

和莹, 孙谦, 周玉海, 等. 苏马罐-预浓缩仪-气相色谱质谱联用分析环境空气中 117 种挥发性有机物[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 2128-2131.

HE Ying, SUN Qian, ZHOU Yuhai, et al. Suma canister-preconcentrator-gas chromatography mass spectrometry system analyzes 117 volatile organic compounds in atmosphere[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (6): 2128-2131.

## 苏马罐-预浓缩仪-气相色谱质谱联用分析环境空气中 117 种挥发性有机物

和莹<sup>1</sup> 孙谦<sup>2</sup> 周玉海<sup>3</sup> 范智超<sup>1</sup> 杜世娟<sup>2</sup> 张鑫<sup>1</sup> 王蕾<sup>1</sup>

(1. 陕西省环境监测中心站, 西安, 710054; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 西安, 710060; 3. 西安中地环境科技有限公司, 西安, 710054)

**摘要** 本文建立了苏马罐-预浓缩-气相色谱质谱联用系统同时分析大气中 117 种挥发性有机物的方法, 确定了预浓缩仪、气相色谱及质谱仪的参考条件. 该方法的检出限、线性相关性、精密度等方法学指标均能满足 HJ759 方法及《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》附录的要求, 能够满足环境空气中挥发性有机物的监测需求.

**关键词** 环境空气, 预浓缩, 气相色谱质谱联用.

## Suma canister-preconcentrator-gas chromatography mass spectrometry system analyzes 117 volatile organic compounds in atmosphere

HE Ying<sup>1</sup> SUN Qian<sup>2</sup> ZHOU Yuhai<sup>3</sup> FAN Zhichao<sup>1</sup>  
DU Shijuan<sup>2</sup> ZHANG Xin<sup>1</sup> WANG Lei<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Environmental Monitoring Center Station, Xi'an, 710054, China; 2. Shimadzu Enterprise Management(China) Company, Xi'an, 710060, China; 3. Xi'an Zhongdi Environmental Technology Company, Xi'an, 710054, China)

**Abstract** In this paper, a method for simultaneous analysis of 117 volatile organic compounds in the atmosphere by tank sampling-preconcentration-gas chromatography mass spectrometry system was established, and the reference conditions of pre-concentrator, gas chromatography and mass spectrometer were determined. The methodological indicators such as detection limit, linearity and precision of this method can meet the requirements of HJ759 method and the appendix of the 《2018 Air Volatile Organic Compounds Monitoring Program in Key Areas》, and can meet the monitoring needs of atmospheric volatile organic compounds.

**Keywords** ambient air, preconcentration, GC-MS.

挥发性有机物是指根据有关规定确定的有机化合物, 或者参与大气光化学反应的有机化合物. 越来越多的研究表明<sup>[1]</sup>, 大气 VOCs 光化学反应二次产物是颗粒物特别是细颗粒物的重要组成, 由 VOCs 排放导致的城市地区臭氧和雾霾等复合型大气污染会对人类健康和自然环境带来不可逆的危害. 近年来, 生态环境部印发了《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》《2019 年地级及以上城市环境空气挥发性有机物监测方案》等文件, 方案将环境空气挥发性有机物列入监测任务.

本文建立了一种同时测定环境空气挥发性有机物中 117 种化合物的分析方法, 使用罐采样, 预浓缩气相色谱质谱联用系统分析, 确定了预浓缩、气相色谱、质谱的分析条件, 进行了精密度、准确度等测试, 为挥发性有机物的管控提供技术支撑.

### 1 实验部分

整套分析系统组成包括 Entec7016D 自动进样器, Entec7200 大气预浓缩仪, 岛津 QP-2020 气相色谱-质谱联用仪,

其中气相色谱部分配备 DeanSwitch 中心切割装置, 冷柱箱功能和 FID 检测器. 辅助系统包括清罐仪、高精度气体稀释装置、积分采样器及流量校准装置.

### 1.1 仪器与试剂

色谱柱: HP-AL/S, 25 m×0.32 mm×8 μm; DB-1, 60 m×0.25 mm×1 μm.; 阻尼柱 0.6 m×0.15 mm.

标准气: 57 组分有证标准气(四川中测), 1 μmol·μmol<sup>-1</sup>; 47 组分有证标准气(四川中测), 1 μmol·μmol<sup>-1</sup>; 13 种醛酮有证标准气(四川中测), 1 μmol·μmol<sup>-1</sup>. 内标标准气: 4 组分有证标准气, 组分分别为 一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d<sub>5</sub>、4-溴氟苯. 标准气使用气: 使用高精度气体稀释装置, 将标准气用高纯氮气稀释至 20 nmol·mol<sup>-1</sup>. 内标气使用气: 使用高精度气体稀释装置, 将标准气用高纯氮气稀释至 100 nmol·mol<sup>-1</sup>. 高纯氮气(99.999%), 高纯氦气(99.999%), 液氮.

### 1.2 仪器分析条件

预浓缩仪条件: 一级冷阱捕集温度-40℃, 解析温度为 10℃, 二级冷阱捕集温度为-60℃, 解析温度为 220℃; 三级冷阱温度设为-190℃, 加热温度为 60℃.

气相色谱和质谱条件: 进样口温度 200℃, 柱箱温度 5℃(保持 6 min), 5℃·min<sup>-1</sup> 升温至 190℃, 保持 7 min, 总程序时间 50 min; 离子源温度 200℃, 接口温度 200℃, 溶剂延迟时间 8 min; 扫描开始时间 9 min, 结束时间 50 min, 扫描方式 scan; 扫描范围(m/z)25—270; FID 检测器温度 200℃, 氢气流量 40 mL·min<sup>-1</sup>, 空气流量 400 mL·min<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 预浓缩条件优化

预浓缩仪为使用液氮制冷的三级冷阱系统, 其中一级冷阱为空阱, 主要去除水分和惰性气体, 二级冷阱为 TENAX 填料的阱, 主要去除二氧化碳和惰性气体, CO<sub>2</sub> 的沸点为-56℃, 将二级冷阱捕集温度设置为-60℃, 能够冷冻捕集大部分的 CO<sub>2</sub>, 三级冷阱是空的惰性化毛细管柱, 主要用于聚焦化合物, 优化化合物的峰形, 使峰宽更窄, 当分析的化合物包含甲醛时, 三级冷阱温度设置为-190℃, 对甲醛有更好的捕集效率.

### 2.2 中心切割时间的确定

中心切割是指在色谱运行过程中某一特定的时刻或特定的时间段内, 将一根色谱柱的流出物转移到第二根具有不同固定相的色谱柱上. 利用这一技术, 可以实现在同一仪器上的同一次分析运行中, 使用两根不同的色谱柱来提高 GC 的分离效能<sup>[2]</sup>. 中心切割的流路切换通过继电器开关及内置的辅助压力控制系统 (APC) 控制<sup>[3]</sup>, 由于 C<sub>2</sub> 化合物无法在 DB-1 色谱柱上有效分离, 将其通过中心切割切到流路 2 经 HP-AL/S 柱有效分离后进入 FID 检测器, 其余化合物通过流路 1, 经 DB-1 色谱柱分离后过阻尼柱进入质谱检测器. 图 1 为 117 种化合物的色谱图, 各化合物的保留时间及定量离子见表 1.

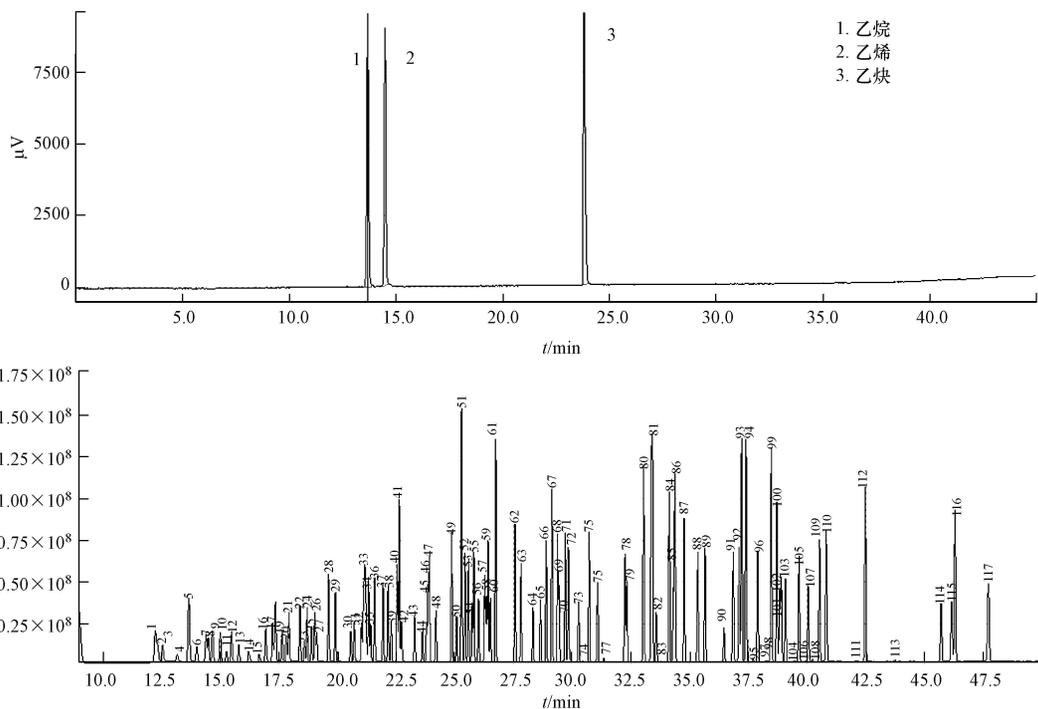


图 1 化合物色谱图

Fig.1 Chromatograms of compounds

表 1 化合物出峰顺序

Table 1 peak order of compounds

序号	化合物	保留时间/min	定量离子	序号	化合物	保留时间/min	定量离子	序号	化合物	保留时间/min	定量离子
1	甲醛	11.916	29	40	2-甲基戊烷	21.322	42	79	二溴一氯甲烷	29.824	129
2	丙烷	12.240	41	41	正丁醛	21.405	44	80	己醛	29.837	44
3	丙烯	12.340	29	42	2-丁酮	21.573	43	81	1,2-二溴乙烷	30.266	107
4	二氟二氯甲烷	12.551	85	43	3-甲基戊烷	21.933	57	82	正辛烷	30.718	43
5	一氯甲烷	13.171	50	44	1-己烯	22.152	41	83	四氯乙烯	31.074	166
6	异丁烷	13.673	27	45	顺式-1,2-二氯乙烯	22.288	61	84	氯苯	32.327	112
7	乙醛	13.656	29	46	乙酸乙酯	22.547	88	85	乙苯	33.035	106
8	二氯四氟乙烷	13.651	135	47	正己烷	22.626	86	86	间对二甲苯	33.400	105
9	氯乙烯	14.006	62	48	三氯甲烷	22.720	83	87	三溴甲烷	33.573	173
10	正丁烯	14.394	41	49	四氢呋喃	23.283	42	88	苯乙烯	34.125	104
11	丁二烯	14.493	54	50	丁烯醛	23.614	70	89	四氯乙烷	34.302	83
12	正丁烷	14.677	43	51	1,2-二氯乙烷	23.793	62	90	邻二甲苯	34.370	105
13	反式-2-丁烯	15.003	41	52	甲基环戊烷	23.857	56	91	正壬烷	34.763	43
14	一溴甲烷	15.269	96	53	2,4-二甲基戊烷	23.909	43	92	异丙苯	35.648	105
15	顺式-2-丁烯	15.484	41	54	1,1,1-三氯乙烷	24.191	97	93	苯甲醛	36.459	106
16	氯乙烷	15.792	64	55	苯	24.853	78	94	正丙苯	36.851	91
17	丙烯醛	16.939	56	56	四氯化碳	25.074	117	95	间乙基甲苯	37.100	105
18	丙酮	17.223	58	57	环己烷	25.277	56	96	对乙基甲苯	37.210	120
19	异戊烷	17.353	72	58	2-甲基己烷	25.432	43	97	1,3,5-三甲苯	37.397	120
20	丙醛	17.326	30	59	2,3-二甲基戊烷	25.572	56	98	邻乙基甲苯	37.894	105
21	一氟三氯甲烷	17.644	101	60	戊醛	25.730	44	99	1,2,4-三甲苯	38.474	120
22	异丙醇	17.81	45	61	3-甲基己烷	25.801	71	100	癸烷	38.712	57
23	1-戊烯	17.933	42	62	1,2-二氯丙烷	26.009	63	101	氯代甲苯	38.828	91
24	正戊烷	18.399	43	63	一溴二氯甲烷	26.268	83	102	对二氯苯	38.898	146
25	2-甲基-1,3-丁二烯	18.587	67	64	1,4-二氧六环	26.272	88	103	间二氯苯	39.074	146
26	反式-2-戊烯	18.700	55	65	三氯乙烯	26.339	130	104	1,2,3-三甲苯	39.656	105
27	1,1-二氯乙烯	18.89	61	66	2,2,4-三甲基戊烷	26.412	56	105	邻二氯苯	40.045	146
28	顺式-2-戊烯	19.026	55	67	甲基丙烯酸甲酯	26.507	69	106	间二乙基苯	40.529	105
29	二氯甲烷	19.108	49	68	正庚烷	26.733	71	107	间甲基苯甲醛	40.817	89
30	二硫化碳	19.614	76	69	反式-1,3-二氯-1-丙烯	27.557	75	108	对二乙基苯	40.812	134
31	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	19.617	101	70	4-甲基-2-戊酮	27.564	43	109	十一烷	42.477	71
32	2,2-二甲基丁烷	19.907	43	71	甲基环己烷	27.811	83	110	1,2,4-三氯苯	45.710	180
33	甲基丙烯醛	20.558	41	72	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	28.323	75	111	萘	46.154	128
34	反式-1,2-二氯乙烯 顺式-1,2-二氯乙烯	20.706	61	73	1,1,2-三氯乙烷	28.637	97	112	十二烷	46.298	57
35	1,1-二氯乙烷	21.020	63	74	2,3,4-三甲基戊烷	28.887	43	113	六氯丁二烯	47.719	225
36	环戊烷	21.137	55	75	甲苯	29.13	92	114	一溴一氯甲烷	22.532	49
37	甲基叔丁基醚	21.097	73	76	2-甲基庚烷	29.372	99	115	二氟苯	25.285	114
38	乙酸乙酯	21.216	86	77	2-己酮	29.43	100	116	氯苯D-5	32.241	117
39	2,3-二甲基丁烷	21.171	71	78	3-甲基庚烷	29.701	43	117	对溴氟苯	35.343	95

### 2.3 线性范围及线性关系

在清洗好抽真空后的苏马罐阀门处加入去除 VOCs 的纯水, 将其连接至高精度稀释仪, 打开阀门, 配制湿度为 50%, 浓度为  $20 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的混合标准气体, 配制浓度为  $100 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的内标气, 按照预浓缩条件和色谱质谱分析条件进样分析. 以 400 mL 进样体积为基准, 分别进样配制的混合标准气 10、25、50、100、200、300、400 mL, 对应的浓度分别为 0.5、1.25、2.5、5、10、15、20  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其中甲醛的线性范围为 2—20  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其他化合物的线性范围为 0.5—10  $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ . FID 检测器上的化合物按外标法建立曲线, 5 种化合物线性相关性都在 0.9995 以上, MS 检测的化合物按内标法建立曲线, 线性关系均在 0.990 以上, 化合物的平均相对响应因子在 0.02—3.35 之间, 响应因子的相对标准偏差均小于 20%.

### 2.4 检出限

配制 7 罐浓度为  $0.5 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  (甲醛为  $2.5 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 的混合标准气体, 进样分析, 按照检出限等于 7 此测试的标准偏差乘以 3.143 计算, 各化合物的检出限在  $0.006\text{—}0.115 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  之间, 定量限在  $0.024\text{—}0.46 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  之间.

### 2.5 精密度与准确度

浓度分别为  $0.5 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $2.5 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $10 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的混合标气进样 6 次进行分析系统精密度测试, 相对标准偏差范围为 0.5%—8%, 0.5%—7.5%, 0.5%—6%, 浓度分别为  $2.5 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $10 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的混合标气进样 6 次进行分析系统准确度测试, 回收率范围为 71%—112%, 75%—121%.

### 2.6 实际样品测试

对城市某点位环境空气用苏马罐采样 6 次后, 均按此方法进样分析, 6 次监测检出化合物的个数在 76—79 之间, 其中体积分数排在前十的化合物为甲醛、乙醛、丙酮、异丙醇、丙醛、正戊烷、异丁烷、乙烷、异戊烷、正丁烷, 浓度范围在  $0.84\text{—}9.15 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 使用此方法能满足环境空气中挥发性有机物的分析要求.

## 3 结论

本研究建立了预浓缩-中心切割-柱箱制冷气相色谱质谱法分析环境空气中 VOCs 的方法, 可以实现一次进样定性定量分析环境空气中 117 种化合物, 检出限及定量限、线性关系、精密度及准确度可满足环境空气中挥发性有机物的监测需求及环境管理要求, 是一种快速、高效、实用的方法, 能为挥发性有机物的管控提供技术支撑.

### 参考文献 (References)

- [1] 王红丽, 陈长虹, 黄成, 等. 上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物组成特征 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(9): 1750-1757.
- [2] 周志洪, 冯爽. 使用罐采样-大气预浓缩仪结合 Agilent 5977B 单四极杆气质联用系统分析大气中 104 种挥发性有机物 [J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1869-1872.
- [3] 单丹滢, 张焱, 曹冠, 等. 预浓缩/柱箱制冷 GCMS/FID 法测定大气中 117 种挥发性有机物 [J]. 环境化学, 2022, 41(1): 398-404.