科学通报 2020 年 第 65 卷 第 26 期: 2922 ~ 2930
专辑: 庆祝大连理工大学环境学院成立20周年 论 文
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

基于GC-QTOF构建挥发性有机物的非靶标筛查方法

乔显亮*, 施锦瑞, 谢晴, 陈景文, 孙畅, 刘远

大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024

* 联系人, E-mail: xlqiao@dlut.edu.cn

2020-06-25 收稿, 2020-08-10 修回, 2020-08-12 接受, 2020-08-13 网络版发表

国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(21661142001)资助

摘要 挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是一类影响大气质量的重要污染物, 对生态安全与人体健康都具有重要影响. VOCs种类众多, 全面的环境监测存在很大的技术挑战. 本研究从环境空气样品中VOCs的定性筛查出发, 采用气相色谱-四级杆飞行时间串联质谱(GC-QTOF)建立了一套VOCs的非靶标筛查方法, 其主要流程如下: (1) 在70 eV下对样品中VOCs进行分析, 将获得的质谱图与仪器配套的谱图库比对, 筛选出可能的候选物; (2) 在15 eV条件下获取分子离子峰, 根据候选物分子离子的准确度误差<5 ppm(parts per million)作为阈值鉴定化合物; (3) 如果分子中涉及同位素元素, 进行质谱同位素分析; (4) 使用保留时间预测模型, 进一步辅助识别; (5) 使用标准样品对识别的VOCs进行确证. 采用108种VOCs进行非靶标筛查流程测试发现, 94种可以被正确识别, 准确率为87%, 显著高于采用GC-MS分析和谱库对比的识别率58%. 对大连某企业环境大气中的VOCs进行了采样分析, 筛查出30种VOCs, 其中有23种通过标准样品确认, 初步说明本研究构建的非靶标筛查方法可以作为环境大气中未知VOCs定性识别的技术工具. 在后续研究中, 将进一步对非靶标筛查方法进行环境样品分析验证和完善优化.

关键词 挥发性有机物, 高分辨质谱, 非靶标筛查, 环境监测

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是熔点低于室温、沸点在50~260°C的有机化合物的总称[1]. VOCs是大气中一类重要的污染物, 会产生一系列生态环境效应和人体健康效应, 包括与空气中的氮氧化物反应形成臭氧、引发光化学烟雾、促进细颗粒物的形成, 以及对人体产生急性毒性、慢性毒性、致癌性等健康效应[2~5]. VOCs的来源可以分为自然源和人为源. 自然排放源主要包括植物释放、火山爆发等. 例如, 植物会向环境中释放*α*-蒎烯、*d*-柠檬烯、萜烯和异戊二烯等VOCs[6,7]. VOCs的人为排放源主要包括工业行业排放、汽车尾气排放、油品挥发等[8]. 人为源VOCs种类众多, 根据其结构可以分为烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等的烃类化合物, 醛、酮、醇、醚等含氧有机化合物, 以及卤代、含氮、含硫的VOCs[9]. 近年来, 由于对环境空气质量影响显著, VOCs的污染问题受到越来越多的重视, 我国制定了一系列相关文件, 如《打赢蓝天保卫战三年行动计划》(http://www.gov.cn/zhengce/content/2018-07/03/content_5303158.htm), 《"十三五"挥发性有机物污染防治工作方案》(http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201709/t20170919_421835.htm), 《重点行业挥发性有机物综合治理方案》(http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk03/201907/t20190703_708395.html)来加强VOCs的污染管控.

对环境中VOCs进行监测和分析是对其管控的前提和基础. 近年来, 我国对VOCs的监测要求逐渐提升, 已经从过去仅监测几种代表性污染物到《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》(https://www.

引用格式: 乔显亮, 施锦瑞, 谢晴, 等. 基于GC-QTOF构建挥发性有机物的非靶标筛查方法. 科学通报, 2020, 65: 2922–2930
Qiao X L, Shi J R, Xie Q, et al. Non-target screening method for VOCs analysis based on GC-QTOF (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2922–2930, doi: 10.1360/TB-2020-0768

© 2020《中国科学》杂志社

sohu.com/a/216784637_676535)要求监测上百种物质[10~14]. 监测的仪器方法也由较早的气相色谱法, 逐渐发展为气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS). 目前的VOCs分析主要是预先确定目标物清单的靶标分析, 该类分析的优势是目标明确, 通过标样可以同时实现目标物的定性和定量分析. 但是该类方法也存在一些局限性, 由于预先确定的目标物种类有限, 而环境大气中VOCs的种类众多, 且一般是未知的, 因此靶标分析会存在VOCs漏检的情况. 理论上, 可以采用GC-MS进行VOCs的全谱分析, 但是由于常用的四级杆质谱属于低质量分辨质谱, 通过质谱数据库匹配进行环境样品的定性非常困难, 经常会出现定性错误, 并进一步影响后续的定量分析.

近些年, 由于分析仪器的发展, 高分辨质谱逐渐被应用到环境监测和分析中[15~26]. 其中, 气相色谱-四极杆飞行时间质谱(gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, GC-QTOF)既保留了气相色谱的分离功能, 又具有比较高的质量分辨能力, 可以有效降低定性错误的几率, 被逐渐应用于污染物定性和定量分析. 近年来, 随着对环境样品中污染物全面分析的需求, 逐渐兴起了一类非靶标分析的方法[17~26]. 该类方法一般不预设目标物, 主要依托高分辨质谱分析和一个与之匹配的筛查流程, 对环境样品中的污染物进行系统的筛查分析. 例如, Moschet等人[24]使用GC-QTOF对家庭内灰尘中的污染物进行分析, 通过靶标分析检测到59种目标物质; 经过非靶标筛查进一步识别出27种化合物, 其中17种经过标准物质确证筛查正确. Wang等人[25]采用GC-QTOF分析, 针对污水处理厂中微量污染物发展了一种非靶标筛查方法, 从样品中鉴定出117种化合物. 前人研究表明, 非靶标筛查由于分析窗口开放, 不受限于特定的污染物, 可以获得更全面的污染物信息[17~26]. 近些年, 非靶标筛查分析已经成为环境领域的研究热点之一. 目前, 已有的非靶标分析中涉及的污染物多为多环芳烃、农药、阻燃剂等半挥发性有机物[20~25]. 鉴于VOCs具有易挥发的特点, 其样品前处理和分析过程不同于半挥发性有机物, 同时VOCs种类众多, 靶标分析容易存在漏检的问题. 例如, 马慧莲等人[27]基于GC-MS对工业园废气中挥发性有机物分析发现, 基于目标分析仅检出了5种化合物, 此外还识别出24种其他疑似VOCs污染物. 因此, 非常需要发展VOCs的非靶标分析方法, 以满足日益提高的VOCs分析需求. 目前针对VOCs非靶标筛查方法尚缺少系统深入的研究. 本研究采用GC-QTOF分析, 通过对电子电离能量、离子源温度、保留时间的考察, 构建了一种针对环境大气中VOCs的非靶标筛查方法, 为大气环境监测提供技术支撑.

1 实验

(ⅰ) 仪器与试剂. 气相色谱-四级杆飞行时间质谱(Agilent 7890 GC, 7250 QTOF); 气相色谱-四级杆质谱(Agilent 6890N, 5975MSD); 热解析仪(UNITY-xr, 英国Markes公司); 吸附管活化仪(TDS-3410, 北京华仪三谱仪器有限责任公司); 大气采样器(KC-6D, 青岛崂山电子仪器有限公司).

甲醇(色谱纯, 美国Sigma-Aldrich公司); EPA 8260内标/替代性混合标样(200 mg/L, 甲醇相); 其他VOCs混合标准溶液储备液(包括烃类、酚类、芳香烃、卤代烃以及卤代芳香烃等, 单一化合物浓度为1000 mg/L, 甲醇为溶剂), 保存于4°C. 以上试酯剂均购自北京百灵威科技有限公司. 采用甲醇做溶剂将上述标准溶液配置成浓度为10 mg/L包含108种物质的混合标准样品(表S1), 供GC-QTOF和GC-MS测试使用, 试剂现配现用.

(ⅱ) 仪器测试条件. 热解吸仪: 采用高纯氦气(纯度>99.99%)作为载气, 解吸温度280°C, 解吸时间10 min, 冷阱解吸温度300°C, 解吸时间5 min, 冷阱温度−20°C, 传输线温度250°C.

GC-QTOF分析: DB-624(60 m×0.32 mm×0.18 μm)石英毛细管柱, 进样口温度250°C, 进样量为1 μL; 程序升温: 初始温度40°C, 保持5 min后以10°C/min的速率升温至250°C, 保持4 min, 以10°C/min的速率升温至260°C, 保持10 min; 不分流进样; 载气为高纯氦气, 色谱柱流速2 mL/min; 传输线温度260°C; 甲醇作溶剂的溶液样品直接进样设置溶剂延迟7 min, 环境空气样品热解析进样不设置溶剂延迟; 质谱电离源为电子轰击(electron impact, EI)电离源; 扫描模式为Scan全扫描模式, 扫描范围为40~500 *m*/*z*, 采集速率为5 spectrum/s, 数据采集软件为安捷伦MassHunter工作站(B.08.00).

GC-MS分析: 气相色谱条件与GC-QTOF分析中的条件相同. 质谱电离源为EI源, 离子源温度230°C, 四级杆温度150°C; 扫描模式为Scan全扫描模式, 扫描范围为40~500 *m*/*z*. 采集速率为5 spectrum/s, 数据采集软件安捷伦MSD Chemstation工作站(E.02.02).

(ⅲ) 实验方法. 本研究采用了2因素3水平的交叉实验, 考察了离子源温度(200、230、270°C)和电子电

离能量(15、30、70 eV)对化合物电离效率的影响. 每种分析条件设置2次平行实验, 结果为平均值. 使用SPSS软件对化合物的分析保留时间与沸点、正辛醇/水分配系数(logK_{ow})进行模型构建.

大气环境样品采自大连市某企业车间和厂界, 共设置8个采样点, 每个采样点同时采集2个平行样品, 分别在15和70 eV条件下进行质谱分析. 采用大气采样器和Tenax吸附管采样. Tenax吸附管使用前经高纯氮气(纯度为99.99%)进行预活化, 活化温度300°C, 氮气流量150 mL/min, 活化时间2 h. 采样器以0.2 L/min的流速连续采集30 min, 吸附管采集样品后密封保存于冰箱−18°C环境中待检测. 吸附管采用热解吸进样方式, 采用GC-QTOF进行样品分析.

(ⅳ) 质谱分析质量控制. 使用全氟三丁胺(perfluorotributylamine, PFTBA)进行调谐校准. PFTBA沸点低, 易挥发, 且性质稳定, 不易与其他物质反应. 碎片覆盖全部质量范围, 质谱裂解状态也比较固定, 且裂解效率比较高. 因此根据PFTBA给质谱图中的质量峰分配质量, 在每次测样之前对TOF进行质量校准. 为了避免分析过程中质量的漂移, 每隔8 h采用PFTBA进行一次内部质量校准, 将测量质量误差控制在百万分之五(5 ppm, parts per million)之内.

2 结果与讨论

通过文献[17~26]调研发现, 在非靶标筛查分析中, 一般需要以下几个关键的信息和工具: (1) 准确的分子离子质量信息; (2) 可以初步比对识别的质谱数据库; (3) 化合物的色谱保留时间; (4) 其他可以辅助定性的信息, 如同位素离子簇信息. 根据这些信息, 可以建立一个筛查的流程对样品进行分析. 其中, 准确的分子离子质量是对化合物进行定性的最关键的信息. 本研究首先考察了GC-QTOF质谱分析参数对108种VOCs分子离子信号的影响, 基于化合物的沸点, 建立了其色谱保留时间的预测方法, 结合安捷伦公司的NIST17质谱数据库匹配功能, 构建了一套VOCs的非靶标分析方法, 并采用已知标样和环境大气样品对方法进行了初步的验证.

2.1 质谱分析参数对分子离子信号的影响

由于很多分析仪器配套的质谱数据库(如NIST数据库)是在70 eV下获得的. 为了便于样品信号与质谱库信号进行比对, 以往研究中一般采用70 eV作为质谱分析的电子电离能. 70 eV的电子能级比较高, 更利于获得分子的碎片离子信息, 但是对于获取化合物的分子离子信息不一定有利. 前人研究表明, 电子电离能和离子源温度对质谱信号具有重要影响[28]. 为了优化质谱信号, 本研究采用2因素3水平交叉实验, 考察了离子源温度和电子电离能对化合物分子离子信号的影响. 结果表明, 在200、230、270°C的条件下, 离子源温度对分子离子峰的丰度影响不大. 本研究选择常用的230°C作为后续分析时采用的离子源温度.

值得关注的是, 不同VOCs在15、30、70 eV电子电离能量下, 分子离子峰的相对丰度变化差异明显. 从分子离子峰的变化趋势来看, 可以分为三类: 第一类, 分子离子峰随电子电离能的升高变化不大, 如图1(a)~(c)中苯系物和苯酚类物质; 第二类, 分子离子峰随电子电离能的升高呈上升趋势, 如图1(d)中二氯甲烷、二溴甲烷和一溴二氯甲烷; 第三类, 分子离子峰随电子电离能的升高呈下降趋势, 而且一些物质(酞酸酯、直链烷烃、部分卤代烷烃)在70 eV下会出现分子离子峰丢失的现象(图1(d)~(f)). 分子离子峰随电子电离能变化的差异, 主要与VOCs的分子结构有关, 不同结构的VOCs与电子的反应能力存在差异. 可以看出, 在15 eV下, VOCs分子都可以电离形成分子离子; 在70 eV下, 电子能量较高, 可以与一些VOCs分子离子进一步反应, 会导致一些物质的分子离子碎裂比较完全, 引起分子离子峰的丢失. 综上所述, 本研究采用15 eV用于获取VOCs的分子离子信号, 以构建非靶标筛查方法.

2.2 保留时间预测模型

由于VOCs的分子结构特征(如分子量大小、极性等)会影响其色谱分析的保留时间(*RT*), 因此*RT*是另一个可以辅助化合物定性的参数. 考虑到化合物的沸点(*BP*)是一个更直接地影响气相色谱保留时间的参数, 而化合物的极性可以通过logK_{ow}来表征, 因此, 本研究考察了化合物的*BP*以及logK_{ow}与*RT*的关系, 并构建了一个与*RT*相关的预测模型. 根据108种具有标样的VOCs进行色谱条件优化, 采用相同的色谱条件分析环境空气中的VOCs, 便于采用保留时间信息帮助物质识别. 通过美国环保署开发的EPI suite查找得到108种VOCs的*BP*、logK_{ow}等参数, 化合物实际的*RT*可以通过GC-QTOF测试得到. 使用SPSS软件对所得到的化合物的实测*RT*与*BP*、logK_{ow}进行线性回归分析, 得到两个预测模型, 并采用另外10种VOCs进行了模型验证, 模

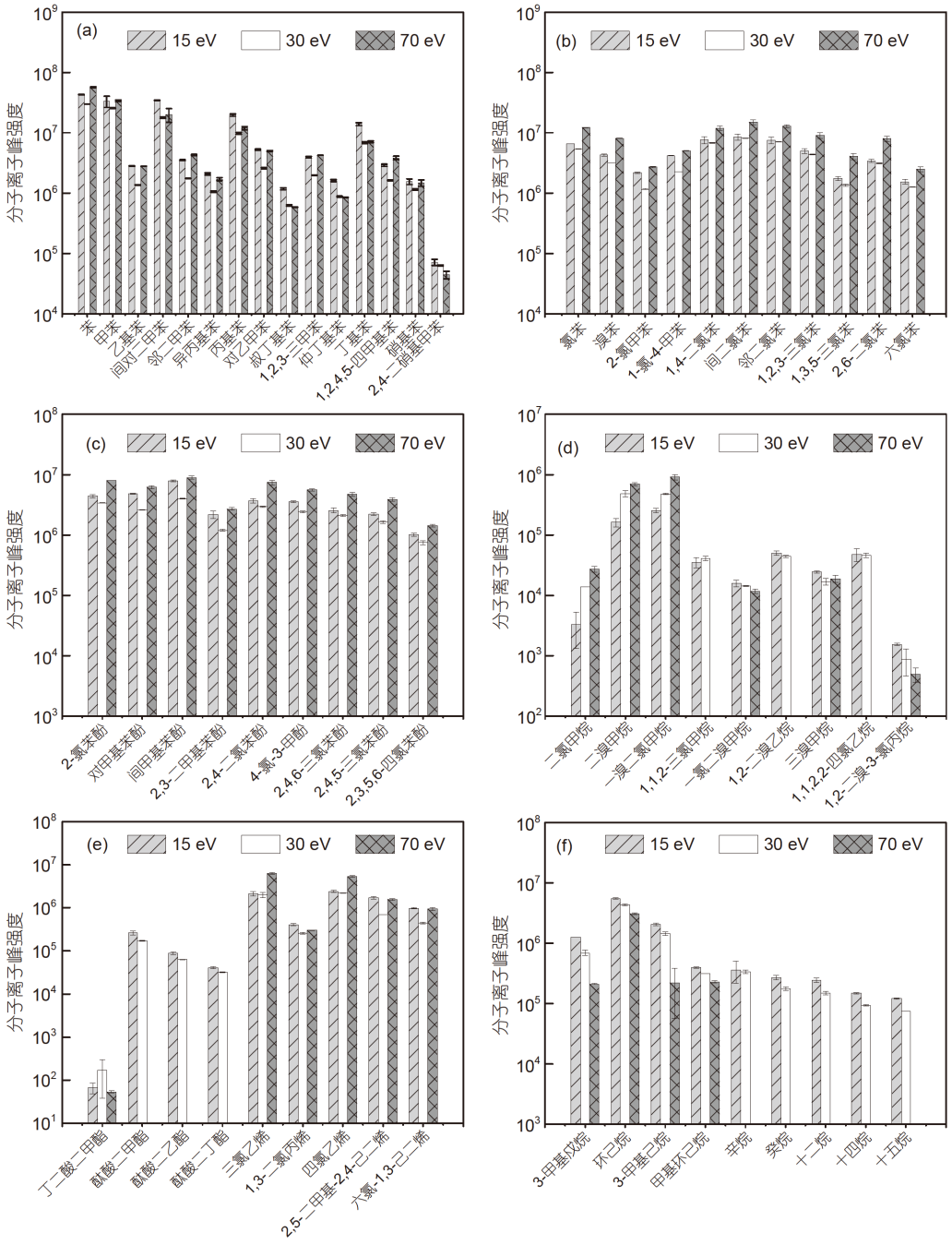


图 1 电子电离能量对不同VOCs分子离子峰的影响. (a) 烷基苯和硝基苯类; (b) 卤代苯类; (c) 氯代苯酚类; (d) 卤代烷烃类; (e) 酞酸酯和氯代烯烃类; (f) 直链烷烃类

Figure 1 Effect of electron energy on molecular ion peak of different VOCs. (a) Alkylbenzenes and nitrobenzenes; (b) halogenated benzenes; (c) chlorinated phenols; (d) halogenated alkanes; (e) phthalates and chlorinated alkenes; (f) straight chain alkanes

型公式和参数如下:

$$RT=0.087BP+4.293,\quad R^2=0.979,\quad Q^2=0.992, \tag{1}$$

$$RT=0.085BP+0.2021\log K_{ow}+4.101,\quad R^2=0.989,\quad Q^2=0.988. \tag{2}$$

对比上述两个模型的拟合能力(R^2)和外部验证

(Q^2), 二者之间差别不大. 说明沸点就可以很好地预测化合物的保留时间(图2). 这可能与本实验所采用的DB-624毛细管柱的性能相关. 从简单易操作的角度出发, 后续筛查方法中采用模型1来进行化合物保留时间的预测. 考虑到化合物的色谱保留时间受很多因素影响, 本研究团队将在后续研究中进一步发展色谱保留时间或保留指数的预测方法, 如基于线性自由能关系预测保留时间或保留指数, 以提升其在物质识别中的参考价值.

2.3 非靶标筛查流程

参考前人关于非靶标筛查分析的方法和流程[17~26], 以及本研究可以获得的色谱与质谱信息, 构建了一个针对VOCs的非靶标筛查流程(图3). 以1,4-二氯苯(CAS号106-46-7)为例说明VOCs非靶标筛查方法的具体流程.

(1) 质谱数据库匹配. GC-QTOF使用70 eV的电子电离能、230°C的离子源温度进行样品分析, 根据分析获得的质谱图与仪器配套的70 eV下得到的NIST谱图库进行对比. 考虑到NIST谱库数据主要基于四级杆质谱分析, 而本研究采用飞行时间质谱分析, 以及环境样品中的基质影响和物质共流出对匹配度的影响, 采用60%作为参考阈值来识别优先的候选物, 筛选出匹配度>60%的可能的候选化合物, 分别为1,4-二氯苯和3-溴呋喃.

(2) 分子离子质量判断. 为避免分子离子峰的缺失, 使用15 eV、230°C的离子源条件进行样品分析, 在得到的质谱图中寻找分子离子峰为145.9684, 计算由流程(1)得到的候选物(1,4-二氯苯、3-溴呋喃的精确质量分别为145.9690、145.9367)的质量准确性误差分别为0.3、220.9 ppm, 以误差<5 ppm作为判据, 确定质量匹配化合物为1,4-二氯苯(图4).

(3) 质谱同位素分析. 在鉴定由上述流程(1)得到的候选化合物和流程(2)得到的质量匹配化合物时, 查看质谱图中是否存在同位素离子峰簇. 根据同位素原则确定卤素原子个数, 图4(b)中有同位素离子峰簇145.9683、147.9653、149.9625存在, 其强度比约为9:6:1, 表明化合物中含有2个氯, 进一步说明1,4-二氯苯为合理的候选物.

(4) 保留时间预测与辅助识别. 查找筛选出的化合物的沸点, 采用模型预测其保留时间, 并与该化合物的实测保留时间进行比较, 若差值<0.5 min, 进一步辅助识别鉴定结果; 若差值>0.5 min, 则对鉴定结果进一步地分析检查. 1,4-二氯苯的沸点为174°C, 预测保留时间为19.431 min, 实际样品分析中保留时间为19.321 min, 差值为0.11 min, 进一步辅助说明鉴定结果的合理性.

(5) 采用标准物质进行最终确证. 根据识别出的1,4-二氯苯购买标准样品, 采用70 eV、230°C的条件进

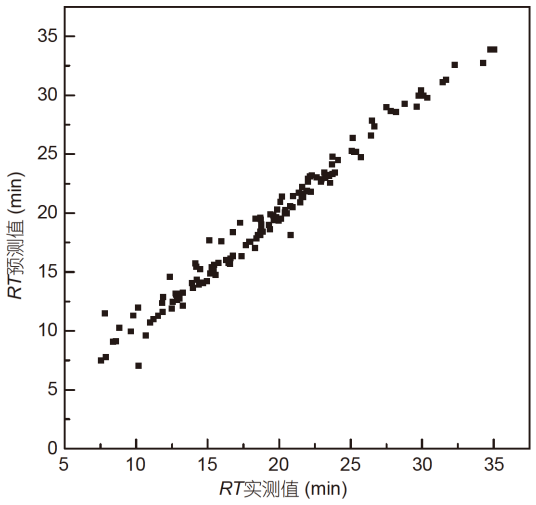


图 2 基于沸点预测保留时间实测值与预测值的拟合
Figure 2 Fitting of measured and predicted values of retention time based on boiling point

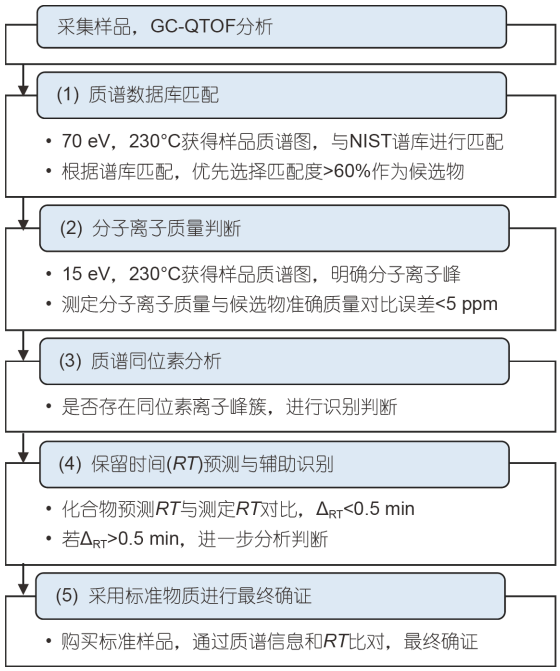


图 3 VOCs非靶标筛查流程
Figure 3 Workflow for non-target screening of VOCs

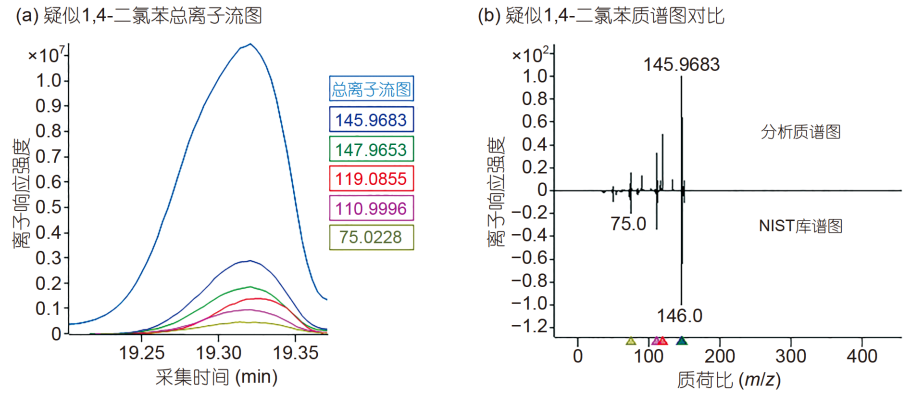


图 4 疑似1,4-二氯苯的质谱图示例. (a) 离子流图; (b) 与NIST谱库对比
Figure 4 Example of mass spectrum of suspected 1,4-dichlorobenzene. (a) Ion chromatogram; (b) comparison with NIST library

行分析, 得到标准样品的质谱信息和保留时间. 将其与相同条件下环境样品中鉴定化合物的信息进行对比, 发现质谱图、准确分子离子质量、保留时间等信息均一致, 确证结果为1,4-二氯苯.

2.4 非靶标筛查方法验证

为了验证构建的非靶标筛查方法, 将108种VOCs混合标准样品作为未知VOCs样品进行非靶标筛查方法验证. 为了与以往的GC-MS定性方法对比, 同时采用GC-MS对VOCs进行了分析, 通过NIST谱库对比获得匹配度最高的推荐化合物. 与标准样品比对确认, 有63种化合物识别正确, 准确率仅为58%. 本研究采用的108种VOCs混合标准样品较为复杂, 无法通过优化色谱条件实现完全分离, 存在共流出现象, 从而影响了VOCs与NIST谱库的匹配结果. 基于GC-QTOF分析, 采用本研究构建的非靶标筛查流程(1)~(5)进行逐步识别, 发现108种VOCs中有94种化合物可以识别正确, 准确率达到87%. 与GC-MS分析识别对比表明, 本研究所构建的非靶标筛查方法可以显著地提高VOCs的正确识别率. 根据质谱分析NIST谱库所推荐的候选物与标准物质的准确分子离子匹配不一致, 无法对其他14种化合物进行进一步的判别. 说明仅依靠NIST谱库匹配具有一定的局限性, 后续研究中还需要进一步完善非靶标筛查方法.

2.5 实际环境样品分析验证

根据所构建的非靶标筛查方法, 采用大气采样器和吸附管采样对大连市某工业区车间和厂界8个采样点大气样品进行了分析测试, 每个采样点同时采集2个样品. 在70 eV下, 采用GC-QTOF分析其中1个样品, 通过去除峰型质量差、峰高低于3倍信噪比的色谱峰, 然后通过NIST谱库匹配, 获得59种匹配度较高的推荐化合物. 另1个样品在15 eV下分析查找分子离子峰. 经过分子离子峰的质量准确度误差判别, 发现企业不同采样点检出物质较类似, 其中以车间样品中识别的VOCs最丰富, 有30个化合物的质量误差<5 ppm. 通过获取标准样品最终确认的化合物有23种, 包括直链烷烃、苯系物、芳香烃、邻苯二甲酸酯等(表S2). 其余7种化合物, 无法获得其标准样品, 根据匹配的质谱信息和*RT*值, 暂时确定为疑似物质. 分析还发现NIST谱库推荐的其他29种物质与分析获得的分子离子精确质量不一致, 可能是由于环境样品复杂, 基质干扰较大, 影响了NIST谱库的匹配结果, 也限制了进一步定性识别. 本团队将在后续研究中开展更多的环境样品分析测试, 以进一步验证和优化所发展的非靶标方法.

3 结论

本研究从大气VOCs的监测分析出发, 针对环境样品中VOCs种类众多、物质定性困难这一技术难题, 基于GC-QTOF分析, 通过对质谱等关键参数进行优化, 以及物质保留时间预测等研究, 构建了一套大气中VOCs的非靶标筛查方法, 并将该方法初步应用到大气环境样品中VOCs筛查分析.

研究发现离子源温度对分子离子峰无显著影响, 而电子电离能对质谱信号影响较大, 15 eV有利于分子离子峰的获取, 70 eV便于与质谱库进行匹配. 本研究发展了一套VOCs非靶标筛查流程: (1) 首先在70 eV、230°C条件下对样品中的VOCs进行分析, 将获得的质

谱图与仪器配套的谱图库比对筛选出可能的候选物; (2) 在15 eV、230°C条件下获取分子离子峰, 根据候选物分子离子的准确度误差<5 ppm作为判定阈值鉴定化合物; (3) 如果分子中涉及同位素元素, 进行质谱同位素分析; (4) 使用保留时间预测模型, 进一步辅助识别; (5) 使用标准样品对识别的VOCs进行确证. 将108种VOCs混合标准样品进行初步筛查测试发现, 94种物质可以被正确识别, 准确率达87%. 通过环境大气样品分析测试说明, 基于GC-QTOF构建的VOCs非靶标筛查方法可以用于大气环境中VOCs的定性识别.

参考文献

1 Ye D Q. Emission and Control of Industrial Volatile Organic Compounds (in Chinese). Beijing: Science Press, 2017. 1–9 [叶代启. 工业挥发性有机物的排放与控制. 北京: 科学出版社, 2017. 1–9]

2 de Blas M, Navazo M, Alonso L, et al. Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-flame ionization detection as complementary systems. Sci Total Environ, 2011, 409: 5459–5469

3 Bowman F M, Pilinis C, Seinfeld J H. Ozone and aerosol productivity of reactive organics. Atmos Environ, 1995, 29: 579–589

4 Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV—Gas phase reactions of organic halogen species. Atmos Chem Phys, 2008, 8: 4141–4496

5 Do D H, Walgraeve C, Amare A N, et al. Airborne volatile organic compounds in urban and industrial locations in four developing countries. Atmos Environ, 2015, 119: 330–338

6 Kansal A. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. J Hazard Mater, 2009, 166: 17–26

7 Son Y S, Lim B A, Park H J, et al. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from building materials to improve indoor air quality: Focused on natural VOCs. Air Qual Atmos Health, 2013, 6: 737–746

8 Mo Z W, Shao M, Lu S H. Review on volatile organic compounds (VOCs) source profiles measured in China (in Chinese). Acta Sci Circumst, 2014, 34: 2179–2189 [莫梓伟, 邵敏, 陆思华. 中国挥发性有机物(VOCs)排放源成分谱研究进展. 环境科学学报, 2014, 34: 2179–2189]

9 Li L N, You Y, Zhao Y H, et al. Analysis of the condition of monitoring and control of volatile organic compounds in the atmosphere in China (in Chinese). Environ Prot, 2017, 13: 26–29 [李莉娜, 尤洋, 赵银慧, 等. 我国大气中挥发性有机物监测与控制现状分析. 环境保护, 2017, 13: 26–29]

10 Ministry of Environmental Protection. Ambient Air-Determination of Benzene and Its Analogies Using Sorbent Adsorption Thermal Desorption and Gas Chromatography HJ 583-2010 (in Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2010 [环境保护部. 环境空气苯系物的测定固体吸附-热脱附/气相色谱法 HJ 583-2010. 北京: 中国环境科学出版社, 2010]

11 Ministry of Environmental Protection. Ambient Air-Determination of Benzene and Its Analogies by Activated Charcoal Adsorption Carbon Disulfide Desorption and Gas Chromatography HJ 584-2010 (in Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2010 [环境保护部. 环境空气苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法 HJ 584-2010. 北京: 中国环境科学出版社, 2010]

12 Ministry of Environmental Protection. Ambient Air-Determination of Volatile Halogenated Hydrocarbons-activated Charcoal Adsorption and Carbon Disulfide Desorption/Gas Chromatographic Method HJ 645-2013 (in Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2013 [环境保护部. 环境空气挥发性卤代烃的测定活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法 HJ 645-2013. 北京: 中国环境科学出版社, 2013]

13 Ministry of Environmental Protection. Ambient Air-Determination of Volatile Organic Compounds-Sorbent Adsorption and Thermal Desorption/Gas Chromatography Mass Spectrometry Method HJ 644-2013 (in Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2013 [环境保护部. 环境空气挥发性有机物的测定吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法 HJ 644-2013. 北京: 中国环境科学出版社, 2013]

14 Ministry of Environmental Protection. Ambient Air-Determination of Volatile Organic Compounds-Collected by Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry HJ 759-2015 (in Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 2013 [环境保护部. 环境空气挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法 HJ 759-2015. 北京: 中国环境科学出版社, 2015]

15 Gao W, Wu J, Wang Y, et al. Quantification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in environmental samples by gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry. J Chromatogr A, 2016, 1452: 98–106

16 Cheng Z, Zhang X, Geng X, et al. A target screening method for detection of organic pollutants in fruits and vegetables by atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry combined with informatics platform. J Chromatogr A, 2018, 1577: 82–91

17 Castro V, Rodil R, Quintana J B, et al. Determination of human metabolites of chlorinated phosphorous flame retardants in wastewater by *N*-tert-butyldimethylsilyl-*N*-methyltrifluoroacetamide-derivatization and gas chromatography-high resolution mass spectrometry. J Chromatogr A, 2019, 1602: 450–457

18 Hernández F, Portolés T, Pitarch E, et al. Gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry to analyze trace-level organic compounds in the environment, food safety and toxicology. TrAC Trends Anal Chem, 2011, 30: 388–400

19 Jernberg J, Pellinen J, Rantalainen A L. Qualitative nontarget analysis of landfill leachate using gas chromatography time-of-flight mass

spectrometry. Talanta, 2013, 103: 384–391
20 Hug C, Ulrich N, Schulze T, et al. Identification of novel micropollutants in wastewater by a combination of suspect and nontarget screening. Environ Pollut, 2014, 184: 25–32
21 Moschet C, Lew B M, Hasenbein S, et al. LC- and GC-QTOF-MS as complementary tools for a comprehensive micropollutant analysis in aquatic systems. Environ Sci Technol, 2017, 51: 1553–1561
22 Manzano C A, Dodder N G, Hoh E, et al. Patterns of personal exposure to urban pollutants using personal passive samplers and GC × GC/ToF-MS. Environ Sci Technol, 2018, 53: 614–624
23 Della-Flora A, Wielens Becker R, Frederigi Benassi S, et al. Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography-mass spectrometry quantitative analysis. Sci Total Environ, 2019, 669: 248–257
24 Moschet C, Anumol T, Lew B M, et al. Household dust as a repository of chemical accumulation: New insights from a comprehensive high-resolution mass spectrometric study. Environ Sci Technol, 2018, 52: 2878–2887
25 Wang Y, Gao W, Wang Y, et al. Suspect screening analysis of the occurrence and removal of micropollutants by GC-QTOF MS during wastewater treatment processes. J Hazard Mater, 2019, 376: 153–159
26 Zhang F, Wang H, Zhang L, et al. Suspected-target pesticide screening using gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry with high resolution deconvolution and retention index/mass spectrum library. Talanta, 2014, 128: 156–163
27 Ma H L, Jin J, Li Y, et al. Target and non-target screening of volatile organic compounds in industrial exhaust gas using thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (in Chinese). Chin J Chromatogr, 2017, 35: 1094–1099 [马慧莲, 金静, 李云, 等. 热脱附-气相色谱-质谱法应用于工业源废气中挥发性有机物的目标和非目标筛查. 色谱, 2017, 35: 1094–1099]
28 Lau H, Liu S Q, Tan L P, et al. A systematic study of molecular ion intensity and mass accuracy in low energy electron ionisation using gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. Talanta, 2019, 199: 431–441

补充材料

表S1 本研究考察的108种VOCs的基本信息
表S2 环境大气样品中非目标筛查确认的化合物

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “基于GC-QTOF构建挥发性有机物的非靶标筛查方法”

Non-target screening method for VOCs analysis based on GC-QTOF

Xianliang Qiao*, Jinrui Shi, Qing Xie, Jingwen Chen, Chang Sun & Yuan Liu

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China
* Corresponding author, E-mail: xlqiao@dlut.edu.cn

Volatile organic compounds (VOCs) are an important family of pollutants in the atmosphere, which will produce a series of ecological and environmental effects as well as human health effects. China has issued a series of documents to strengthen the control of VOCs. The monitoring and analysis of VOCs is the premise and foundation of its management and control. Although target analysis has the advantage of clear compound list, it also has the problem of pollutant missing because VOCs are a great variety in structure. To date, non-target screening has become a research hotspot in the field of environmental analysis. In this study, a non-target VOCs screening method was established based on qualitative screening of environmental air samples by GC-QTOF. To optimize mass spectrum signal, the effects of ion source temperature and electron ionization energy on molecular ion peaks were investigated. The results show that the ion source temperature in the range from 200 to 270°C has little influence on the abundance of molecular ion peaks. However, the response of molecular ion peaks for different VOCs varies significantly with the electron ionization energies from 15 to 70 eV, which results from the difference in its reaction ability with electrons because of diverse structure. According to the variation trend of molecular ion peaks, the tested VOCs can be divided into three categories: first, the molecular ion peaks show little change with the increase of electron ionization energy, such as benzene, chlorobenzene and phenol. Second, the molecular ion peak shows an upward trend with the increase of electron ionization energy, as dichloromethane, dibromodichloromethane, etc. Third, molecular ion peak decreases with the increase of electron ionization energy, and even molecular ion peak loss occurs such as phthalates, straight chain alkanes, and some haloalkanes under 70 eV. Therefore, ionization at 70 eV was convenient to match with the NIST mass spectrum library, and Ionization at 15 eV was helpful to obtain the molecular ion signal. Based on the boiling point, a prediction model of VOCs retention time was established. The final non-target screening process includes: (1) Firstly analyze VOCs in the sample under 70 eV, compare the obtained mass spectrogram with the spectrogram library of the instrument to screen out possible candidates; (2) the molecular ion peak was obtained under the condition of 15 eV, and the compound was identified according to the accuracy error of the candidate molecular ion < 5 ppm as the mass threshold value; (3) isotopic pattern analysis if it involves; (4) further identification of compounds using the retention time prediction model; (5) standard samples can be used to confirm the identified substances finally. Preliminary testing of 108 standard substances as unknown VOCs in the non-target screening process demonstrated that 94 species could be correctly identified with 87% accuracy. The constructed non-target screening method was used to analyze VOCs in the environmental air samples collected from the workshop and boundary of one factory in Dalian, and 30 VOCs were screened out, among which 23 compounds were confirmed by standard samples. The sample analysis indicates that the non-target screening method constructed in this study can be used for the qualitative identification of VOCs in environment air samples.

volatile organic compounds, high resolution mass spectrometry, non-target screening, environmental monitoring

doi: 10.1360/TB-2020-0768