

GCMS-QP2010 SE+FID 结合大气预浓缩仪 在线检测环境空气中 116 种挥发性有机物

GCMS-377

摘要：本方案采用岛津 GCMS-QP2010 SE+FID 结合 XHVOC6000 大气预浓缩仪对 57 种 PAMS、12 种醛酮类和 TO-15 类组分共 116 种化合物进行检测。116 种 VOCs 先经弱极性色谱柱分离，C₂、C₃ 组分通过中心切割方式切至 PLOT 柱进行分离，使用 FID 检测器检测；其余组分使用质谱检测器检测定量。结果显示，0.5 nmol/mol 和 5 nmol/mol 浓度下化合物峰面积 RSD% 分别小于 13.17 和 9.40；在 0.5~10 nmol/mol 的浓度范围内线性相关系数均大于 0.995；当采样体积为 800 mL 时，目标物检出限均小于 0.1 nmol/mol。本方法重现性好，性价比高，满足用户在线监测 VOCs 需求。

关键词：气相色谱质谱联用仪 大气预浓缩仪 中心切割 环境空气 挥发性有机物

近年来，臭氧污染对优良天数的影响越发凸显，成为蓝天保卫战的主攻方向。挥发性有机物（VOCs）是 PM_{2.5} 和臭氧形成的关键前体物，具生理毒性，对环境和人体健康危害巨大。2020 年 6 月 23 日生态部印发实施《2020 年挥发性有机物治理攻坚方案》，污染治理，监测先行，为巩固“十三五”成果，深化 VOCs 污染防治，切实有效的推进 VOCs 在线监测工作十分必要。

本方案采用河北先河环保股份有限公司 XHVOC6000 在线 VOCs 预浓缩仪，结合岛津气质联用仪，实现环

境空气中 116 种 VOCs 的全在线分析。XHVOC6000 采用三重冷阱的设计，化合物经冷冻脱水、富集、聚焦后热脱附进样分析，满足 VOCs 连续在线监测的要求。

此外，由于监测化合物覆盖 C₂~C₁₂ 等 100 多种挥发性化合物，在一根色谱柱上很难实现分离，所以在本方案中采用中心切割法，将一小部分化合物切至 PLOT 柱进行分离，采用 FID 进行检测，而大部分化合物则在弱极性柱上进行分离，采用质谱（MS）检测器进行检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 SE（配 FID 检测器）

XHVOC6000 在线 VOCs 预浓缩仪

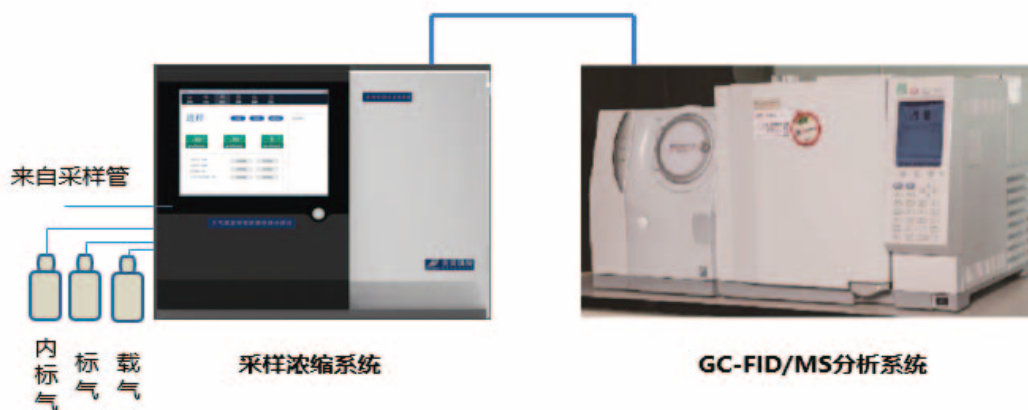


图 1 XHVOC6000+GCMS (FID) 大气 VOCs 自动监测系统

1.2 分析条件

GC-MS 分析条件

色谱柱: DB-624 (60 m×0.25 mm×1.4 μm)
 阻尼柱: 1 m×0.1 mm ID
 柱温程序:
 40°C (7 min)_5°C /min_100°C (1 min)_10°C /min_
 230°C (11 min)
 载气控制方式: 恒压
 进样口压力: 250 kPa
 APC 辅助压力: 130 kPa
 进样口温度: 200°C
 进样方式: 分流
 分流比: 8:1
 离子源温度: 200°C
 接口温度: 230°C
 采集方式: SIM
 物质信息见表 1
 GC-FID 分析条件
 色谱柱: HP-PLOT/Q, (30 m×0.32 mm×20μm)

FID 温度: 250°C

氢气流量: 40 ml/min

空气流量: 400 ml/min

尾吹流量: 25 ml/min

XHVOC6000 分析条件

脱水模块: Trap -30°C, Preheat 10°C

捕集模块: Trap 5°C

聚焦模块: Precool -30°C

干吹流速: 20 mL/min

干吹时间: 8 min

捕集脱附流速: 40 mL/min

捕集脱附时间: 5 min

捕集脱附温度: 300°C

聚焦脱附温度: 300°C

聚焦烘焙温度: 310°C

进样时间: 2 min

聚焦烘焙时间: 5 min

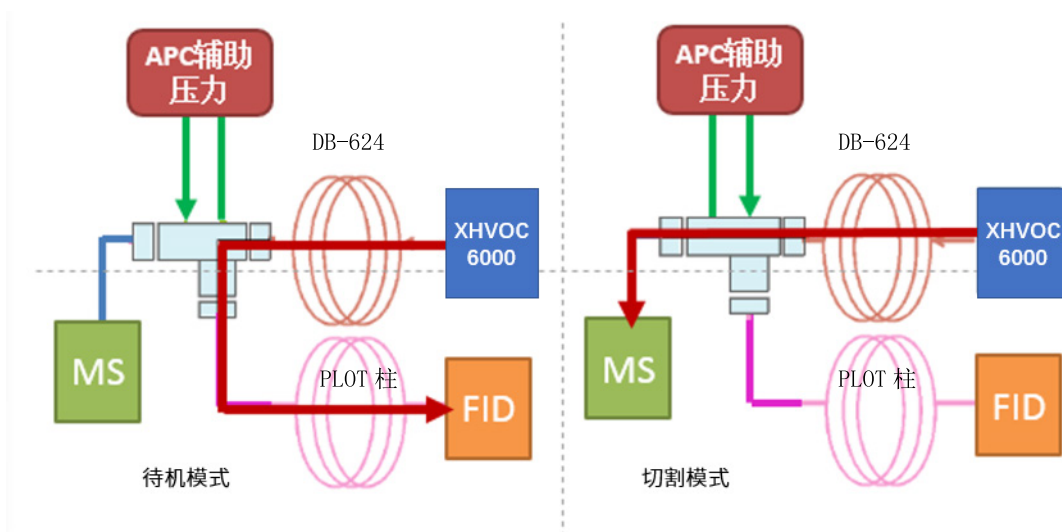


图 2 岛津 GCMS 中心切割流路图 (红色箭头)

表 1 组分信息表 (C₂、C₃ 组分使用 FID 检测)

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	Quant (m/z)	Ref (m/z)
1	乙烯	Ethylene	74-85-1	-	-
2	乙炔	Acetylene	74-86-2	-	-
3	乙烷	Ethane	74-84-0	-	-
4	丙烯	Propene	115-07-1	-	-
5	丙烷	Propane	74-98-6	-	-
6	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	85	87 50

7	1,1,2,2- 四氟 -1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	85	135 87
8	异丁烷	Isobutane	75-28-5	43	41 42
9	氯甲烷	Methyl Chloride	74-87-3	50	52 49
10	正丁烯	1-Butene	106-98-9	56	41 39
11	正丁烷	n-Butane	106-97-8	43	58 41
12	氯乙烯	Vinyl Chloride	75-01-4	62	64 61
13	丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	54	39 53
14	反式 -2- 丁烯	2-Butene	624-64-6	56	41 39
15	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	43	42 45
16	顺式 -2- 丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	41	56 39
17	一溴甲烷	Methyl bromide	74-83-9	94	96 93
18	氯乙烷	Chloroethane	75-00-3	64	66 49
19	异戊烷	2-Methylbutane	78-78-4	43	42 41
20	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	101	103 66
21	1- 戊烯	1-Pentene	109-67-1	55	42 41
22	正戊烷	Pentane	109-66-0	43	42 41
23	反式 -2- 戊烯	Trans-2-Pentene	646-04-8	55	70 42
24	2- 甲基 1,3- 丁二烯	Isoprene	78-79-5	67	68 53
25	顺式 -2- 戊烯	Cis-2-Pentene	627-20-3	55	70 42
26	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	56	55 37
27	丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	58	57 42
28	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	76-13-1	101	61 151
29	1,1- 二氯乙烯	Vinylidene Chloride	75-35-4	61	96 98
30	2,2- 二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	57	71 41
31	丙酮	Acetone	67-64-1	58	58 42
32	异丙醇	Isopropyl Alcohol	67-63-0	45	43 41
33	二硫化碳	Carbon Disulfide	75-15-0	76	78 78
34	2,3- 二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	43	42 41
35	二氯甲烷	DCM	1975/9/2	49	84 86
36	2- 甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	43	42 41
37	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	55	42 41
38	甲基叔丁基醚	Tert-Butyl Methyl Ether	1634-04-4	73	43 41
39	反 -1,2- 二氯乙烯	Trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	61	96 98
40	3- 甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	56	57 41
41	1- 己烯	1-Hexene	592-41-6	56	41 42
42	正己烷	Hexane	110-54-3	57	41 86
43	甲基丙烯醛	Methacrolein	78-85-3	41	39 70
44	1,1- 二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	63	65 83
45	乙酸乙烯酯	Vinyl Acetate	108-05-4	43	86 42
46	2,4- 二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	85	56 41

47	正丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	72	43 41
48	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	56	41 69
49	2- 丁酮	2-Butanone	78-93-3	72	57 96
50	顺 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethylene	156-59-2	96	61 98
51	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	141-78-6	70	45 43
52	一溴一氯甲烷 (ISTD)	Bromochloromethane	74-97-5	130	49 128
53	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	42	41 72
54	三氯甲烷	Chloroform	67-66-3	83	42 85
55	2- 甲基己烷	Isoheptane	31394-54-4	85	56 57
56	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	97	99 61
57	2,3- 二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	71	57 70
58	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	56	41 84
59	3- 甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4	71	57 41
60	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	119	117 121
61	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	62	39 64
62	苯	Benzene	71-43-2	78	52 77
63	2,2,4- 三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	56	57 41
64	正庚烷	Heptane	142-82-5	71	41 57
65	丁烯醛	Crotonaldehyde	123-73-9	41	70 39
66	1,4- 二氟苯 (ISTD)	1,4-Difluorobenzene	540-36-3	114	63 88
67	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	95	130 132
68	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	55	84 98
69	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	63	62 76
70	戊醛	Valeraldehyde	110-62-3	58	57 63
71	甲基丙烯酸甲酯	Methyl Methacrylate	80-62-6	69	41 100
72	1,4- 二氧六环	1,4-Dioxane	123-91-1	88	58 43
73	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	83	85 47
74	2,3,4- 三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	71	55 70
75	2- 甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	57	43 42
76	3- 甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	43	57 85
77	顺 -1,3- 二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	75	77 110
78	4- 甲基 -2- 戊酮	4-Methyl-2-Pentanone	108-10-1	43	58 41
79	甲苯	Toluene	108-88-3	91	92 65
80	正辛烷	n-Octane	111-65-9	43	85 57
81	反 -1,3- 二氯丙烯	Trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	75	110 77
82	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	97	83 99
83	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	166	164 129
84	2- 己酮	2-Hexanone	591-78-6	58	100 85
85	己醛	Hexanal	66-25-1	56	57 41
86	二溴一氯甲烷	Chlorodibromomethane	124-48-1	129	127 131

87	1,2- 二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	107	109 93
88	氯苯 -D5 (ISTD)	Chlorobenzene-D5	3114-55-4	117	82 119
89	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	112	77 114
90	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	91	106 51
91	正壬烷	n-Nonane	111-84-2	41	85 57
92	对二甲苯 / 间二甲苯	p-Xylene /m-Xylene	106-42-3/108-38-3	91	106 105
93	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	91	106 106
94	苯乙烯	Styrene	100-42-5	104	103 78
95	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	173	175 171
96	异丙苯	Cumene	98-82-8	105	120 79
97	1- 溴 -4- 氟苯 (ISTD)	4-Bromofluorobenzene	460-00-4	174	95 176
98	四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	83	85 95
99	正丙苯	N-Propylbenzene	103-65-1	91	120 65
100	癸烷	Decane	124-18-5	71	85 51
101	1- 乙基 -3- 甲基苯	3-Ethyltoluene	620-14-4	105	120 103
102	对乙基甲苯	4-Ethyltoluene	622-96-8	105	120 106
103	1,3,5- 三甲苯	Mesitylene	108-67-8	105	120 77
104	1- 乙基 -2- 甲基苯	2-Ethyltoluene	611-14-3	105	120 79
105	1,2,4- 三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	105	120 119
106	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	106	77 105
107	1,3- 二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	146	148 111
108	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	146	148 111
109	1,2,3- 三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	105	120 77
110	氯代甲苯	Benzyl Chloride	100-44-7	91	126 105
111	1,3- 二乙基苯	1,3-Diethylbenzene	141-93-5	105	119 134
112	十一烷	n-Hendecane	1120-21-4	57	43 71
113	对二乙苯	1,4-Diethylbenzene	105-05-5	134	119 105
114	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	146	148 111
115	间甲基苯甲醛	M-olualdehyde	620-23-5	91	120 119
116	十二烷	Dodecane	112-40-3	57	43 71
117	1,2,4- 三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	180	182
118	1,1,2,3,4,4- 六氯 -1,3- 丁二烯	Hexachloro-1,3-Butadiene	87-68-3	225	227 223
119	萘	Naphthalene	91-20-3	128	127 129

■ 样品前处理

使用 XHVOC6000 在线 VOCs 预浓缩仪自动采集空气样品 800 mL，采样流速 30 mL/min，经低温冷冻脱水、除杂质后富集在大容量捕集管中，聚焦后热脱附进样分析。

■ 结果与讨论

3.1. 标准样品色谱图

以二氟二氯甲烷作为切割点，将 C₂、C₃ 组分切割进入 PLOT-Q 柱分离后用 FID 检测，其余组分经 DB-624 分离由 MS 检测，分离色谱图如下图 4、图 5。各物质组分信息详见表 1。

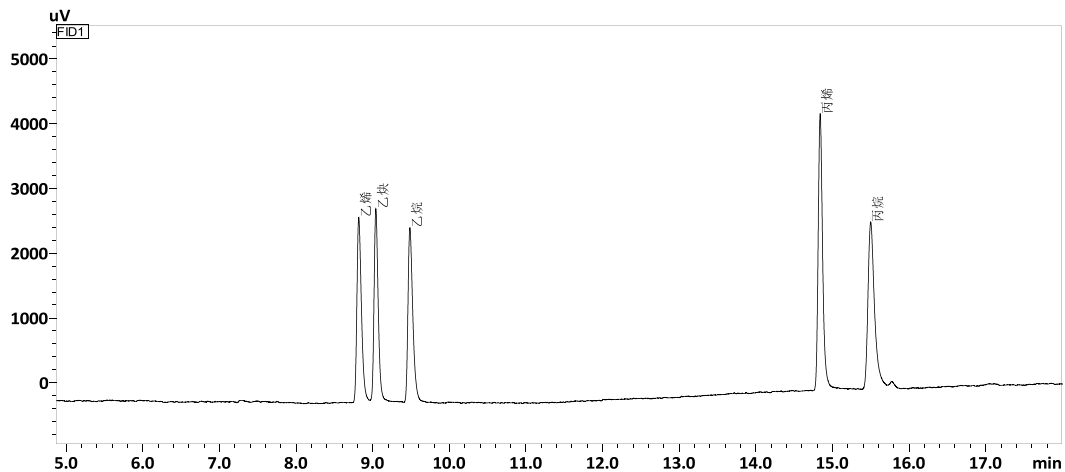


图 3 C₂、C₃ 组分色谱图 (10 nmol/mol) (FID 检测)

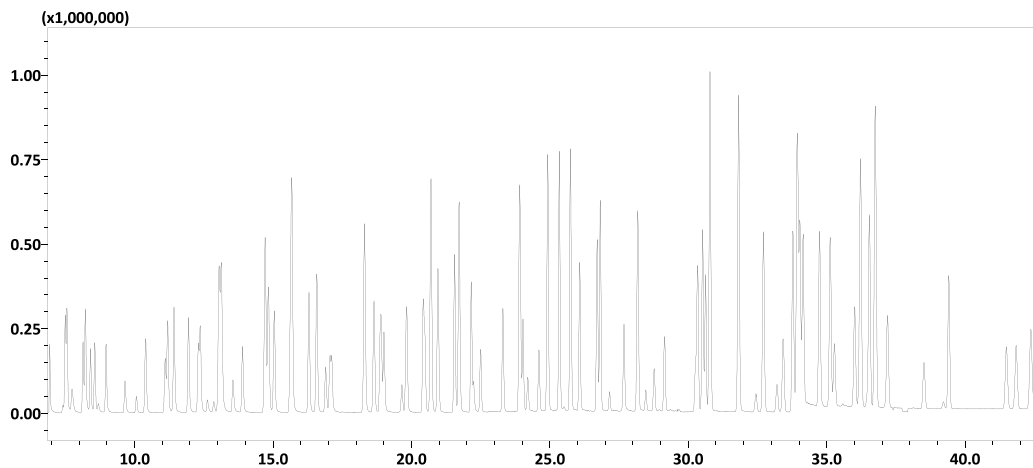


图 4 111VOCs 组分 TIC 图 (10 nmol/mol) (MS 检测)

3.2 方法性能考察

3.2.1 校准曲线

配置 20 nmol/mol 的 116 种 VOCs 混合气体于苏玛罐中待用。

通过改变标气采集体积绘制标准曲线。依次采集 20、40、200、320、400 mL 的 20 nmol/mol 的 116 种 VOCs 混合标气，对应浓度为 0.5、1.0、5.0、8.0、10 nmol/mol；采集内标 40 mL，对应浓度为 5 nmol/mol，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标建立校准曲线。线性相关系数见表 2。

3.2.2 零点噪声

在仪器正常工作状态下，通入高纯氮气或空气进行分析，连续测量 7 次，按公式 (1) 计算所取得数据的标准偏差 S_0 ，即为仪器的零点噪声。结果见表 2。

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}}$$

- (1) 式中： S_0 ——零点噪声，nmol/mol；
 r_i ——第 i 次测量浓度值，nmol/mol；
 \bar{r} —— n 次测量浓度平均值，nmol/mol；
 i ——记录数据的序号 ($i = 1 \sim n$)；
 n ——记录数据的总个数。

3.2.3 方法检出限

在仪器正常工作状态下，通入接近检出限浓度的标准气体进行分析，连续测量 7 次，计算待测仪器所测浓度值，计算标准偏差。在 99% 的置信概率下，按照方法检出限 $MDL=3.143*SD$ 方式计算得到的检出限。结果见表 2。

3.2.4 精密度

在仪器正常工作状态下，通入 0.5 nmol/mol、5 nmol/mol 的标准气体进行分析，重复 7 次，计算测量浓度的标准偏差 RSD，即为精密度。结果见表 2。

3.2.5 24 h 浓度漂移

在仪器正常工作状态下，通入 10 nmol/mol 标气，计算待测仪器连续 3 次测得浓度平均值，通气结束后，待测分析仪器连续运行 24 h 后，重复上述操作，并计算 24 h 后 3 次测量浓度的平均值，两次平均值的差值即为浓度漂移。结果见表 2。

3.2.6 系统残留

仪器稳定运行后，通入 10 nmol/mol 的标准气体进行测量分析。分析结束后，连续两次通入高纯氮气进行分析，记录两次测量浓度值。结果见表 2。

图 6 所示为 FID 检测器分析化合物校准曲线图，图 7 所示为质谱检测器分析 0.5 nmol/mol 浓度化合物的质量色谱图（篇幅有限，仅列出部分组分）。

表 2 方法性能结果表

No.	名称	保留时间 (min)	相关系数 R	RSD% (0.5 nmol/mol)	RSD% (5 nmol/mol)	检出限 (nmol/mol)	零点噪声 (nmol/mol)	系统残留 (nmol/mol)		浓度漂移 (nmol/mol)
								Blank-1	Blank-2	
1	乙烯	8.817	0.9999	2.47	1.83	0.04	0.000	0.00	0.00	-0.02
2	乙炔	9.040	0.9962	4.19	3.57	0.07	0.000	0.00	0.00	0.20
3	乙烷	9.485	0.9995	1.57	1.32	0.02	0.000	0.00	0.00	-0.12
4	丙烯	14.840	0.9990	0.95	0.55	0.02	0.000	0.00	0.00	-0.11
5	丙烷	15.500	0.9983	1.02	1.05	0.02	0.000	0.00	0.00	-0.04
6	二氟二氯甲烷	6.945	0.9998	9.48	5.58	0.10	0.000	0.01	0.01	-0.21
7	1,1,2,2- 四氟-1,2- 二氯乙烷	7.490	0.9993	6.98	3.47	0.04	0.001	0.01	0.02	-0.58
8	异丁烷	7.560	0.9991	7.95	4.26	0.06	0.001	0.01	0.01	-0.41
9	氯甲烷	7.720	0.9997	6.69	5.57	0.05	0.001	0.04	0.05	-0.48

10	正丁烯	8.125	0.9982	8.50	3.83	0.07	0.004	0.02	0.03	-0.59
11	正丁烷	8.205	0.9997	5.32	4.01	0.04	0.000	0.01	0.01	-0.45
12	氯乙烯	8.230	0.9998	6.54	3.52	0.04	0.000	0.01	0.01	-0.75
13	丁二烯	8.390	0.9993	7.45	3.76	0.05	0.001	0.01	0.01	-0.78
14	反式-2-丁烯	8.540	0.9990	7.76	3.39	0.05	0.001	0.01	0.01	-0.70
15	乙醛	8.680	0.9997	6.71	3.85	0.08	0.012	0.11	0.08	0.57
16	顺式-2-丁烯	8.955	0.9994	6.80	3.57	0.04	0.001	0.01	0.02	-0.68
17	一溴甲烷	9.645	0.9995	8.09	4.44	0.09	0.006	0.01	0.02	-0.36
18	氯乙烷	10.070	0.9999	5.88	2.91	0.03	0.001	0.01	0.01	-0.44
19	异戊烷	10.375	0.9995	6.33	3.48	0.03	0.001	0.02	0.02	-0.48
20	一氟三氯甲烷	11.085	0.9998	6.43	2.98	0.04	0.001	0.01	0.02	-0.58
21	1-戊烯	11.180	0.9996	5.82	3.01	0.03	0.002	0.02	0.02	-0.75
22	正戊烷	11.405	0.9996	6.23	3.35	0.03	0.001	0.02	0.02	-0.46
23	反式-2-戊烯	11.930	0.9996	6.58	2.93	0.03	0.000	0.01	0.01	-0.76
24	2-甲基-1,3-丁二烯	12.280	0.9998	6.34	3.17	0.04	0.001	0.02	0.01	-0.58
25	顺式-2-戊烯	12.345	0.9996	6.61	2.90	0.04	0.000	0.01	0.01	-0.81
26	丙烯醛	12.610	0.9999	7.41	2.23	0.06	0.004	0.01	0.01	-0.94
27	丙醛	12.855	0.9997	6.59	2.97	0.06	0.004	0.02	0.02	-1.00
28	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	13.020	0.9999	5.27	2.57	0.02	0.000	0.02	0.01	-0.80
29	1,1-二氯乙烯	13.025	0.9998	5.59	2.97	0.02	0.001	0.01	0.01	-0.65
30	2,2-二甲基丁烷	13.100	0.9996	5.67	2.97	0.02	0.001	0.01	0.02	-0.99
31	丙酮	13.150	0.9990	6.51	2.84	0.05	0.009	0.10	0.08	-0.77
32	异丙醇	13.560	0.9995	6.79	3.51	0.08	0.042	0.51	0.52	0.09
33	二硫化碳	13.875	0.9992	6.93	2.42	0.06	0.012	0.03	0.03	-0.96
34	2,3-二甲基丁烷	14.690	0.9999	5.66	3.27	0.02	0.000	0.02	0.02	-0.44
35	二氯甲烷	14.705	0.9998	5.62	2.82	0.03	0.008	0.03	0.03	-0.77
36	2-甲基戊烷	14.800	0.9997	6.20	3.10	0.03	0.000	0.02	0.02	-0.56
37	环戊烷	15.015	0.9988	6.79	2.85	0.04	0.000	0.01	0.01	-0.75
38	甲基叔丁基醚	15.600	0.9999	6.36	2.65	0.03	0.000	0.01	0.02	-1.00
39	反-1,2-二氯乙烯	15.645	0.9995	5.02	2.84	0.02	0.001	0.01	0.01	-0.66
40	3-甲基戊烷	15.650	0.9997	5.83	2.72	0.02	0.001	0.02	0.02	-0.85
41	1-己烯	16.265	0.9999	6.11	2.66	0.03	0.001	0.02	0.01	-1.00
42	正己烷	16.550	0.9998	5.89	2.64	0.02	0.001	0.03	0.03	-0.99
43	甲基丙烯醛	16.870	0.9990	6.58	3.21	0.04	0.004	0.01	0.02	-1.00
44	1,1-二氯乙烷	17.025	0.9992	5.61	2.60	0.03	0.001	0.01	0.01	-0.60
45	乙酸乙烯酯	17.095	0.9992	10.39	5.22	0.10	0.001	0.01	0.00	-0.92

46	2,4-二甲基戊烷	18.270	0.9998	6.29	2.72	0.03	0.000	0.01	0.01	-0.98
47	正丁醛	18.285	0.9996	5.83	2.25	0.07	0.007	0.00	0.01	-0.79
48	甲基环戊烷	18.615	0.9997	5.84	2.61	0.03	0.001	0.02	0.01	-1.00
49	2-丁酮	18.855	0.9996	5.69	2.22	0.05	0.002	0.02	0.01	-0.88
50	顺-1,2-二氯乙烯	18.875	0.9998	4.08	2.67	0.03	0.001	0.02	0.02	-1.00
51	乙酸乙酯	18.990	0.9987	6.56	2.20	0.05	0.000	0.00	0.00	-0.57
52	四氢呋喃	19.775	0.9998	5.86	2.52	0.03	0.001	0.02	0.02	-0.55
53	三氯甲烷	19.790	0.9997	5.42	2.32	0.03	0.001	0.01	0.02	-0.89
54	2-甲基己烷	20.395	0.9997	5.72	2.74	0.02	0.002	0.02	0.02	-0.98
55	1,1,1-三氯乙烷	20.450	0.9999	7.11	4.24	0.07	0.000	0.01	0.01	-0.74
56	2,3-二甲基戊烷	20.670	0.9998	6.12	2.41	0.03	0.001	0.02	0.02	-0.92
57	环己烷	20.695	0.9998	5.47	2.65	0.02	0.001	0.02	0.02	-0.90
58	3-甲基己烷	20.910	0.9998	5.78	2.38	0.02	0.002	0.02	0.02	-1.01
59	四氯化碳	20.950	0.9994	8.49	8.45	0.09	0.002	0.01	0.01	-0.14
60	1,2-二氯乙烷	21.515	0.9998	4.90	2.49	0.02	0.001	0.01	0.01	-0.91
61	苯	21.530	0.9997	5.40	2.48	0.02	0.003	0.06	0.06	-0.99
62	2,2,4-三甲基戊烷	21.690	0.9998	5.11	2.73	0.02	0.000	0.02	0.02	-0.88
63	正庚烷	22.120	0.9994	5.42	2.53	0.02	0.001	0.02	0.02	-0.87
64	丁烯醛	22.215	0.9998	5.27	4.92	0.07	0.005	0.03	0.00	-0.67
65	三氯乙烯	23.265	0.9998	4.38	2.61	0.01	0.001	0.02	0.02	0.14
66	甲基环己烷	23.845	0.9986	5.83	2.48	0.03	0.002	0.02	0.01	-0.94
67	1,2-二氯丙烷	23.890	0.9997	5.49	1.99	0.02	0.001	0.02	0.02	-1.00
68	戊醛	23.925	0.9998	7.50	4.15	0.10	0.005	0.01	0.01	-0.94
69	甲基丙烯酸甲酯	23.995	0.9998	6.64	1.95	0.05	0.002	0.01	0.00	-0.83
70	1,4-二氧六环	24.170	0.9989	5.89	4.53	0.03	0.002	0.02	0.00	-0.90
71	一溴二氯甲烷	24.565	0.9998	7.80	3.66	0.07	0.002	0.02	0.01	-0.74
72	2,3,4-三甲基戊烷	24.880	0.9998	5.75	2.51	0.03	0.000	0.02	0.02	-0.74
73	2-甲基庚烷	25.310	0.9999	5.95	2.43	0.03	0.001	0.02	0.02	-0.92
74	3-甲基庚烷	25.710	0.9999	5.84	2.30	0.02	0.003	0.02	0.02	-1.00
75	顺-1,3-二氯丙烯	25.740	0.9997	10.21	7.00	0.10	0.001	0.00	0.00	-0.60
76	4-甲基-2-戊酮	26.040	0.9984	6.91	1.84	0.03	0.002	0.00	0.01	-1.00
77	甲苯	26.665	0.9998	5.59	2.10	0.05	0.002	0.08	0.08	-0.93
78	正辛烷	26.785	0.9997	5.92	2.18	0.04	0.003	0.03	0.02	-0.80
79	反-1,3-二氯丙烯	27.115	0.9983	13.17	9.40	0.09	0.010	0.00	0.00	-1.00
80	1,1,2-三氯乙烷	27.635	0.9998	4.98	1.85	0.05	0.001	0.04	0.02	-1.00

81	四氯乙烯	28.100	0.9994	2.73	1.18	0.09	0.001	0.02	0.02	-0.71
82	2-己酮	28.170	0.9991	8.24	2.56	0.02	0.001	0.02	0.00	-1.00
83	己醛	28.430	0.9992	6.22	3.77	0.06	0.016	0.02	0.01	-0.97
84	二溴一氯甲烷	28.725	0.9992	9.37	7.49	0.09	0.001	0.00	0.00	-0.48
85	1,2-二溴乙烷	29.100	0.9998	6.39	2.08	0.04	0.001	0.02	0.01	-0.98
86	氯苯	30.290	0.9990	5.43	1.77	0.05	0.001	0.02	0.02	-1.00
87	乙苯	30.480	0.9995	5.60	1.97	0.04	0.001	0.02	0.02	-0.90
88	正壬烷	30.580	0.9990	6.44	1.83	0.03	0.007	0.02	0.03	-0.75
89	对二甲苯 / 间二甲苯	30.740	0.9995	5.78	1.97	0.04	0.001	0.03	0.03	-1.00
90	邻二甲苯	31.765	0.9996	5.70	1.77	0.04	0.002	0.03	0.02	-1.00
91	苯乙烯	31.775	0.9989	6.22	1.85	0.03	0.001	0.02	0.01	-1.00
92	三溴甲烷	32.375	0.9989	9.56	8.93	0.09	0.001	0.03	0.00	0.20
93	异丙苯	32.670	0.9997	5.73	1.75	0.04	0.001	0.03	0.01	-1.00
94	四氯乙烯	33.375	0.9994	7.29	3.23	0.08	0.001	0.01	0.00	-1.00
95	正丙苯	33.730	0.9993	7.14	1.60	0.07	0.003	0.02	0.02	-0.99
96	癸烷	33.860	0.9991	5.91	1.66	0.10	0.011	0.02	0.01	-1.00
97	1-乙基-3- 甲基苯	33.885	0.9994	5.75	3.18	0.05	0.005	0.03	0.01	-1.00
98	对乙基甲苯	33.980	0.9994	6.45	2.05	0.05	0.002	0.02	0.02	-0.62
99	1,3,5-三甲苯	34.090	0.9997	5.86	1.50	0.04	0.001	0.02	0.01	-0.83
100	1-乙基-2- 甲基苯	34.685	0.9996	5.84	1.34	0.04	0.002	0.02	0.03	-1.00
101	1,2,4-三甲苯	35.075	0.9997	6.18	1.41	0.03	0.004	0.03	0.02	-1.00
102	苯甲醛	35.220	0.9902	5.63	2.41	0.05	0.008	0.13	0.05	-0.53
103	1,3-二氯苯	35.955	0.9997	4.18	1.13	0.06	0.002	0.03	0.02	-0.76
104	对二氯苯	36.135	0.9993	4.01	1.11	0.06	0.002	0.03	0.02	-1.00
105	1,2,3-三甲苯	36.200	0.9996	5.89	1.28	0.03	0.003	0.01	0.01	-1.00
106	氯代甲苯	36.420	0.9992	7.13	4.14	0.05	0.001	0.01	0.00	-1.00
107	1,3-二乙基苯	36.490	0.9996	6.01	1.61	0.03	0.006	0.02	0.01	-1.00
108	十一烷	36.675	0.9997	6.49	1.61	0.04	0.013	0.00	0.00	-1.00
109	对二乙苯	36.735	0.9996	5.54	1.48	0.03	0.008	0.03	0.01	-0.95
110	邻二氯苯	37.145	0.9986	4.20	0.88	0.06	0.004	0.02	0.01	-1.00
111	间甲基苯甲醛	38.465	0.9874	5.28	2.78	0.05	0.015	0.17	0.03	-0.69
112	十二烷	39.355	0.9999	5.88	1.36	0.03	0.026	0.07	0.03	-1.00
113	1,2,4-三氯苯	41.420	0.9995	3.14	2.10	0.07	0.012	0.04	0.01	-1.00
114	1,1,2,3,4,4-六 氯-1,3-丁二烯	41.775	0.9999	2.45	3.34	0.10	0.001	0.01	0.01	-0.06
115	萘	42.305	0.9989	4.95	1.07	0.05	0.018	0.06	0.03	-0.98

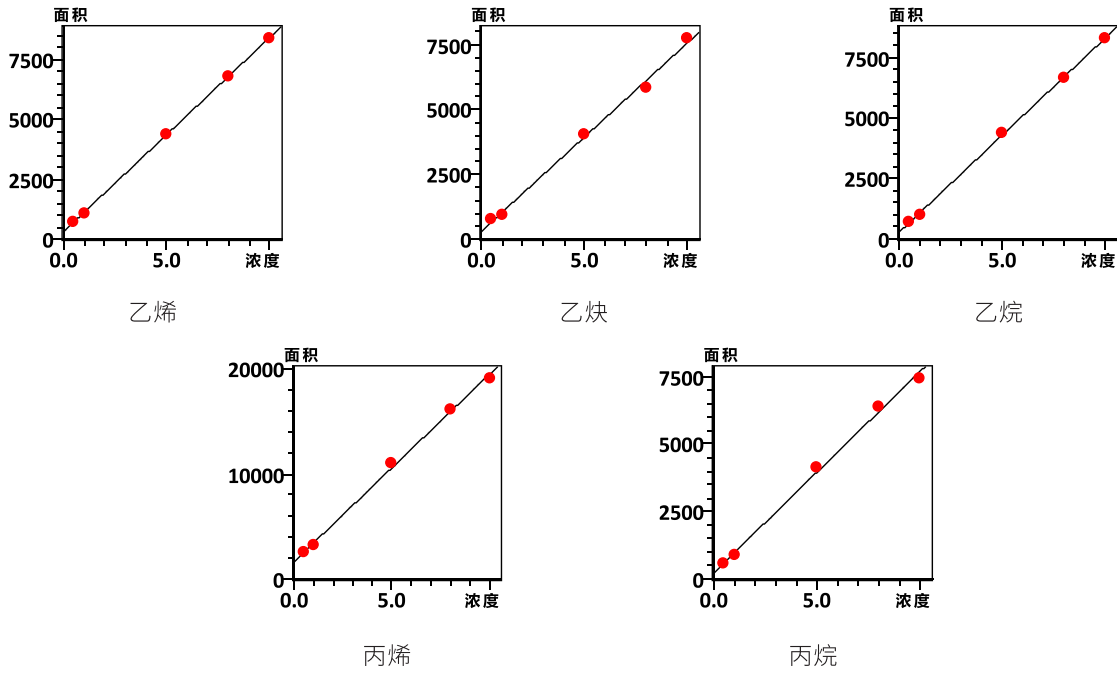


图 5 FID 检测器通道校准曲线

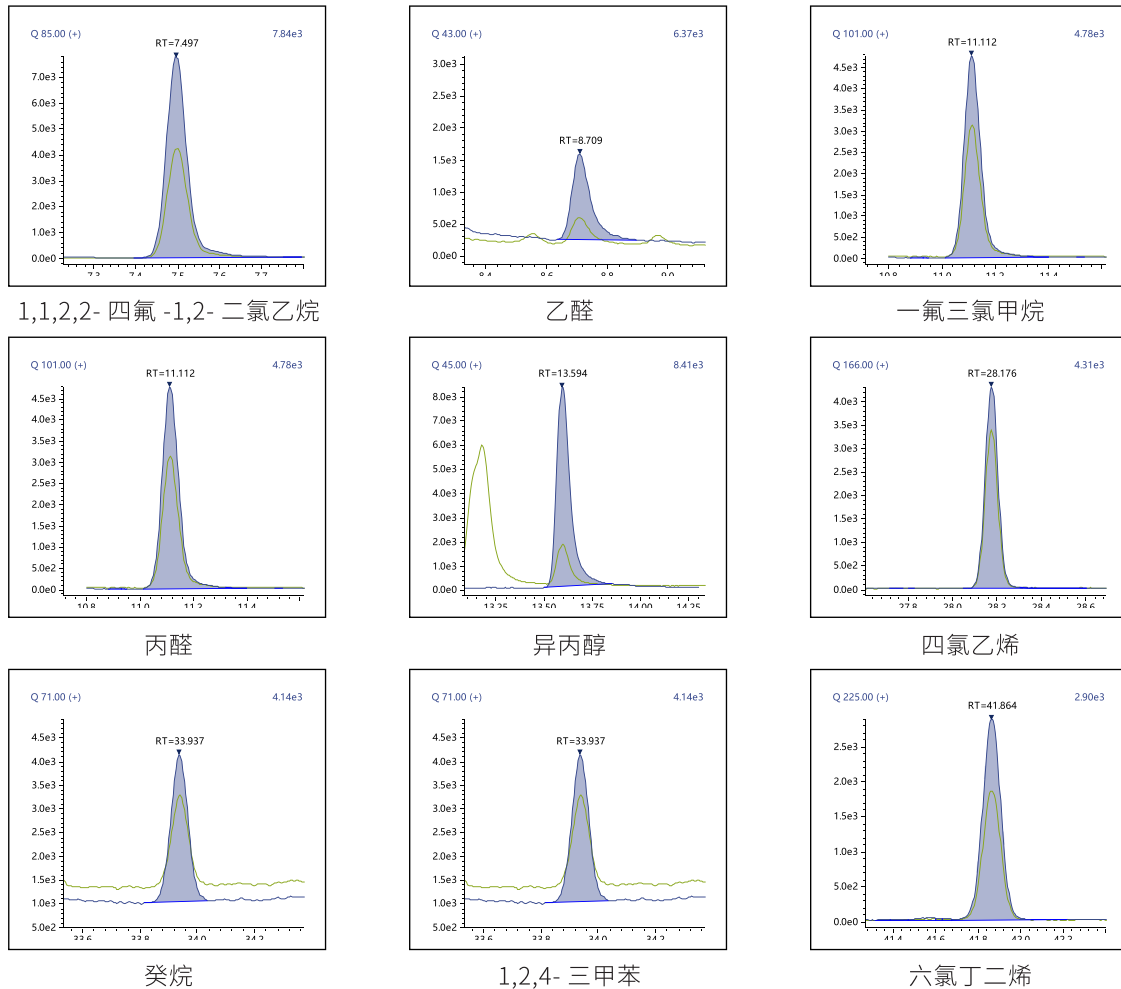


图 6 MS 检测器通道部分组分质量色谱图 (0.5 nmol/mol)

■ 结论

本方案采用岛津 GCMS-QP2010 SE+FID 结合 XHVOC6000 在线 VOCs 预浓缩仪对 57 种 PAMS、醛酮类、和 TO-15 类共 116 种挥发性有机化合物进行检测。116 种物质经 DB-624 色谱柱分离，分不开的 C₂、C₃ 等轻烃组分通过中心切割方式切至 PLOT 柱进行分离，分离后轻烃组分使用 FID 检测器检测，外标法定量；其余组分使用 MS 检测器检测，内标法定量。结果显示，0.5 nmol/mol 浓度下化合物峰面积 RSD% 小于 13.17，5 nmol/mol 浓度下化合物峰面积 RSD% 小于 9.40；在 0.5~10 nmol/mol 的浓度范围内线性相关系数均大于 0.995；当采样体积为 800 mL 时，目标物检出限均小于 0.1 nmol/mol；116 种 VOCs 零点噪声小于 0.05 nmol/mol；90% 组分系统残留小于 0.1 nmol/mol；24 小时漂移均小于 1 nmol/mol。本方法重现性好，性价比高，满足用户在线监测 VOCs 需求。

岛津应用云

