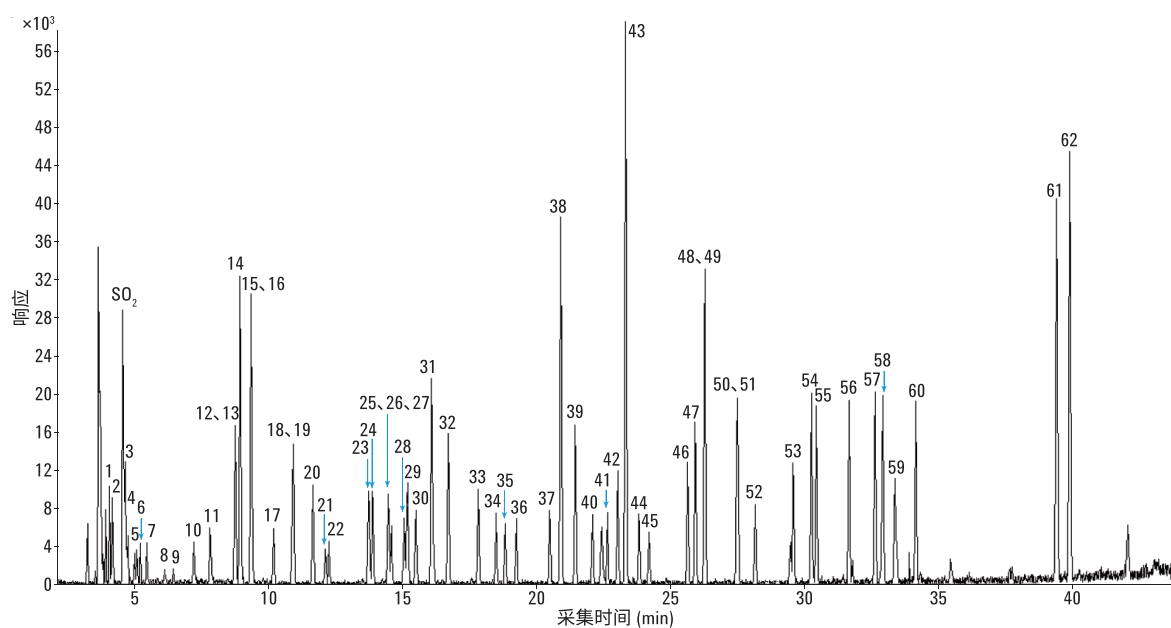


图 3B. 使用 ATA 吸附管和 Agilent J&W DB-624 色谱柱在 10:1 分流模式下分析相当于 1 L 1 ppb 标样的样品得到的结果

表 1. 空气毒物标样在 Agilent J&W DB-624 色谱柱上的洗脱顺序

序号	化合物	序号	化合物	序号	化合物
1.	丙烯	21.	1,1-二氯乙烷	41.	1,1,2-三氯乙烷
2.	二氟二氯甲烷	22.	乙酸乙烯酯	42.	四氯乙烯
3.	1,2-二氯四氟乙烷	23.	反式-1,2-二氯乙烯	43.	甲基正丁基酮
4.	氯甲烷	24.	甲基乙基酮	44.	二溴氯甲烷
5.	氯乙烷	25.	乙酸乙酯	45.	1,2-二溴乙烷
6.	1,3-丁二烯	26.	四氢呋喃	46.	氯苯
7.	氯乙烯	27.	三氯甲烷	47-50.	邻二甲苯、间二甲苯、 对二甲苯 + 乙苯
8.	甲基溴 (溴甲烷)	28.	1,1,1-三氯乙烷	51.	苯乙烯
9.	1,2-二氯乙烷	29.	环己烷	52.	三溴乙烷
10.	三氟三氯乙烷 (氟利昂 113)	30.	四氯化碳	53.	1,1,2,2-四氯乙烷
11.	乙醇	31.	苯	54.	三甲苯
12.	1,1-二氯乙烯	32.	正庚烷	55.	三甲苯
13.	1,1,2-三氟三氯乙烷	33.	三氯乙烯	56.	对乙基甲苯
14.	丙酮	34.	1,2-二氯丙烷	57.	二氯苯
15.	二硫化碳	35.	1,4-二氧六环	58.	二氯苯
16.	异丙醇	36.	溴二氯甲烷	59.	氯甲基苯 (σ)
17.	二氯甲烷	37.	顺式-1,3-二氯丙烯	60.	二氯苯
18.	甲基叔丁基醚	38.	甲基异丁基甲酮	61.	1,2,4-三氯苯
19.	顺式-1,2-二氯乙烯	39.	甲苯	62.	六氯-1,3-丁二烯
20.	正己烷	40.	反式-1,3-二氯丙烯		

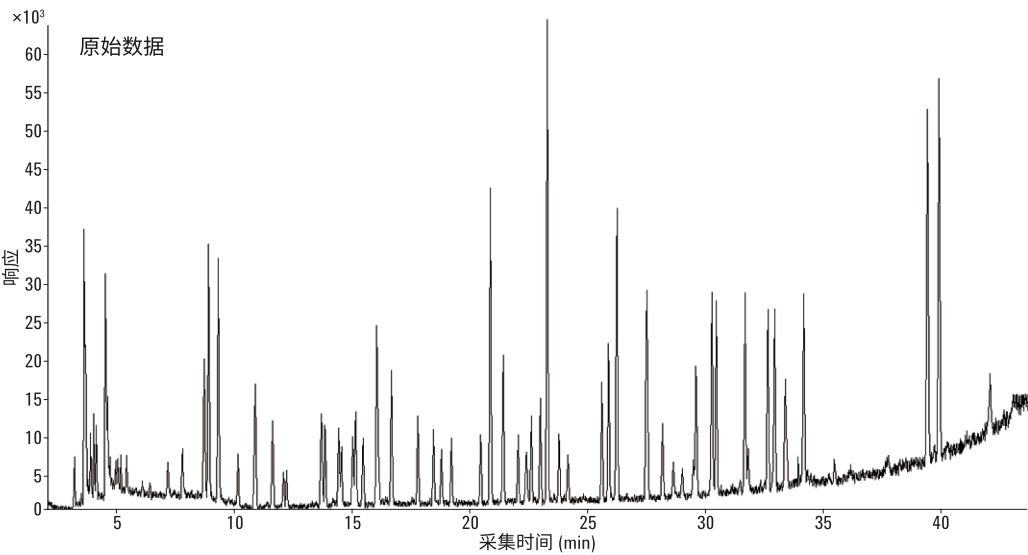


图 4.1 L 1 ppb 空气毒物标样的谱图，如图 3B 所示。请注意，基线的轻微异常是由于运行早期的残留水分以及随气相色谱柱温箱达到最高温度而造成的色谱柱流失与噪音增加

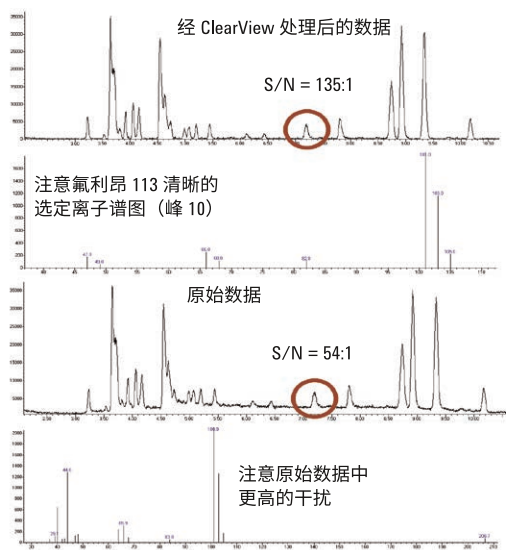


图 5. 采用分流模式分析的空气毒物标样的放大图 (图 3B 和图 4)

高效捕集阱脱附产生了良好的峰形和出色的灵敏度。对难分离极性化合物异丙醇 (IPA) 分析结果的突出显示很好展示了本例中的捕集阱性能 (图 6)。

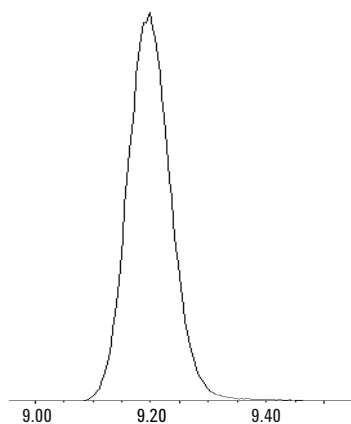


图 6. 使用 ATA 吸附管和质量数 45 的提取离子在不分流模式下分析得到的 1 ppb IPA 的峰形

在所测试的全部 62 个化合物中, 无论是不分流还是 10:1 分流模式, 如果采用至少 1 L 的空气/气体样品体积和全扫描模式, 最低检测限均小于 0.1 ppb。使用选择离子监测模式 (SIM) 下可轻松获得更低浓度的测定结果。

线性

图 7 显示不分流模式下的系统线性, 三氟三氯乙烷 (氟利昂 113)、二氟二氯甲烷、三氯甲烷、溴二氯甲烷和六氯-1,3-丁二烯的 R^2 值为 0.99。

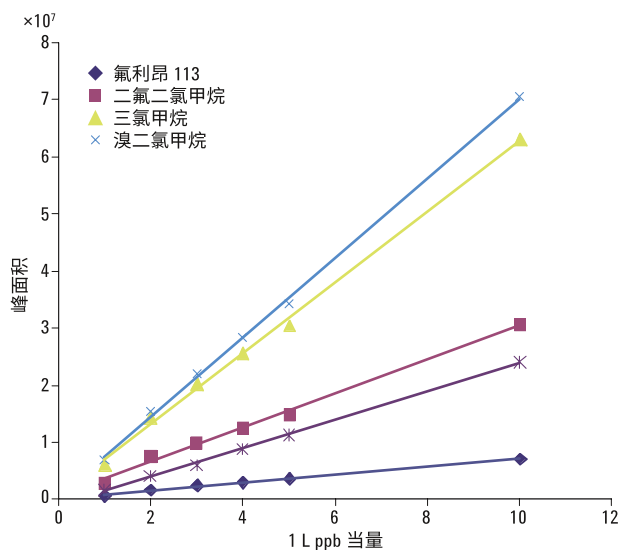


图 7. 采用 ATA 吸附管在不分流模式下分析得到的 1-10 ppb 标样的线性图

采用不分流模式分析 1 L 10 ppb 标样的交叉污染小于 0.5% (图 8)。

SecureTD-Q

对分流气体的定量再回收有利于 T0-17 方法/数据的分析和验证。对相当于 1 L 1 ppb 空气毒物标样的重复分析（分流比 10:1，图 9），证明了对宽挥发性范围分析物的定量回收能力。

采用不分流条件对相当于 1 L 1 ppb 标样的样品进行六次重复分析。表 2 列出了八种化合物的相对标准偏差 (%RSD)，涵盖了标样的挥发性和极性范围。典型 RSD 小于 6%。

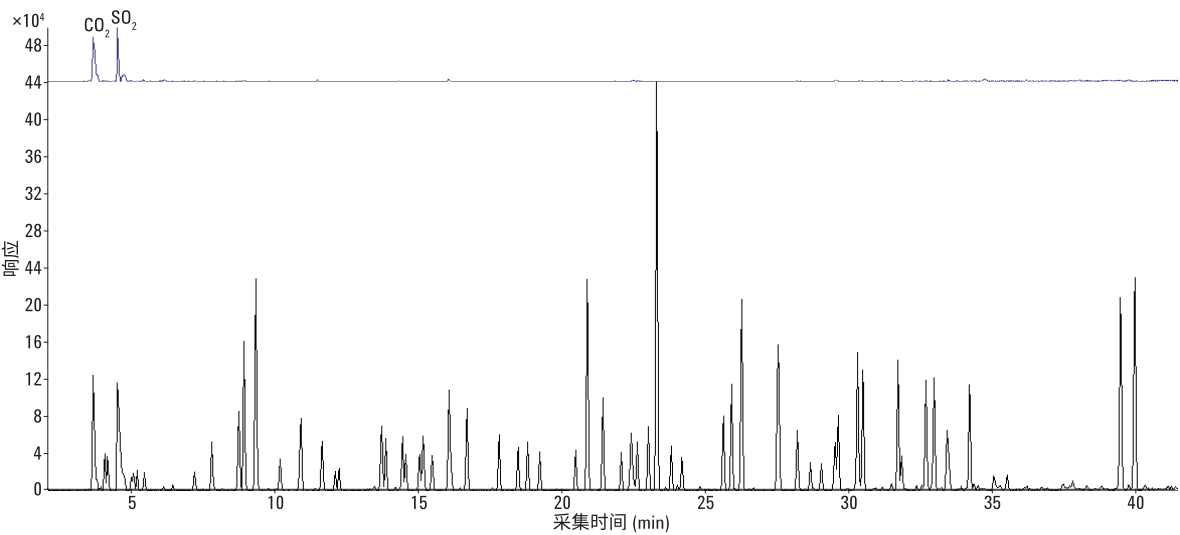


图 8. 使用 ATA 吸附管在不分流模式下得到 1 L 1 ppb 标样的交叉污染（蓝色）< 0.5%

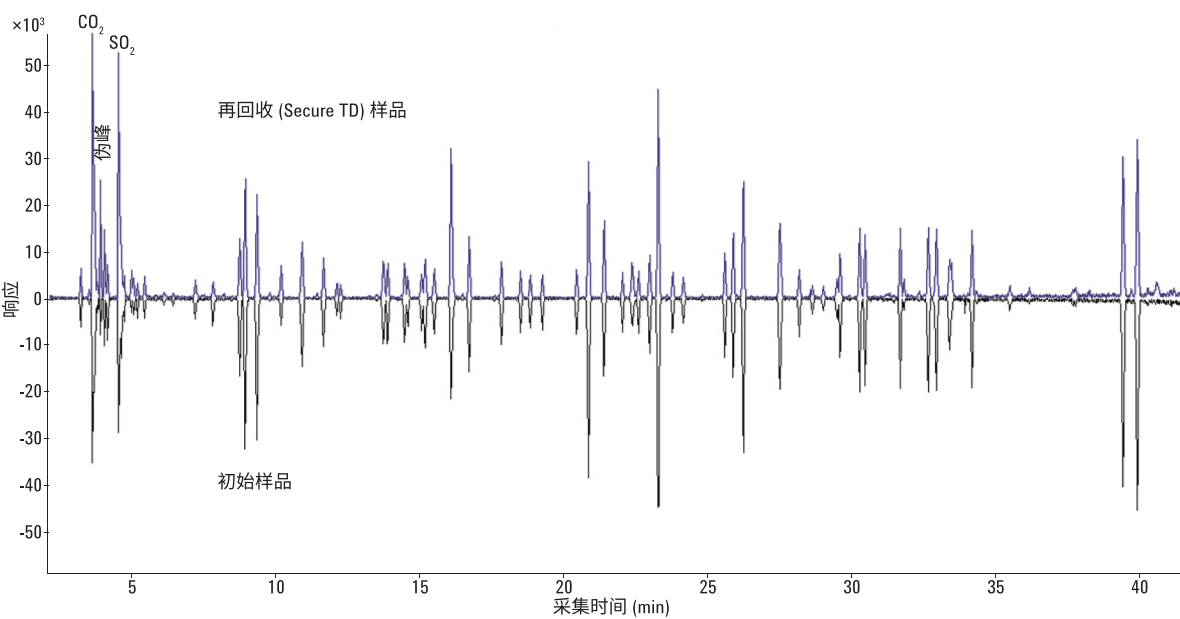


图 9. 使用 ATA 吸附管以 10:1 的出口分流比分析的 1 ppb 标样的再回收和重复分析结果

表 2. 八种化合物分析结果展示的系统重现性，涵盖了典型的空气毒物挥发性和极性范围 (n = 6)。条件：ATA 吸附管，不分流

化合物	%RSD
二氟二氯甲烷	2.8
1,3-丁二烯	5.5
二氯甲烷	3.4
氟利昂 113	1.8
三氯甲烷	1.8
苯	6.0
甲苯	1.7
六氯-1,3-丁二烯	3.8

实际空气样品

使用通用吸附管采集实际空气样品。在每种情况下，使用 FLEC 泵在 50 mL/min 的流速下采集样品 20 分钟，共采集 1 L 样品。采样地点共有三个：办公室、实验室和半乡村户外。然后使用全扫描质谱方法在 10-300 amu 的范围内对每个样品管进行不分流分析。使用 ClearView 软件对所得数据进行处理和叠加（图 10）。

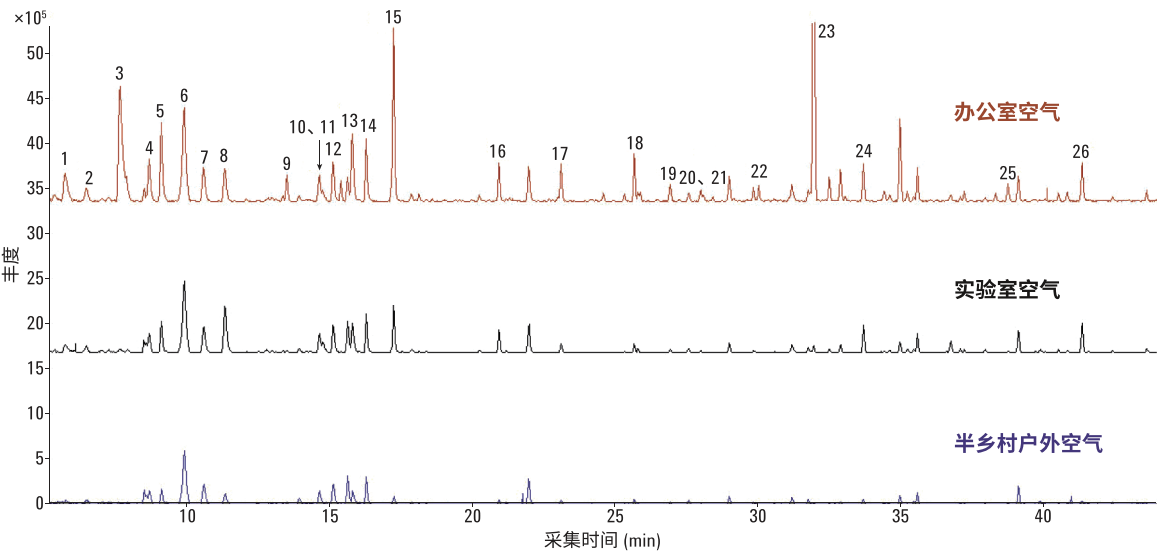


图 10. 使用通用吸附管收集并在不分流模式下脱附的三种 1 L 实际空气样品的色谱图

表 3. 在不分流模式下测得的三种实际空气样品中的选定化合物

序号	化合物	序号	化合物
1.	甲醇	14.	乙酸
2.	2-甲基丁烷	15.	1-甲基-2-丙醇
3.	乙醇	16.	甲苯
4.	丙酮	17.	己醛
5.	异丙醇	18.	二甲苯
6.	2-甲基戊烷	19.	二甲苯
7.	3-甲基戊烷	20.	α -蒎烯
8.	己烷	21.	环己酮
9.	乙酸乙酯	22.	α -月桂烯
10.	2-甲基己烷	23.	D-柠檬烯
11.	环己烷	24.	苯酚
12.	3-甲基己烷	25.	薄荷醇
13.	庚烷	26.	2-苯氧基乙醇

结论

本实验结果清楚地展示了 ULTRA-UNITY 第 2 代空气毒物分析仪联用 GC/MS 获得的高灵敏度。对 T0-17 规定的从氯甲烷到六氯-1,3-丁二烯的空气毒物的定量检测表明，使用吸附管可对低至 0.1 ppb 的化合物进行定量检测，而使用 SIM 模式下的质谱法或更大采样体积时，可对更低浓度的化合物实现定量检测。

在上文所述的分析条件下执行应用。在其他条件下操作或采用不兼容的样品基质，可能影响显示出的性能。

参考文献

1. E. Hunter Daughtrey, K. D. Oliver, J. R. Adams, K. G. Kronmiller, W. A. Lonneman, W. A. McClenny. A comparison of sampling and analysis methods for low-ppbC levels of volatile organic compounds in ambient air. *J. Environ. Monit.* **2001**, 3, 166-174

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

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

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017 年 7 月 6 日，中国出版
5991-2828CHCN



Agilent Technologies