

# 岛津 GC-FID-MS 法在线监测环境空气中 116 种 VOCs 污染物

GCMS-275

**摘要：**本文建立了一种在线监测环境空气中 116 种 VOCs 污染物的方法。本方法全面应对《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》中的挥发性有机污染物检测，使用 ENTECH 7200CTS-C2 大气预浓缩仪进样，将浓缩气体分成 2 路，其中 3 种 C2 物质进入聚甲基硅氧烷柱进行分离，采用 FID 进行检测，其余 113 种化合物则进入另一根聚甲基硅氧烷柱上进行分离，采用 MS 检测器进行检测。一溴一氯甲烷、氯苯-d5 和 1,2-二氟苯 3 种物质作为内标，采用内标法定量。结果显示：所有化合物在 1~20 ng/mL 的浓度范围内线性良好（曲线拟合类型为平均 RF），响应因子 RSD% 均小于 30%（除 1,2,4-三氯苯和萘之外）。本方法一次能够监测新方案中要求的 116 种化合物，可满足用户在线监测 VOCs 需求。

**关键词：**GC-FID-MS 在线监测 环境空气 VOCs

挥发性有机物（VOCs）是形成臭氧污染的重要前体物。为了摸清生成臭氧的 VOCs 种类，有的放矢地开展臭氧防治工作。2018 年初，环保部印发了《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》，监测城市包括 4 个直辖市，15 个省会城市及计划单列市，59 个地级城市，监测项目范围包括 57 种 PAMS 臭氧前体物、47 种部分 TO-15 标准中物质以及 13 种醛酮化合物，共计 117 种 VOCs。

本方法采用 ENTECH 公司的 7200CTS-C2 大气预浓缩仪进样系统，结合岛津气质联用仪卓越的性能，

一次进样可以同时实现 116 种 VOCs 的监测。ENTECH 7200CTS-C2 大气预浓缩仪拥有三级多层毛细柱捕集技术（该技术无需液氮或电子制冷），一级多层毛细柱捕集样品中的 C3-C12 组分，二级多层毛细柱对 C3-C12 组分进行进一步聚焦，分子筛捕集阱捕集乙烷、乙烯和乙炔。

大气样品经 ENTECH 7200CTS-C2 浓缩后分成 2 路气体，1 路气体进入 MS 检测器检测，1 路进入 FID 检测器检测。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2020（配 FID 检测器）

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 GC-MS 分析条件

色谱柱：DB-1(60 m×0.32 mm×2 μm)；

柱温程序：

35°C (15 min)\_6°C /min\_120°C \_10°C /min\_220°C (4 min)

载气控制方式：恒压

压力程序：

29.9 kPa(0.4 min)\_55 kPa/min\_84.3 kPa(41.8 min)

进样方式：不分流

离子源温度：200°C

接口温度：200°C

采集方式：SCAN+SIM（离子采集信息参见表 1）

## 1.2.2 GC-FID 分析条件

色谱柱: DB-1(5 m×0.53 mm×5 μm)

FID 温度: 250°C

氢气流量: 40 ml/min

空气流量: 300 ml/min

尾吹流量: 35 ml/min

## 1.2.3 ENTECH 7200CTS-C2 分析条件

Mod1 and Mod2: Trap 30°C

Sample trapping flow rate: 20 cc/min

Mod1 and Mod2 bulkhead: Trap 120°C

M2 injection: 1 min

Rotary Valve Plate: Trap 120°C

M1 M2 bake: 7 min

C2 trap: 30°C

M1 to M2 volume: 25cc

表 1 VOCs 定量定性离子信息

No.	中文名称	英文名	CAS 号	T(m/z)	Ref.1	Ref.2
1	丙烷	Propane	74-98-6	41	42	39
2	丙烯	Propene	115-07-1	29	27	
3	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	85	87	
4	一氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	50	52	
5	异丁烷	Isobutane	75-28-5	43	41	42
6	乙醛	Ethanal	75-07-0	29	42	
7	二氯四氟乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	85	137	87
8	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	62	64	61
9	正丁烯	1-Butene	106-98-9	41	56	
10	丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	54	39	53
11	正丁烷	n-Butane	106-97-8	43	29	
12	反式 -2- 丁烯	trans-Butene	624-64-6	41	56	39
13	一溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	94	96	93
14	顺式 -2- 丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	41	56	39
15	氯乙烷	chloroethane	75-00-3	64	66	49
16	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	56	27	55
17	丙酮	Acetone	67-64-1	43	42	58
18	异戊烷	Isopentane	78-78-4	42	41	57
19	丙醛	Propanal	123-38-6	29	59	27
20	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	101	103	105
21	1- 戊烯	1-Pentene	109-67-1	42	55	70
22	异丙醇	Isopropyl Alcohol	67-63-0	45	31	
23	正戊烷	n-Pentene	109-66-0	43	42	41
24	2- 甲基 -1,3- 丁二烯	Isoprene	78-79-5	67	53	
25	反式 -2- 戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	55	70	42

26	1,1- 二氯乙烯	1,1-Dichlorethene	75-35-4	96	61	98
27	顺式 -2- 戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	55	42	70
28	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	49	84	86
29	二硫化碳	Carbon disulphide	75-15-0	76	78	
30	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1	101	151	103
31	2,2- 二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	57	71	43
32	甲基丙烯醛	Methacrolein	78-85-3	41	70	39
33	反式 -1,2- 二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	61	96	98
34	1,1- 二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	63	65	27
35	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	55	70	
36	甲基叔丁基醚	2-Methoxy-2-methylpropane	1634-04-4	73	57	
37	乙酸乙烯酯	Vinyl acetane	108-05-4	43	86	
38	2,3- 二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	71	42	
39	2- 甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	71	41	
40	正丁醛	Butanal	123-72-8	44	72	
41	2- 丁酮	2-Butanone	78-93-3	43	29	
42	3- 甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	57	56	41
43	1- 己烯	1-Hexane	592-41-6	56	41	42
44	顺式 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	61	96	98
45	正己烷	n-Hexane	110-54-3	57	56	41
46	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	43	70	61
47	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	83	85	47
48	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	42	41	72
49	丁烯醛	Crotonaldehyde	123-73-9	70	41	39
50	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	62	49	98
51	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	56	69	55
52	2,4- 二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	43	57	85
53	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	97	99	61
54	苯	Benzene	71-43-2	78	77	52
55	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	117	119	121
56	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	56	84	41
57	2- 甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	43	85	42
58	2,3- 二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	56	43	57
59	戊醛	Pentanal	110-62-3	44	58	41
60	3- 甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4	43	71	70
61	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	63	62	65
62	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	83	85	47
63	1,4- 二氧六环	1,4-Dioxane	123-91-1	88	58	
64	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	130	132	95

65	2,2,4- 三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	57	56	41
66	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	41	69	100
67	正庚烷	n-Heptane	142-82-5	43	71	57
68	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	75	39	110
69	4- 甲基 -2- 戊酮	2-Pentanone, 4-methyl-	108-10-1	43	58	100
70	甲基环己烷	Cyclohexylmethane	108-87-2	83	55	98
71	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	75	39	77
72	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	97	83	99
73	2,3,4- 三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	43	71	70
74	甲苯	Toluene	108-88-3	91	92	65
75	2- 甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	99	70	
76	2- 己酮	2-Hexanone	591-78-6	58	100	85
77	3- 甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	43	84	85
78	二溴一氯甲烷	Dibromochloroethene	124-48-1	129	127	131
79	己醛	Hexanal	66-25-1	56	44	57
80	1,2- 二溴乙烷	Ethylene dibromide	106-93-4	107	109	108
81	正辛烷	n-Octane	111-65-9	43	85	57
82	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	166	129	164
83	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	112	77	114
84	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	91	106	51
85	间二甲苯	m-Xylene	106-42-3	91	106	105
86	对二甲苯	p-Xylene	108-38-3	91	106	105
87	三溴甲烷	Bromoform	75-25-4	173	171	175
88	苯乙烯	Styrene	100-42-5	104	78	103
89	四氯乙烷	Tetrachloroethene	79-34-5	83	85	95
90	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	91	106	105
91	正壬烷	n-Nonane	111-84-2	43	57	41
92	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	105	120	79
93	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	106	105	77
94	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	91	120	92
95	间乙基甲苯	m-Ethyltoluene	620-14-4	105	120	77
96	对乙基甲苯	p-Ethyltoluene	622-96-8	105	120	77
97	1,3,5- 三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	105	120	119
98	邻乙基甲苯	o-Ethyltoluene	611-14-3	105	120	79
99	1,2,4- 三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	105	120	119
100	癸烷	n-Decane	124-18-5	57	43	71
101	氯代甲苯	Benzyl chloride	100-44-7	91	126	128
102	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	146	148	111
103	间二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	146	148	111
104	1,2,3- 三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	105	120	119

105	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	146	148	111
106	间二乙基苯	m-Diethylbenzene	141-93-5	105	119	134
107	间甲基苯甲醛	m-Tolualdehyde	620-23-5	120	65	
108	对二乙基苯	p-Diethylbenzene	105-05-5	119	134	105
109	十一烷	n-Undecane	1120-21-4	57	43	71
110	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	180	182	145
111	萘	Naphthalene	91-20-3	128	127	129
112	十二烷	n-Dodecane	112-40-3	57	71	
113	六氯丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	225	223	227
114	一溴一氯甲烷	Bromochloromethane	74-97-5	49	130	51
115	1,2-二氟苯	1,2-Difluorobenzene	367-11-3	114	88	63
116	氯苯-d5	Chlorobenzene-d5	3114-55-4	117	82	119

### 1.3 标准气体和内标气体的配置

1.3.1 配置一定浓度的 116 种 VOCs 混合气体置于苏玛罐中待用，配置一定浓度的 3 种内标（一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯和氯苯-d5）混合气体置于苏玛罐中待用。

1.3.2 通过控制 ENTECH 7200CTS-C2 的采样体积，使进入到系统的 VOCs 浓度分别为 1、2、5、10 和 20 ng/mL，3 种内标的浓度为 25 ng/mL，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立校准曲线，曲线拟合类型为平均 RF。

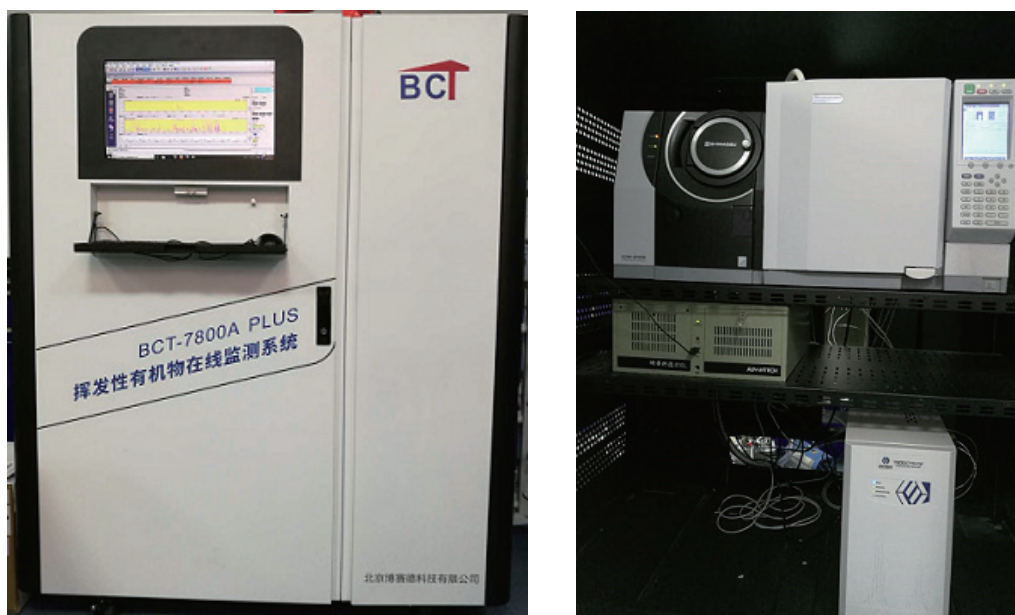


图 1 ENTEH 7200CTS-C2+ 岛津 GCMS 在线检测系统

## ■ 结果与讨论

### 2.1 分离色谱图

FID 和 MS 检测器分离色谱图如图 2、图 3 所示。

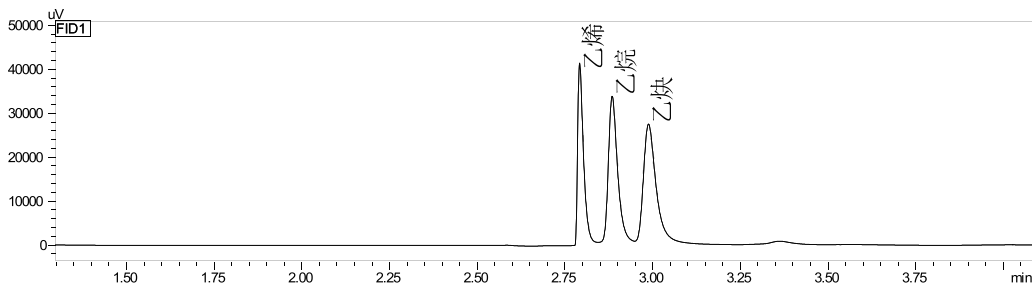


图2 C2在聚甲基硅氧烷柱色谱图(FID检测)

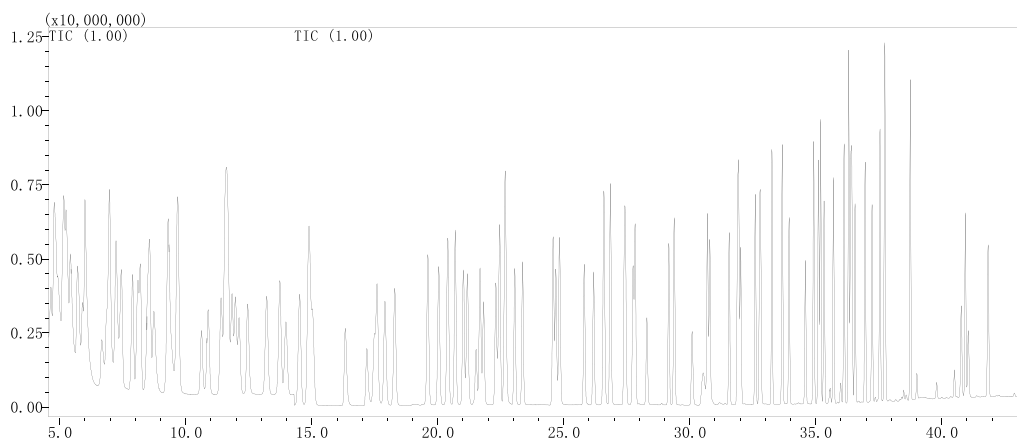


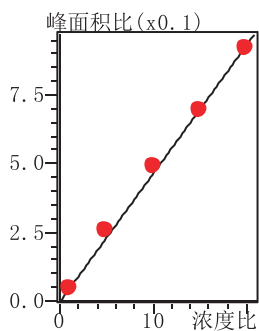
图3 113种化合物在聚甲基硅氧烷柱上TIC图(MS检测)

## 2.2 标准曲线

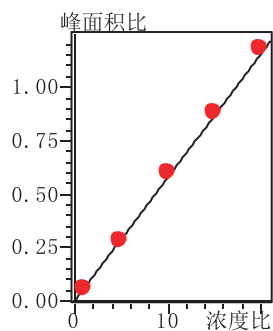
以1、2、5、10和20 ng/mL建立标准曲线(其中乙烯、乙烷、乙炔采用外标定量,其余113中VOCs采用内标定量),VOCs校正因子RSD%请参见表2和表3,图4所示为部分VOCs化合物校准曲线图,图5所示为1 ng/mL化合物质量色谱图(篇幅有限仅列出部分组分)。

表2 FID检测组分信息

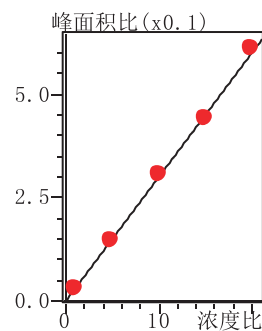
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS号	RF RSD%
1	乙烯	Ethylene	2.880	74-85-1	29.18
2	乙烷	Ethane	2.950	74-84-0	27.06
3	乙炔	Acetylene	3.040	74-86-2	25.52



二氟二氯甲烷



2,2-二甲基丁烷



甲基丙烯醛

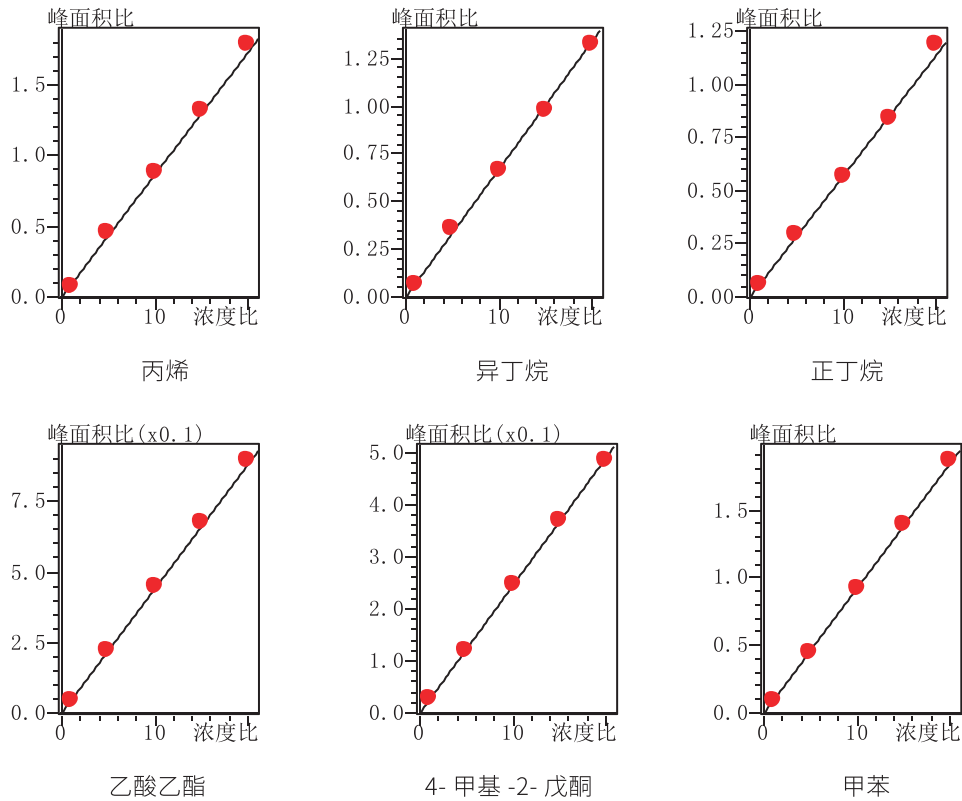


图 4 部分 VOCs 化合物校准曲线

表 3 MS 检测组分信息

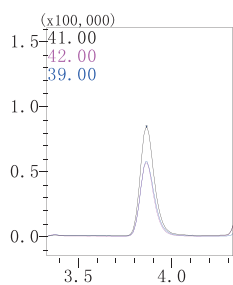
No.	中文名称	保留时间 (min)	RF RSD%
1	丙烷	3.943	6.78
2	丙烯	3.837	7.13
3	二氟二氯甲烷	3.87	16.47
4	一氯甲烷	4.227	11.73
5	异丁烷	4.33	7.42
6	乙醛	4.361	3.43
7	二氯四氟乙烷	4.337	13.85
8	氯乙烯	4.495	9.27
9	正丁烯	4.661	5.75
10	丁二烯	4.712	10.35
11	正丁烷	4.795	3.01
12	反式-2-丁烯	4.941	6.09
13	一溴甲烷	5.109	13.88
14	顺式-2-丁烯	5.187	5.21
15	氯乙烷	5.365	8.85
16	丙烯醛	6.069	10.96
17	丙酮	6.263	2.36
18	异戊烷	6.344	3.26

19	丙醛	6.395	22.09
20	一氟三氯甲烷	6.619	3.78
21	1- 戊烯	6.612	8.17
22	异丙醇	6.834	18.23
23	正戊烷	7.195	18.10
24	2- 甲基 -1,3- 丁二烯	7.296	13.04
25	反式 -2- 戊烯	7.391	19.19
26	1,1- 二氯乙烯	7.739	7.50
27	顺式 -2- 戊烯	7.781	17.70
28	二氯甲烷	7.927	12.17
29	二硫化碳	8.541	13.09
30	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	8.369	3.96
31	2,2- 二甲基丁烷	8.717	4.26
32	甲基丙烯醛	9.571	1.94
33	反式 -1,2- 二氯乙烯	9.858	8.97
34	1,1- 二氯乙烷	10.261	3.99
35	环戊烷	10.438	2.54
36	甲基叔丁基醚	10.400	6.65
37	乙酸乙烯酯	10.505	19.60
38	2,3- 二甲基丁烷	10.647	14.25
39	2- 甲基戊烷	10.768	15.68
40	正丁醛	10.896	2.37
41	2- 丁酮	11.2	2.95
42	3- 甲基戊烷	11.864	17.72
43	1- 己烯	12.325	5.57
44	顺式 -1,2- 二氯乙烯	12.548	7.16
45	乙酸乙酯	13.333	3.24
46	正己烷	13.36	2.85
47	三氯甲烷	13.492	8.00
48	四氢呋喃	14.772	7.49
49	丁烯醛	15.747	12.93
50	1,2- 二氯乙烷	16.066	9.74
51	甲基环戊烷	16.173	7.88
52	2,4- 二甲基戊烷	16.511	11.54
53	1,1,1- 三氯乙烷	16.947	13.15
54	苯	18.328	6.04
55	四氯化碳	18.791	8.84
56	环己烷	19.158	10.85
57	2- 甲基己烷	19.812	4.01

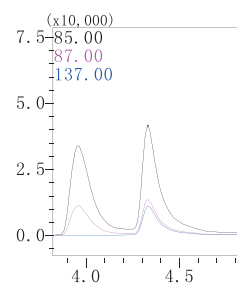
58	2,3- 二甲基戊烷	19.97	8.07
59	戊醛	20.335	7.44
60	3- 甲基己烷	20.496	3.93
61	1,2- 二氯丙烷	20.628	12.53
62	一溴二氯甲烷	21.14	9.77
63	1,4- 二氧六环	21.236	10.85
64	三氯乙烯	21.299	11.13
65	2,2,4- 三甲基戊烷	21.516	16.00
66	甲基丙烯酸甲酯	21.939	7.87
67	正庚烷	22.249	2.52
68	4- 甲基 -2- 戊酮	23.582	2.44
69	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	23.471	12.21
70	甲基环己烷	23.695	6.49
71	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	24.724	11.66
72	1,1,2- 三氯乙烷	25.079	9.68
73	2,3,4- 三甲基戊烷	25.49	2.56
74	甲苯	25.745	1.80
75	2- 甲基庚烷	26.341	6.03
76	2- 己酮	26.383	3.37
77	3- 甲基庚烷	26.762	6.06
78	己醛	26.912	3.11
79	二溴一氯甲烷	26.635	9.95
80	1,2- 二溴乙烷	27.179	14.31
81	正辛烷	28.105	5.43
82	四氯乙烯	28.275	9.09
83	氯苯	29.736	4.85
84	乙苯	30.549	2.75
85	间 / 对二甲苯	30.927	2.64
86	三溴甲烷	30.989	17.33
87	苯乙烯	31.615	4.16
88	四氯乙烷	31.79	10.15
89	邻二甲苯	31.83	4.41
90	正壬烷	32.325	15.41
91	异丙苯	32.984	7.48
92	苯甲醛	33.624	8.28
93	正丙苯	33.959	8.49
94	间乙基甲苯	34.167	9.78
95	对乙基甲苯	34.248	8.92
96	1,3,5- 三甲苯	34.389	9.17

97	邻乙基甲苯	34.752	11.52
98	1,2,4-三甲苯	35.177	13.78
99	癸烷	35.39	24.78
100	氯代甲苯	35.425	10.73
101	对二氯苯	35.475	11.30
102	间二氯苯	35.597	10.24
103	1,2,3-三甲苯	36.005	11.18
104	邻二氯苯	36.267	11.12
105	间二乙基苯	36.791	13.50
106	对二乙基苯	36.793	14.47
107	间甲基苯甲醛	36.796	15.10
108	十一烷	37.839	25.15
109	1,2,4-三氯苯	39.723	46.31
110	萘	39.972	36.29
111	十二烷	39.936	27.73
112	六氯丁二烯	40.736	25.36

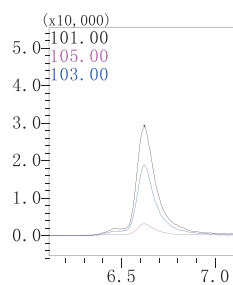
注：间二甲苯、对二甲苯计作一个峰。



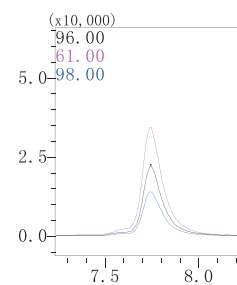
丙烯



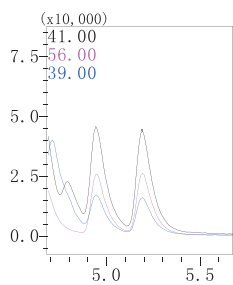
四氟二氯乙烷



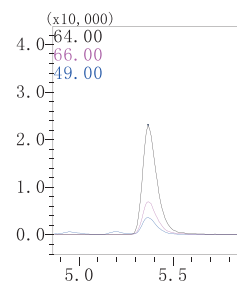
一氟三氯甲烷



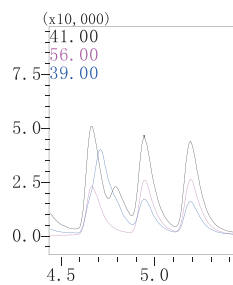
1,1-二氯乙烯



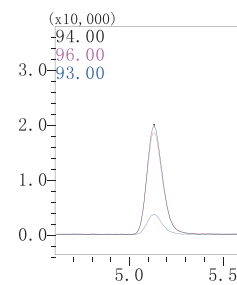
顺式-2-丁烯



氯乙烷



反式-2-丁烯



一溴甲烷

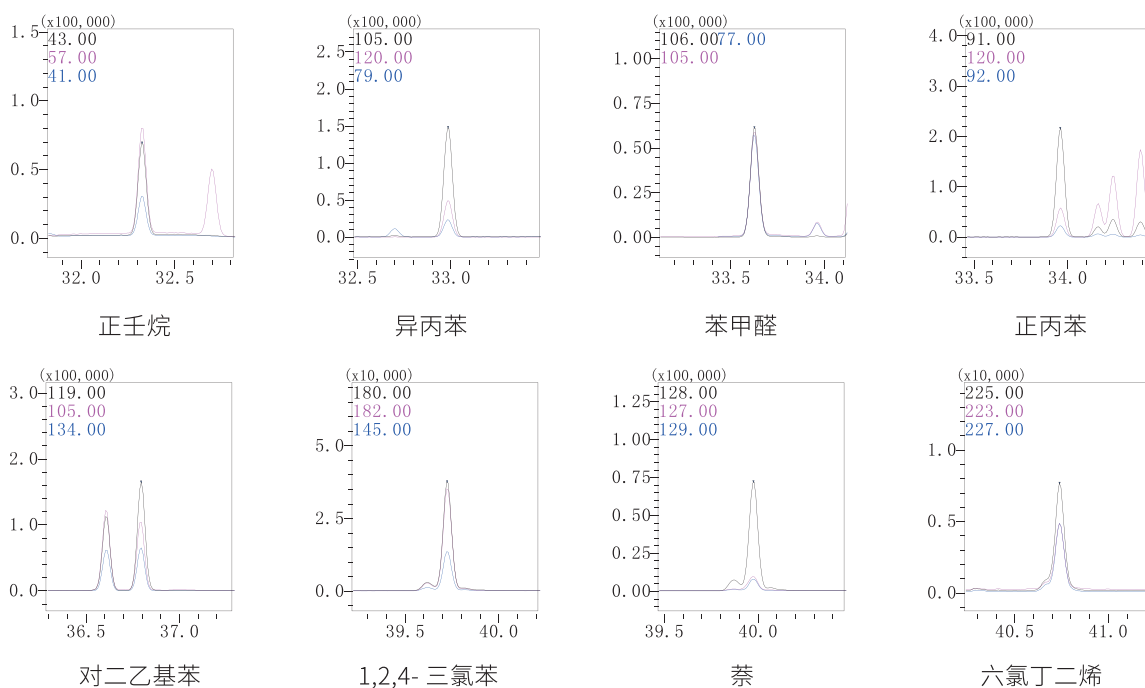


图6 1 ng/mL 标准气体质量色谱图 (部分组分)

### 2.3 空气样品测试结果

通过安装在室外的采样杆采集空气样品，采样流速 20 mL/min，采集 200 mL 空气样品进入 ENTECH 7200CTS-C2+ 岛津 GC-FID-MS 在线检测系统进行测试，空气样品测试结果如表 4 所示：

表 4 空气样品测试结果

化合物名称	含量 (ng/mL)	化合物名称	含量 (ppb)	化合物名称	含量 (ng/mL)
乙烷	0.36	乙烯	2.28	乙炔	2.53
丙烷	2.17	乙醛	1.81	异戊烷	1.03
二氯甲烷	2.92	苯	0.98	2-甲基己烷	0.46
3-甲基己烷	0.28	三氯乙烯	0.70	4-甲基-2-戊酮	0.29
1,1,2-三氯乙烷	0.61	甲苯	0.49	萘	13.19

### ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 气质联用仪配置 FID 检测器，结合 ENTECH 7200CTS-C2 大气预浓缩仪在线采样系统，一次进样可以同时监测 116 种 VOCs 污染物。该方法重复性好，灵敏度高，可以在线监测环境空气中 ppb 级的 VOCs 污染物，满足《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》的要求。

岛津应用云

