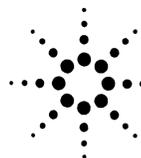


周志洪, 冯爽. 使用罐采样-大气预浓缩仪结合 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统分析大气中 104 种挥发性有机物[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1869-1872.

ZHOU Zhihong, FENG Shuang. Sampling by canister, combining with Agilent 5977B GC/MS to analysis 104 volatile organic compounds in air[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1869-1872.



安捷伦科技 (Agilent)

## 使用罐采样-大气预浓缩仪结合 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统分析大气中 104 种挥发性有机物

周志洪<sup>1</sup> 冯爽<sup>2</sup>

(1. 广州市环境监测中心站, 广州, 510030; 2. 安捷伦科技(中国)有限公司, 广州, 510613)

**摘 要** 本文介绍了使用罐采样-大气预浓缩仪结合 Agilent 7890B 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统, 通过 Deans Switch 中心切割技术一针进样分析环境空气中的 104 种挥发性有机物(PAMS 和 TO15 物质), 该方法的检测限、线性和精度均满足 HJ759—2015《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》和《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》的要求。

**关键词** 挥发性有机物, 大气分析, 中心切割技术, 气相色谱质谱仪。

挥发性有机物 (VOC) 是指参与大气光化学反应的有机化合物, 包括非甲烷烃类(烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等)、含氧有机物(醛、酮、醇、醚等)、含氯有机物、含氮有机物、含硫有机物等, 是形成臭氧 (O<sub>3</sub>) 和细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 污染的重要前体物质。

自 2013 年“大气污染防治行动计划”实施以来, 全国环境空气质量持续改善, 但是以 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 为特征污染物的大气复合污染形势依然严峻。为进一步改善环境空气质量, 2017 年 9 月, 环保部等六部委联合印发《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》, 全面加强挥发性有机物污染防治工作。同年 12 月, 环保部印发了《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》, 要求于 2018 年 4 月开始在污染严重的京津冀及周边、长三角、珠三角、成渝、关中地区、辽宁中南部、武汉及周边地区开展 VOC 监测工作, 19 个直辖市、省会城市和计划单列市监测 117 种物质 (57 种环保标准气原 PAMS 物质、47 种 TO15 物质及 13 种醛、酮类物质), 59 个地级城市监测 70 种物质 (57 种原 PAMS 物质及 13 种醛、酮类物质)。

VOC 的采样方式有采样罐和采样管两种, PAMS 和 TO15 物质宜使用采样罐进行采样。PAMS 物质是指从 C2 到 C12 的非甲烷碳氢化合物, 种类繁多, 仅使用气相色谱进行保留时间定性容易发生化合物干扰, 而气质联用分析法对 C2—C3 碳氢化合物的灵敏度比较低。一种解决方案是采用中心切割技术与气相色谱-氢离子火焰检测器和质谱仪相结合进行分析。另外, 可依照 HJ 759—2015 或 EPA TO15 标准方法对 TO15 化合物进行检测。本文使用大气预浓缩结合气相色谱-质谱仪及中心切割技术, 通过一针进样来分析 104 种 PAMS 和 TO15 物质的方法。

### 1 实验部分

采用大气预浓缩系统配合 Agilent 7890B 气相色谱仪和 Agilent 5977B 单四极杆质谱仪。该仪器系统配备 Deans Switch 中心切割装置, 冷柱温箱和 FID。罐采集的样品经冷阱预浓缩, 除去水及惰性气体, 然后进样至气相色谱仪进行分离。采用 Deans Switch 中心切割技术, C2 和 C3 化合物切割到 HP Plot Q 色谱柱经 FID 通道进行分析, 其他化合物通过 DB-1 色谱柱经 MSD 通道进行分析。

#### 1.1 试剂和样品

标准气: 57 种 PAMS 臭氧前体物标准气体 (1 μmol·mol<sup>-1</sup>, 1 L)、65 种 TO15 标准气体 (1 μmol·mol<sup>-1</sup> 均购自 LINDE 公司。PAMS 标准气和 TO15 标准气中的部分化合物重叠, 本文只讨论《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》中涉及的 104 种化合物。

内标标准气: 组分为一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5、4-溴氟苯 (调谐气), 浓度为 1 μmol·mol<sup>-1</sup>, 体积 1 L, 购自 LINDE 公司。

混合标准使用气: 使用气体稀释装置, 将 PAMS 标准气和 TO15 标准气混合, 用高纯氮气 (纯度 > 99.999%) 将其稀释至 10 nmol·mol<sup>-1</sup>, 可保存 30 d。

内标标准使用气: 使用气体稀释装置, 用高纯氮气 (纯度 > 99.999%) 将内标标准气稀释至 100 nmol·mol<sup>-1</sup>, 可保存 30 d。

样品采集和制备方法参考 HJ 759—2015.

## 1.2 仪器分析条件

Agilent 7890B 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统,气相色谱仪配备 SSL 进样口、FID 检测器、液氮冷却柱温箱、Deans Switch 中心切割系统和气动控制模块 (PCM).

大气预浓缩仪条件:取样体积 400 mL(绘制校准曲线时,取样体积范围为 50—800 mL);一级冷阱捕集温度:−40 ℃;捕集流速:60 mL·min<sup>−1</sup>;解析温度:10 ℃;阀温:100 ℃;烘烤温度:150 ℃;二级冷阱捕集温度:−70 ℃;捕集流速:10 mL·min<sup>−1</sup>;捕集时间:5 min;解析温度:180 ℃;解析时间:3.5 min;烘烤温度:190 ℃;三级冷阱聚焦温度:−190 ℃;解析时间:2.5 min;烘烤温度:200 ℃;传输线温度 100 ℃

气相色谱仪条件:色谱柱 1:Agilent DB-1 毛细管柱,60 m × 0.25 mm × 1.0 μm;色谱柱 2:Agilent HP-PLOT Q PT 毛细管柱,30 m × 0.32 mm × 20 μm;进样口温度 250 ℃;载气:氦气,柱 1:恒流,1.0 mL·min<sup>−1</sup>;柱 2:恒流,2.3 mL·min<sup>−1</sup>;升温程序:−20 ℃,保持 3 min;以 5 ℃·min<sup>−1</sup>的速率升至 150 ℃,以 15 ℃·min<sup>−1</sup>的速率升至 220 ℃并保持 8 min;FID 温度 250 ℃;H<sub>2</sub>流速 35 mL·min<sup>−1</sup>;空气流速 400 mL·min<sup>−1</sup>;尾气气:氮气 30 mL·min<sup>−1</sup>;中心切割时间 10.45 min.

质谱仪条件:离子源:惰性 Plus 离子源;调谐文件 BFB 调谐;溶剂延迟 0 min;离子源温度 250 ℃;四极杆温度 150 ℃;传输线温度 250 ℃;电子倍增管增益因子 1;全扫描质量范围 20—300 amu.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Deans Switch 中心切割

中心切割是指在色谱运行过程中某一特定的时刻或特定的时间段内,将一根色谱柱的流出物转移到第二根具有不同固定相的色谱柱上.利用这一技术,可在同一仪器上的同一次分析运行中,使用两根不同的色谱柱来提高 GC 的分离性能.

Agilent Deans Switch 采用微板流路控制技术实现中心切割,该装置有极低的死体积,且惰性高,不易泄漏,即使在柱温箱大幅升温和降温的反复循环中也是如此.Deans Switch 装置只有名片大小,安装在柱温箱侧面,便于安装色谱柱.

色谱柱的安装:60 m × 0.25 mm × 1.0 μm DB-1 色谱柱连接在进样口和 Deans Switch 之间.一根短的脱活熔融石英毛细管将 Deans Switch 连接到 MS.第二根色谱柱选用对低碳氢化合物具有很好分离效果的 HP-Plot Q PT 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 20 μm),连接 Deans Switch 到 FID.

处于“切割”模式下的 Deans Switch,此时电磁阀处于打开状态,5 种 C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 碳氢化合物从 DB-1 色谱柱流出,进入 HP-Plot Q 色谱柱进行分离,然后进入 FID 进行检测(结果见图 1a).然后将电磁阀关闭,Deans Switch 处于“非切割”模式下,此时其他 PAMS 和 TO15 物质从 DB-1 色谱柱流出后直接通过限流器进入 MS(检测结果见图 1b).从图 1(a)中可以看出,5 种 C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 化合物在 HP-Plot Q 色谱柱上获得了很好的分离.图 1b 则示出除 5 种 C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 化合物以外的其他 PAMS 和 TO15 物质及内标的总离子流色谱图.

### 2.2 升温程序优化

在建立 PAMS 分析方法时,首先使用常规升温程序:在 35 ℃ 下保持 5 min,以 5 ℃·min<sup>−1</sup>的速率升至 150 ℃,然后以 5 ℃·min<sup>−1</sup>的速率升至 220 ℃ 并保持 7 min.该程序仅适用于分析 PAMS 化合物.在分析 TO15 化合物时,发现丙烯和二氟二氯甲烷接连出峰.如果使用 PAMS 化合物的中心切割时间(8.67 min),这两种化合物都会被切到 FID 上,但是二氟二氯甲烷在 FID 上没有响应.最终优化的方法采用液氮冷却的柱温箱,升温程序从低温开始:在 −20 ℃ 下保持 3 min,以 5 ℃·min<sup>−1</sup>的速率升至 150 ℃,然后以 15 ℃·min<sup>−1</sup>的速率升至 220 ℃ 并保持 8 min.结果丙烯和二氟二氯甲烷之间获得了足够的时间窗口,因此将中心切割时间设定为 10.45 min,通过一针进样即可同时完成对 PAMS 和 TO15 化合物的分析.

### 2.3 三级冷阱温度

本应用对三级冷阱温度进行了优化.图 2 分别显示了冷阱温度为 −180 ℃ 和 −190 ℃ 时 C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 化合物在 FID 上的出峰结果.从图 2 可以看出,在 −180 ℃ 下,乙烯在 FID 上出现两个色谱峰(保留时间分别为 15.379 min 和 16.086 min),原因在于温度不够低,乙烯在从二级冷阱向三级冷阱转移的过程中,一部分乙烯没有被三级冷阱捕集,而是直接进入色谱柱.当三级冷阱温度为 −190 ℃ 时,所有乙烯在从二级冷阱向三级冷阱转移时可全部被捕集,最终在保留时间 16.907 min 处得到单个色谱峰.因此,最终采用的三级冷阱温度为 −190 ℃.

### 2.4 绘制校准曲线

分别抽取 50.0、100、200、400、600、800 mL 混合标准使用气,同时加入 50.0 mL 内标标准使用气绘制六点校准曲线,相当于各校准点浓度分别为 1.25、2.5、5.0、10.0、15.0、20.0 nmol·mol<sup>−1</sup>,内标物浓度为 12.5 nmol·mol<sup>−1</sup>.使用仪器条件,依次从低浓度到高浓度进行测定.对于在 FID 上出峰的 C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 化合物,采用外标法进行校准,5 个化合物的线性回归系数  $R^2 > 0.997$ .对于其他化合物,采用内标法进行校准,计算各 VOC 化合物的平均相对响应因子在 0.077—4.335 范围之间,相对标准偏差范围在 3.0%—31.2%之间.其中只有异丙醇、1,4-二氧六环、4-甲基-2-戊酮和萘的相对标准偏差大于 20%,其余所有 VOC 化合物相对响应因子的相对标准偏差均小于 20%,满足 HJ 759—2015 的要求.

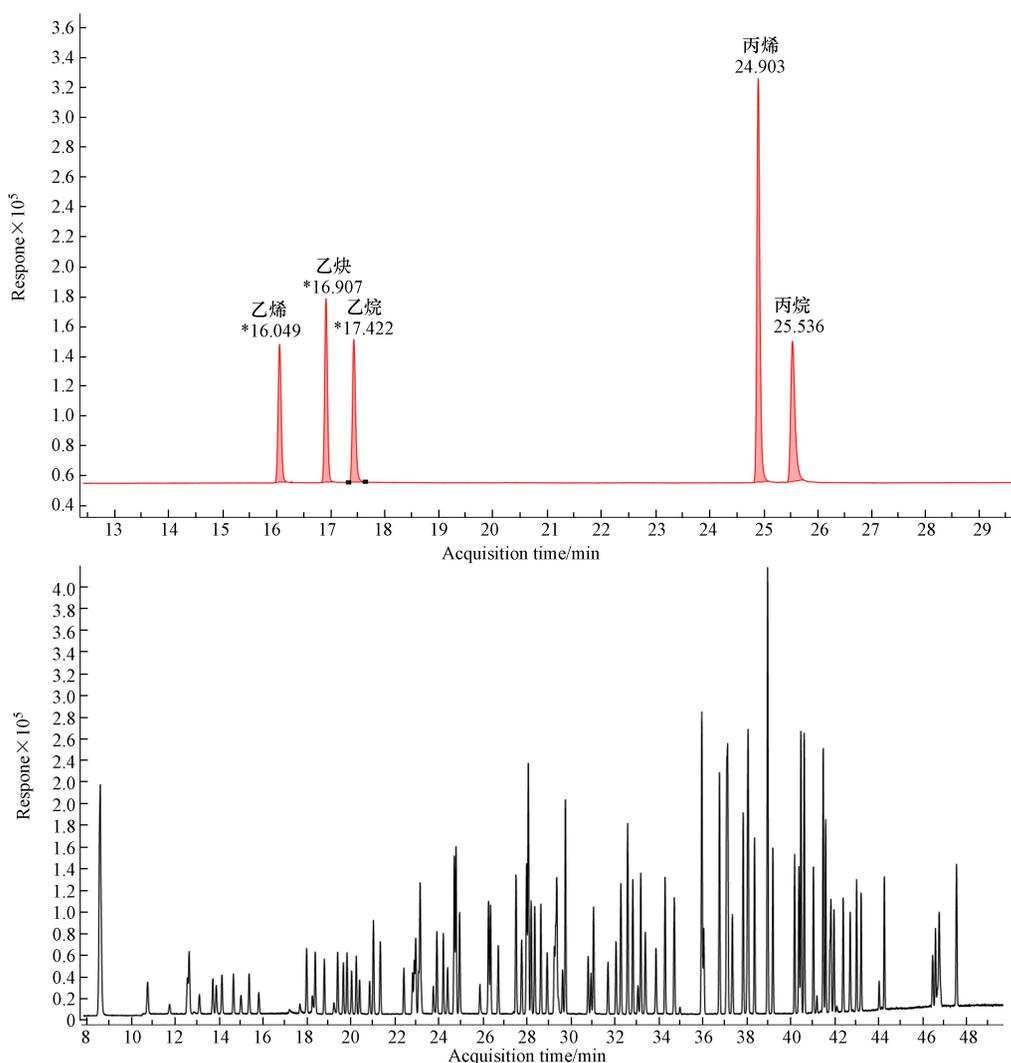


图 1 化合物的色谱图

(a) 当 Deans Switch 处于“切割”模式时, 5 种 C2—C3 化合物, (b) 当 Deans Switch 处于“非切割”模式时, 除 C2—C3 以外的其他 99 种 VOC 及内标

## 2.5 检测限和精密度

分别对校准浓度为 2.5、5.0、20  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的 104 种 VOC 的标准气体样品进行连续 5 次重复测定, 计算各种目标化合物在不同浓度的精密度。其中浓度为 2.5  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的 104 种 VOC 的相对标准偏差范围在 0.4%—3.8% 之间; 浓度为 5.0  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的 104 种 VOC 的相对标准偏差范围在 0.4%—4.1% 之间; 浓度为 20  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  (进样体积 800 mL) 的 104 种 VOC 的相对标准偏差范围在 0.6%—11% 之间。除了进样体积为 800 mL 时乙烯在吸附管上发生了穿透, RSD 为 11% 以外, 其他所有化合物在 3 个浓度的 RSD 均小于 10%, 表现出良好的精密度。

配制浓度为 0.5  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的标准气体样品, 对其进行连续 7 次重复测定, 计算各种目标化合物浓度的标准偏差 (S), 再根据公式  $\text{MDL} = St_{(n-1, 0.99)}$  (其中,  $t_{(n-1, 0.99)}$  为置信度为 99%、自由度为  $n-1$  时的  $t$  值,  $n$  为重复测定的次数) 来计算方法检测限 (MDL)。计算得 104 种 VOC 的方法检出限 (MDL) 在 0.02—0.26  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  之间。其中除 1,4-二氧六环和异丙醇的 MDL 大于 0.2  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  以外, 其他所有化合物的 MDL 均小于 0.2  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 满足 HJ 759—2015 和《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》对方法检测限的要求。

## 2.6 高含水量样品保留时间的重复性

为测试本方法对高含水量样品的耐受性, 向采样罐中注入一定量的水, 再抽取 50.0 mL 混合标准使用气和 50 mL 内标标准气, 配制相对湿度为 100% 的标准气体, 连续进样分析 5 次。所得到的 10 种典型 PAMS 和 TO15 化合物的保留时间 RSD < 0.05%, 浓度 RSD < 7%, 结果列于表 1 中。其原因可归结于本方法采用的 HP Plot Q PT 色谱柱相比于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  色谱柱具有更出色的耐水性, 且该色谱柱在两端采用了集成颗粒捕集技术, 消除了传统 PLOT 色谱柱颗粒脱落的问题。

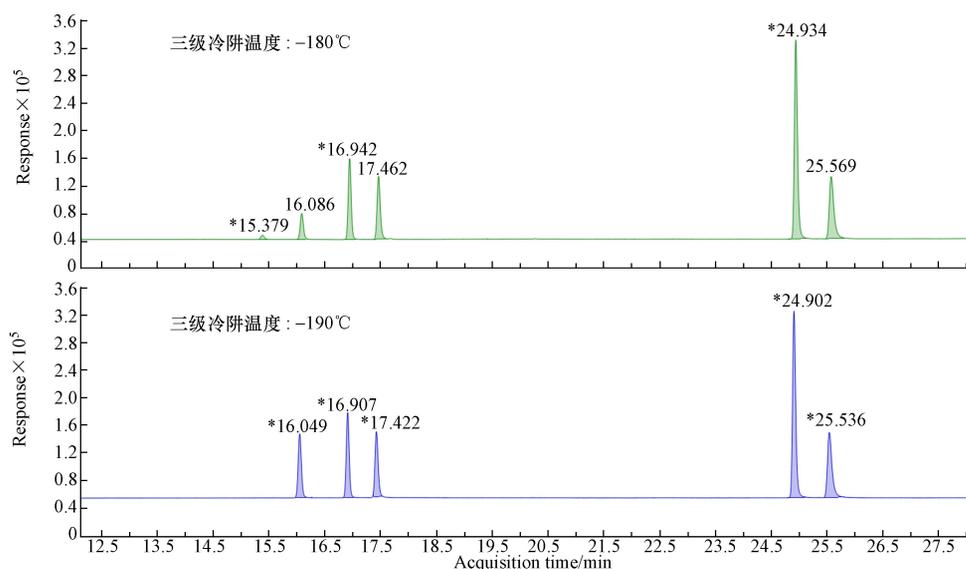


图2 三级冷阱温度为  $-180^{\circ}\text{C}$  和  $-190^{\circ}\text{C}$  时, C2—C3 化合物在 FID 上得到的色谱图比较

表1 相对湿度为 100% 的样品中 10 种典型 PAMS 和 TO15 化合物的保留时间 RSD 和浓度 RSD

PAMS 化合物	保留时间 RSD /%	浓度 RSD /%	TO15 化合物	保留时间 RSD /%	浓度 RSD /%
乙烯	0.033	5.31	一氯甲烷	0.044	1.64
乙炔	0.041	1.11	异丙醇	0.010	6.80
乙烷	0.029	1.99	甲苯	0.001	2.03
丙烯	0.024	2.53	萘	0.004	0.72
丙烷	0.024	0.36	六氯丁二烯	0.008	1.58

## 2.7 实际样品测定

采集某地区空气样品,连接至大气预浓缩仪,进样体积 400 mL,按上文所列的仪器条件进行分析,结果见表 2。从中检出 36 种目标挥发性有机物,其含量处于  $0.2\text{--}30\text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的范围内。

表2 某地区空气样品中 VOC 化合物的测定结果

序号	化合物名称	CAS 号	保留时间/min	实测浓度/ ( $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	序号	化合物名称	CAS 号	保留时间/min	实测浓度/ ( $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
1	乙烯	74-85-1	16.062	2.53	19	3-甲基戊烷	96-14-0	23.904	0.39
2	乙炔	74-86-2	16.915	2.41	20	正己烷	110-54-3	24.772	0.70
3	乙烷	74-84-0	17.43	5.21	21	乙酸乙酯	141-78-6	24.927	3.27
4	丙烯	115-07-1	24.894	1.47	22	1,2-二氯乙烷	107-06-2	26.243	0.61
5	丙烷	74-98-6	25.513	29.22	23	苯	71-43-2	27.492	0.86
6	二氟二氯甲烷	75-71-8	10.795	0.74	24	4-甲基-2-戊酮	108-10-1	30.918	1.07
7	一氯甲烷	74-87-3	11.77	1.04	25	甲苯	108-88-3	32.575	2.89
8	异丁烷	75-28-5	12.58	6.71	26	2-己酮	591-78-6	33.065	0.84
9	1-丁烯	106-98-9	13.721	0.54	27	乙苯	100-41-4	36.747	0.72
10	正丁烷	106-97-8	14.14	10.69	28	对 + 间二甲苯	106-42-3	37.085	1.51
11	异戊烷	78-78-4	17.981	1.72	29	苯乙烯	100-42-5	37.838	0.28
12	一氟三氯甲烷	75-69-4	18.376	0.39	30	邻二甲苯	95-47-6	38.057	0.69
13	异丙醇	67-63-0	19.25	2.07	31	间-乙基甲苯	620-14-4	40.366	0.21
14	正戊烷	109-66-0	19.388	0.87	32	对-乙基甲苯	622-96-8	40.464	0.25
15	二氯甲烷	75-09-2	20.387	5.57	33	1,3,5-三甲基苯	108-67-8	40.609	0.27
16	甲基叔丁基醚	1634-04-4	23.135	0.81	34	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	41.476	0.41
17	乙酸乙烯酯	108-05-4	23.141	0.51	35	萘	91-20-3	46.762	0.37
18	2-甲基戊烷	107-83-5	23.145	0.50					

## 3 结论

本文采用一种使用大气预浓缩仪结合 Agilent 7890B 气相色谱/5977B 单四极杆气质联用系统分析环境空气中的 PAMS 和 TO15 物质的方法,该方法采用 Deans Switch 中心切割技术和低温冷却柱温箱,能够通过一针进样分析 104 种 PAMS 和 TO15 化合物,方法检测限、线性和精度满足 HJ 759—2015 的要求,适用于按照《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》的规定开展监测工作。