

# GCMS 法结合大气预浓缩仪测定固定污染源废气中挥发性有机物

## GCMS-454

**摘要：**采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合 ENTECH 7200 大气预浓缩仪分析固定污染源废气中的 65 种挥发性有机物的含量，在 25~200 nmol/mol 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。连续 6 针标样测试 RSD% 范围 0.3~5.0%，重复性良好。空白样品中加标浓度为 50 nmol/mol 时，各组分回收率 83.0~125.5% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于污染源废气中多组分挥发性有机物的检测。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 大气预浓缩仪 固定污染源废气 挥发性有机物

挥发性有机物 (VOCs) 指熔点低于室温，而沸点在 50~260°C 之间、相对分子质量范围在 16~250 的一类有机化合物，其主要成分为烃类、卤代烃、醚类、醛酮类、低沸点的多环芳烃类等有机物。VOCs 是具有渗透、脂溶及挥发性等特性，故极易经由皮肤接触及呼吸系统而对人体造成危害。

近年来，大气 VOCs 污染防治是环境整治的重点课题，十三五末期《2020 年挥发性有机物治理攻坚方案》凸显出当前优良天气比例严重受到臭氧污染的影响，而 VOCs 则是臭氧产生的大气光化学反应的重要反应物，所以对 VOCs 治理的迫切性不言而喻。

十四五空气质量要求中更是直接使用 VOCs 替代 SO<sub>2</sub> 作为 6 项强制指标之一。

三级冷阱浓缩富集作为大气中 VOCs 常用的前处理方式，具有富集效率高，受基体干扰小，容易在线检测等优点。在测试污染源样品时可以通过减少进样量，预稀释、增大分流比方式或者进样后反吹的方式保证前处理预浓缩设备和 GCMS 设备不受污染，本文参考《DB37/T 4433—2021 固定污染源废气 挥发性有机物的测定气袋 / 真空瓶采样 - 气相色谱 / 质谱法》，使用 GCMS-QP2020 NX 结合大气预浓缩仪，建立了污染源废气中 65 种挥发性有机物的测定方法。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX

ENTECH 7200 大气预浓缩仪

### 1.2 分析条件

大气预浓缩仪条件：

一级冷阱：

捕集温度：-40°C

解析温度：10°C

烘烤温度：120°C

二级冷阱：

捕集温度：70°C

捕集时间：5 min

解析温度：230°C

解析时间：2.5 min

三级冷阱：

聚焦温度：-195°C

阀温：110°C

烘烤时间：20 min

捕集流速：10 mL/min

烘烤温度：220°C

烘烤时间：20 min

传输线温度：80°C



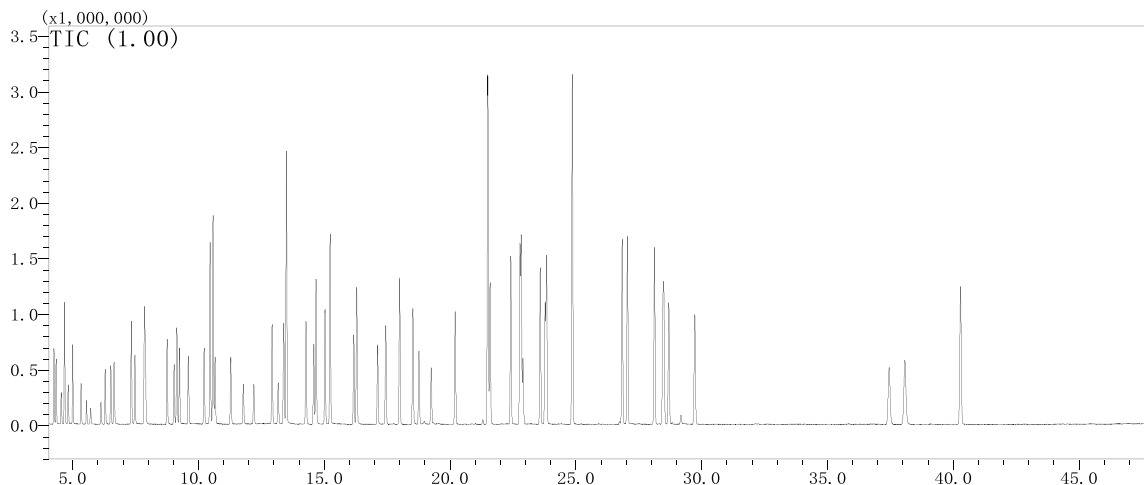


图 2 挥发性有机物色谱图 (50 nmol/mol)

表 1 各 VOCs 组分和内标组分信息

No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	丙烯	Propene	4.257	115-07-1	41	39, 42
2	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	4.343	75-71-8	85	87, 50
3	一氯甲烷	Chloromethane	4.547	74-87-3	50	52, 49
4	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯甲烷	Tetrafluorodichloroethane	4.675	76-14-2	85	135, 87
5	氯乙烯	Chloroethylene	4.823	75-01-4	62	64, 61
6	丁二烯	Butadiene	5.000	106-99-0	39	54, 53
7	一溴甲烷	Bromomethane	5.333	74-83-9	94	96, 93
8	氯乙烷	Chloroethane	5.550	75-00-3	64	66, 49
9	乙醇	Ethanol	5.712	64-17-5	45	46, 43
10	丙烯醛	Acraldehyde	6.122	107-02-8	56	55, 53
11	丙酮	Acetone	6.292	67-64-1	43	58, 42
12	一氟三氯甲烷	Fluorotrchloromethane	6.515	75-69-4	101	103, 66
13	异丙醇	Isopropanol	6.645	67-63-0	45	43, 41
14	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene	7.330	75-35-4	61	96, 98
15	二氯甲烷	Dichloromethane	7.473	75-09-2	49	84, 86
16	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	7.852	76-13-1	101	151, 103
17	二硫化碳	Carbon disulfide	7.890	75-15-0	76	44, 78
18	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethylene	8.753	156-59-2	61	96, 98
19	亚乙基二氯	Ethylidene chloride	9.032	75-34-3	63	65, 83
20	2-甲氧基-甲基丙烷	tert-Butyl methyl ether	9.138	1634-04-4	73	41, 57
21	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	9.245	108-05-4	43	86, 42
22	2-丁酮	2-Butanone	9.597	78-93-3	43	72, 57

23	反 -1,2- 二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	10.223	156-60-5	61	96, 98
24	溴氯甲烷 (内标)	Bromochloromethane (IS)	10.463	74-97-5	49	130, 128
25	正己烷	n-Hexane	10.578	110-54-3	57	41, 56
26	乙酸乙酯	Ethyl acetate	10.578	141-78-6	43	41, 56
27	氯仿	Chloroform	10.662	67-66-3	83	85, 47
28	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	11.280	109-99-9	42	41, 72
29	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	11.783	107-06-2	62	49, 64
30	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	12.200	71-55-6	97	99, 61
31	苯	Benzene	12.925	71-43-2	78	77, 52
32	四氯化碳	Tetrachloromethane	13.168	56-23-5	117	119, 121
33	环己烷	Cyclohexane	13.387	110-82-7	56	84, 41
34	1,4- 二氟苯 (内标)	1,4-Difluorobenzene (IS)	13.493	540-36-3	114	63, 88
35	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	14.272	78-87-5	63	62, 41
36	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	14.582	75-27-4	83	85, 47
37	三氯乙烯	Trichloro ethylene	14.670	79-01-6	95	130, 132
38	1,4- 二恶烷	1,4-Dioxane	14.670	123-91-1	88	58, 43
39	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	15.028	80-62-6	41	69, 39
40	正庚烷	n-Heptane	15.232	142-82-5	43	41, 71
41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	cis-1,3-Dichloropropylene	16.170	10061-01-5	75	39, 77
42	4- 甲基 -2- 戊酮	4-Methyl-2-pentanone	16.290	108-10-1	43	58, 57
43	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	1,3-Dichloropropene	17.120	10061-02-6	75	39, 77
44	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	17.440	79-00-5	97	83, 61
45	甲苯	Toluene	17.992	108-88-3	91	92, 65
46	2- 己酮	2-Hexanone	18.518	591-78-6	43	58, 41
47	二溴一氯甲烷	Chlorodibromomethane	18.760	124-48-1	129	127, 48
48	1,2- 二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	19.250	106-93-4	107	109, 93
49	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	20.202	127-18-4	166	164, 129
50	氯苯 -d5 (内标)	Chlorobenzene-d5 (IS)	21.500	3114-55-4	117	82, 119
51	氯苯	Chlorobenzene	21.587	108-90-7	112	77, 114
52	乙苯	Ethylbenzene	22.408	100-41-4	91	106, 51
53	间 / 对 - 二甲苯	M&P-xylene	22.825	108-38-3 106-42-3	91	106, 105
54	三溴甲烷	Bromoform	22.895	75-25-2	173	171, 175
55	苯乙烯	Styrene	23.583	100-42-5	104	78, 103
56	四氯乙烷	Tetrachloroethane	23.778	79-34-5	83	85, 95
57	邻 - 二甲苯	O-xylene	23.832	95-47-6	91	106, 105
58	4- 溴氟苯 (内标)	Bromochlorobenzene (IS)	24.858	460-00-4	95	174, 176

23	反 -1,2- 二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	10.223	156-60-5	61	96, 98
24	溴氯甲烷 (内标)	Bromochloromethane (IS)	10.463	74-97-5	49	130, 128
25	正己烷	n-Hexane	10.578	110-54-3	57	41, 56
26	乙酸乙酯	Ethyl acetate	10.578	141-78-6	43	41, 56
27	氯仿	Chloroform	10.662	67-66-3	83	85, 47
28	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	11.280	109-99-9	42	41, 72
29	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	11.783	107-06-2	62	49, 64
30	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	12.200	71-55-6	97	99, 61
31	苯	Benzene	12.925	71-43-2	78	77, 52
32	四氯化碳	Tetrachloromethane	13.168	56-23-5	117	119, 121
33	环己烷	Cyclohexane	13.387	110-82-7	56	84, 41
34	1,4- 二氟苯 (内标)	1,4-Difluorobenzene (IS)	13.493	540-36-3	114	63, 88
35	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	14.272	78-87-5	63	62, 41
36	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	14.582	75-27-4	83	85, 47
37	三氯乙烯	Trichloro ethylene	14.670	79-01-6	95	130, 132
38	1,4- 二恶烷	1,4-Dioxane	14.670	123-91-1	88	58, 43
39	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	15.028	80-62-6	41	69, 39
40	正庚烷	n-Heptane	15.232	142-82-5	43	41, 71
41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	cis-1,3-Dichloropropylene	16.170	10061-01-5	75	39, 77
42	4- 甲基 -2- 戊酮	4-Methyl-2-pentanone	16.290	108-10-1	43	58, 57
43	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	1,3-Dichloropropene	17.120	10061-02-6	75	39, 77
44	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	17.440	79-00-5	97	83, 61
45	甲苯	Toluene	17.992	108-88-3	91	92, 65
46	2- 己酮	2-Hexanone	18.518	591-78-6	43	58, 41
47	二溴一氯甲烷	Chlorodibromomethane	18.760	124-48-1	129	127, 48
48	1,2- 二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	19.250	106-93-4	107	109, 93
49	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	20.202	127-18-4	166	164, 129
50	氯苯 -d5 (内标)	Chlorobenzene-d5 (IS)	21.500	3114-55-4	117	82, 119
51	氯苯	Chlorobenzene	21.587	108-90-7	112	77, 114
52	乙苯	Ethylbenzene	22.408	100-41-4	91	106, 51
53	间 / 对 - 二甲苯	M&P-xylene	22.825	108-38-3 106-42-3	91	106, 105
54	三溴甲烷	Bromoform	22.895	75-25-2	173	171, 175
55	苯乙烯	Styrene	23.583	100-42-5	104	78, 103
56	四氯乙烷	Tetrachloroethane	23.778	79-34-5	83	85, 95
57	邻 - 二甲苯	O-xylene	23.832	95-47-6	91	106, 105
58	4- 溴氟苯 (内标)	Bromochlorobenzene (IS)	24.858	460-00-4	95	174, 176

59	4-乙基甲苯	4-Ethyltoluene	26.842	622-96-8	105	120, 77
60	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	27.048	108-67-8	105	120, 77
61	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	28.123	95-63-6	105	120, 77
62	氯代甲苯	Benzyl chloride	28.463	100-44-7	91	126, 65
63	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	28.490	106-46-7	146	148, 111
64	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	28.692	541-73-1	146	148, 111
65	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	29.722	95-50-1	146	148, 111
66	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	37.450	120-82-1	180	182, 74
67	萘	Naphthalene	38.072	465-73-6	128	51, 127
68	六氯丁二烯	Hexachlorbutadiene	40.285	87-68-3	225	223, 227

注：溴氯甲烷，1,4-二氟苯，氯苯-d5 和 4-溴氟苯是内标。

### 3.3 标准曲线

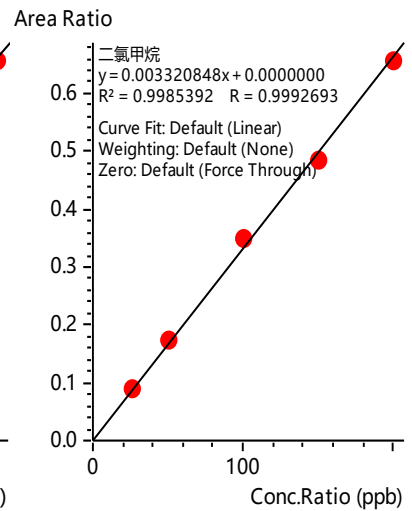
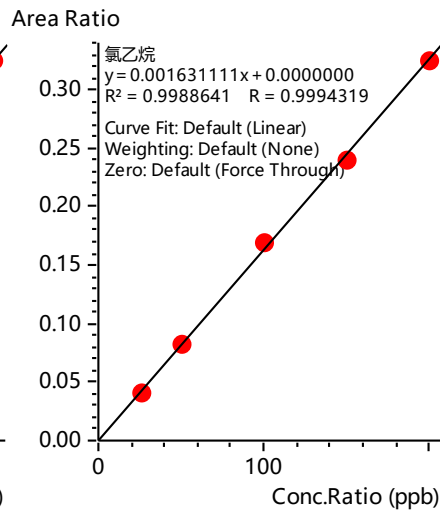
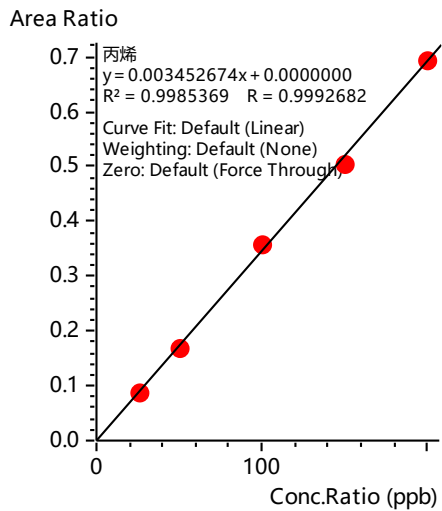
使用气体稀释装置使用高纯氮气稀释标准气至 25 nmol/mol，内标气 200 nmol/mol，备用。分别设置制动进样器抽取 20、40、80、120 和 160 mL 的标准气，同时加入 20 mL 内标气，配置目标物浓度为 25、50、100、150 和 200 nmol/mol 的 VOCs 标准系列（按进样体积 20 mL 计算），内标浓度为 200 nmol/mol，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立标准曲线或平均 RF 曲线（图 3），表 2 给出了各 VOCs 的标准曲线的线性相关系数或平均响应因子（RF）的相对标准偏差（RSD%），均低于标准要求 RSD%≤30%。

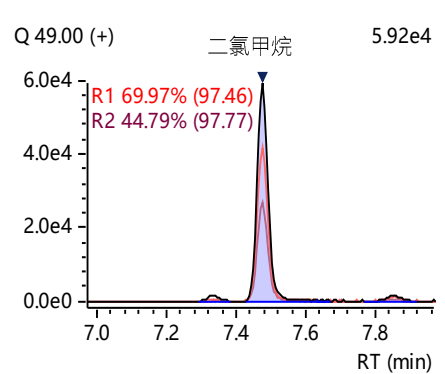
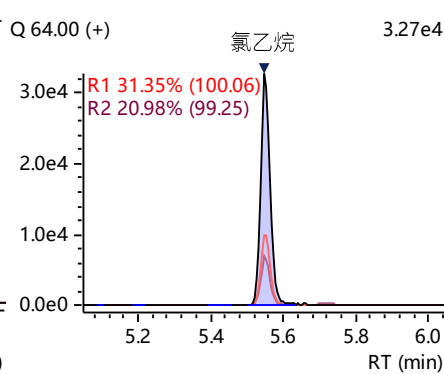
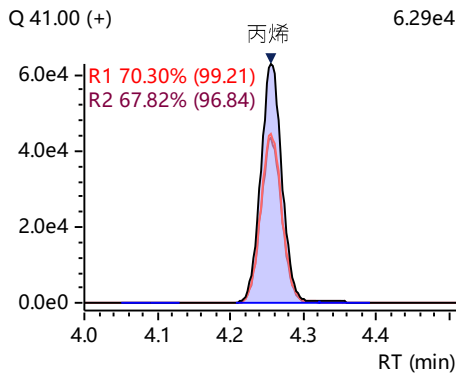
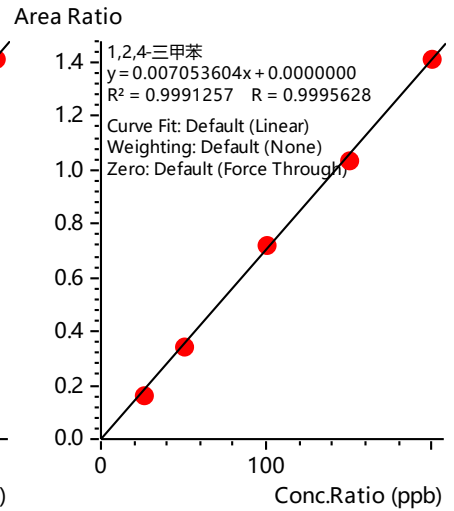
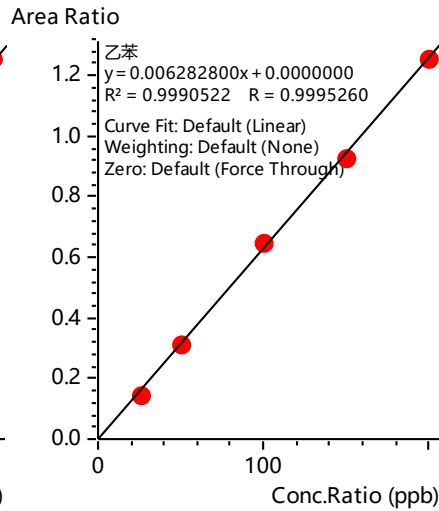
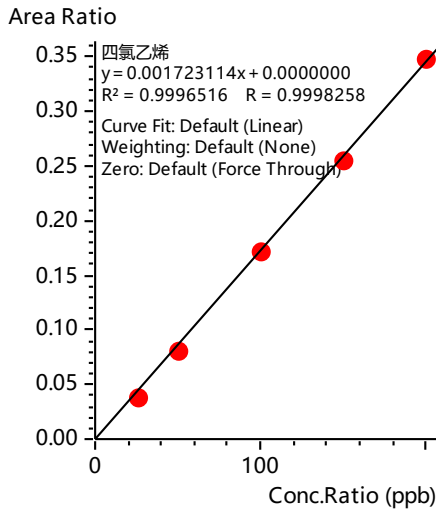
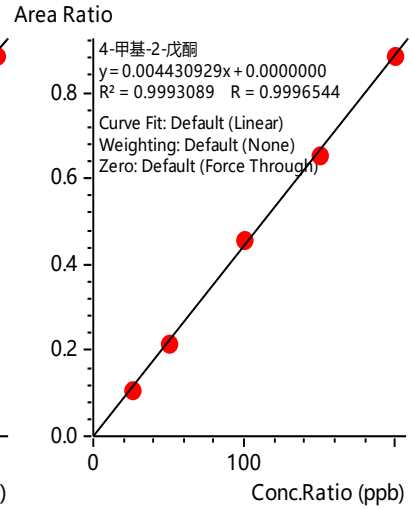
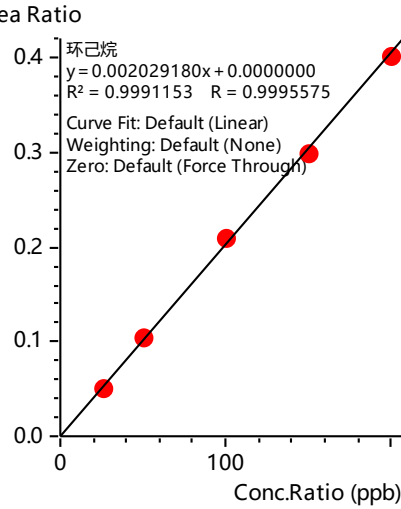
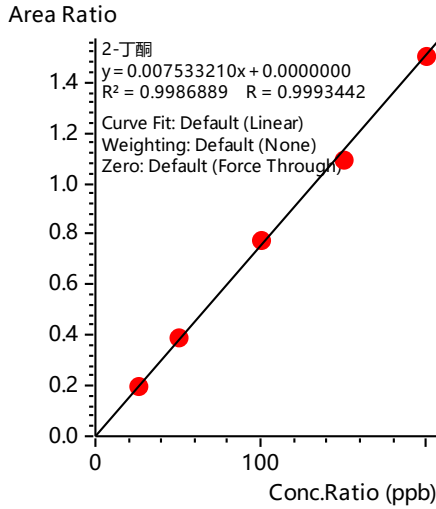
表 2 各 VOC 组分标准曲线信息

No.	化合物名称	r	RF RSD(%)	No.	化合物名称	r	RF RSD(%)
1	丙烯	0.9992	2.4	35	1,2-二氯丙烷	0.9996	2.0
2	二氟二氯甲烷	0.9993	4.0	36	一溴二氯甲烷	0.9997	2.4
3	一氯甲烷	0.9990	3.8	37	三氯乙烯	0.9996	1.8
4	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯甲烷	0.9985	6.4	38	1,4-二恶烷	0.9998	4.6
5	氯乙烯	0.9992	3.5	39	甲基丙烯酸甲酯	0.9996	3.2
6	丁二烯	0.9993	2.6	40	正庚烷	0.9996	2.4
7	一溴甲烷	0.9995	2.5	41	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9991	7.3
8	氯乙烷	0.9994	2.4	42	4-甲基-2-戊酮	0.9996	1.9
9	乙醇	0.9991	7.7	43	反式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9992	6.1
10	丙烯醛	0.9993	2.5	44	1,1,2-三氯乙烷	0.9995	1.9
11	丙酮	0.9991	5.4	45	甲苯	0.9996	1.9
12	一氟三氯甲烷	0.9992	3.9	46	2-己酮	0.9999	3.3
13	异丙醇	0.9993	6.5	47	二溴一氯甲烷	0.9998	5.0
14	1,1-二氯乙烯	0.9980	8.0	48	1,2-二溴乙烷	0.9992	2.2
15	二氯甲烷	0.9992	4.5	49	四氯乙烯	0.9998	4.2
16	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.9989	5.0	50	氯苯-d5 (内标)	/	/

17	二硫化碳	0.9978	8.7	51	氯苯	0.9994	1.9
18	顺-1,2-二氯乙烯	0.9993	3.9	52	乙苯	0.9995	3.0
19	亚乙基二氯	0.9995	2.2	53	间/对-二甲苯	0.9997	3.2
20	2-甲氧基-甲基丙烷	0.9996	2.5	54	三溴甲烷	0.9997	9.6
21	乙酸乙烯酯	0.9995	2.3	55	苯乙烯	0.9995	4.8
22	2-丁酮	0.9993	3.4	56	四氯乙烷	0.9992	2.8
23	反-1,2-二氯乙烯	0.9994	2.9	57	邻-二甲苯	0.9995	2.1
24	溴氯甲烷(内标)	/	/	58	4-溴氟苯(内标)	/	/
25	正己烷	0.9991	3.6	59	4-乙基甲苯	0.9997	4.0
26	乙酸乙酯	0.9992	4.4	60	1,3,5-三甲苯	0.9997	2.2
27	氯仿	0.9993	3.5	61	1,2,4-三甲苯	0.9995	3.7
28	四氢呋喃	0.9995	2.2	62	氯代甲苯	0.9988	19.7
29	1,2-二氯乙烷	0.9992	3.5	63	1,4-二氯苯	0.9982	7.6
30	1,1,1-三氯乙烷	0.9987	9.1	64	1,3-二氯苯	0.9980	8.2
31	苯	0.9995	3.7	65	1,2-二氯苯	0.9988	6.4
32	四氯化碳	0.9998	8.9	66	1,2,4-三氯苯	0.9966	22.9
33	环己烷	0.9995	2.6	67	萘	0.9955	15.1
34	1,4-二氟苯(内标)	/	/	68	六氯丁二烯	0.9996	4.5

注：间/对-二甲苯共流出，结果合并计算。





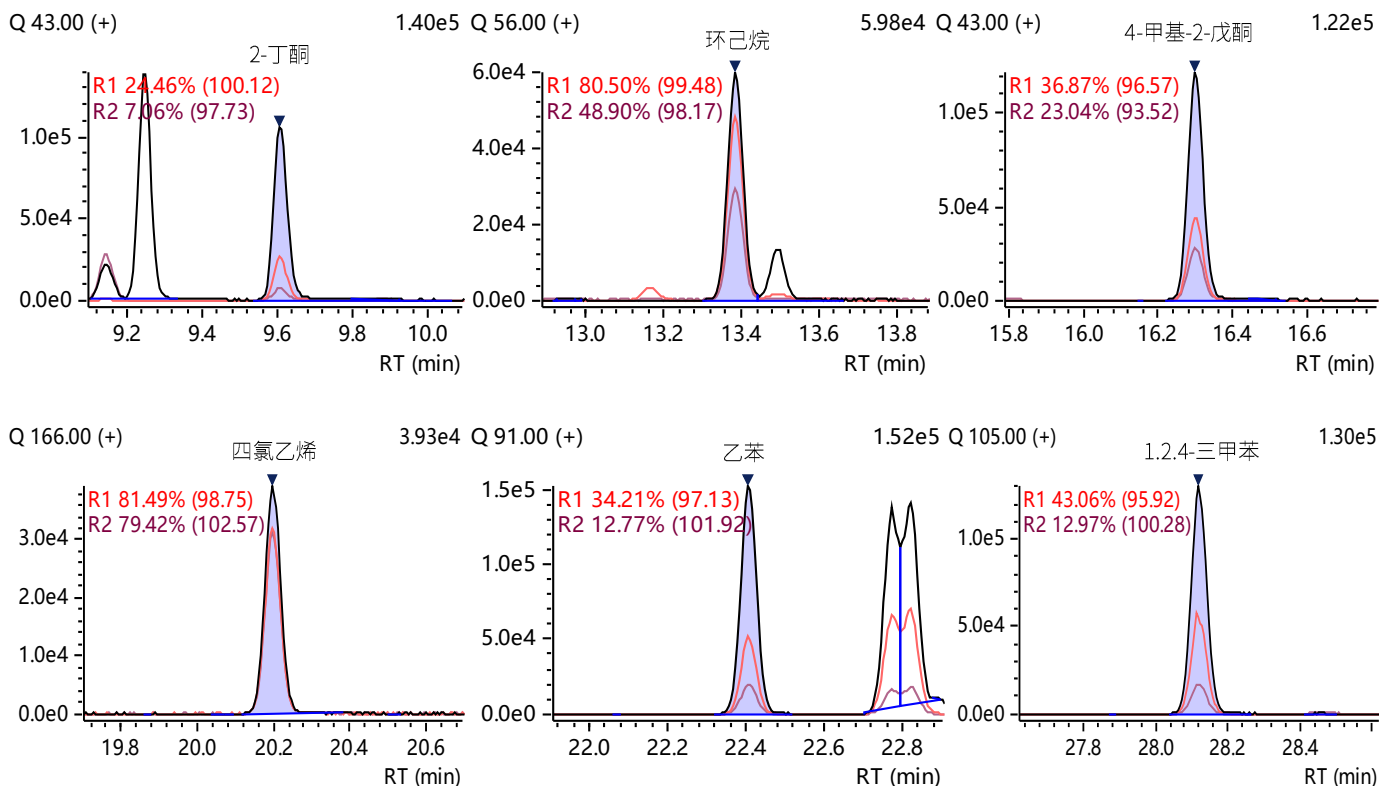


图3 部分组分标准曲线及质量色谱图 (25 nmol/mol)

### 3.4 重复性和检出限

对浓度为 50 nmol/mol 浓度点标准品重复进行 6 次分析得到的峰面积重复性数据见表 3 所示。按照进样 20 mL, 3 倍信噪比计算方式得到的检出限结果同样展示在表 3 中。

表 3 各 VOC 组分重复性 (n=6) 和检出限

No.	化合物名称	RSD (%)	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	No.	化合物名称	RSD (%)	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	丙烯	1.1	0.330	35	1,2- 二氯丙烷	0.9	4.279
2	二氟二氯甲烷	1.4	0.498	36	一溴二氯甲烷	0.9	1.105
3	一氯甲烷	1.6	0.340	37	三氯乙烯	0.4	0.866
4	1,1,2,2- 四氟 -1,2- 二氯甲烷	1.2	0.523	38	1,4- 二恶烷	0.8	4.008
5	氯乙烯	1.2	0.321	39	甲基丙烯酸甲酯	0.5	0.575
6	丁二烯	0.8	0.488	40	正庚烷	0.6	0.646
7	一溴甲烷	1.2	0.803	41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	1.4	0.713
8	氯乙烷	1.0	0.701	42	4- 甲基 -2- 戊酮	0.5	0.489
9	乙醇	1.2	0.692	43	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	1.4	0.882
10	丙烯醛	1.5	0.819	44	1,1,2- 三氯乙烷	0.5	0.964
11	丙酮	1.0	0.433	45	甲苯	0.7	0.280

12	一氟三氯甲烷	1.1	0.672	46	2-己酮	0.5	0.759
13	异丙醇	0.7	0.228	47	二溴一氯甲烷	0.8	1.781
14	1,1-二氯乙烯	2.8	0.362	48	1,2-二溴乙烷	0.8	1.045
15	二氯甲烷	1.2	0.462	49	四氯乙烯	0.8	1.531
16	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.6	0.961	50	氯苯-d5 (内标)	/	/
17	二硫化碳	0.5	0.280	51	氯苯	0.6	0.416
18	顺-1,2-二氯乙烯	1.4	0.600	52	乙苯	0.4	0.737
19	亚乙基二氯	0.7	0.400	53	间/对-二甲苯	1.3	1.765
20	2-甲氧基-甲基丙烷	0.6	0.299	54	三溴甲烷	0.8	2.085
21	乙酸乙烯酯	1.0	0.356	55	苯乙烯	0.5	0.438
22	2-丁酮	0.9	0.471	56	四氯乙烷	0.3	0.732
23	反-1,2-二氯乙烯	0.3	0.548	57	邻-二甲苯	0.4	0.423
24	溴氯甲烷 (内标)	/	/	58	4-溴氟苯 (内标)	/	/
25	正己烷	0.9	0.417	59	4-乙基甲苯	0.2	0.399
26	乙酸乙酯	0.7	0.327	60	1,3,5-三甲苯	0.6	0.333
27	氯仿	0.6	0.685	61	1,2,4-三甲苯	0.3	0.398
28	四氢呋喃	0.7	0.742	62	氯代甲苯	0.3	1.103
29	1,2-二氯乙烷	0.6	0.804	63	1,4-二氯苯	2.3	0.756
30	1,1,1-三氯乙烷	5.0	1.769	64	1,3-二氯苯	0.8	1.024
31	苯	0.3	0.208	65	1,2-二氯苯	1.0	0.784
32	四氯化碳	1.9	2.191	66	1,2,4-三氯苯	1.3	5.252
33	环己烷	0.4	0.562	67	萘	1.2	1.274
34	1,4-二氟苯 (内标)	/	/	68	六氯丁二烯	0.4	2.187

注：间/对-二甲苯共流出，结果合并计算。

### 3.5 回收率实验

在空白样品中添加 VOCs 混合气标，添加浓度为 50 nmol/mol，各个 VOCs 加标回收率结果见表 4。

表 4 各 VOC 组分样品加标回收率

No.	组分名称	加标样 (nmol/mol)	回收率 (%)	No.	组分名称	加标样 (nmol/mol)	回收率 (%)
1	丙烯	54.84	109.7	35	1,2-二氯丙烷	56.54	113.1
2	二氟二氯甲烷	53.32	106.6	36	一溴二氯甲烷	52.73	105.5
3	一氯甲烷	59.73	119.5	37	三氯乙烯	55.47	110.9
4	1,1,2,2-四氟-1,1,2-二氯甲烷	60.51	121.0	38	1,4-二恶烷	50.80	101.6
5	氯乙烯	58.16	116.3	39	甲基丙烯酸甲酯	52.39	104.8

6	丁二烯	54.83	109.7	40	正庚烷	55.88	111.8
7	一溴甲烷	57.17	114.3	41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	48.04	96.1
8	氯乙烷	56.13	112.3	42	4- 甲基 -2- 戊酮	55.04	110.1
9	乙醇	55.22	110.4	43	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	49.98	100.0
10	丙烯醛	46.91	93.8	44	1,1,2- 三氯乙烷	56.31	112.6
11	丙酮	57.59	115.2	45	甲苯	55.61	111.2
12	一氟三氯甲烷	57.64	115.3	46	2- 己酮	56.20	112.4
13	异丙醇	53.15	106.3	47	二溴一氯甲烷	49.79	99.6
14	1,1- 二氯乙烯	62.77	125.5	48	1,2- 二溴乙烷	53.74	107.5
15	二氯甲烷	57.61	115.2	49	四氯乙烯	49.88	99.8
16	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	59.76	119.5	50	氯苯 -d5 (内标)	/	/
17	二硫化碳	60.97	121.9	51	氯苯	53.67	107.3
18	顺 -1,2- 二氯乙烯	58.74	117.5	52	乙苯	54.10	108.2
19	亚乙基二氯	57.98	116.0	53	间 / 对 - 二甲苯	99.66	99.7
20	2- 甲氧基 - 甲基丙烷	56.28	112.6	54	三溴甲烷	45.00	90.0
21	乙酸乙烯酯	53.93	107.9	55	苯乙烯	47.87	95.7
22	2- 丁酮	56.41	112.8	56	四氯乙烷	54.41	108.8
23	反 -1,2- 二氯乙烯	59.29	118.6	57	邻 - 二甲苯	53.09	106.2
24	溴氯甲烷 (内标)	/	/	58	4- 溴氟苯 (内标)	/	/
25	正己烷	60.91	121.8	59	4- 乙基甲苯	49.95	99.9
26	乙酸乙酯	58.52	117.0	60	1,3,5- 三甲苯	51.39	102.8
27	氯仿	59.55	119.1	61	1,2,4- 三甲苯	50.29	100.6
28	四氢呋喃	55.47	110.9	62	氯代甲苯	41.52	83.0
29	1,2- 二氯乙烷	59.09	118.2	63	1,4- 二氯苯	47.88	95.8
30	1,1,1- 三氯乙烷	47.61	95.2	64	1,3- 二氯苯	47.62	95.2
31	苯	58.37	116.7	65	1,2- 二氯苯	47.02	94.0
32	四氯化碳	49.35	98.7	66	1,2,4- 三氯苯	46.27	92.5
33	环己烷	57.49	115.0	67	萘	56.90	113.8
34	1,4- 二氟苯 (内标)	/	/	68	六氯丁二烯	47.24	94.5

### 3.6 样品测试

采集某涂料生产厂商同一排放口点位上午及下午的烟道废气样品，对样气稀释 10 倍后采用以上方法进行 VOCs 化合物的检测，测试结果如表 5 所示，得到样品的 TIC 图见图 4。

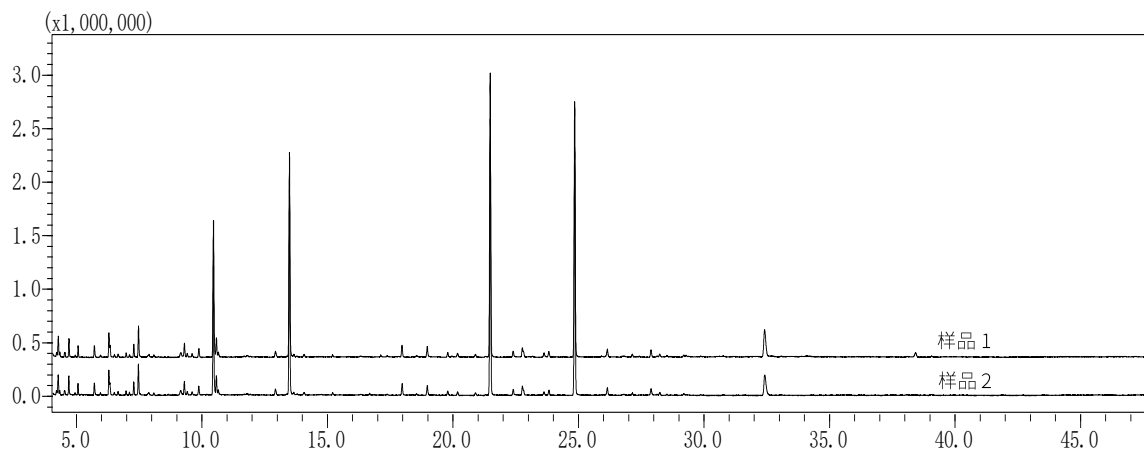


图 4 实际样品的 VOCs 色谱图

表 5 实际样品中的 VOCs 测定结果

No.	化合物名称	样品 1 (mg/m <sup>3</sup> )	样品 2 (mg/m <sup>3</sup> )	No.	化合物名称	样品 1 (mg/m <sup>3</sup> )	样品 2 (mg/m <sup>3</sup> )
1	丙烯	3.14	3.16	35	1,2- 二氯丙烷	N.D.	N.D.
2	二氟二氯甲烷	4.96	5.00	36	一溴二氯甲烷	N.D.	N.D.
3	一氯甲烷	3.23	3.11	37	三氯乙烯	N.D.	N.D.
4	1,1,2,2- 四氟 -1,2- 二氯甲烷	N.D.	N.D.	38	1,4- 二恶烷	N.D.	N.D.
5	氯乙烯	N.D.	N.D.	39	甲基丙烯酸甲酯	N.D.	N.D.
6	丁二烯	N.D.	N.D.	40	正庚烷	0.66	0.61
7	一溴甲烷	N.D.	N.D.	41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	N.D.	N.D.
8	氯乙烷	N.D.	N.D.	42	4- 甲基 -2- 戊酮	N.D.	N.D.
9	乙醇	20.00	19.01	43	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	N.D.	N.D.
10	丙烯醛	5.18	6.21	44	1,1,2- 三氯乙烷	N.D.	N.D.
11	丙酮	18.14	17.81	45	甲苯	4.14	4.08
12	一氟三氯甲烷	3.37	3.29	46	2- 己酮	0.77	0.81
13	异丙醇	1.66	1.61	47	二溴一氯甲烷	N.D.	N.D.
14	1,1- 二氯乙烯	N.D.	N.D.	48	1,2- 二溴乙烷	N.D.	N.D.
15	二氯甲烷	20.88	20.74	49	四氯乙烯	2.91	3.02
16	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	1.42	1.41	50	氯苯 -d5 (内标)	/	/
17	二硫化碳	1.78	1.80	51	氯苯	N.D.	N.D.
18	顺 -1,2- 二氯乙烯	N.D.	N.D.	52	乙苯	2.17	2.12
19	亚乙基二氯	N.D.	N.D.	53	间 / 对 - 二甲苯	9.04	8.79
20	2- 甲氧基 - 甲基丙烷	0.87	0.82	54	三溴甲烷	N.D.	N.D.
21	乙酸乙烯酯	4.07	3.93	55	苯乙烯	N.D.	N.D.

22	2- 丁酮	1.91	1.86	56	四氯乙烷	N.D.	N.D.
23	反 -1,2- 二氯乙烯	N.D.	N.D.	57	邻 - 二甲苯	2.01	2.02
24	溴氯甲烷 (内标)	/	/	58	4- 溴氟苯 (内标)	0.00	0.00
25	正己烷	6.32	6.15	59	4- 乙基甲苯	/	/
26	乙酸乙酯	3.51	3.39	60	1,3,5- 三甲苯	N.D.	N.D.
27	氯仿	5.15	5.02	61	1,2,4- 三甲苯	N.D.	N.D.
28	四氢呋喃	N.D.	N.D.	62	氯代甲苯	N.D.	N.D.
29	1,2- 二氯乙烷	1.57	1.50	63	1,4- 二氯苯	N.D.	N.D.
30	1,1,1- 三氯乙烷	N.D.	N.D.	64	1,3- 二氯苯	N.D.	N.D.
31	苯	1.09	1.08	65	1,2- 二氯苯	N.D.	N.D.
32	四氯化碳	0.81	0.86	66	1,2,4- 三氯苯	N.D.	N.D.
33	环己烷	N.D.	N.D.	67	萘	N.D.	N.D.
34	1,4- 二氟苯 (内标)	/	/	68	六氯丁二烯	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合 ENTECH 7200 大气预浓缩仪分析固定污染源废气中 65 种挥发性有机物的含量，在 25~200 nmol/mol 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。连续 6 针标样测试 RSD% 范围为 0.3~5.0%，重复性良好。空白样品中加标浓度为 50 nmol/mol 时，各组分的回收率在 83.0~125.5% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于固定污染源中多组分挥发性有机物的检测。

岛津应用云



59	4-乙基甲苯	4-Ethyltoluene	26.842	622-96-8	105	120, 77
60	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	27.048	108-67-8	105	120, 77
61	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	28.123	95-63-6	105	120, 77
62	氯代甲苯	Benzyl chloride	28.463	100-44-7	91	126, 65
63	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	28.490	106-46-7	146	148, 111
64	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	28.692	541-73-1	146	148, 111
65	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	29.722	95-50-1	146	148, 111
66	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	37.450	120-82-1	180	182, 74
67	萘	Naphthalene	38.072	465-73-6	128	51, 127
68	六氯丁二烯	Hexachlorbutadiene	40.285	87-68-3	225	223, 227

注：溴氯甲烷，1,4-二氟苯，氯苯-d5 和 4-溴氟苯是内标。

### 3.3 标准曲线

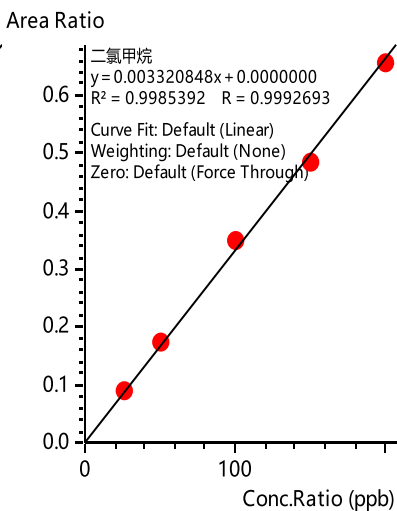
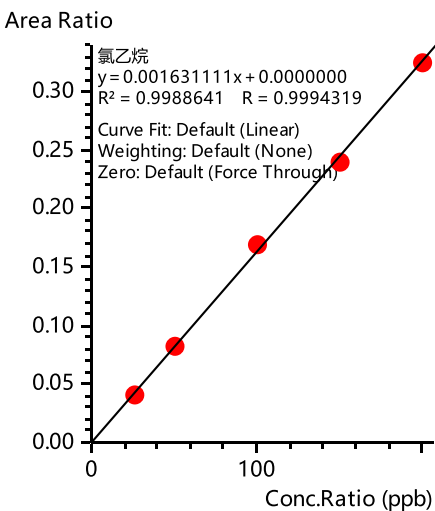
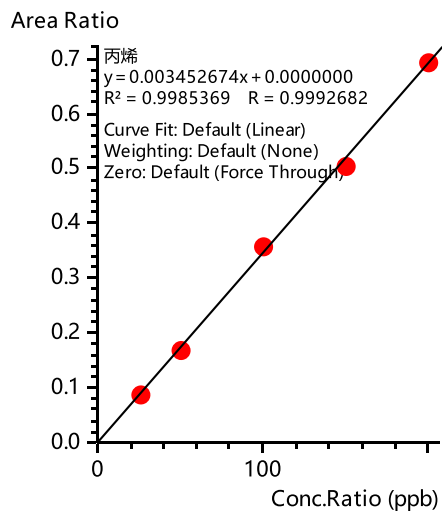
使用气体稀释装置使用高纯氮气稀释标准气至 25 nmol/mol，内标气 200 nmol/mol，备用。分别设置制动进样器抽取 20、40、80、120 和 160 mL 的标准气，同时加入 20 mL 内标气，配置目标物浓度为 25、50、100、150 和 200 nmol/mol 的 VOCs 标准系列（按进样体积 20 mL 计算），内标浓度为 200 nmol/mol，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立标准曲线或平均 RF 曲线（图 3），表 2 给出了各 VOCs 的标准曲线的线性相关系数或平均响应因子（RF）的相对标准偏差（RSD%），均低于标准要求 RSD%≤30%。

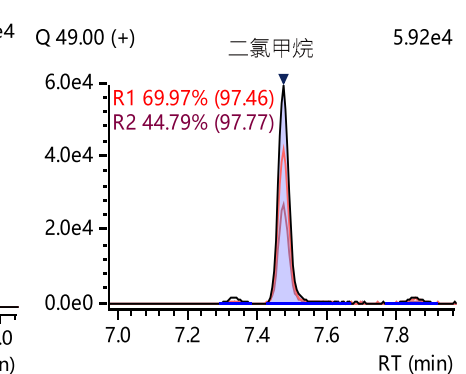
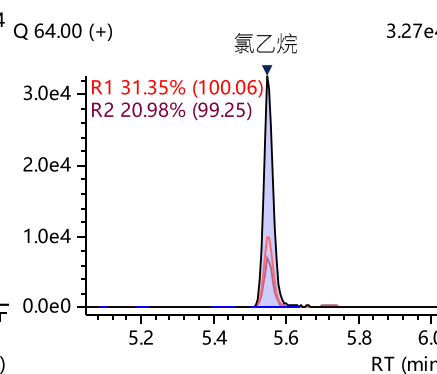
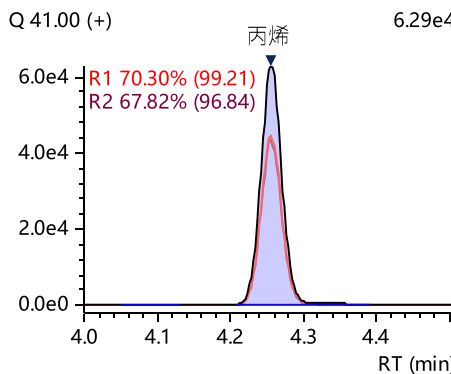
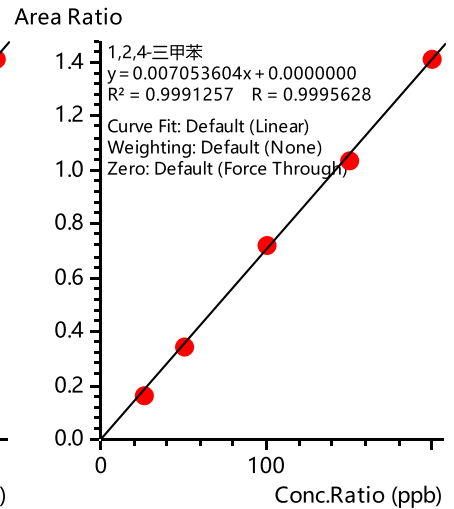
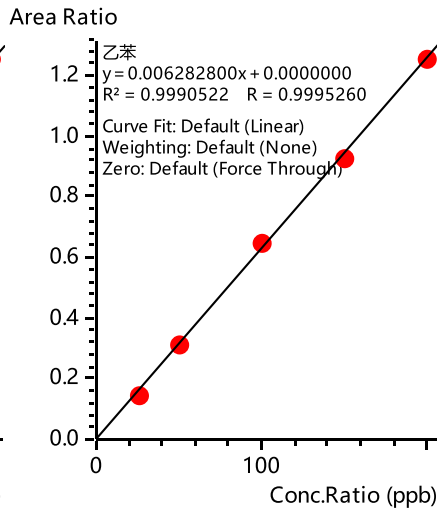
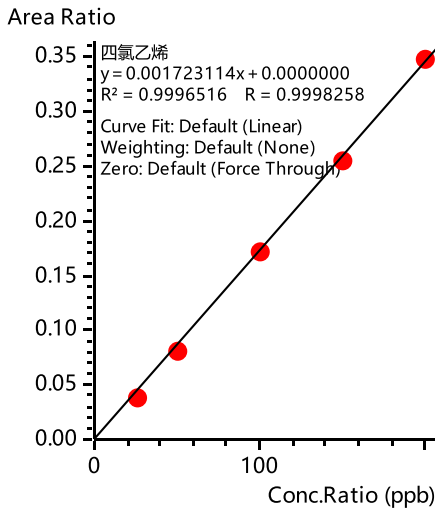
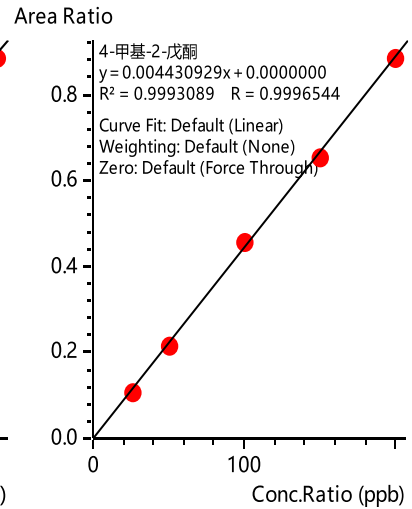
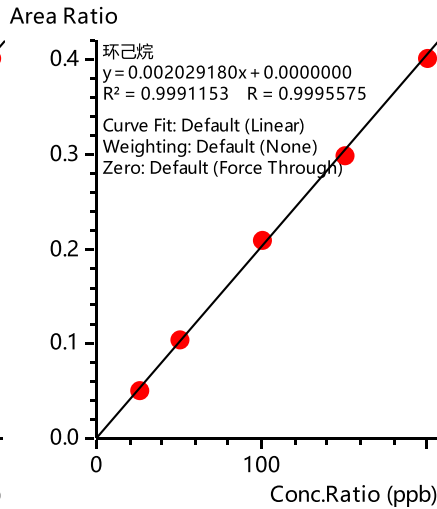
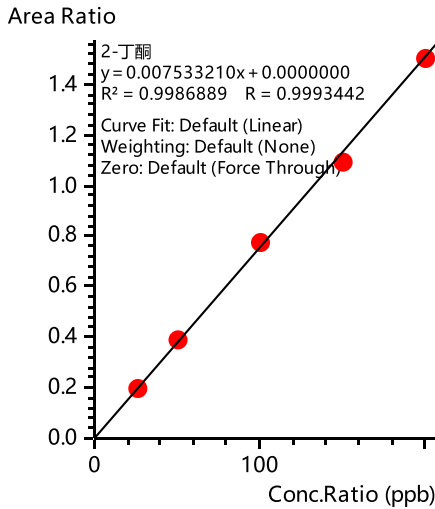
表 2 各 VOC 组分标准曲线信息

No.	化合物名称	r	RF RSD(%)	No.	化合物名称	r	RF RSD(%)
1	丙烯	0.9992	2.4	35	1,2-二氯丙烷	0.9996	2.0
2	二氟二氯甲烷	0.9993	4.0	36	一溴二氯甲烷	0.9997	2.4
3	一氯甲烷	0.9990	3.8	37	三氯乙烯	0.9996	1.8
4	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯甲烷	0.9985	6.4	38	1,4-二恶烷	0.9998	4.6
5	氯乙烯	0.9992	3.5	39	甲基丙烯酸甲酯	0.9996	3.2
6	丁二烯	0.9993	2.6	40	正庚烷	0.9996	2.4
7	一溴甲烷	0.9995	2.5	41	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9991	7.3
8	氯乙烷	0.9994	2.4	42	4-甲基-2-戊酮	0.9996	1.9
9	乙醇	0.9991	7.7	43	反式-1,3-二氯-1-丙烯	0.9992	6.1
10	丙烯醛	0.9993	2.5	44	1,1,2-三氯乙烷	0.9995	1.9
11	丙酮	0.9991	5.4	45	甲苯	0.9996	1.9
12	一氟三氯甲烷	0.9992	3.9	46	2-己酮	0.9999	3.3
13	异丙醇	0.9993	6.5	47	二溴一氯甲烷	0.9998	5.0
14	1,1-二氯乙烯	0.9980	8.0	48	1,2-二溴乙烷	0.9992	2.2
15	二氯甲烷	0.9992	4.5	49	四氯乙烯	0.9998	4.2
16	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.9989	5.0	50	氯苯-d5 (内标)	/	/

17	二硫化碳	0.9978	8.7	51	氯苯	0.9994	1.9
18	顺-1,2-二氯乙烯	0.9993	3.9	52	乙苯	0.9995	3.0
19	亚乙基二氯	0.9995	2.2	53	间/对-二甲苯	0.9997	3.2
20	2-甲氧基-甲基丙烷	0.9996	2.5	54	三溴甲烷	0.9997	9.6
21	乙酸乙烯酯	0.9995	2.3	55	苯乙烯	0.9995	4.8
22	2-丁酮	0.9993	3.4	56	四氯乙烷	0.9992	2.8
23	反-1,2-二氯乙烯	0.9994	2.9	57	邻-二甲苯	0.9995	2.1
24	溴氯甲烷(内标)	/	/	58	4-溴氟苯(内标)	/	/
25	正己烷	0.9991	3.6	59	4-乙基甲苯	0.9997	4.0
26	乙酸乙酯	0.9992	4.4	60	1,3,5-三甲苯	0.9997	2.2
27	氯仿	0.9993	3.5	61	1,2,4-三甲苯	0.9995	3.7
28	四氢呋喃	0.9995	2.2	62	氯代甲苯	0.9988	19.7
29	1,2-二氯乙烷	0.9992	3.5	63	1,4-二氯苯	0.9982	7.6
30	1,1,1-三氯乙烷	0.9987	9.1	64	1,3-二氯苯	0.9980	8.2
31	苯	0.9995	3.7	65	1,2-二氯苯	0.9988	6.4
32	四氯化碳	0.9998	8.9	66	1,2,4-三氯苯	0.9966	22.9
33	环己烷	0.9995	2.6	67	萘	0.9955	15.1
34	1,4-二氟苯(内标)	/	/	68	六氯丁二烯	0.9996	4.5

注：间/对-二甲苯共流出，结果合并计算。





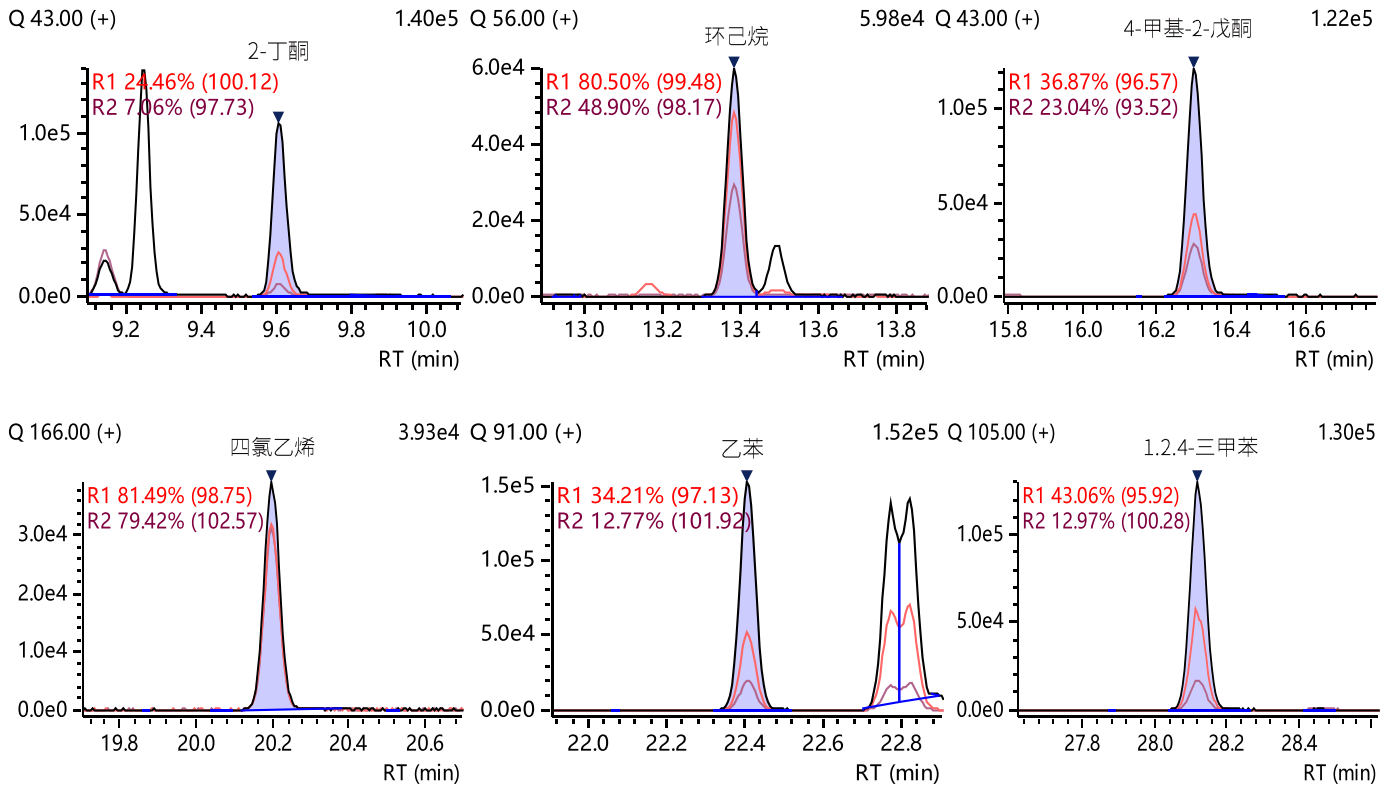


图3 部分组分标准曲线及质量色谱图 (25 nmol/mol)

### 3.4 重复性和检出限

对浓度为 50 nmol/mol 浓度点标准品重复进行 6 次分析得到的峰面积重复性数据见表 3 所示。按照进样 20 mL, 3 倍信噪比计算方式得到的检出限结果同样展示在表 3 中。

表 3 各 VOC 组分重复性 (n=6) 和检出限

No.	化合物名称	RSD (%)	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	No.	化合物名称	RSD (%)	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	丙烯	1.1	0.330	35	1,2- 二氯丙烷	0.9	4.279
2	二氟二氯甲烷	1.4	0.498	36	一溴二氯甲烷	0.9	1.105
3	一氯甲烷	1.6	0.340	37	三氯乙烯	0.4	0.866
4	1,1,2,2- 四氟 -1,2- 二氯甲烷	1.2	0.523	38	1,4- 二恶烷	0.8	4.008
5	氯乙烯	1.2	0.321	39	甲基丙烯酸甲酯	0.5	0.575
6	丁二烯	0.8	0.488	40	正庚烷	0.6	0.646
7	一溴甲烷	1.2	0.803	41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	1.4	0.713
8	氯乙烷	1.0	0.701	42	4- 甲基 -2- 戊酮	0.5	0.489
9	乙醇	1.2	0.692	43	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	1.4	0.882
10	丙烯醛	1.5	0.819	44	1,1,2- 三氯乙烷	0.5	0.964
11	丙酮	1.0	0.433	45	甲苯	0.7	0.280

12	一氟三氯甲烷	1.1	0.672	46	2-己酮	0.5	0.759
13	异丙醇	0.7	0.228	47	二溴一氯甲烷	0.8	1.781
14	1,1-二氯乙烯	2.8	0.362	48	1,2-二溴乙烷	0.8	1.045
15	二氯甲烷	1.2	0.462	49	四氯乙烯	0.8	1.531
16	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.6	0.961	50	氯苯-d5 (内标)	/	/
17	二硫化碳	0.5	0.280	51	氯苯	0.6	0.416
18	顺-1,2-二氯乙烯	1.4	0.600	52	乙苯	0.4	0.737
19	亚乙基二氯	0.7	0.400	53	间/对-二甲苯	1.3	1.765
20	2-甲氧基-甲基丙烷	0.6	0.299	54	三溴甲烷	0.8	2.085
21	乙酸乙烯酯	1.0	0.356	55	苯乙烯	0.5	0.438
22	2-丁酮	0.9	0.471	56	四氯乙烷	0.3	0.732
23	反-1,2-二氯乙烯	0.3	0.548	57	邻-二甲苯	0.4	0.423
24	溴氯甲烷 (内标)	/	/	58	4-溴氟苯 (内标)	/	/
25	正己烷	0.9	0.417	59	4-乙基甲苯	0.2	0.399
26	乙酸乙酯	0.7	0.327	60	1,3,5-三甲苯	0.6	0.333
27	氯仿	0.6	0.685	61	1,2,4-三甲苯	0.3	0.398
28	四氢呋喃	0.7	0.742	62	氯代甲苯	0.3	1.103
29	1,2-二氯乙烷	0.6	0.804	63	1,4-二氯苯	2.3	0.756
30	1,1,1-三氯乙烷	5.0	1.769	64	1,3-二氯苯	0.8	1.024
31	苯	0.3	0.208	65	1,2-二氯苯	1.0	0.784
32	四氯化碳	1.9	2.191	66	1,2,4-三氯苯	1.3	5.252
33	环己烷	0.4	0.562	67	萘	1.2	1.274
34	1,4-二氟苯 (内标)	/	/	68	六氯丁二烯	0.4	2.187

注：间/对-二甲苯共流出，结果合并计算。

### 3.5 回收率实验

在空白样品中添加 VOCs 混合气标，添加浓度为 50 nmol/mol，各个 VOCs 加标回收率结果见表 4。

表 4 各 VOC 组分样品加标回收率

No.	组分名称	加标样 (nmol/mol)	回收率 (%)	No.	组分名称	加标样 (nmol/mol)	回收率 (%)
1	丙烯	54.84	109.7	35	1,2-二氯丙烷	56.54	113.1
2	二氟二氯甲烷	53.32	106.6	36	一溴二氯甲烷	52.73	105.5
3	一氯甲烷	59.73	119.5	37	三氯乙烯	55.47	110.9
4	1,1,2,2-四氟-1,1,2-二氯甲烷	60.51	121.0	38	1,4-二恶烷	50.80	101.6
5	氯乙烯	58.16	116.3	39	甲基丙烯酸甲酯	52.39	104.8

6	丁二烯	54.83	109.7	40	正庚烷	55.88	111.8
7	一溴甲烷	57.17	114.3	41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	48.04	96.1
8	氯乙烷	56.13	112.3	42	4- 甲基 -2- 戊酮	55.04	110.1
9	乙醇	55.22	110.4	43	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	49.98	100.0
10	丙烯醛	46.91	93.8	44	1,1,2- 三氯乙烷	56.31	112.6
11	丙酮	57.59	115.2	45	甲苯	55.61	111.2
12	一氟三氯甲烷	57.64	115.3	46	2- 己酮	56.20	112.4
13	异丙醇	53.15	106.3	47	二溴一氯甲烷	49.79	99.6
14	1,1- 二氯乙烯	62.77	125.5	48	1,2- 二溴乙烷	53.74	107.5
15	二氯甲烷	57.61	115.2	49	四氯乙烯	49.88	99.8
16	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	59.76	119.5	50	氯苯 -d5 (内标)	/	/
17	二硫化碳	60.97	121.9	51	氯苯	53.67	107.3
18	顺 -1,2- 二氯乙烯	58.74	117.5	52	乙苯	54.10	108.2
19	亚乙基二氯	57.98	116.0	53	间 / 对 - 二甲苯	99.66	99.7
20	2- 甲氧基 - 甲基丙烷	56.28	112.6	54	三溴甲烷	45.00	90.0
21	乙酸乙烯酯	53.93	107.9	55	苯乙烯	47.87	95.7
22	2- 丁酮	56.41	112.8	56	四氯乙烷	54.41	108.8
23	反 -1,2- 二氯乙烯	59.29	118.6	57	邻 - 二甲苯	53.09	106.2
24	溴氯甲烷 (内标)	/	/	58	4- 溴氟苯 (内标)	/	/
25	正己烷	60.91	121.8	59	4- 乙基甲苯	49.95	99.9
26	乙酸乙酯	58.52	117.0	60	1,3,5- 三甲苯	51.39	102.8
27	氯仿	59.55	119.1	61	1,2,4- 三甲苯	50.29	100.6
28	四氢呋喃	55.47	110.9	62	氯代甲苯	41.52	83.0
29	1,2- 二氯乙烷	59.09	118.2	63	1,4- 二氯苯	47.88	95.8
30	1,1,1- 三氯乙烷	47.61	95.2	64	1,3- 二氯苯	47.62	95.2
31	苯	58.37	116.7	65	1,2- 二氯苯	47.02	94.0
32	四氯化碳	49.35	98.7	66	1,2,4- 三氯苯	46.27	92.5
33	环己烷	57.49	115.0	67	萘	56.90	113.8
34	1,4- 二氟苯 (内标)	/	/	68	六氯丁二烯	47.24	94.5

### 3.6 样品测试

采集某涂料生产厂商同一排放口点位上午及下午的烟道废气样品，对样气稀释 10 倍后采用以上方法进行 VOCs 化合物的检测，测试结果如表 5 所示，得到样品的 TIC 图见图 4。

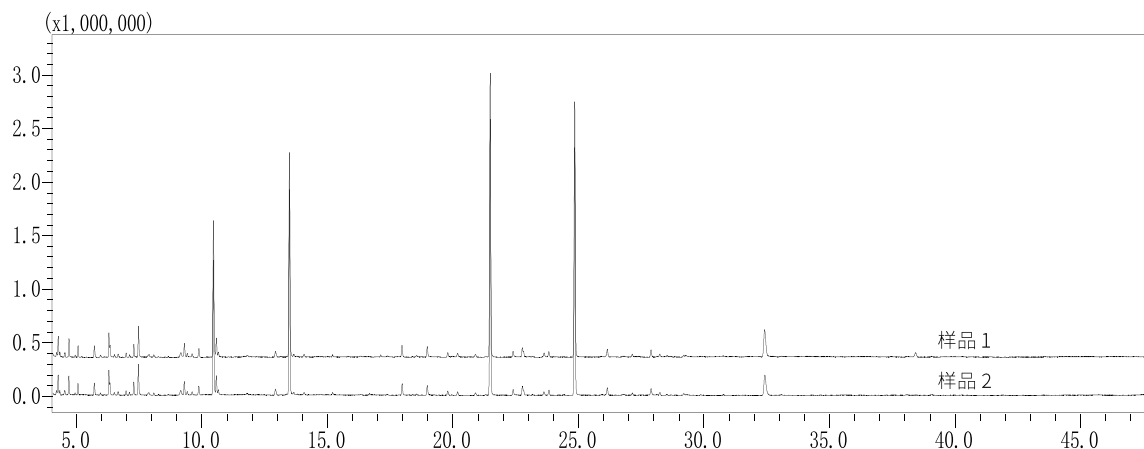


图 4 实际样品的 VOCs 色谱图

表 5 实际样品中的 VOCs 测定结果

No.	化合物名称	样品 1 (mg/m <sup>3</sup> )	样品 2 (mg/m <sup>3</sup> )	No.	化合物名称	样品 1 (mg/m <sup>3</sup> )	样品 2 (mg/m <sup>3</sup> )
1	丙烯	3.14	3.16	35	1,2- 二氯丙烷	N.D.	N.D.
2	二氟二氯甲烷	4.96	5.00	36	一溴二氯甲烷	N.D.	N.D.
3	一氯甲烷	3.23	3.11	37	三氯乙烯	N.D.	N.D.
4	1,1,2,2- 四氟 -1,2- 二氯甲烷	N.D.	N.D.	38	1,4- 二恶烷	N.D.	N.D.
5	氯乙烯	N.D.	N.D.	39	甲基丙烯酸甲酯	N.D.	N.D.
6	丁二烯	N.D.	N.D.	40	正庚烷	0.66	0.61
7	一溴甲烷	N.D.	N.D.	41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	N.D.	N.D.
8	氯乙烷	N.D.	N.D.	42	4- 甲基 -2- 戊酮	N.D.	N.D.
9	乙醇	20.00	19.01	43	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	N.D.	N.D.
10	丙烯醛	5.18	6.21	44	1,1,2- 三氯乙烷	N.D.	N.D.
11	丙酮	18.14	17.81	45	甲苯	4.14	4.08
12	一氟三氯甲烷	3.37	3.29	46	2- 己酮	0.77	0.81
13	异丙醇	1.66	1.61	47	二溴一氯甲烷	N.D.	N.D.
14	1,1- 二氯乙烯	N.D.	N.D.	48	1,2- 二溴乙烷	N.D.	N.D.
15	二氯甲烷	20.88	20.74	49	四氯乙烯	2.91	3.02
16	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	1.42	1.41	50	氯苯 -d5 (内标)	/	/
17	二硫化碳	1.78	1.80	51	氯苯	N.D.	N.D.
18	顺 -1,2- 二氯乙烯	N.D.	N.D.	52	乙苯	2.17	2.12
19	亚乙基二氯	N.D.	N.D.	53	间 / 对 - 二甲苯	9.04	8.79
20	2- 甲氧基 - 甲基丙烷	0.87	0.82	54	三溴甲烷	N.D.	N.D.
21	乙酸乙烯酯	4.07	3.93	55	苯乙烯	N.D.	N.D.

22	2- 丁酮	1.91	1.86	56	四氯乙烷	N.D.	N.D.
23	反 -1,2- 二氯乙烯	N.D.	N.D.	57	邻 - 二甲苯	2.01	2.02
24	溴氯甲烷 (内标)	/	/	58	4- 溴氟苯 (内标)	0.00	0.00
25	正己烷	6.32	6.15	59	4- 乙基甲苯	/	/
26	乙酸乙酯	3.51	3.39	60	1,3,5- 三甲苯	N.D.	N.D.
27	氯仿	5.15	5.02	61	1,2,4- 三甲苯	N.D.	N.D.
28	四氢呋喃	N.D.	N.D.	62	氯代甲苯	N.D.	N.D.
29	1,2- 二氯乙烷	1.57	1.50	63	1,4- 二氯苯	N.D.	N.D.
30	1,1,1- 三氯乙烷	N.D.	N.D.	64	1,3- 二氯苯	N.D.	N.D.
31	苯	1.09	1.08	65	1,2- 二氯苯	N.D.	N.D.
32	四氯化碳	0.81	0.86	66	1,2,4- 三氯苯	N.D.	N.D.
33	环己烷	N.D.	N.D.	67	萘	N.D.	N.D.
34	1,4- 二氟苯 (内标)	/	/	68	六氯丁二烯	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合 ENTECH 7200 大气预浓缩仪分析固定污染源废气中 65 种挥发性有机物的含量，在 25~200 nmol/mol 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。连续 6 针标样测试 RSD% 范围为 0.3~5.0%，重复性良好。空白样品中加标浓度为 50 nmol/mol 时，各组分的回收率在 83.0~125.5% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于固定污染源中多组分挥发性有机物的检测。

岛津应用云

