

Nutech 预浓缩/GCMS 联用快速分析环境空气中的环氧乙烷

优泰（湖南）环保科技有限责任公司 长沙 410205

摘要：环氧乙烷是一种挥发性有毒致癌化合物，环境空气中它主要来自某些工业过程和医疗消毒设施的释放。美国环保署制定了 EPA 327 方法来监测环境空气、逸散源和区域源中环氧乙烷（EtO）等挥发性有机有害空气污染物。本文采用罐采样和 Nutech 8910 预浓缩仪结合气相色谱-质谱联用的方法，可在 20 分钟内完成环氧乙烷样品的预处理和分析。方法结果表明：取样体积为 300 ml 时，环氧乙烷的检出限可低至 0.01nmol/mol；方法精密度为 3.7%~4.4%；校准曲线线性范围为 0.05~5 nmol/mol，相对响应因子的相对标准偏差（RSD）为 5.3%；样品加标回收率为 95.7%~101.4%；方法空白低于方法检出限（MDL）。方法结果符合 EPA 327 和 EPA TO-15A 的要求。

关键字：环氧乙烷，Nutech 预浓缩仪，EPA 327

背景介绍

环氧乙烷是由乙烯催化氧化反应得到的一种人工合成化合物，不能自然生成，是一种广谱、高效的气体杀菌消毒剂，被广泛用于医疗消毒和工业灭菌。虽然环氧乙烷在自然环境中并不存在，但在相关工业区或使用环氧乙烷作为消毒剂的医疗设施附近，可能会检测到低水平的环氧乙烷。环氧乙烷已被世界卫生组织国际癌症研究机构（IARC）列为一类致癌物，长期暴露在环氧乙烷的环境中会增加患乳腺癌、白血病和淋巴瘤等疾病的风险。

环氧乙烷检测主要集中在被消毒物品、原材料中的残留水平或生产场所空气中的浓度，而对环境空气中环氧乙烷检测的重视程度较低。现有方法因检出限高、准确度低，导致检测灵敏度与精度不足，难以全面符合监管要求。美国环保署的 TO-15A 方法采用预浓缩技术和 GC-MS 相结合的方法检测环境空气中环氧乙烷。然而，挑战仍然存在，例如采样罐的背景污染，不干净的采样装置以及检出限达不到要求的问题。EPA 327 方法提供了使用预浓缩 GC-MS 技术分析环氧乙烷的新指南，包括更新的 QA/QC 控制和测试程序。

本研究开发了一种预浓缩技术结合 GC-MS 快速检测环氧乙烷的方法，对采样装置、采样罐和预浓缩仪进行了系统性改进，对 GC-MS 的分析条件进行了优化，显著提高了检测的准确性和灵敏性。研究结果表明，使用 Nutech2703 采样

装置搭配 Nutech8910 预浓缩系统,结合 GC-MS 进行分析检测,能够依据 EPA 327 方法精准、稳定地检测环境空气中的环氧乙烷,满足 EPA 327 方法各项 QA/QC 的要求。

1 实验和材料

1.1 仪器配置 (如下图)

1) 预浓缩系统: Nutech 8910/3608L 预浓缩仪与自动进样器, Nutech 2208 高精度静态稀释仪, Nutech 2104 罐清洗系统, 6 升 Nutech Si-coCan 采样罐。

2) GC/MS 系统: Thermo Scientific Trace 1300 GC/ISQ7000 MS

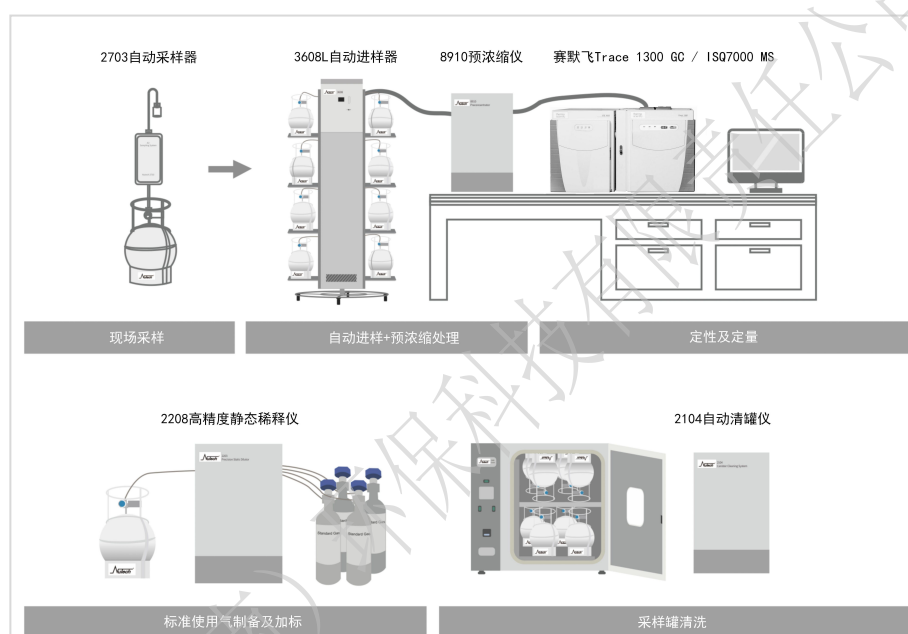


图 1 预浓缩与 GCMS 系统

1.2 标准气体

1.2.1 VOC 标准气体

- 1) TO-15 标准气体: 浓度 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ (用于分离目的)。
- 2) PAMS 标准气体: 浓度 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ (用于分离目的)。
- 3) 13 种醛酮混合标准气体: 浓度 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ (用于分离目的)。
- 4) 环氧乙烷标准气体: 浓度: 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 。

1.2.2 内标标准气体

溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5、4-溴氟苯, 浓度: 1.00 $\mu\text{mol/mol}$

1.3 标准使用气的配制

用 Nutech2208 高精度静态稀释仪将环氧乙烷配制成摩尔分数为 5.0nmol/mol、0.5nmol/mol、0.1nmol/mol 的三罐标准使用气，其中 0.5nmol/mol、0.1nmol/mol 的标准使用气由 5.0nmol/mol 标准使用气二次稀释配制而成。配制摩尔分数为 10.0nmol/mol 的内标标准使用气。稀释气为高纯氮气，所有的标准使用气均加湿，相对湿度为 20%。

1.4 仪器参数

1.4.1 Nutech8910 方法参数

Trap 1 冷冻温度: -40°C, 转移温度 10°C;

Trap 2 冷冻温度: -50°C; Trap 2 解吸温度: 235°C

Trap 3 冷冻温度: -120°C, GC 进样时间 20s;

传输线温度: 常温。

1.4.2 GC 方法参数

进样口温度: 140°C;

分流比: 10:1;

色谱柱: DB-624UI, 60 m×0.25 mm×1.4μm (Agilent Technologies, USA);

载气: He, 流量 1.0ml/min;

升温程序: 40°C (保持 5min) ——100°C/min——220°C (保持 7min), 总运行时间 13.8min。

1.4.3 MS 设置

MS 接口温度: 260°C;

离子源温度: 300°C;

扫描方式: SIM;

扫描离子(amu): 29, 44, 94, 96, 95, 128, 130。

1.5 标准曲线的绘制

使用 Nutech 8910/3608L 分别抽取 30ml、60ml、150ml、300ml 摩尔分数为 0.5 nmol/mol 的标准使用气和 60ml、150ml、300ml 摩尔分数为 5.0 nmol/mol 的标准使用气，同时加入 30ml 内标使用气，配制目标化合物摩尔分数分别为 0.05 nmol/mol、0.1nmol/mol、0.25nmol/mol、0.5nmol/mol、1.0 nmol/mol、2.5nmol/mol 和 5.0nmol/mol，内标物摩尔分数为 1.0nmol/mol 的标准系列。以目标化合物与对

应内标物摩尔分数比为横坐标，定量离子峰面积比为纵坐标，建立线性方程。

2 结果

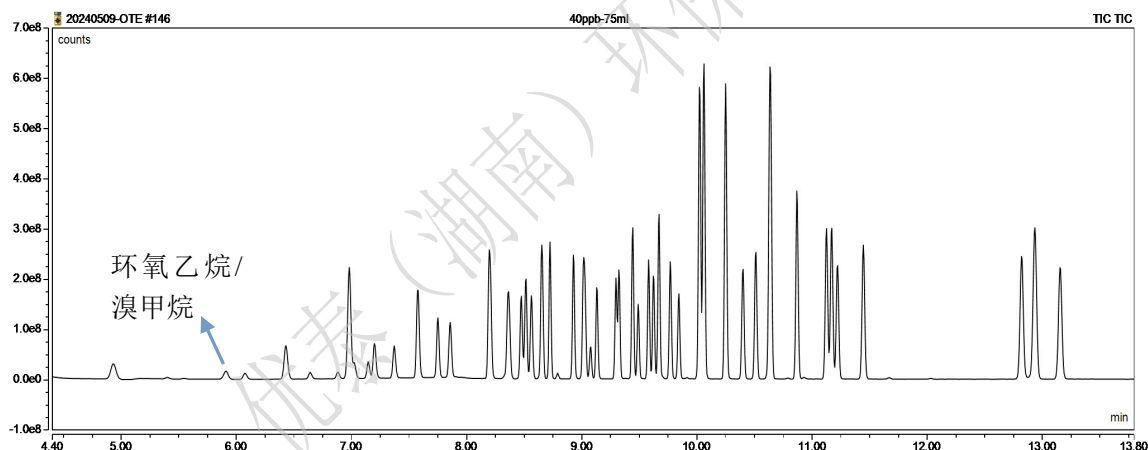
2.1 环氧乙烷出峰确认

环氧乙烷与 PAMS 物质、TO-15 物质、13 种醛酮一同进入分析系统后，通过优化参数、筛选色谱柱后，环氧乙烷的定性定量离子不受其他化合物的干扰。其出峰情况如图 2 所示。

a.GCMS 总运行时间短至 14 分钟，在此运行时间结束时，环境空气中的所有高沸点化合物都被完全洗脱。最后一个高沸点化合物萘在 13.2 分钟出峰，环氧乙烷在 5.91 分钟出峰。

b.乙醛的保留时间与环氧乙烷的保留时间不同。反式 2-丁烯、氯乙烷同环氧乙烷分离良好，分别出现在环氧乙烷之前和之后。虽然溴甲烷与环氧乙烷共流出，但因其碎片离子不同，因而可以区分。溴甲烷的 m/z 为 94 和 96，而环氧乙烷的 m/z 为 44 和 29。

c.少量残存的二氧化碳在运行初期被洗脱，可通过调整扫描延迟时间有效地管理。



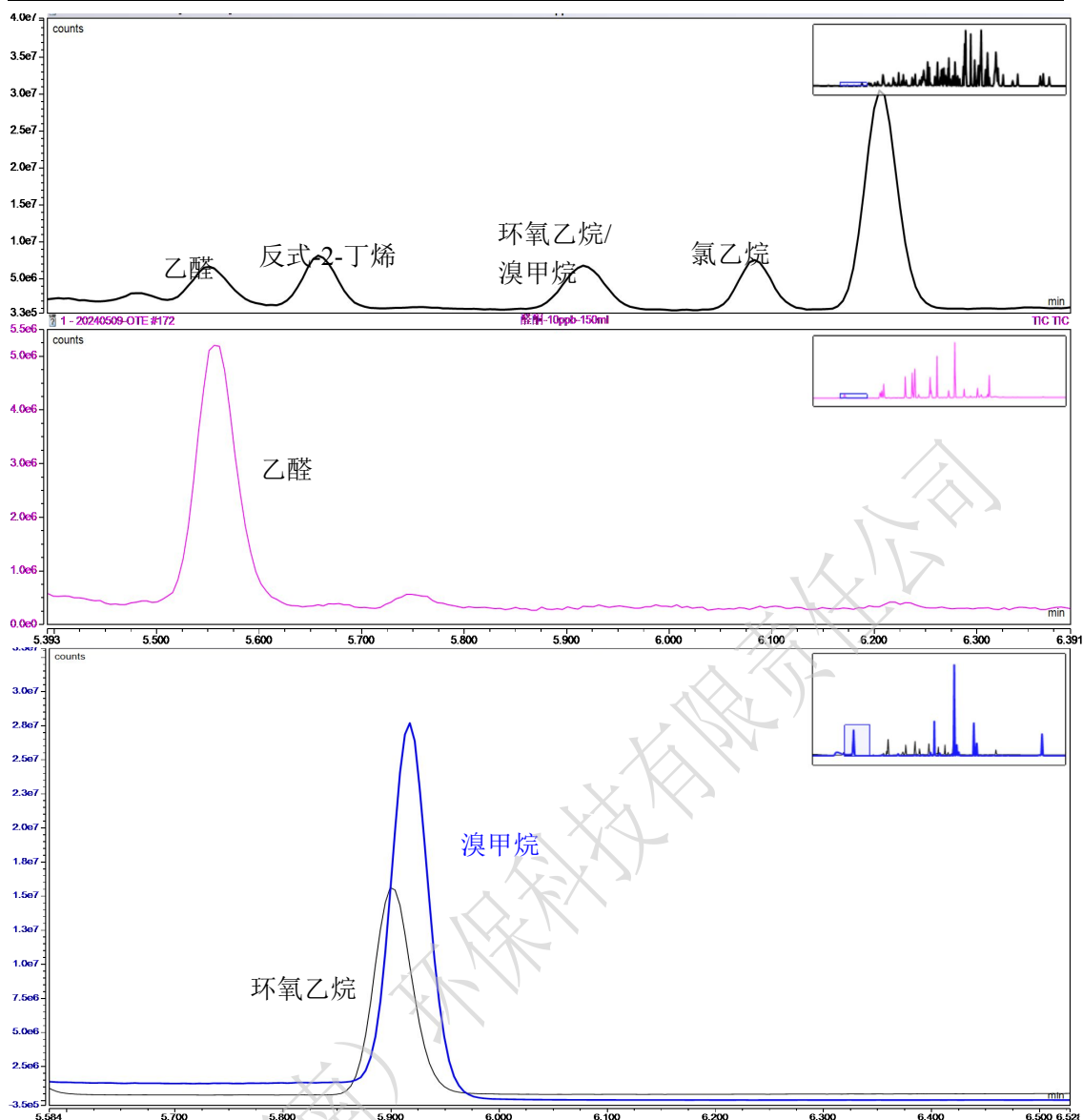


图2 环氧乙烷的出峰情况

2.2 初始校准

环氧乙烷的校准曲线浓度点依次为 0.05 nmol/mol、0.10nmol/mol、0.25nmol/mol、0.50nmol/mol、1.0 nmol/mol、2.5 nmol/mol 和 5.0 nmol/mol，以溴氯甲烷作内标，建立线性范围为 1:100 的工作曲线。环氧乙烷相对响应因子的相对标准偏差为 5.3%。表 1 为各浓度点的相对响应因子。

表 1 各浓度点的相对响应因子

浓度点	各浓度点 (nmol/mol) 的相对响应因子							RSD(%)
	0.05	0.1	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0	
环氧乙烷	0.73	0.79	0.72	0.66	0.73	0.70	0.69	5.3

2.3 方法检出限

对 0.01nmol/mol 的标准使用气进行了七次重复测定，计算得到环氧乙烷的检出限（MDL）为 0.004 nmol/mol。将 0.004 nmol/mol 的环氧乙烷标准使用气通入仪器进行验证，环氧乙烷的信噪比小于 2.0，说明 0.004 nmol/mol 不是方法真实的检出限。综合考虑仪器信噪比、系统残留、罐空白、采样装置空白等，最终确定环氧乙烷的检出限（MDL）为 0.01nmol/mol。

表 2 环氧乙烷检出限数据

加标浓度（0.01nmol/mol）	检测浓度（nmol/mol）	信噪比
T-1	0.015	3.3
T-2	0.016	3.1
T-3	0.017	3.3
T-4	0.017	3.0
T-5	0.016	3.0
T-6	0.018	3.0
T-7	0.017	3.0
Sd	0.00105	/
3.143*Sd	0.0033	/

2.4 连续校准验证（CCV）

通入 60ml 浓度为 5.0nmol/mol 标准使用气进行连续校准验证，浓度为 1.0 nmol/mol。CCV 结果如下表所示：

表 3 连续校准验证

名称	平均 RRF	CC-RRF	偏差（%）	偏差（min）
环氧乙烷	0.73	0.67	-7.1	0.01

2.5 精密度和准确度

对 0.50、2.5nmol/mol 的空白加标样品重复测定 6 次，计算精密度和准确度。结果表明，两个浓度点环氧乙烷的相对标准偏差都小于 5%，准确度分别为 100% 和 93.2%。

表 4 环氧乙烷的精密度和准确度

加标浓度 (nmol/mol)	加标-1	2	3	4	5	6	相对标准 偏差(%)	准确度 (%)
--------------------	------	---	---	---	---	---	---------------	------------

0.50	0.506	0.459	0.492	0.529	0.507	0.527	4.7	100
2.5	2.237	2.195	2.433	2.391	2.397	2.323	3.7	93.2

2.6 回收率

分别对加标 0.25nmol/mol 和 2.5nmol/mol 的环境空气样品进行检测，样品加标回收率分别为 101%和 95.7%。

表 5 样品加标回收率

样品编号	样品-1	样品-1+0.25 nmol/mol	样品-2	样品-2+2.5 nmol/mol
检测浓度(nmol/mol)	0.110	0.363	0.109	2.501
回收率 (%)	101		95.7	

2.7 系统残留空白

分析 300mL5.0nmol/mol 标准使用气后，立即通入 300mL 高纯氮气检测系统残留。环氧乙烷的检测结果为 0.008nmol/mol，低于方法检出限。空白色谱图如下图所示。

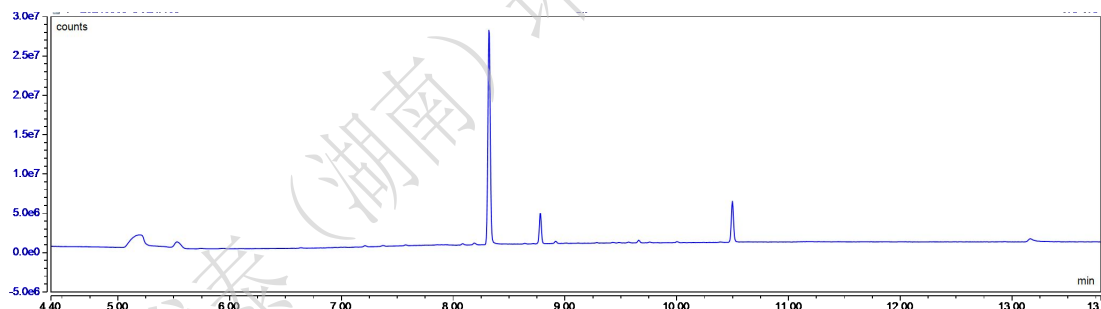


图 3 环氧乙烷空白样品 TIC 图

3 结论

Nutech 8910 预浓缩系统结合 GC/MS SIM 技术，可在 20 分钟内完成对环氧乙烷的检测。采样系统的认证【详见《用 EPA 327 方法认证 Nutech 2703 环氧乙烷采样系统》】、初始校准、持续校准验证、系统残留、方法检出限、精密度、回收率和所有其他 QA/QC 指标均符合 EPA 327 方法要求。