

真空瓶采样-GCMS法测定固定污染源废气中VOCs含量

GCMS-571

摘要：本方法使用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合真空瓶采样建立了固定污染源废气中挥发性有机物的测定方法。真空瓶中的样品经 Entech7650M 自动进样装置进入气相色谱进行分离，质谱检测。结果显示：在 0.1~0.8 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。浓度为 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ 标气，连续进样 6 次，峰面积 RSD% 小于 10%，精密度良好。加标实验中，加标浓度为 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ ，各组分回收率在 84.19~138.42% 之间。本方法使用内标法定量，准确可靠，可用于固定污染源废气中 VOCs 的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 固定污染源废气 真空瓶 VOCs

技术特点：

- ❖ 使用 GCMS 结合真空瓶采样及自动进样装置测定固定污染源废气中 VOCs。
- ❖ 一针进样可同时测定 70 种 VOCs。

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs) 指熔点低于室温而沸点在 50~260°C 之间、相对分子质量范围约在 16~250 的一类有机化合物。VOCs 种类繁多且成分复杂，按照化学结构，VOCs 主要由烷烃 (除甲烷外)、烯烃、炔烃、卤代烃、芳香烃以及它们的含氧、氮、硫、卤素的衍生物等化合物组成。VOCs 具有渗透、脂溶、挥发性等特性，极易经皮肤接触及呼吸系统对人体造成危害。

近年来，大气 VOCs 污染防治是环境整治的重点课题，2018 年出台的《打赢蓝天保卫战三年行动计划》，就已经明确提出需大幅减少主要大气污染物

VOCs 的排放总量。2021 年 10 月发布的《2021-2022 年秋冬季大气污染综合治理攻坚方案》也显示出当前对 VOCs 治理的迫切性。因此，VOCs 是我国目前亟需监测的重要污染物。固定污染源废气是 VOCs 的一个重要来源，固定污染源 VOCs 排放所涉及的行业众多，具有排放强度大、浓度高、污染物种类多、持续时间长等特点，对局部空气质量的影响显著。因此，对固定污染源废气中的 VOCs 进行监测十分重要。

本文使用岛津 GCMS 结合真空瓶采样和 Entech7650M 自动进样装置，采用 Scan 模式建立了固定污染源废气中 70 种 VOCs 的测定方法。

实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

自动进样装置：Entech7650M(标准气定量环 1 mL，内标气定量环 0.25 mL)

1.2 分析条件

GCMS-QP2020 NX 条件：

色谱柱：SH-I-1MS, 60 m×0.25 mm×1.0 μm

升温程序：30°C (6 min)_5°C /min_190°C _15°C /min_220°C _20°C /min_250°C (8 min)

载气控制方式：压力, 200 kPa

离子源温度：230°C

进样方式：分流

接口温度：220°C

分流比：22

检测器电压：相对于调谐结果 +0.2 kV

离子化方式：EI

采集模式：Scan (33-270 m/z)

Entech7650M 条件:

定量环温度 : 100°C

进样时间 : 3 min

传输线温度 : 120°C

进样后烘烤时间 : 5 min

1.3 样品的前处理

将真空瓶放置到自动进样装置的样品盘上, 自动进样装置抽取 1 mL 气体进样, 按照 1.2 分析条件进行测定。



图 1 岛津 GCMS+ 自动进样装置

■ 结果与讨论

2.1 标准气体色谱图

VOCs 标准气体色谱图如图 2 所示, 各化合物信息详见表 1。

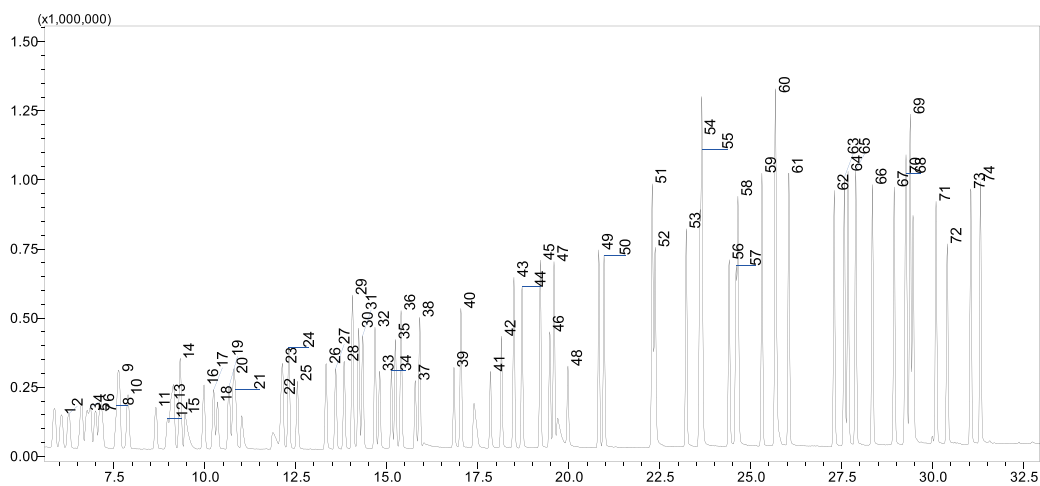


图 2 VOCs 标准气体色谱图 (含 4 种内标, 0.8 $\mu\text{mol/mol}$)

表1 VOCs 信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	6.046	101	103,66
2	1- 戊烯	1-Pentene	109-67-1	6.244	42	55,70
3	2- 甲基 -1,3- 丁二烯	Isoprene	78-79-5	6.755	67	68,53
4	反式 -2- 戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	6.837	55	42,70
5	1,1- 二氯乙烯	1,1-Dichlorethene	75-35-4	6.980	61	96,98
6	顺式 -2- 戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	7.117	55	70,42
7	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	7.178	49	84,86
8	二硫化碳	Carbon disulphide	75-15-0	7.540	76	44,78
9	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1	7.612	101	151,103
10	2,2- 二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	7.867	43	71,57
11	反式 -1,2- 二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	8.627	61	96,98
12	1,1- 二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	8.962	63	65
13	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	9.045	55	70
14	2,3- 二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	9.311	71	42
15	甲基叔丁基醚	2-Methoxy-2-methylpropane	1634-04-4	9.500	73	57
16	3- 甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	9.963	57	56,41
17	1- 己烯	1-Hexane	592-41-6	10.216	56	42,43
18	顺式 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	10.317	61	96,98
19	一溴一氯甲烷 (内标)	Bromochloromethane	74-97-5	10.647	130	49,128
20	正己烷	n-Hexane	110-54-3	10.735	57	86,56
21	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	10.818	83	85,47
22	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	12.059	62	64,49
23	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	12.116	69	84,55
24	2,4- 二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	12.306	43	57,41
25	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	12.521	97	99,61
26	苯	Benzene	71-43-2	13.306	78	52,77
27	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	13.578	117	119,121
28	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	13.813	56	69,84
29	二氟苯 (内标)	1,2-Difluorobenzene	367-11-3	14.028	114	88,63
30	2- 甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	14.205	43	85,42
31	2,3- 二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	14.313	56	43,41
32	3- 甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4	14.655	71	70

33	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	14.788	63	62,41
34	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	15.098	83	85,129
35	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	15.206	130	132,95
36	2,2,4- 三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	15.364	57	56
37	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	15.757	69	39,100
38	正庚烷	n-Heptane	142-82-5	15.883	71	41
39	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	16.833	75	39,77
40	甲基环己烷	Cyclohexylmethane	108-87-2	17.010	83	55,98
41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	17.821	75	39,110
42	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	18.125	97	83,99
43	2,3,4- 三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	18.467	43	71,70
44	甲苯	Toluene	108-88-3	18.688	91	92
45	2- 甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	19.194	99	70,71
46	二溴一氯甲烷	Dibromochloroethene	124-48-1	19.456	129	127,131
47	3- 甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	19.570	43	57,85
48	1,2- 二溴乙烷	Ethylene dibromide	106-93-4	19.948	107	109
49	正辛烷	n-Octane	111-65-9	20.804	43	85,41
50	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	20.949	166	129,164
51	氯苯 -d5 (内标)	Chlorobenzene-d5	3114-55-4	22.272	117	82,119
52	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	22.346	112	77,114
53	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	23.205	91	106
54	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	23.578	106	105
55	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	23.627	173	171,175
56	苯乙烯	Styrene	100-42-5	24.381	104	103,78
57	四氯乙烷	Tetrachloroethene	79-34-5	24.578	83	85,95
58	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	24.626	106	105
59	正壬烷	n-Nonane	111-84-2	25.284	43	57,41
60	对溴氟苯 (内标)	p-Bromofluorobenzene	460-00-4	25.655	95	174,176
61	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	26.021	105	103,120
62	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	27.270	91	120,65
63	间乙基甲苯	m-Ethyltoluene	620-14-4	27.554	105	120,77
64	对乙基甲苯	p-Ethyltoluene	622-96-8	27.651	105	120
65	1,3,5- 三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	27.860	105	120
66	邻乙基甲苯	o-Ethyltoluene	611-14-3	28.325	105	120,79
67	1,2,4- 三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	28.922	105	120
68	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	29.257	146	148,111

69	癸烷	n-Decane	124-18-5	29.362	57	43,71
70	间二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	29.360	146	148,111
71	1,2,3- 三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	30.072	105	120,119
72	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	30.383	146	148,111
73	间二乙基苯	m-Diethylbenzene	141-93-5	31.025	105	119,134
74	对二乙基苯	p-Diethylbenzene	105-05-5	31.289	105	135,134

注：一溴一氯甲烷、二氟苯、氯苯-d5 和对溴氟苯是内标。

2.2 标准曲线

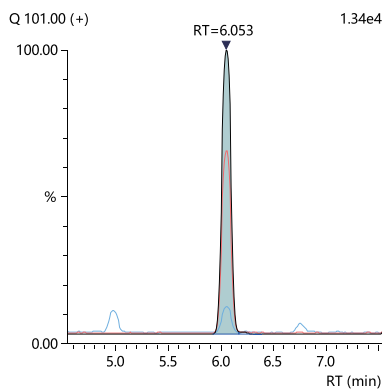
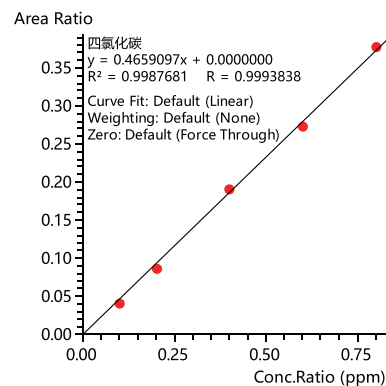
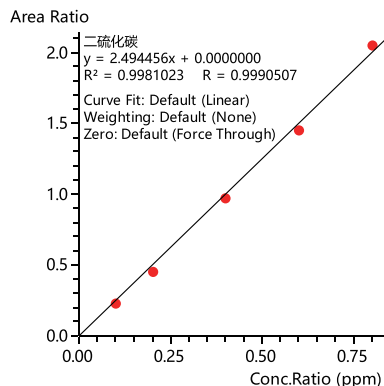
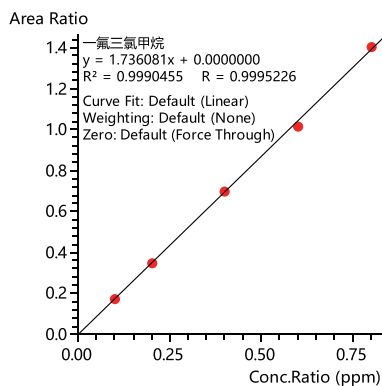
使用气体稀释装置，用高纯氮气将 VOCs 标准气（浓度为 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ ）稀释到 5 个真空瓶中，获得浓度依次为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准使用气体。自动进样装置抽取 1 mL 标准使用气体和 0.25 mL 内标气（浓度为 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ ）进样，以浓度比为横坐标、峰面积比为纵坐标建立标准曲线，相关系数 R 见表 2。部分化合物标准曲线及质量色谱图见图 3。

表 2 VOCs 标准曲线信息、重复性和检出限

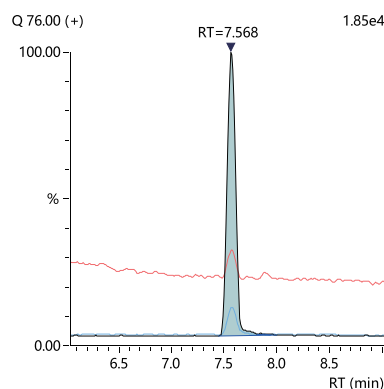
No.	化合物名称	相关系数 R	峰面积 RSD (%)	检出限 (mg/m ³)
1	一氟三氯甲烷	0.9995	8.65	0.001
2	1- 戊烯	0.9979	8.15	0.005
3	2- 甲基 -1,3- 丁二烯	0.9979	6.65	0.005
4	反式 -2- 戊烯	0.9975	8.59	0.004
5	1,1- 二氯乙烯	0.9975	7.64	0.002
6	顺式 -2- 戊烯	0.9976	8.06	0.003
7	二氯甲烷	0.9979	9.50	0.003
8	二硫化碳	0.9991	7.73	0.001
9	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	0.9989	7.59	0.002
10	2,2- 二甲基丁烷	0.9972	8.07	0.007
11	反式 -1,2- 二氯乙烯	0.9988	8.60	0.002
12	1,1- 二氯乙烷	0.9986	8.30	0.002
13	环戊烷	0.9979	8.32	0.003
14	2,3- 二甲基丁烷	0.9978	6.43	0.002
15	甲基叔丁基醚	0.9975	6.78	0.003
16	3- 甲基戊烷	0.9979	8.31	0.003
17	1- 己烯	0.9964	6.87	0.002
18	顺式 -1,2- 二氯乙烯	0.9984	7.79	0.002
19	一溴一氯甲烷	/	/	/
20	正己烷	0.9982	8.18	0.003
21	三氯甲烷	0.9989	8.09	0.002
22	1,2- 二氯乙烷	0.9992	7.14	0.001

23	甲基环戊烷	0.9980	7.59	0.003
24	2,4- 二甲基戊烷	0.9983	8.65	0.006
25	1,1,1- 三氯乙烷	0.9991	7.90	0.002
26	苯	0.9980	8.13	0.001
27	四氯化碳	0.9994	7.98	0.002
28	环己烷	0.9980	7.72	0.002
29	二氟苯	/	/	/
30	2- 甲基己烷	0.9983	9.84	0.005
31	2,3- 二甲基戊烷	0.9975	9.52	0.003
32	3- 甲基己烷	0.9983	9.33	0.003
33	1,2- 二氯丙烷	0.9981	8.34	0.004
34	一溴二氯甲烷	0.9987	9.37	0.004
35	三氯乙烯	0.9986	8.69	0.001
36	2,2,4- 三甲基戊烷	0.9982	9.27	0.001
37	甲基丙烯酸甲酯	0.9976	4.46	0.006
38	正庚烷	0.9975	7.91	0.002
39	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	0.9991	6.68	0.002
40	甲基环己烷	0.9973	8.32	0.001
41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	0.9973	5.66	0.004
42	1,1,2- 三氯乙烷	0.9980	8.76	0.003
43	2,3,4- 三甲基戊烷	0.9981	8.92	0.002
44	甲苯	0.9978	7.52	0.001
45	2- 甲基庚烷	0.9957	9.08	0.006
46	二溴一氯甲烷	0.9967	5.81	0.001
47	3- 甲基庚烷	0.9963	8.01	0.004
48	1,2- 二溴乙烷	0.9982	7.15	0.001
49	正辛烷	0.9982	7.16	0.003
50	四氯乙烯	0.9981	7.23	0.001
51	氯苯 -d5	/	/	/
52	氯苯	0.9973	7.27	0.001
53	乙苯	0.9973	7.09	0.001
54	对二甲苯	0.9973	7.29	0.002
55	三溴甲烷	0.9977	6.86	0.001
56	苯乙烯	0.9969	8.38	0.002
57	四氯乙烷	0.9977	6.93	0.002
58	邻二甲苯	0.9965	8.66	0.002

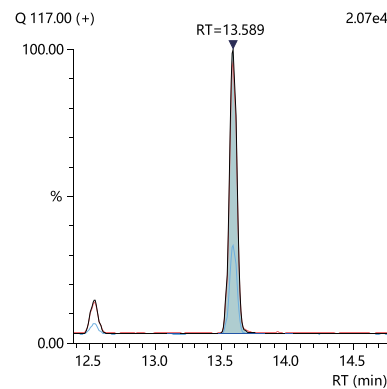
59	正壬烷	0.9969	7.77	0.005
60	对溴氟苯	/	/	/
61	异丙苯	0.9983	8.21	0.001
62	正丙苯	0.9982	7.73	0.001
63	间乙基甲苯	0.9979	8.48	0.001
64	对乙基甲苯	0.9981	8.41	0.002
65	1,3,5-三甲苯	0.9981	9.10	0.002
66	邻乙基甲苯	0.9984	9.49	0.001
67	1,2,4-三甲苯	0.9982	9.01	0.001
68	对二氯苯	0.9977	7.09	0.001
69	癸烷	0.9978	7.49	0.003
70	间二氯苯	0.9975	7.36	0.001
71	1,2,3-三甲苯	0.9972	8.63	0.001
72	邻二氯苯	0.9958	7.79	0.001
73	间二乙基苯	0.9968	8.30	0.002
74	对二乙基苯	0.9960	8.22	0.007



一氟三氯甲烷



二硫化碳



四氯化碳

图3 部分化合物标准曲线及质量色谱图 (0.2 μmol/mol)

2.3 重复性和检出限

浓度为 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ 标准使用气体连续进样 6 次，峰面积重复性结果如表 2 所示。根据 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 标准使用气体测定结果计算各化合物仪器检出限 ($S/N=3$)，检出限结果见表 2。

2.4 空白样品与加标回收率测试

按照 1.3 进行样品前处理，经 GCMS 测定，空白样品色谱图如图 4 所示，空白样品中未检测出 VOCs。在空白样品中添加 VOCs 标准气，添加浓度为 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ ，平行处理 3 份，VOCs 的加标平均回收率见表 3。

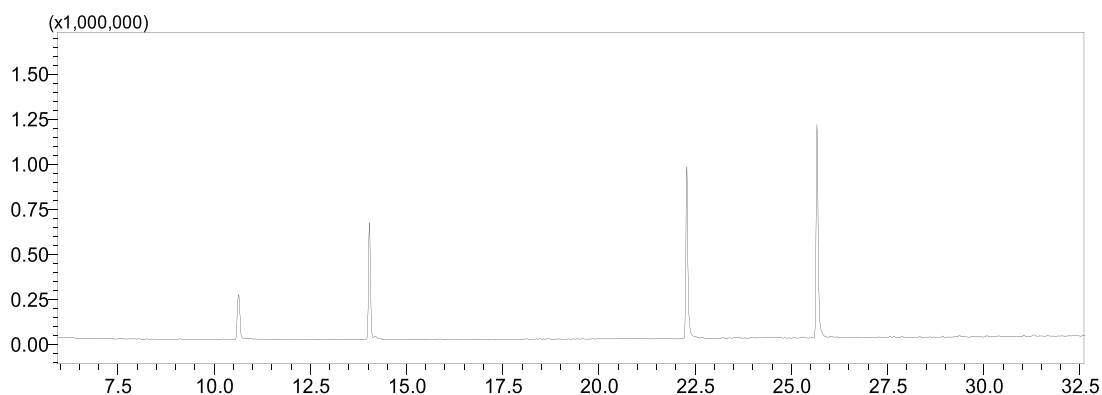


图 4 空白样品色谱图

表 3 VOCs 加标回收率结果

No.	化合物名称	加标样回收率 (%)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	一氟三氯甲烷	95.35	95.01	94.94	95.10
2	1- 戊烯	89.84	86.37	87.57	87.93
3	2- 甲基 -1,3- 丁二烯	93.79	91.81	89.36	91.65
4	反式 -2- 戊烯	94.89	94.22	91.84	93.65
5	1,1- 二氯乙烯	101.44	96.94	94.96	97.78
6	顺式 -2- 戊烯	93.10	92.76	91.08	92.31
7	二氯甲烷	109.87	111.08	101.54	107.50
8	二硫化碳	107.54	106.30	101.70	105.18
9	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	99.72	97.77	95.02	97.50
10	2,2- 二甲基丁烷	88.01	86.60	82.80	85.80
11	反式 -1,2- 二氯乙烯	98.21	100.59	95.48	98.09
12	1,1- 二氯乙烷	100.17	97.91	93.10	97.06
13	环戊烷	95.73	92.56	90.02	92.77
14	2,3- 二甲基丁烷	92.00	87.28	87.30	88.86
15	甲基叔丁基醚	93.50	88.99	92.06	91.52
16	3- 甲基戊烷	91.70	88.25	87.83	89.26

17	1-己烯	88.64	80.61	83.32	84.19
18	顺式-1,2-二氯乙烯	99.68	100.25	93.59	97.84
19	一溴一氯甲烷	/	/	/	/
20	正己烷	89.48	87.07	84.94	87.16
21	三氯甲烷	98.91	100.33	93.06	97.43
22	1,2-二氯乙烷	101.29	101.07	93.79	98.72
23	甲基环戊烷	95.58	92.19	91.81	93.19
24	2,4-二甲基戊烷	89.06	87.51	81.87	86.15
25	1,1,1-三氯乙烷	98.36	95.43	94.56	96.12
26	苯	99.38	98.94	95.09	97.80
27	四氯化碳	102.25	99.66	97.15	99.69
28	环己烷	89.84	87.52	87.77	88.38
29	二氟苯	/	/	/	/
30	2-甲基己烷	95.34	94.07	88.07	92.49
31	2,3-二甲基戊烷	103.21	100.57	96.52	100.10
32	3-甲基己烷	94.08	92.58	88.28	91.65
33	1,2-二氯丙烷	111.70	107.55	99.13	106.13
34	一溴二氯甲烷	110.74	107.93	101.79	106.82
35	三氯乙烯	104.95	104.06	102.91	103.97
36	2,2,4-三甲基戊烷	97.86	96.06	92.51	95.48
37	甲基丙烯酸甲酯	121.74	129.10	122.51	124.45
38	正庚烷	92.43	93.12	90.50	92.02
39	反式-1,3-二氯-1-丙烯	105.66	103.74	100.43	103.28
40	甲基环己烷	94.75	91.44	91.63	92.61
41	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	110.02	106.19	110.04	108.75
42	1,1,2-三氯乙烷	121.84	121.72	117.03	120.20
43	2,3,4-三甲基戊烷	100.18	99.67	96.23	98.69
44	甲苯	107.60	105.21	103.97	105.59
45	2-甲基庚烷	92.05	92.18	91.79	92.01
46	二溴一氯甲烷	126.89	123.28	125.84	125.34
47	3-甲基庚烷	99.74	96.35	95.76	97.28
48	1,2-二溴乙烷	121.76	119.06	116.32	119.05
49	正辛烷	91.80	89.26	88.33	89.80
50	四氯乙烯	114.72	110.21	110.18	111.70
51	氯苯-d5	/	/	/	/

52	氯苯	116.01	111.24	110.86	112.70
53	乙苯	101.09	96.20	101.27	99.52
54	对二甲苯	99.72	95.59	100.38	98.56
55	三溴甲烷	131.11	125.08	132.83	129.67
56	苯乙烯	97.51	93.61	102.07	97.73
57	四氯乙烷	132.74	135.37	134.03	134.05
58	邻二甲苯	104.14	99.08	106.10	103.11
59	正壬烷	98.80	96.55	99.86	98.40
60	对溴氟苯	/	/	/	/
61	异丙苯	102.76	97.69	106.76	102.40
62	正丙苯	102.85	99.52	107.73	103.37
63	间乙基甲苯	102.44	98.55	109.88	103.62
64	对乙基甲苯	104.36	99.02	111.30	104.89
65	1,3,5-三甲苯	107.06	104.44	117.21	109.57
66	邻乙基甲苯	107.62	102.37	116.23	108.74
67	1,2,4-三甲苯	108.06	101.27	116.87	108.73
68	对二氯苯	132.39	127.53	137.35	132.42
69	癸烷	112.64	106.40	119.26	112.77
70	间二氯苯	127.97	136.16	136.32	133.48
71	1,2,3-三甲苯	116.36	112.10	126.91	118.46
72	邻二氯苯	136.83	134.48	143.95	138.42
73	间二乙基苯	121.12	113.68	131.89	122.23
74	对二乙基苯	124.90	119.62	133.24	125.92

■ 结论

本方法使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合真空瓶采样及 Entech7650M 自动进样装置建立了固定污染源废气中 70 种 VOCs 的测定方法。在 0.1~0.8 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。浓度为 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ 标气，连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD% 小于 10%，方法精密度良好。加标实验中，加标浓度为 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ ，各组分回收率在 84.19~138.42% 之间。该方法定量准确可靠，可用于固定污染源废气中 VOCs 的测定。

岛津应用云

