

# GC-FID-MS 法结合大气浓缩仪测定环境空气中 57 种臭氧前体物

GCMS-499

**摘要：** 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX（配 FID 和中心切割）结合电子制冷型大气浓缩仪 Markes UNITY-xr 建立了环境空气中 57 种臭氧前体物的测定方法。乙烷、乙烯、丙烷、丙烯和乙炔 5 种臭氧前体物采用 FID 进行检测，外标法定量；其余 52 种臭氧前体物采用 MS 进行检测，内标法定量。结果显示：在 1~20 nmol/mol 浓度范围内标准曲线线性良好，FID 数据相关系数均在 0.999 以上，MS 数据相对响应因子 RSD%<30%，满足标准 DB37/T 4434-2021《环境空气 57 种臭氧前体物的测定 罐采样 / 气相色谱 - 氢火焰离子化检测器 / 质谱联用法》的要求。浓度为 2 nmol/mol 标气，连续进样 6 次，峰面积 RSD% 范围在 0.37~5.79% 之间，精密度优良。加标实验中，加标浓度为 2 nmol/mol，各组分回收率在 73.95~113.72% 之间。本方法定量准确可靠，可用于环境空气中臭氧前体物的测定。

**关键词：** GC-FID-MS 大气浓缩仪 臭氧前体物

## 技术特点：

- ❖ 利用中心切割技术，实现一针进样同时分离检测 57 种臭氧前体物。
- ❖ 电子制冷型大气浓缩仪，无需液氮罐，装置简单，易于操作。

目前我国臭氧污染形势严峻，臭氧已经成为我国“十四五”大气污染防治的重点。臭氧并非直接排放，是由臭氧前体物-VOCs 在太阳光（紫外线）照射下，经过一系列复杂的光化学反应产生的。要治理臭氧，就要从臭氧前体物着手，建立臭氧前体物的检测方法。

大气浓缩仪作为环境空气中 VOCs 常用的前处理方式，具有富集效率高，受基体干扰小等优点。大气浓缩

仪类型包括液氮制冷型、电子制冷型、吸附剂型、低温与吸附剂混合型。本文参考 DB37/T 4434-2021《环境空气 57 种臭氧前体物的测定 罐采样 / 气相色谱 - 氢火焰离子化检测器 / 质谱联用法》，使用岛津 GCMS（配 FID 和中心切割）结合 Markes UNITY-xr 电子制冷型大气浓缩仪，建立了环境空气中 57 种臭氧前体物的测定方法。

## 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX（配 FID 和中心切割）

大气浓缩仪：UNITY-xr

### 1.2 分析条件

UNITY-xr 条件：

进样前样品吹扫时间：2 min

样品富集冷阱温度：-30°C

进样后样品吹扫时间：3 min

样品脱附温度：300°C

样品进样流速：25 mL/min

样品脱附时间：5 min

MS 条件：

一维色谱柱：SH-Rxi-1 MS, 60 m×0.25 mm×1 μm

升温程序：35°C (6 min) \_5°C /min \_190°C (19 min)

载气控制方式：压力

接口温度：200°C



表 1. 臭氧前体物信息

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
采用 FID 检测						
1	乙烷	Ethane	10.585	74-84-0	/	/
2	乙烯	Ethylene	10.908	74-85-1	/	/
3	丙烷	Propane	12.192	74-98-6	/	/
4	丙烯	Propene	14.309	115-07-1	/	/
5	乙炔	Acetylene	16.460	74-86-2	/	/
采用 MS 检测						
1	异丁烷	Isobutane	11.022	75-28-5	43	42,41
2	1- 丁烯	1-Butene	11.560	106-98-9	41	56,39
3	正丁烷	n-Butane	11.800	106-97-8	43	41,58
4	反式 -2- 丁烯	trans-Butene	12.053	624-64-6	41	56,39
5	顺式 -2- 丁烯	cis-2-Butene	12.477	590-18-1	41	56,39
6	异戊烷	Isopentane	14.287	78-78-4	43	57,42
7	1- 戊烯	1-Pentene	14.874	109-67-1	42	55,70
8	正戊烷	n-Pentane	15.379	109-66-0	43	42,41
9	异戊二烯	Isoprene	15.621	78-79-5	67	53
10	反式 -2- 戊烯	trans-2-Pentene	15.697	646-04-8	55	70,42
11	顺式 -2- 戊烯	cis-2-Pentene	16.087	627-20-3	55	70,42
12	2,2- 二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	17.181	75-83-2	43	71,57
13	环戊烷	Cyclopentane	18.784	287-92-3	70	55
14	2,3- 二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	18.793	79-29-8	71	86
15	2- 甲基戊烷	2-Methylpentane	18.941	107-83-5	43	71,42
16	3- 甲基戊烷	3-Methylpentane	19.770	96-14-0	57	56,41
17	1- 己烯	1-Hexane	20.050	592-41-6	56	42,43
18	一溴一氯甲烷 (ISTD)	Bromochloromethane	20.656	74-97-5	49	130,51
19	正己烷	n-Hexane	20.689	110-54-3	57	56,86
20	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	22.492	96-37-7	56	69,41
21	2,4- 二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	22.493	108-08-7	43	57,56
22	苯	Benzene	23.959	71-43-2	78	77,52
23	1,2- 二氟苯 (ISTD)	1,2-Difluorobenzene	24.519	367-11-3	114	88,63
24	环己烷	Cyclohexane	24.557	110-82-7	84	69
25	2- 甲基己烷	2-Methylhexane	24.667	591-76-4	43	85,57
26	2,3- 二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	24.906	565-59-3	56	43,41
27	3- 甲基己烷	3-Methylhexane	25.214	589-34-4	43	71,57
28	2,2,4- 三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	26.138	540-84-1	57	56,41
29	正庚烷	n-Heptane	26.555	142-82-5	43	71,57
30	甲基环己烷	Cyclohexylmethane	28.255	108-87-2	83	55,98

31	2,3,4- 三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	29.734	565-75-3	43	71,70
32	甲苯	Toluene	30.143	108-88-3	91	92,65
33	2- 甲基庚烷	2-Methylheptane	30.347	592-27-8	57	99,43
34	3- 甲基庚烷	3-Methylheptane	30.808	589-81-1	57	43
35	正辛烷	n-Octane	32.169	111-65-9	43	85,41
36	氯苯 -d5(ISTD)	Chlorobenzene-d5	34.403	3114-55-4	117	82,119
37	乙苯	Ethylbenzene	35.379	100-41-4	91	106,65
38	间二甲苯 + 对二甲苯	m-Xylene+p-Xylene	35.814	106-42-3 108-38-3	91	106,105
39	苯乙烯	Styrene	36.790	100-42-5	104	78,103
40	邻二甲苯	o-Xylene	37.114	95-47-6	91	106,105
41	正壬烷	n-Nonane	37.397	111-84-2	43	57,85
42	对溴氟苯 (ISTD)	p-Bromofluorobenzene	38.460	460-00-4	95	174,176
43	异丙苯	Isopropylbenzene	38.806	98-82-8	105	120,103
44	正丙苯	n-Propylbenzene	40.383	103-65-1	91	120,65
45	间乙基甲苯	m-Ethyltoluene	40.673	620-14-4	105	120,77
46	对乙基甲苯	p-Ethyltoluene	40.819	622-96-8	105	120
47	1,3,5- 三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	41.031	108-67-8	105	120
48	邻乙基甲苯	o-Ethyltoluene	41.748	611-14-3	105	120,79
49	1,2,4- 三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	42.474	95-63-6	105	120
50	癸烷	n-Decane	42.505	124-18-5	57	43,71
51	1,2,3- 三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	44.080	526-73-8	105	120,119
52	间二乙基苯	m-Diethylbenzene	45.127	141-93-5	105	119,134
53	对二乙基苯	p-Diethylbenzene	45.534	105-05-5	119	134,105
54	十一烷	n-Undecane	47.576	1120-21-4	57	43,71
55	十二烷	n-Dodecane	53.355	112-40-3	57	43,71

注：间二甲苯 + 对二甲苯记作 1 个色谱峰

## 2.2 标准曲线

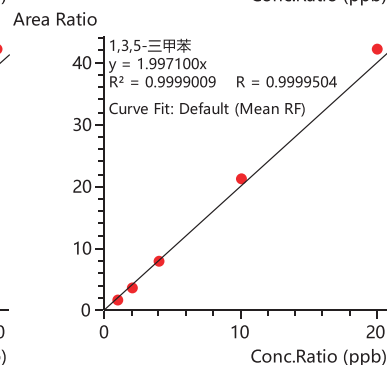
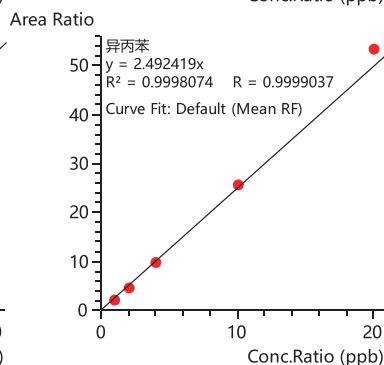
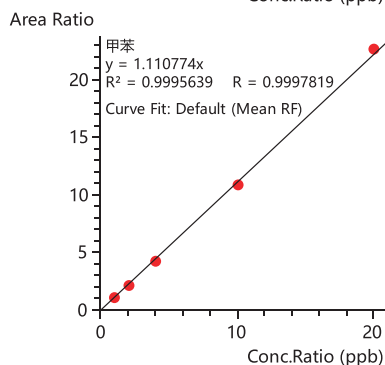
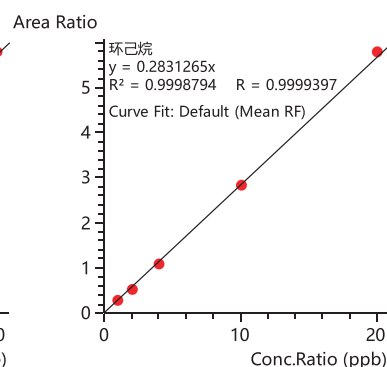
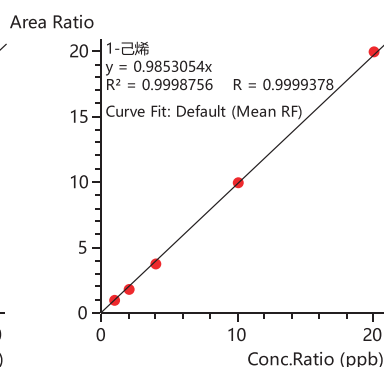
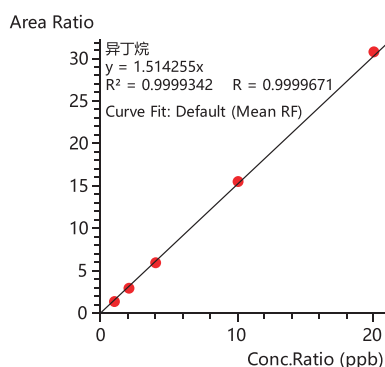
大气浓缩仪分别抽取 20 mL、40 mL、80 mL、200 mL 和 400 mL 浓度为 20 nmol/mol 的标准使用气，同时加入 100 mL 浓度为 10 nmol/mol 内标使用气，配制目标物浓度分别为 1、2、4、10 和 20 nmol/mol 的臭氧前体物标准系列，FID 检测数据以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立标准曲线，MS 检测数据以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立标准曲线（图 3），表 2 给出了臭氧前体物标准曲线的线性相关系数或相对响应因子 RSD%。

表 2 臭氧前体物标准曲线信息、重复性和方法检出限

No.	化合物名称	相关系数 R 或 相对响应因子 RSD%	峰面积 RSD(%)	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
采用 FID 检测				
1	乙烷	0.9999	5.74	0.10
2	乙烯	0.9999	5.79	0.08

3	丙烷	0.9994	4.79	0.08
4	丙烯	0.9995	3.68	0.10
5	乙炔	0.9999	3.81	0.05
采用 MS 检测				
1	异丁烷	2.70	1.41	0.03
2	1- 丁烯	4.55	1.49	0.03
3	正丁烷	3.91	1.50	0.03
4	反式 -2- 丁烯	10.35	0.83	0.08
5	顺式 -2- 丁烯	3.95	1.68	0.03
6	异戊烷	2.99	1.71	0.09
7	1- 戊烯	5.32	2.55	0.03
8	正戊烷	4.55	1.57	0.06
9	异戊二烯	5.24	1.75	0.03
10	反式 -2- 戊烯	4.42	1.90	0.03
11	顺式 -2- 戊烯	4.16	1.53	0.04
12	2,2- 二甲基丁烷	2.43	1.62	0.15
13	环戊烷	2.66	1.70	0.11
14	2,3- 二甲基丁烷	3.08	1.21	0.07
15	2- 甲基戊烷	3.17	1.65	0.10
16	3- 甲基戊烷	3.03	1.62	0.08
17	1- 己烯	3.91	1.83	0.03
18	一溴一氯甲烷	/	/	/
19	正己烷	5.13	0.95	0.04
20	甲基环戊烷	3.67	1.40	0.07
21	2,4- 二甲基戊烷	3.16	1.58	0.10
22	苯	6.21	1.26	0.05
23	1,2- 二氟苯	/	/	/
24	环己烷	3.11	1.42	0.07
25	2- 甲基己烷	3.07	1.76	0.11
26	2,3- 二甲基戊烷	3.99	2.19	0.09
27	3- 甲基己烷	3.18	1.02	0.10
28	2,2,4- 三甲基戊烷	4.25	1.32	0.10
29	正庚烷	3.77	1.34	0.08
30	甲基环己烷	3.66	1.39	0.08
31	2,3,4- 三甲基戊烷	3.64	2.18	0.12
32	甲苯	3.51	0.87	0.05
33	2- 甲基庚烷	4.39	1.08	0.07
34	3- 甲基庚烷	3.94	1.10	0.08

35	正辛烷	4.64	1.15	0.05
36	氯苯 -d5	/	/	/
37	乙苯	5.57	0.89	0.07
38	间二甲苯 + 对二甲苯	8.72	0.81	0.10
39	苯乙烯	10.96	0.37	0.08
40	邻二甲苯	6.64	0.67	0.12
41	正壬烷	7.41	0.86	0.14
42	对溴氟苯	/	/	/
43	异丙苯	5.69	0.74	0.16
44	正丙苯	9.07	0.53	0.15
45	间乙基甲苯	16.72	0.75	0.26
46	对乙基甲苯	11.32	0.60	0.13
47	1,3,5-三甲苯	6.55	0.83	0.10
48	邻乙基甲苯	7.81	0.60	0.13
49	1,2,4-三甲苯	10.05	0.38	0.12
50	癸烷	12.38	1.18	0.18
51	1,2,3-三甲苯	8.79	0.50	0.11
52	间二乙基苯	12.28	0.76	0.12
53	对二乙基苯	12.18	0.71	0.17
54	十一烷	20.19	1.18	0.12
55	十二烷	26.86	4.25	0.26



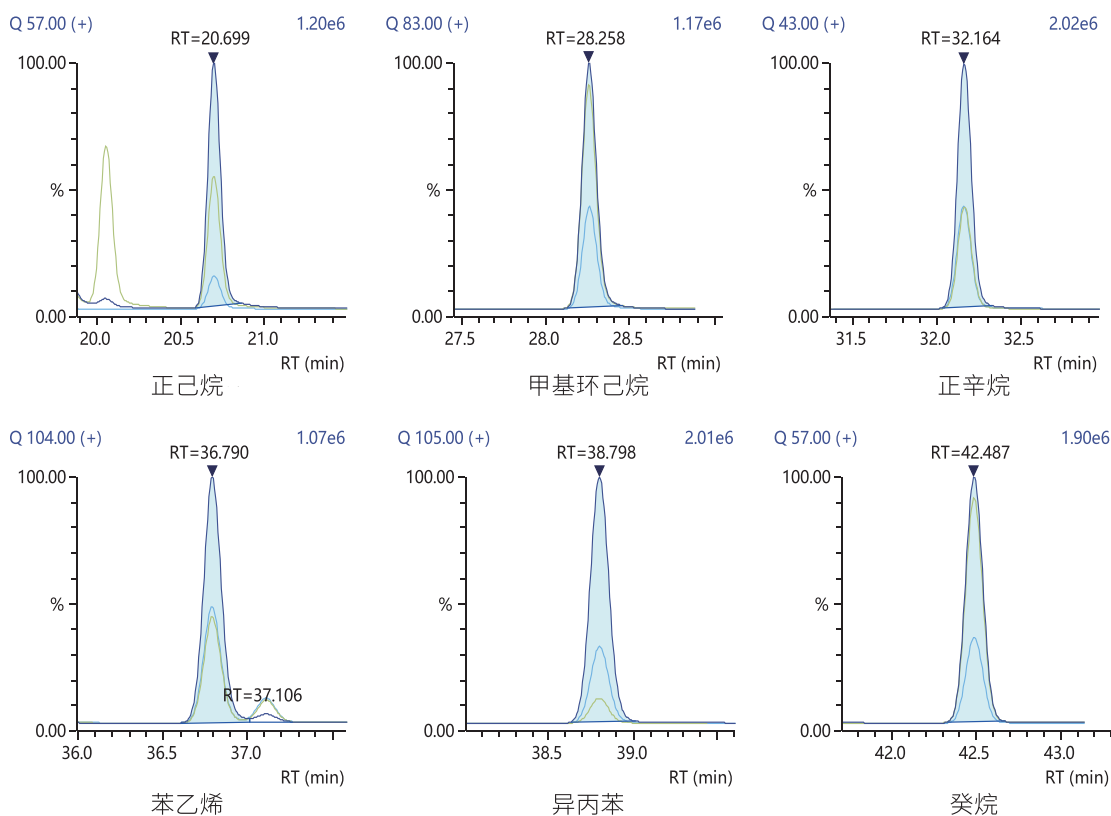


图 3 部分臭氧前体物标准曲线及质量色谱图 (20 nmol/mol)

### 2.3 重复性和检出限

对浓度为 2 nmol/mol 标准使用气重复进行 6 次分析，得到的峰面积重复性数据如表 2 所示。对最低浓度点 1 nmol/mol 标准使用气进行 7 次重复测定，计算 7 次浓度测定值的标准偏差 (SD)，按公式  $MDL=t(n-1, 0.99) \times SD$  ( $n=7, t(6, 0.99)=3.143$ ) 计算方法检出限，结果见表 2。

### 2.4 回收率实验

在空白样品中添加臭氧前体物混合标气，添加浓度为 2 nmol/mol，各臭氧前体物加标回收率结果见表 3。

表 3 加标回收率

No.	化合物名称	回收率 (%)	No.	化合物名称	回收率 (%)
1	乙烷	99.48	29	2,3- 二甲基戊烷	103.96
2	乙烯	113.72	30	3- 甲基己烷	100.78
3	丙烷	97.49	31	2,2,4- 三甲基戊烷	101.43
4	丙烯	103.80	32	正庚烷	100.39
5	乙炔	94.28	33	甲基环己烷	99.31
6	异丁烷	102.57	34	2,3,4- 三甲基戊烷	101.66
7	1- 丁烯	100.73	35	甲苯	101.65
8	正丁烷	100.06	36	2- 甲基庚烷	99.82
9	反式 -2- 丁烯	83.03	37	3- 甲基庚烷	100.95
10	顺式 -2- 丁烯	100.45	38	正辛烷	99.16
11	异戊烷	98.01	39	乙苯	100.69
12	1- 戊烯	95.81	40	间二甲苯 + 对二甲苯	98.78
13	正戊烷	99.35	41	苯乙烯	96.08

14	异戊二烯	96.50	42	邻二甲苯	99.74
15	反式 -2- 戊烯	98.15	43	正壬烷	98.31
16	顺式 -2- 戊烯	98.25	44	异丙苯	98.08
17	2,2- 二甲基丁烷	97.97	45	正丙苯	98.33
18	环戊烷	96.76	46	间乙基甲苯	106.14
19	2,3- 二甲基丁烷	96.66	47	对乙基甲苯	99.95
20	2- 甲基戊烷	97.99	48	1,3,5- 三甲苯	98.00
21	3- 甲基戊烷	97.78	49	邻乙基甲苯	97.58
22	1- 己烯	95.75	50	1,2,4- 三甲苯	95.69
23	正己烷	101.51	51	癸烷	96.55
24	甲基环戊烷	101.44	52	1,2,3- 三甲苯	97.41
25	2,4- 二甲基戊烷	98.29	53	间二乙基苯	96.26
26	苯	102.69	54	对二乙基苯	92.33
27	环己烷	97.94	55	十一烷	91.97
28	2- 甲基己烷	99.98	56	十二烷	73.95

## 2.5 样品测试

按照 1.3 进行样品前处理，样品色谱图如图 4 和图 5 所示，样品测定结果见表 4。

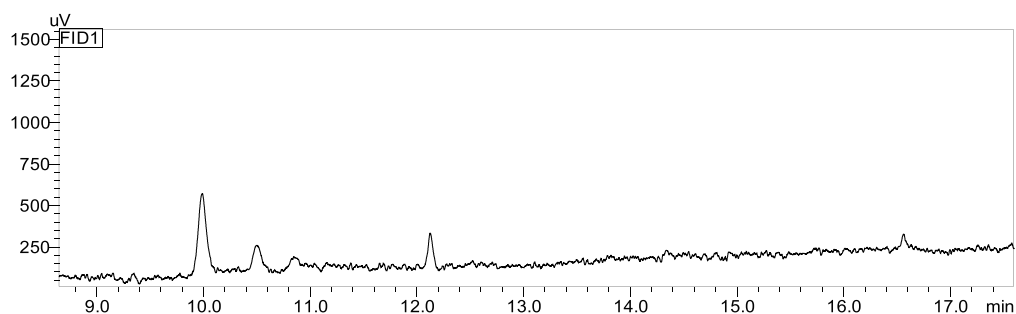


图 4 样品色谱图 (FID 检测器)

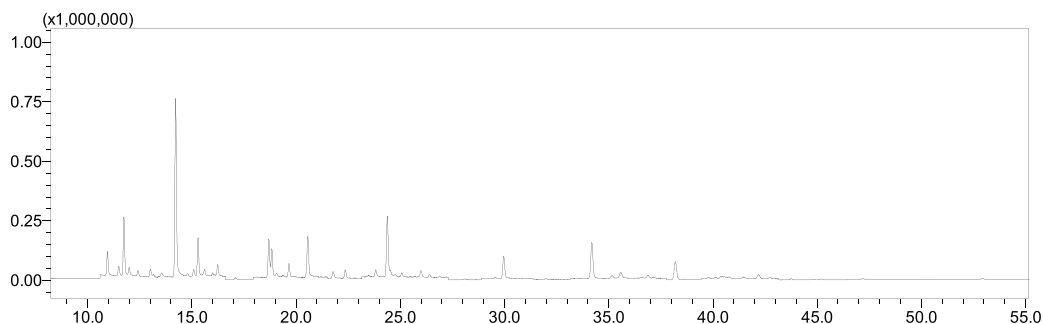


图 5 样品色谱图 (MS 检测器)

表 4 样品中臭氧前体物含量

No.	化合物名称	含量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	No.	化合物名称	含量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	乙烷	2.99	29	2,3- 二甲基戊烷	/
2	乙烯	/	30	3- 甲基己烷	/
3	丙烷	2.46	31	2,2,4- 三甲基戊烷	/

4	丙烯	/	32	正庚烷	/
5	乙炔	/	33	甲基环己烷	/
6	异丁烷	1.79	34	2,3,4- 三甲基戊烷	/
7	1- 丁烯	0.97	35	甲苯	2.15
8	正丁烷	5.42	36	2- 甲基庚烷	/
9	反式 -2- 丁烯	/	37	3- 甲基庚烷	/
10	顺式 -2- 丁烯	/	38	正辛烷	/
11	异戊烷	20.88	39	乙苯	/
12	1- 戊烯	/	40	间二甲苯 + 对二甲苯	/
13	正戊烷	2.53	41	苯乙烯	/
14	异戊二烯	/	42	邻二甲苯	/
15	反式 -2- 戊烯	/	43	正壬烷	/
16	顺式 -2- 戊烯	/	44	异丙苯	/
17	2,2- 二甲基丁烷	/	45	正丙苯	/
18	环戊烷	/	46	间乙基甲苯	/
19	2,3- 二甲基丁烷	/	47	对乙基甲苯	/
20	2- 甲基戊烷	1.68	48	1,3,5- 三甲苯	/
21	3- 甲基戊烷	/	49	邻乙基甲苯	/
22	1- 己烯	/	50	1,2,4- 三甲苯	/
23	正己烷	1.77	51	癸烷	/
24	甲基环戊烷	/	52	1,2,3- 三甲苯	/
25	2,4- 二甲基戊烷	/	53	间二乙基苯	/
26	苯	/	54	对二乙基苯	/
27	环己烷	/	55	十一烷	/
28	2- 甲基己烷	/	56	十二烷	/

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX（配 FID 和中心切割）结合大气浓缩仪 Markes UNITY-xr 建立了环境空气中 57 种臭氧前体物的测定方法。在 1~20 nmol/mol 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，FID 数据相关系数均在 0.999 以上，MS 数据相对响应因子 RSD% < 30%。浓度为 2 nmol/mol 标气，连续进样 6 次，峰面积 RSD% 范围在 0.37~5.79% 之间，方法精密度优良。加标实验中，加标浓度为 2 nmol/mol，各组分回收率在 73.95~113.72% 之间。该方法定量准确可靠，可用于环境空气中臭氧前体物的测定。

岛津应用云

