

空气中挥发性有机物 (VOCs) TO-15的快速测定

Jason S. Herrington

摘要

研究了使用Nutech的8900ds预浓缩器结合基于30 m x 0.32 mm x 1.00 μ m Rxi®-5Sil MS色谱柱的分析系统，检测空气中VOCs的效果。结果基于五标准评估，以美国EPA TO-15方法全空气采样（苏玛罐采样，GC-MS分析，测定空气中挥发性有机物VOCs）。罐空白浓度 <0.2 ppbv；相对响应因子（RRFs）的平均相对标准偏差（RSD）为9.31%；平均扫描和选择离子监测（SIM）方法的检测限（MDLs）分别为0.06ppbv和35.9pptv；平均重复精度为4.29%，为所有65个目标的差异；TO-15的65个目标VOCs平均精确度为-2.82%。使用30 m x 0.32 mm x 1.00 μ m Rxi®-5Sil MS 色谱柱，16.5分钟GC分析时间（总样品时间约22分钟），达到TO-15方法指南 的空气VOCs分析的性能水平要求。

前言

挥发性有机化合物（VOCs）是一类典型的有机化学物质，其特征是在室温条件下具有较高的蒸气压。它们的高蒸气压是由于沸点相对较低，导致其会由液体蒸发或固体升华成气相。

VOCs有两个来源。主要来源，无论是自然的还是人为的，都是直接从源头散发到大气中，而次级来源则是大气反应。挥发性有机污染物由于其在室内、室外空气中的普遍存在，以及其大气反应产物对环境和人类健康有不利影响，引起人们极大的关注。

随着1990年清洁空气法案修正案的颁布，EPA对189种有害空气污染物（HAPS）提出控制要求。EPA编制环境空气中有毒有机化合物（TO）的测定方法概要。更特别的是，纲要TO-15方法特别对189种HAPS中的97种VOCs规定了取样和分析程序（采样罐采样，GC-MS分析，测定挥发性有机物VOCs）。

方法TO-15是一个空气罐采样和VOCs分析指导文件，故而只规定了较少的内容。然而，方法TO-15第11.1.1明确规定了系统必须达到的三个性能标准。这些标准是：方法检出限 ≤ 0.5 ppbv、重复精度在25%以内，精确度在30%以内（0.5至25 ppbv）。

此外，方法TO-15第11.1.1没有明确提到的两个附加标准应引起重视。方法TO-15第8.4.1（罐清洁认证）规定，任何未经清洁认证的罐不应该使用（使用目标VOCs ≤ 0.2 ppbv的加湿空气）。此外，方法TO-15第10.5.5（初始校准技术验收标准）要求校准表中化合物的相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（%RSD）必须小于30%，最多两例不超过40%。

下面的研究评估了与Nutech 8900DS浓缩仪配合使用Restek产品功效是否满足EPA方法TO-15上述五个标准。虽然方法TO-15的VOCs分析通常用60m的色谱柱，但30m色谱柱可以更快地确定方法的标准。

实验

分析系统

在所有实验中，使用了以下分析系统：Nutech 8900DS 浓缩仪，Agilent 6890 GC，Agilent 5973 MS 检测器。浓缩仪和GC-MS参数分别列于表I和表II。

Nutech 8900DS浓缩仪采用三低温冷阱聚焦目标分析物（通常称为“微吹扫捕集”）传输给GC-MS系统。样品传输顺序：含玻璃珠的冷阱1用于从样品中去除水蒸汽、氮气、氧气和二氧化碳（CO₂）；包含Tenax®材料的冷阱2用于聚焦VOCs，去除任何残留的水蒸汽和CO₂；冷阱3专用于聚焦转移最终分析物到GC 色谱柱。

所有分析样品均是由400 mL样品和100 mL 20 ppbv 浓度的TO-14A内标/调谐混合气（货号#34408）（溴氯甲烷，氯苯-D5 1,4-二氟苯和4-溴氟苯）预浓缩而成。

罐清洁/空白

6个带Parker 隔膜阀和压力表的SilcoCan® 空气采样罐(货号# 27411) 使用TO-Clean 罐清洁系统清洗(货号# 26379). 罐以方法TO15第8.4.1节推荐的程序进行清洗。简而言之，在100 °C 下，罐被抽真空到500 mTorr（约67Pa, 0.5mmHg）并保持60分钟；然后，罐充加湿氮气（50%RH）至30 psig。实验中所有的RH 值由EXTECH 温湿度仪（型号SDL500）测定。如表III所示，重复上述步骤2次，共进行三次清洗。所有的真空/压力表应符合罐清洗系统内部规范要求；此外，真空/压力表需使用Ashcroft®数字测试表进行定期校验（货号# 24268）。

清洁的空罐通常充罐加湿氮气（50%RH）至30 psig，室温下储存3天（模拟样品处理/运输条件），然后以选择离子监测（SIM）模式（比scan模式更敏感）分析，进行清洁认证。氮是通过喷射氮气通过充满去离子（DI）水的加湿室（货号# 24282）加湿。

校准曲线

五点校准曲线，通过分析10 ppbv浓度的标准物质不同体积样产生（表IV）。默认的富集体积为400 mL。注入180mL TO-15 65成分混合气（货号# 34436）到一只6L的silcocan®空气采样罐（货号# 27411），充加湿氮气（50%RH）至30 psig，得到10 ppbv浓度的标准物质。标准物质要求至少老化24小时，但使用不超过30天。

方法的检出限

方法的检出限（MDLs）以联邦法规法典（40 CFR 136附录B）来确定。具体而言，MDLs由含接近预计检测限的目标化化合物的低浓度水平标准品7次重复测量确定。MDLs 以7次重复测量的标准差乘以3.14计算。分别以全扫描模式测量0.20 ppbv浓度标准物质，以SIM模式测量75.0 pptv 浓度标准物质进行分析系统确认。

表 I: Nutech 8900DS 浓缩仪设置. 默认浓缩体积= 400 mL.

Trap 1 设置		内标品	
冷却温度	-155 °C	吹扫流量	100 mL/min
预热温度	5 °C	吹扫时间	6 sec
预热时间	0 sec	体积	100 mL
超时	10 min	内标品流量	100 mL/min
解吸温度	20 °C		
解吸流量	5 mL/min	样品	
解吸时间	360 sec	吹扫流量	100 mL/min
烘干温度	200 °C	吹扫时间	6 sec
冲洗流量	120 mL/min	样品流量	100 mL/min
冲洗时间	60 sec		
吹扫流量	120 mL/min	GC 控制	
吹扫时间	60 sec	远程启动	Yes
温度差值	2 °C	GC 运行时间	3 min
稳定时间	60 sec	冲洗样品线	No
冷却 W/He	No	GC 准备要求	Yes
		GC 准备超时	1 min
Trap 2 设置		Idle State 配置	
冷却温度	-35 °C	冷阱1	150 °C
解吸温度	190 °C	传输线	125 °C
解吸时间	30 sec	阀箱	125 °C
超时	10 min	冷阱2	150 °C
烘干温度	200 °C	采样线	125 °C
烘干时间	10 sec	采样器炉	125 °C
温度差值	2 °C	辅助	125 °C
稳定时间	10 sec		
冷却 W/He	No		
冷阱设置			
冷却温度	-160 °C		
进样1 时间	140 sec		
超时	10 min		
温度差值	3 °C		
稳定时间	10 sec		

表 II: Agilent 6890/5973 GC-MS 参数

GC 参数	
色谱柱	Rxi®-5Sil MS, 30 m, 0.32 mm ID, 1.00 µm (货号 #13654)
柱温	32 °C (保持1 min), 以9 °C/min 升至150 °C, 以33 °C/min 升至230 °C
载气	He, 恒流
流速	1.5 mL/min
MS 参数	
传输线温度	230 °C
源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C
电子能量	69.9 eV
溶剂延迟时间	1.00 min
调型	BFB
电离模式	EI
扫描范围	35 – 250 amu
扫描速度	3.32 scans/sec

表 III: 罐用加湿氮气(50% RH)100 °C 清洁程序

周期	真空度 (mTorr)	加压压力 (psig)
1	500 (保持60 min)	30
2	500 (保持 60 min)	30
3	500 (保持 60 min)	30
最后	50	30 (仅对空白罐)

表 IV: 校准曲线

标准品 (ppbv)	进样体积(mL)	校正浓度 (ppbv)
10.0	400	10.0
10.0	300	7.50
10.0	200	5.00
10.0	100	2.50
10.0	40	1.00

精度

重复精度由两罐充满含目标化合物浓度为5 ppbv (50% RH) 的标准品来确定。每个分析物的精度以两罐的分析差值除以它们的平均值, 并按百分比表示如下:

$$\text{百分差 (\%)} = |x_1 - x_2| / \mu \times 100$$

x_1 = 测量值1

x_2 = 测量值2

μ = 两值的平均值

此外, 分析精密度由含目标化合物浓度为5 ppbv (50% RH) 的标准品7次重复测量来确定。每个分析物的精密度以七次重复测量的标准偏差除以七次重复测量的平均值, 并按如下百分比表示:

$$\text{相对标准偏差 (RSD [\%])} = \sigma / \mu \times 100$$

σ = 数组的标准偏差

μ = 数组的平均值

数据精确度

每种化合物的数据精度与预制的10 ppbv浓度和50% RH的标准品分析差值决定。按审计标准标称浓度与实测值除以审计标准标称浓度之间的差异是审计的准确性, 以百分比表示如下: 精度由标准值与测量值的差值除以标准值, 并按如下百分比表示:

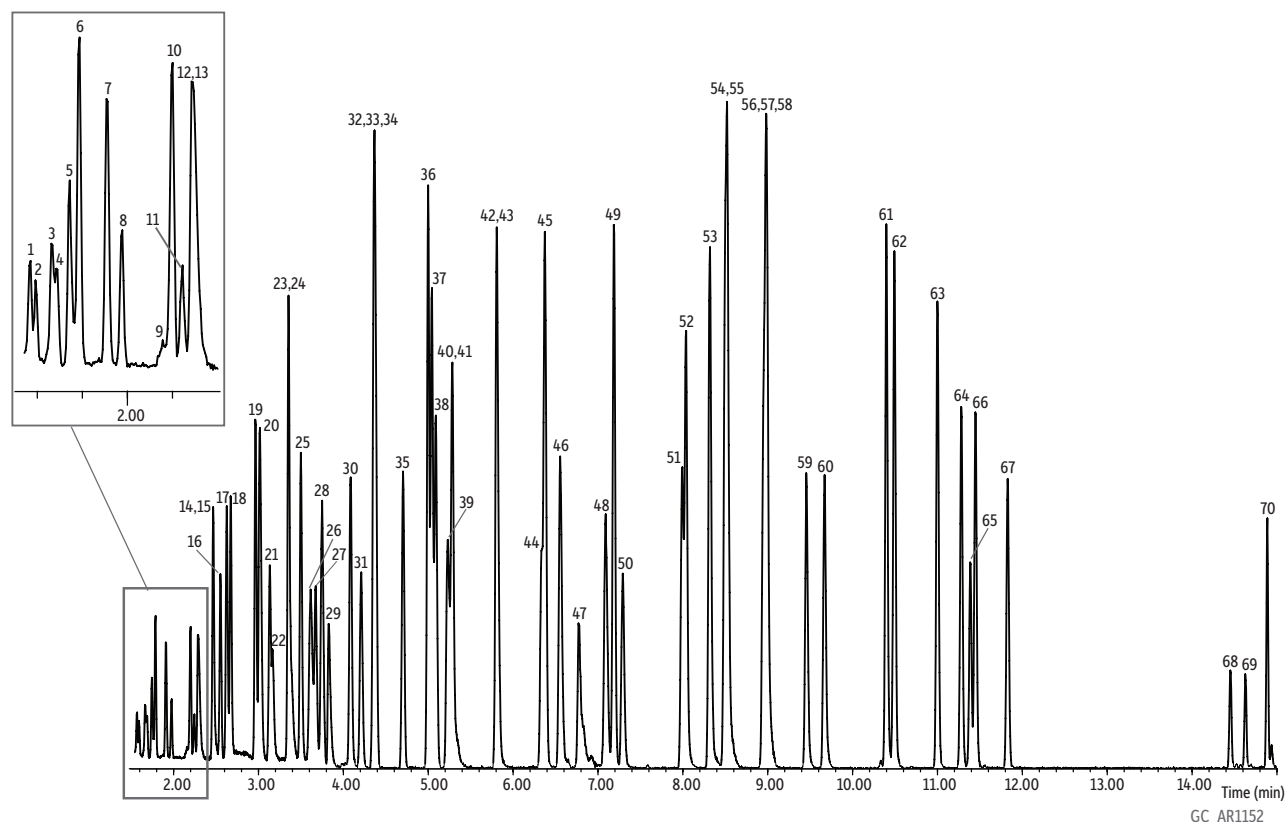
$$\text{分析精度 (\%)} = (\text{标准值} - \text{测量值}) / \text{标准值} \times 100$$

结果与讨论

大多数实验室用TO-15方法分析空气样品的VOCs, 使用60米的气相色谱柱实现65种目标化合物的分离。更具体地说, 大多数实验室使用的是60 m x 0.32 mm x 1.00 μm 的色谱柱, GC分析时间为25到30分钟, 总的GC循环时间(即包括GC冷却)一般为30到35分钟。使用60米色谱柱的总运行时间长是一个显著的缺点。使用30米色谱柱实现较短的分析时间和良好的峰值分辨率, 有助于实验室增加样品通量, 提高效率。

如图1所示, 30 m x 0.32 mm x 1.00 μm Rxi®-5Sil MS column (货号# 13654) 足以实现65种TO-15 VOCs标准分离。GC分析时间只有16.5分钟, 大约是一个60m柱的典型分析时间的一半。象60m柱一样, 会洗脱出一些共流出物; 但因这些洗脱化合物非等压, 可以很容易地用MS检测器区分。此外, 峰宽更窄, 峰高更高, 提高了分析灵敏度。配合使用Nutech 8900DS预浓缩器, 总样品的时间(即, 包括总GC周期【16.5分钟的GC分析+~5分钟GC降温】, 样品富集时间[~15分钟400毫升])只有大约22分钟。总样本量的时间与总的GC周期相当, 由于GC对一个样本进行分析时, 下一个样品同时进行预浓缩。TO-15方法使用一根30 m x 0.32 mm x 1.00 μm Rxi®-5Sil MS column, 提高了灵敏度, 减少样品的分析时间, 从而提高样品通量和降低运营成本。

图 1: 使用 30 m Rxi®-5Sil MS 色谱柱16.5分钟内分析 65种 TO-15化合物



Peaks	tr (min)	Peaks	tr (min)	Peaks	tr (min)
1. 丙烯	1.57	25. 顺式-1,2-二氯乙烯	3.50	49. 四氯乙烯	7.19
2. 二氯二氟甲烷(氟利昂12)	1.60	26. 乙酸乙酯	3.62	50. 1,2-二溴乙烷	7.29
3. 氯甲烷	1.67	27. 溴氯甲烷 (IS)	3.67	51. 氯苯-d5 (IS)	7.99
4. 1,2-二氯四氟乙烷(氟利昂114)	1.68	28. 氯仿	3.75	52. 氯苯	8.04
5. 氯乙烯	1.74	29. 四氢呋喃	3.83	53. 乙苯	8.32
6. 1,3-丁二烯	1.79	30. 1,1,1-三氯乙烷	4.09	54. 间二甲苯	8.52
7. 溴化甲烷	1.91	31. 1,2-二氯乙烷	4.21	55. 对二甲苯	8.52
8. 氯乙烷	1.98	32. 苯	4.36	56. 苯乙烯	8.95
9. 乙醇	2.16	33. 四氯化碳	4.37	57. 邻二甲苯	8.98
10. 三氯氟甲烷(氟利昂11)	2.20	34. 环己烷	4.39	58. 溴仿	9.00
11. 丙烯醛	2.25	35. 1,4-二氟苯 (IS)	4.70	59. 1,1,2,2-四氯乙烷	9.46
12. 丙酮	2.29	36. 正庚烷	5.00	60. 4-溴氟苯**	9.67
13. 乙腈(污染物)	2.29	37. 三氯乙烯	5.04	61. 4-乙基甲苯	10.40
14. 1,1-二氯乙烷	2.47	38. 1,2-二氯丙烷	5.09	62. 1,3,5-三甲苯	10.49
15. 异丙醇	2.49	39. 甲基丙烯酸甲酯	5.23	63. 1,2,4-三甲苯	11.00
16. 1,1,2-三氯三氟乙烷(氟利昂113)	2.55	40. 一溴二氯甲烷	5.28	64. 1,3-二氯苯	11.28
17. 二氯甲烷	2.63	41. 1,4-二氧六环	5.32	65. 氯化苯	11.39
18. 二硫化碳	2.68	42. 甲基异丁基甲酮 (MIBK)	5.81	66. 对二氯苯	11.45
19. 反式-1,2-二氯乙烯	2.97	43. 顺式-1,3-二氯丙烯	5.81	67. 邻二氯苯	11.83
20. 甲基叔丁基醚 (MTBE)	3.02	44. 反式-1,3-二氯丙烯	6.33	68. 1,2,4-三氯苯	14.46
21. 1,1-二氯乙烷	3.13	45. 甲苯	6.37	69. 萘	14.63
22. 醋酸乙烯酯	3.17	46. 1,1,2-三氯乙烷	6.55	70. 六氯丁二烯	14.89
23. 2-丁酮 (MEK)*	3.36	47. 2-己酮 (MBK)	6.77		
24. 正己烷*	3.36	48. 二溴一氯甲烷	7.09		

*峰 23 和 24 共享离子 m/z 43; **调谐标准品

色谱柱: Rxi®-5Sil MS, 30 m, 0.32 mm ID, 1.00 µm (货号# 13654), 样品: TO-15 65 组分混合气 (货号# 34436), TO-14A 内标/调谐混合气 (货号# 34408), 稀释: 氮气, 浓度: 10.0 ppbv/400 mL 进样, 进样: 直接, 柱温箱: 柱温: 32 °C (保持 1 min), 以 9 °C/min 升至 150 °C, 以 33 °C/min 升至 230 °C, 载气: He, 恒流, 流速: 1.5 mL/min, 线速度: 44 cm/sec @ 32 °C, 检测器: MS, 模式: Scan, 扫描程序: 组 1, 开始时间 (min) 0, Scan 范围 (amu) 35-250, Scan 速度 (scans/sec) 3.32, 传输线温度: 230 °C, 分析类型: 四极, 源温度: 230 °C, 四极温度: 150 °C, 电子能量: 69.9 eV, 溶剂延迟时间: 1.00 min, 调谐类型: BFB, 电离模式: EI, 预浓缩仪: Nutech 8900DS, Trap 1 设置: Type/Sorbent: Glass beads, Cooling temp: -155 °C, Preheat temp: 5 °C, Preheat time: 0 sec, Desorb temp: 20 °C, Desorb flow: 5 mL/min, Desorb time: 360 sec, Bakeout temp: 200 °C, Flush flow: 120 mL/min, Flush time: 60 sec, Sweep flow: 120 mL/min, Sweep time: 60 sec, Trap 2 Settings: Type/Sorbent: Tenax®, Cooling temp: -35 °C, Desorb temp: 190 °C, Desorb time: 30 sec, Bakeout temp: 200 °C, Bakeout time: 10 sec, Cryofocuser: Cooling temp: -160 °C, Inject time: 14.0 sec, Internal Standard: Purge flow: 100 mL/min, Purge time: 6 sec, Vol.: 100 mL, ISTD flow: 100 mL/min, Standard: Size: 200 mL, Purge flow: 100 mL/min, Purge time: 6 sec, Sample flow: 100 mL/min, 仪器: HP6890 GC & 5973 MSD, 致谢: Nutech

表 V: 空白, 校准, 检测限, 重复精度和精确度的结果实验证明均达到了方法TO-15分析系统的标准。

分析物	平均空白 浓度 (pptv) ¹	校准 (%RSD) ²	扫描MDL (ppbv) ³	SIM MDL (pptv) ⁴	重复 精度 (%Difference) ⁵	精度 (%RSD) ⁶	精确度 (%) ⁷
丙烯	BDL	8.51	0.10	66.9	1.69	9.08	12.8
二氯二氟甲烷 (氟利昂 12)	BDL	6.22	0.05	33.4	1.79	7.82	1.74
一氯甲烷	BDL	7.63	0.02	38.8	0.89	6.59	1.29
1,2-二氯四氟乙烷 (氟利昂 114)	BDL	18.9	0.08	65.3	3.33	7.71	-1.99
氯乙烯	BDL	5.60	0.05	37.6	0.15	7.12	-7.24
1,3-丁二烯	ND	6.44	0.15	34.0	3.25	5.12	-5.06
溴甲烷	ND	6.86	0.05	26.4	3.63	5.84	-4.86
氯乙烷	ND	10.5	0.06	78.0	3.30	6.07	-5.34
乙醇	160	21.4	0.19	94.6	6.34	9.01	-4.06
三氯氟甲烷 (氟利昂 11)	BDL	17.2	0.08	21.9	5.25	10.8	-0.63
丙烯醛	BDL	9.96	0.09	31.0	1.04	6.70	-10.7
丙酮	BDL	10.8	0.14	45.1	6.60	5.55	1.20
异丙醇	BDL	13.2	0.05	50.9	8.50	10.2	5.79
1,1-二氯乙烯	ND	14.5	0.03	23.4	3.53	6.07	-1.54
1,1,2-三氯三氟乙烷 (氟利昂 113)	BDL	25.0	0.09	23.5	4.45	5.84	7.99
二氯甲烷	BDL	12.7	0.05	56.3	4.75	5.68	2.11
二硫化碳	BDL	7.12	0.03	38.0	5.14	7.61	-1.89
反式-1,2-二氯乙烯	ND	8.14	0.05	39.9	4.89	6.46	0.37
甲基叔丁基醚 (MTBE)	ND	5.17	0.03	42.8	3.41	6.53	-2.74
1,1-二氯乙烷	ND	18.4	0.03	25.2	4.23	6.36	-5.87
醋酸乙烯酯	ND	2.94	0.05	33.0	1.22	7.06	1.94
2-丁酮 (MEK)	ND	7.47	0.06	39.9	6.07	7.34	0.89
正己烷	BDL	11.8	0.02	37.8	0.27	6.91	-6.81
顺式-1,2-二氯乙烯	ND	4.88	0.02	21.7	3.22	5.67	-0.80
乙酸乙酯	ND	3.28	0.08	99.4	2.93	13.6	-4.63
氯仿	ND	11.6	0.02	11.9	4.47	6.64	-1.51
四氢呋喃	ND	7.97	0.08	41.6	0.12	9.72	6.01
1,1,1-三氯乙烷	BDL	22.6	0.04	15.4	3.28	6.22	-4.70
1,2-二氯乙烷	ND	5.67	0.04	15.7	3.67	5.34	2.94
苯	BDL	8.92	0.02	61.2	9.55	6.60	-1.17
四氯化碳	BDL	27.5	0.04	38.8	4.85	6.04	2.33
环己烷	ND	29.8	0.05	40.7	4.00	5.61	-0.16
正庚烷	ND	3.71	0.04	28.0	13.55	5.41	-2.46
三氯乙烯	BDL	3.85	0.03	18.4	0.96	5.95	-0.09
1,2-二氯丙烷	ND	3.72	0.03	24.6	1.36	6.48	0.47
甲基丙烯酸甲酯	ND	18.6	0.14	20.7	3.53	7.75	-1.63
1,4-二氧六环	ND	11.5	0.08	19.6	0.13	7.10	0.90
二氯溴甲烷	ND	4.53	0.04	22.6	2.04	7.08	2.71
4-甲基-2-戊酮 (MIBK)	ND	2.46	0.08	24.3	6.87	6.24	1.90
顺式-1,3-二氯丙烯	BDL	4.05	0.04	8.30	0.80	7.59	-0.86
反式-1,3-二氯丙烯	ND	2.44	0.05	20.4	8.30	5.86	0.79
甲苯	BDL	4.98	0.03	17.0	6.70	5.67	-3.04
1,1,2-三氯乙烷	BDL	4.30	0.05	14.3	0.58	5.73	-1.64
2-己酮 (MBK)	ND	10.2	0.11	94.5	4.82	8.15	2.91
二溴氯甲烷	BDL	3.27	0.03	33.3	3.68	6.02	1.46
四氯乙烯	BDL	2.70	0.00	18.7	0.88	5.98	4.21
1,2-二溴乙烷	BDL	2.28	0.04	17.6	7.85	6.63	1.77
氯苯	ND	8.27	0.05	17.4	2.93	4.91	-3.37
乙基苯	BDL	20.3	0.03	34.3	4.01	6.10	-12.3
间二甲苯	BDL	6.00	0.04	12.1	5.51	6.70	-14.3
对二甲苯	BDL	5.91	0.04	13.1	5.51	6.70	-14.3
苯乙烯	ND	1.60	0.05	29.2	3.34	6.89	-17.7
邻二甲苯	ND	6.38	0.02	24.7	3.76	7.50	-13.9
溴仿	BDL	3.09	0.05	12.1	5.88	6.34	-13.0
1,1,2,2-四氯乙烷	BDL	5.87	0.06	20.4	8.30	7.99	-9.79

(续 page 7.)

(续 page 6.)

表 V: 空白, 校准, 检测限, 重复精度和精确度的结果实验证明均达到了方法TO-15分析系统的标准。

分析物	平均空白浓度 (pptv) ¹	校准 (%RSD) ²	Scan MDL (ppbv) ³	SIM MDL (pptv) ⁴	重复精度 (%Difference) ⁵	精度 (%RSD) ⁶	精确度 (%) ⁷
4-乙基甲苯	ND	3.01	0.05	59.1	7.03	7.63	-16.8
1,3,5-三甲苯	BDL	4.13	0.05	49.5	5.98	6.43	-17.1
1,2,4-三甲苯	ND	1.86	0.07	68.2	5.09	4.92	-14.1
1,3-二氯苯	ND	5.18	0.07	33.7	5.75	7.07	-11.8
氯化苄	ND	23.2	0.05	44.2	4.58	7.42	-13.5
1,4-二氯苯	BDL	3.04	0.06	36.8	7.78	6.66	-11.8
1,2-二氯苯	BDL	6.26	0.07	36.4	6.92	7.72	-11.9
1,2,4-三氯苯	ND	15.9	0.24	39.0	7.39	6.42	11.0
萘	ND	17.7	0.15	70.3	3.37	6.82	15.1
六氯丁二烯	ND	6.58	0.17	20.7	6.32	3.18	3.03

1 6个 SilcoCan® 空气采样罐 (货号# 27411) 充(50% RH) 氮气到30 psig, 储存3天用SIM检测。

2 RRF从扫描模式五点校准曲线而来。

3 标准偏差由七次重复0.20 ppbv标准品分析计算而来

4 标准偏差由七次重复75.0 pptv标准品分析计算而来

5 每个分析物的精度以两罐的分析差值除以它们的平均值, 并按百分比表示。

6 平均%RSD 由 scan 7次重复分析和SIM7次重复分析所得。

7 检测值10.0 ppbv标准比较。

BDL - 低于检测限

ND - 未检出

从表V的空白, 校准, 检测限, 精度和准确度实验结果来看, 总的来说, 30 m的色谱柱获得了比通常使用的60 m色谱柱缩短分析时间的优良性能。

罐清洗/空白分析表明罐清洗系统 (货号# 22916) 清洗的空罐达到方法TO-15对65种目标分析物的要求 (即空白浓度小于0.2 ppbv)。结合加热和水蒸汽自动清洗工艺和silcoCan®罐里的疏水/惰性siltek®涂层, 确保干净的空白。除了乙醇浓度平均为160pptv, 其他的64个组分均为未检出或低于检测限。即使是活性化合物 (如丙烯醛)、极性化合物 (如异丙醇、甲基乙基酮), 重半挥发性化合物 (例如, 间和对二甲苯) 均有良好的结果。

校准数据表明, Nutech 8900DS预浓缩器, 30 m Rxi®-5Sil MS色谱柱和分析系统满足TO-15方法对所有65个目标分析物的要求。

平均RRF的%RSD为9.31。检测结果表明, 浓度在40到400毫升间, 结果呈线性。

方法的检出限实验结果满足TO-15方法对所有65个目标分析物的要求 (即MDL≤0.5 ppbv)。扫描和SIM的平均检测限分别为0.06 ppbv和35.9 pptv。需要注意的是, MDLs完全是一个统计数据 (即从分析噪声分辨的相应的色谱峰并不总对应真实浓度); 然而, 系统配置能够充分确定在扫描和SIM模式下, 所有65个组分分别在0.2 ppbv和75 pptv浓度下, 均能检测到分析组分峰。

重复精度数据表明所使用方法极好地满足了TO-15方法对65分析组分的要求 (重复精度<25%)。平均重复精度是4.29%。尽管方法TO-15(第11节) 规定精度由同一空气样的两个采样罐的重复精度评估, 但精度检测并不仅由浓缩仪和分析系统决定。确切地说, 这种精度是与采样、存储相关的所有变量的体现。此外, 仅两点评估, 精度很容易偏高或偏低。因此, 需要提供一个更可靠的分析精度 (即浓缩仪和分析系统), 一个单标准7次重复测量的平均分析精密密度为6.86 %RSD。同样, 精确度结果表明系统满足方法TO-15对所有65个目标分析物的要求 (即精确度在30%以内)。平均精确度为-2.82%。

注: 所有的结果都是在“接近真实世界”的分析系统中获得的 (也就是说, 尽管仪器已经调试好了, 但源还没有被新清洗过)。此外, 除了严重误差 (非常罕见) 外, 所有色谱峰都是自动积分的 (即峰没有手动调整)。

这项研究清楚地表明, 使用30 m的色谱柱代替60 m的色谱柱, 仍然满足方法TO-15的要求, 同时可以缩短分析时间, 提高效率。此外, 出于性能考虑, 如果想优化分离, 也可以使用不同的固定相。许多30 m色谱柱都可以得到优秀的结果, 包括Rxi®-1ms, Rxi®-5ms, Rxi®-5Sil MS, 当目标分析物里有极性或共洗脱VOCs时优先考虑Rxi®-624Sil MS —Rtx®-VMS色谱柱。此色谱柱可提供高度对称的峰形, 减少共流出物, 提高校准、检测限和重复精度。

结论

研究评估了Nutech的8900ds预浓缩器结合Restek产品的使用效果，可满足方法TO-15的五个主要标准。结果表明，SilcoCan® 空气采样罐(货号# 27411)，Nutech 8900DS 预浓缩仪，Agilent 6890/5973 GC-MS以及Rxi®-5Sil MS色谱柱 (30 m x 0.32 mm x 1.00 μ m, 货号# 13654)配合使用可轻易满足TO-15 VOC分析标准要求。此外，与标准60 m色谱柱相比，使用30 m x 0.32 mm x 1.00 μ m色谱柱显著缩短分析时间，16.5 min的GC分析时间（总周期时间约为22 min）。此方法在更短的时间内获得一致的结果，可提高实验室TO-15 VOC分析的样品通量。

鸣谢

Nutech 仪器, Wasson-ECE 设备, EST 分析

参考文献

- [1] U.S. Environmental Protection Agency, Compendium Method TO-15, *Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in U.S. Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)*, 1999.

微信扫码，了解更多

