

### 关键字

清洁空气法案 (CAA)

Master TD 4750 热脱附仪

监测环境空气中的有毒有机物的方法纲要

TO-15

TO-17

两级热脱附技术

BTEX

于 2009 年匹兹堡分析化学和应用光谱展览会上发布，芝加哥，伊利诺伊州，2009 年 3 月 8 日

-13 日



## 采用热脱附技术分析空气中的挥发性有机物

### 简介

在 1990 年，美国国会修订并且扩展了由美国环保署 (U.S. EPA) 提供的清洁空气法案 (CAA) <sup>(1)</sup>，敦促政府施行并且加强法规减少空气污染的排放。在 CAA 中，美国环保署确定在美国境内必须检测相关的污染物并且设置空气中的这些污染物的浓度限值。CAA 同时授权美国环保署限制来自点源的空气污染物的排放，例如化工厂、机构和钢铁厂，而且要限制来自日常消费品中的挥发性有机物 (VOC) 的排放。

依照不同的需要，有很多方法用于分析空气中的 VOC。由美国环保署研究与开发办公室建立的监测环境空气中的有毒有机物的方法纲要，还包括一系列采样方法和分析技术，已经广泛应用于世界各地。单层吸附剂和多层吸附剂填充管为 VOC 空气毒性分析提供一个最简单、性价比最高且应用广泛的采样方案。将大体积的样品浓缩于一根吸附剂管中，由热脱附传输到气相色谱的柱子，能够检测 ppb 甚至 ppt 级的污染物浓度，而且能够在在一个序列中自动执行多个采样管的分析。

这份应用文档介绍了一套全自动的、用于分析空气中的 VOC 的热脱附系统，采用两级热脱附技术。在此进行一整套的研究以验证 Master TD 4750 热脱附仪的性能。这里呈现的数据包括校准曲线、方法检出限 (MDL) 以及准确度和精密度结果。

### 两级热脱附原理

热脱附是采用加热以及一股惰性的气流将挥发性的和半挥发性的物质从一个不挥发性的基体中萃取出来，然后将萃取出来的物质以窄带传输到 GC 或者 GC-MS 进行分析。一级和二级脱附步骤的原理介绍如下。

#### 一级热脱附

一级脱附是将挥发性和半挥发性的物质从热脱附 (TD) 采样管中萃取出来，此时采样管的加热器升高到程序设置的温度值，一股惰性气流 (通常为氦气或者氮气) 将分析物从 TD 管传输到冷聚焦阱上，阱中填充了适用于不同应用的吸附剂。

#### 二级热脱附

在二级脱附中，聚焦阱快速加热释放出分析物，反向的载气流 (反冲洗气体) 将分析物以窄带转移至分析系统。

### 仪器介绍

Master TD 4750 热脱附仪 (Figure 1) 采用两级热脱附技术，自动处理收集在 TD 管中的 VOC 物质和半挥发性物质 (高达 C44)，以用于 GC/GC-MS 的分析。Master TD 在一级脱附步骤开始之前，首先对于

每根采样管进行自动的泄漏测试，还可以执行吹干步骤以去除掉样品收集过程中带入的环境湿气。Master TD 采用珀耳贴技术制冷阱，不再需要庞大的制冷液罐以及相关的成本支出，以及专利的<sup>(2)</sup>快门机械装置，能够在二级脱附阶段瞬间加热阱。

样品中的被分析物质所有流经的管路都经过 Siltek® 处理，避免了 VOC 的吸附，大大降低了残留污染。一台内置的 50 位置自动进样器支持无人值守的操作，自动处理符合行业标准的不锈钢或者玻璃吸附管，以及 Radiello® 空气采样装置。



Figure 1. Master TD 4750 热脱附仪采用两级热脱附过程分析收集在采样管中的 VOC

独立的控制软件，TD Manager 使分析人员能够控制与仪器配置、方法和序列有关的所有参数。提供多种分析模式满足各种各样的样品分析，采样管和阱的活化，并且可以从 Summa® 罐或者 Tedlar® 包采样，还能够进行故障诊断和排除。

#### 采样管和阱的活化

Master TD 活化模式执行一系列的步骤以预处理热脱附管，使得在用于收集样品之前去除掉其中的挥发性杂质。首先进行管子的泄漏测试，然后以一定的高温和恒定的惰性气流吹扫指定的时间。可以编辑序列来分析这些采样管，确认其不再含有干扰物质。

Master TD 非常规用于在安装了阱之后执行冷阱的泄漏检查和活化，当检测到污染物的时候或者在仪器进行了维护之后，执行这个操作。

#### 样品分析模式

Master TD 样品分析模式采用两级热脱附技术运行一系列操作，能够在序列中分析多达 50 根 TD 管。内置的自动进样器旋转使得选定的采样管对齐加热器。管子被抬起至加热区域，压力调节器升高管子内部的压力至预先设定的数值（例如，10 psig）。辅助气体吹扫 20 秒钟以去除掉管子中的空气，此时系统被密封隔离，监测压力 20 秒钟以检测是否存在泄漏 (Figure 2)。如果检测到泄漏，则将采样管返回到自动进样器，序列继续执行下一个采样管，这个事件被记录在 TD Manager 软件的记录文件中。

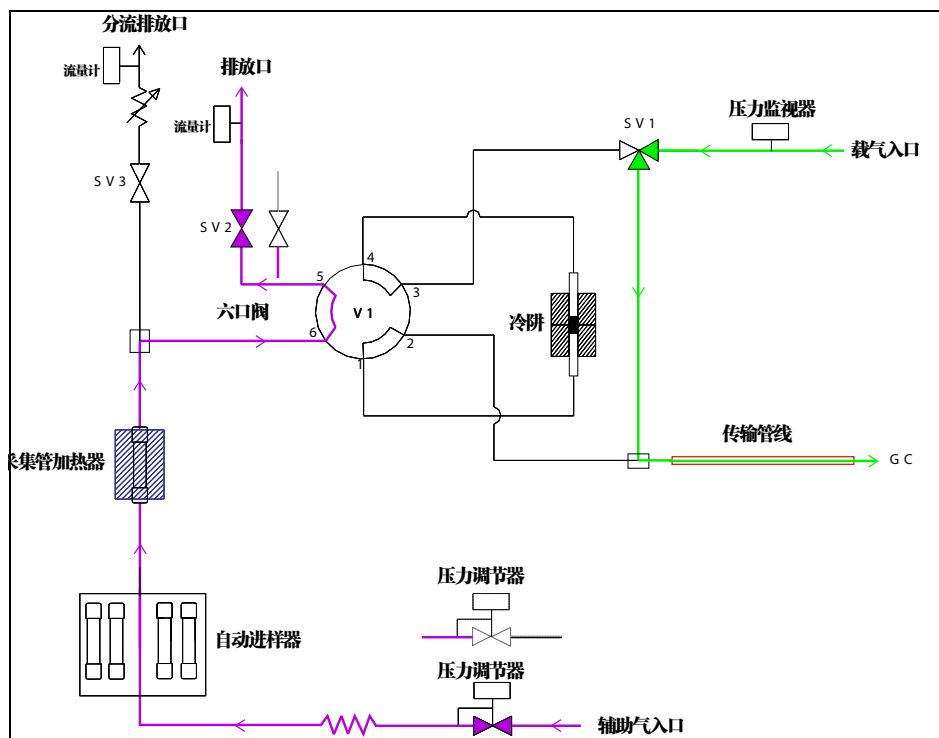


Figure 2. 泄漏测试的流路图

如果方法包括一个吹干步骤，采样管被加热到编辑好的温度（例如，40 °C），分流排放阀（SV3）打开，辅助气体流过采样管一定的时间以去除掉收集样品时残留的水，然后将其从分流排放口排放出去。

在采样管被脱附之前的瞬间，珀耳贴制冷装置冷却阱以聚焦分析物于阱的吸附剂上。如果因为样品的浓度过高而不得不分流一部分的话，一部分样品进入到聚焦阱，而打开的分流排放口则将另外一部分从分流排放口排放出去。六口阀旋转将阱与采样管连通，采样管被加热到脱附温度，分析物被传输到阱（Figure 3）。这些条件维持一定时间从而实现了方法中的一级（管）脱附。

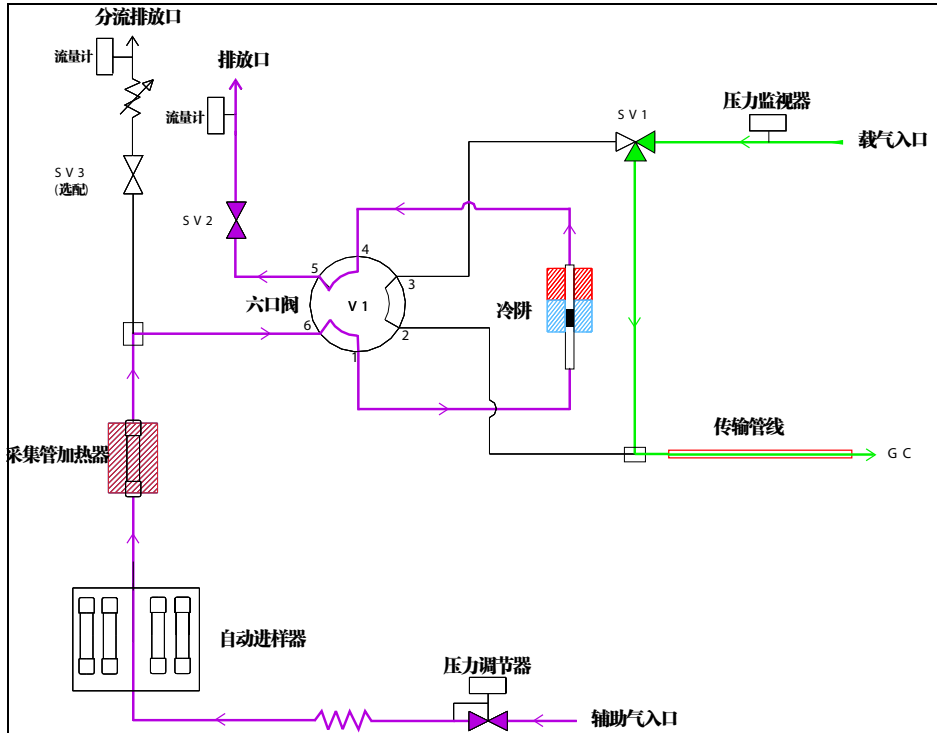


Figure 3. 一级 (管) 脱附步骤的流程图, 此时分流排放阀关闭。

一级脱附结束之后, 专利的快门机械装置将处于设置好温度的阱加热器移动到环绕阱吸附材料的位置, 阱在瞬间就加热到脱附温度。六口阀旋转使得阱与气相色谱的载气连通, 分析物传输到 GC 柱子的入口, 发送信号到 GC 以启动色谱分析。在二级脱附步骤过程中, 采样管返回到自动进样器, 采样管加热器降温准备下一个样品的处理 (Figure 4)。

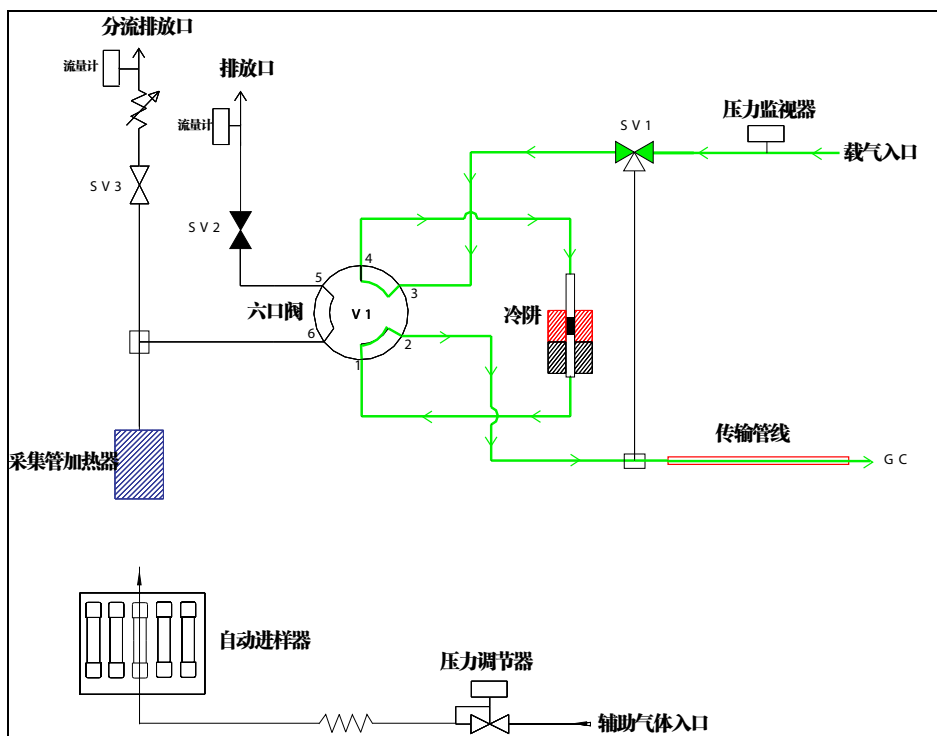


Figure 4. 二级 (阱) 脱附步骤的流程图

图 5 和 6 图解了专利的快门机械装置冷却和加热阱的操作状态。

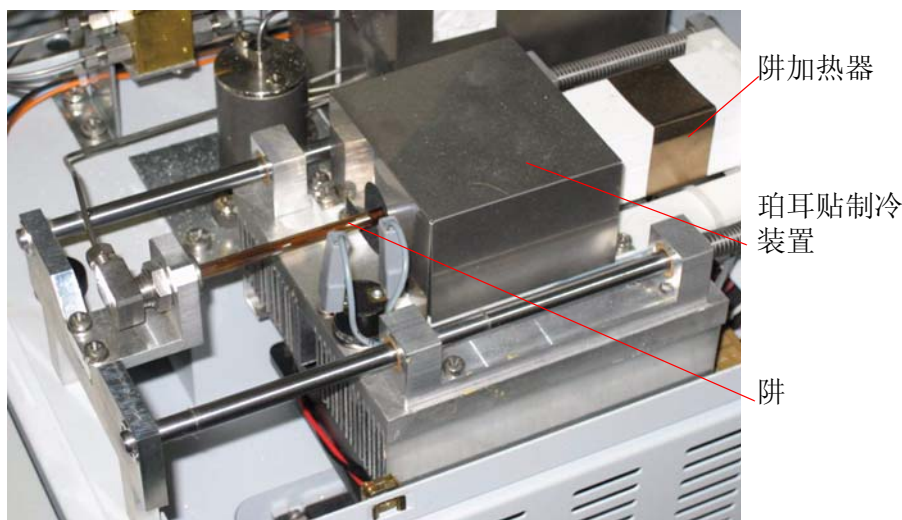


Figure 5. 专利的快门机械装置能够瞬间加热和冷却阱

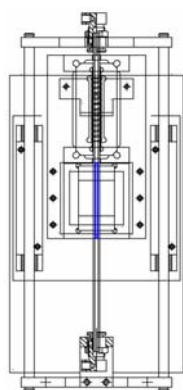


Figure 6A: 在一级脱附阶段，专利的快门机械装置定位珀耳贴冷却装置环绕在阱吸附材料位置，以冷聚焦和捕集挥发性分析物。

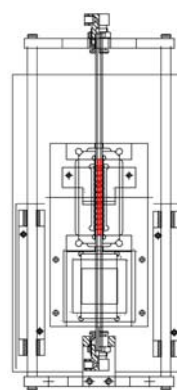


Figure 6B: 在二级脱附阶段，快门迅速地定位电子加热元件在阱吸附材料位置，加热阱并且传输分析物到GC的柱子。

Figure 6. 快门机械装置的冷却和加热位置

## 实验

执行一整套研究以验证 Master TD 4750 热脱附仪的性能。苯和其同族物质：甲苯、乙苯以及邻-, 间- 和对- 二甲苯 (BTEX) 作为测试混标，因为苯是一种重要的致癌物质，通过汽车尾气排放到环境中，在很多国家的优先检测的污染物列表中的都被列出，包括美国和欧盟。这一系列研究包括校准曲线、方法检出限 (MDL)，检测列表中的五种物质的两个浓度的精密度和准确度 (邻- 和间- 二甲苯是一起被报告的)。

参与这项研究的仪器包括 OI 分析仪器公司的一台 Master TD 4750 热脱附仪 (图 1) 连接到 Agilent 7890A GC 和 5975C 质谱上。一根经过 Siltek®-处理的针连接在传输管线的末端并且插入到 Agilent 的分流/不分流注入口的隔垫下面。加热的传输管线支持 Agilent 的特殊的应力释放接口 (Figure 7)。

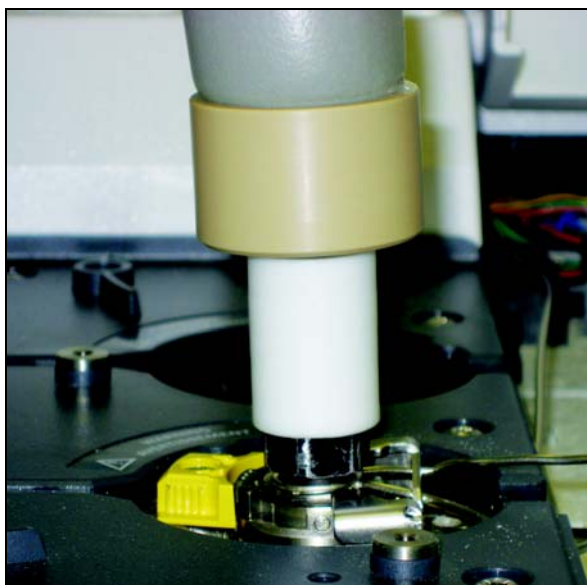


Figure 7. 加热的传输管线安装在 Agilent 分流 / 不分流注入口，支持 Agilent 特殊的应力释放接口

一组十根填充了 Tenax® TA 的不锈钢热脱附管采用 Master TD 4750 的活化模式在 300 °C 活化两个小时。一个新的填充了 Tenax® GR 的阱也采用 *维护*模式在 300 °C 活化两个小时。在活化过程中，氦气以 45 mL/ 分钟的流速流过采样管和阱。

样品通过加标不同体积的液体 BTEX 标准到填充了吸附剂的管中制备得到，遵照 U.S. EPA 方法纲要 TO-17 中的 9.3 一节<sup>(3)</sup>中描述的过程。加标之后，每根管采用氦气以 100 mL/ 分钟吹扫 5 分钟(总共 500 mL 体积)以去除掉甲醇，同时模拟在现场采集空气样品使分析物在管中的吸附过程。样品的制备和每种物质在 500 mL 空气中的等量的浓度列在表 1 和表 2 中。所有的管子都采用表 3 中显示的分析条件进行分析。中间浓度的校准标样的 BTEX 物质的提取离子流图 (EICPs) 的代表性的色谱图显示于 Figure 8 中。

Table 1. 样品制备

储备标样浓度	校准曲线			检出限、精密度和准确度结果	
	1 ppm	10 ppm	40 ppm	1 ppm	10 ppm
加标体积	1, 2, 4 $\mu$ L	1, 2, 4 $\mu$ L	2, 2.5, 5 $\mu$ L	4 $\mu$ L	3 $\mu$ L
每种物质加标的量	1, 2, 4 ng	10, 20, 40 ng	80, 100, 200 ng	1 ng	30 ng

Table 2. 校准曲线浓度

校准曲线等级	在 500-mL 空气中的等量浓度 (ppb)								
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	浓度 9
加标的 ng 量	1 ng	2 ng	4 ng	10 ng	20 ng	40 ng	80 ng	100 ng	200 ng
苯	0.64	1.28	2.56	6.40	12.8	25.6	51.2	64	128
甲苯	0.54	1.08	2.16	5.40	10.8	21.6	43.2	54	108
乙苯和邻/间/对-二甲苯	0.47	0.94	1.88	4.70	9.4	18.8	37.6	47	94

Table 3. 仪器操作条件

热脱附系统	
仪器	Master TD 4750 热脱附仪



Table 3. 仪器操作条件

热脱附系统	
采样管	不锈钢管, Tenax® TA
吹干步骤	40 °C 保持 1 分钟
管脱附	250 °C 保持 10 分钟 脱附流速 40 mL/ 分钟, 氦气 (10 psi)
阱的吸附材料	Tenax® GR
阱聚焦温度	10 °C
阱脱附温度	260 °C for 15 分钟 脱附流速 35 mL/ 分钟
分流排放	在一级脱附时开启, 5 mL/ 分钟
六口阀温度	250 °C
传输管线温度	250 °C
气相色谱系统	
仪器	Agilent 7890 气相色谱仪
注入口条件	分流, 35:1, 220 °C, 4-mm 衬管
柱子	Rtx-624, 30 m x 0.25-mm 内径 x 1.4- $\mu$ m 膜厚
载气	氦气, 0.8 mL/ 分钟
炉温程序	45 °C 保持 4.5 分钟 12 °C/ 分钟至 100 °C (0 分钟) 25 °C/ 分钟至 235 °C (2.5 分钟)
总分析时间	17 分钟
检测系统	
仪器	Agilent 5975C 质谱仪
模式	扫描, 35 - 260 amu
溶剂延迟	1.7 分钟
每秒钟扫描	3.18
源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C

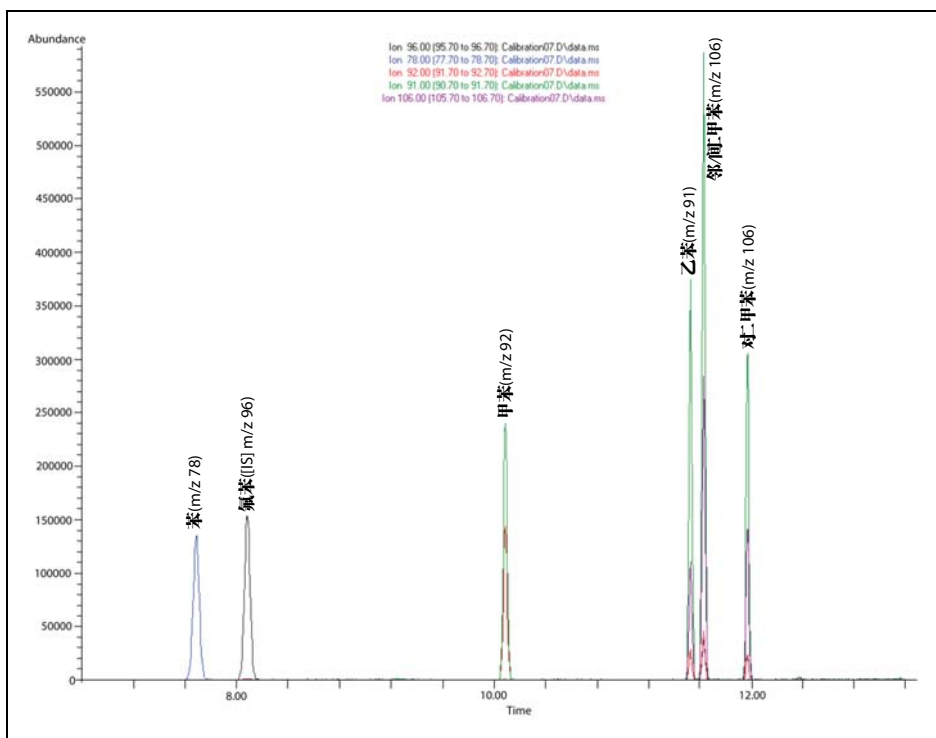


Figure 8. 中间浓度的校准标样中的 BTEX 物质和氟苯 (内标) 的 EICP 图

## 结果和讨论

### 校准曲线

运行一条 9 点的校准曲线，范围从 1 - 200 ng，采用氟苯作为内标 (50 ng)。按照 TO-15<sup>(4)</sup> 方法纲要中的公式和推荐的定量离子，计算每个校准浓度的每个被分析物质的响应因子 (RF)。所有五种物质的百分相对标准偏差从 12.0 - 19.3%，都满足方法 TO-15 中规定的 30% 的可接受判据。(方法 TO-17 遵从 TO-15 中的多个不同浓度校准过程、计算和可接受判据的规定)

### 方法检出限 (MDL) 研究

要检测 MDL，重复分析九次 1-ng 样品，采用初始校准曲线得到的平均响应因子计算其浓度。MDL 通过九次重复分析的标准偏差乘以具有置信等级的标准 *t* 值计算得到 (MDL = 标准偏差 x 2.82)。五种 BTEX 物质中的四种的 MDL 都低于方法 TO-17(14.1 节)中规定的 0.5 ppb，范围从 0.16 - 0.24 ng。校准曲线的平均 RF 和 %RSD 以及 MDL 的结果显示于 Table 4。

Table 4. 校准曲线和检出限结果

物质	校准 (1-200 ng)		MDL (ng)	MDL (ppb)
	平均相应因子 RF	RF %RSD		
苯	1.2	12.0	0.86*	0.55*
甲苯	0.8	19.3	0.19	0.10
乙苯	1.6	12.9	0.21	0.10
邻/间-二甲苯	1.2	14.3	0.24	0.45
对-二甲苯	0.6	12.2	0.16	0.08

\* 参见污染物讨论

### 准确度和精密度

为了评估样品预处理技术并且建立一套完整的方法准确度和精密度，重复分析十次 1 ng 和 30 ng 的样品，采用表 3 中描述的操作条件。计算所有分析物的所有运行结果的浓度。在 Table 5 中，准确度以十次重复



分析结果的平均百分回收率报告，而精密度以 %RSD 报告。

Table 5. 准确度和精密度结果

物质	准确度 % 回收率		精密度 %RSD	
	1 ng (n=10)	30 ng (n=10)	1 ng (n=10)	30 ng (n=10)
苯	121.7*	88.4	25.1*	8.0
甲苯	89.9	84.0	7.5	5.4
乙苯	93.2	91.9	8.0	6.6
邻/间-二甲苯	88.4	90.2	9.4	7.1
对-二甲苯	92.3	95.9	6.2	7.2
* 参见污染物讨论				

### 污染

参与这个研究项目的 TD 管都是新的，在整套研究的开始阶段，个别几只被发现在低浓度时 (< 1 ng) 能够检测到苯。这种低浓度的污染在结果中是很明显的，在 MDL、准确度和精密度的数据中 1-ng 样品的物质苯中能够看到。与采样管的制造商讨论后了解到，这种低浓度的污染物需要 Tenax® 填料经过多次的升温/冷却循环周期的活化才能够去除。在这项研究完成之后，再分析这些采样管，能够确认这些管子是清洁的，不再有苯的污染了。

### 总结和结论

这些结果证明采用了两级热脱附技术的 Master TD 4750 热脱附仪，是一种简便但是性价比极高的技术，不再需要处理和运输笨重的采样罐就能够得到空气中的准确且灵敏度极高的 VOC 分析结果。这个技术减少了样品的预处理，不再需要使用低温制冷剂，而且能够完全自动地在一个序列中分析 50 根 TD 管。

这一整套研究所得到的结果能够轻松地满足 U.S. EPA 检测环境空气中的毒性有机物方法纲要中规定的所有校准和检出限判据，即使对于低浓度和中间浓度的样品依然能够得到极佳的准确度和精密度的结果。操作者要注意在使用含有 Tenax® 的 TD 管时必须进行彻底的活化，使得潜在的苯污染减少到最低程度。

### 参考

1. 清洁空气法案，Public Law 108-201, 1963; 1970; 1990
2. Dani Strumentazione Analitica S.p.A. 聚焦气体介质中的挥发性和半挥发性有机物的设备，美国专利号 6,883,365 B2, April 26, 2005
3. 方法 TO-17: 采用主动采样环境空气到吸附管中以检测挥发性有机物。监测环境空气中的毒性有机物的方法纲要：EPA-625/R-96/010b; 美国环保署，研究与开发办公室，1999; 第二版
4. 方法 TO-15: 采用特殊制备采样罐，由气相色谱质谱 (GC/MS) 分析，监测环境空气中的挥发性有机物。监测环境空气中的毒性有机物的方法纲要：EPA-625/R-96/010b; 美国环保署，研究与开发办公室，1999; 第二版



**OICO**<sup>™</sup>  
**NASDAQ**  
LISTED

出版编号 32690109



P.O. Box 9010  
College Station, TX 77842-9010  
Tel: (979) 690-1711 • Fax: (979) 690-0440 • [www.oico.com](http://www.oico.com)