

罐采样-低温浓缩-气相色谱-质谱法同时测定环境空气中116种挥发性有机物

姜玲, 宋晓娟, 李海燕, 王娟, 叶敏强

(江苏省连云港环境监测中心, 江苏 连云港 222001)

摘要:利用罐采样-低温浓缩-气相色谱-质谱联用仪结合冷柱箱技术,建立了一次进样同时分析环境空气中116种挥发性有机物的方法。利用苏玛罐采集环境空气样品,液氮低温冷凝浓缩进样,经配有冷柱箱的气相色谱-质谱法进行分析。通过优化冷凝参数和程序升温条件,最终用-35℃初始柱温成功保留住低碳组分,实现用一根色谱柱同时分离低碳和高碳组分。该方法仪器设备简单,无须安装中心切割器、辅助检测器等复杂配件,方法线性良好,精密度、准确度均满足质控要求,检出限为 0.03×10^{-9} ~ 0.10×10^{-9} ,能够满足环境空气中挥发性有机物的测定要求。

关键词:低温浓缩;气相色谱-质谱法;冷柱箱;挥发性有机物;环境空气

中图分类号:X171;O657.7

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)03-0024-07

Simultaneous Determination of 116 Volatile Organic Compounds in Ambient Air by GC-MS with Canister Sampling and Cryogenic Pre-concentrated System

JIANG Ling, SONG Xiao-juan, LI Hai-yan, WANG Juan, YE Min-qiang

(Jiangsu Lianyungang Environmental Monitoring Center, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: A method was established to simultaneously determine 116 volatile organic compounds (VOCs) in ambient air by GC-MS equipped with cold oven technique followed by canister sampling and cryogenic pre-concentration. Ambient air was collected by a SUMMA canister and pre-concentrated by liquid nitrogen. Total 116 VOCs was separated on one capillary column with only one injection and then analyzed by MS detector. By optimizing parameters of pre-concentration and temperature programming, low carbon compounds were successfully remained on the capillary column with initial temperature starting at -35℃. Therefore, both low-carbon and high-carbon compounds could be simultaneously separated on one capillary column. This instrument was simple without too many accessories such as deans switch and auxiliary detectors. The quantitative method exhibited a good linearity. Both the precision and accuracy could meet the quality control requirements. The detection limits were in the range of 0.03×10^{-9} to 0.10×10^{-9} , and this method was applicable for the determination of VOCs in ambient air.

Key words: Cryogenic pre-concentration; GC-MS; Cold oven; VOCs; Ambient air

挥发性有机物(VOCs)是对流层臭氧生成的重要前体物^[1-3],为理清臭氧生成潜势较高的VOCs物种,掌握其浓度水平和变化规律,生态环境部自2018年开始在重点地区实施VOCs监测工作,之后通过每年的例行监测、加密监测和自动监测,构建并逐步完善了全国光化学监测网。2020年7月,江苏省生态环境厅印发了《全省挥发性有机物强

化监测方案》,强调要严格落实质量保证与质量控制措施,切实提升数据质量。因此,探索准确、高效的VOCs分析方法,保障VOCs监测结果的可靠性,是精准决策的重要依据。

由于环境空气中VOCs物种较多,不同物种对应的最佳分析方法往往不同,一般分为3个类别:(1)乙烷、乙烯、乙炔等沸点很低的低碳类物种,经

收稿日期:2021-01-15;修订日期:2021-02-10

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1814)

作者简介:姜玲(1968—),女,高级工程师,本科,主要从事环境监测和环境质量综合分析工作。

苏玛罐采样浓缩后,通过气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)进行分析^[4]; (2) 13种醛酮类,经2,4-二硝基苯肼(DNPH)小柱吸附,解吸后通过高效液相色谱法进行分析^[5-7]; (3) 其余物种,经苏玛罐采样浓缩后,通过气相色谱-质谱法(GC-MS)进行分析^[8-9]。这些方法虽然定量准确,但费时费力,采样烦琐,对仪器稳定性要求较高,现利用罐采样-低温浓缩-气相色谱-质谱法实现在低温下开启程序升温,对低碳类物质具有较强的保留作用,很好地解决了低碳物质的分析难点。同时,对12种醛酮类化合物(甲醛除外)能够获得比传统方法更低的检出限,一次进样可实现116种VOCs的分析,且无须安装中心切割器、氢火焰离子化检测器等配件,节省人力、物力,但甲醛的分析方法还须进一步完善。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

7890B-5977A型气相色谱-质谱仪(配冷柱箱,美国Agilent公司); AB-1MS型色谱柱(60 m × 0.32 mm × 1.0 μm, 美国Abel公司); 7200型大气预浓缩仪(美国Entech公司); 4600A型气体稀释仪(美国Entech公司); 3100A型清罐仪(美国Entech公司); CS1200ES4恒流量采样器(美国Entech公司); 硅烷化苏玛罐(6L, 美国Restek公司)。

1.1.2 试剂

外标标准气体: 70种VOCs[57种臭氧前体物(PAMS)和13种醛酮类, 1.0×10^{-6} , 1 L, 美国Linde公司]; 65种美国环保署(EPA)有毒物质(TO)系列(TO-15) (1.0×10^{-6} , 1 L, 美国Linde公司)。内标标准气体: 溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5、对溴氟苯 (1.0×10^{-6} , 1 L, 美国Linde公司)。辅助气体: 高纯氮气、高纯氦气(纯度 > 99.999%, 南京特种气体厂股份有限公司)。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 预浓缩仪条件

取样体积400 mL, 冷阱除水(CTD)浓缩模式。

一级冷阱: 除水温度-40℃, 解吸温度10℃, 烘烤温度150℃, 烘烤时间15 min。

二级冷阱: 捕集温度-100℃, 除二氧化碳(CO₂)温度-50℃, 解吸温度220℃, 烘烤温度

220℃, 烘烤时间15 min。

三级冷阱: 聚焦温度-175℃, 解吸时间2.5 min。

1.2.2 气相色谱仪条件

进样口温度: 220℃; 载气流量: 1.5 mL/min; 分流比: 20:1; 程序升温: -35℃(保持4 min), 以8℃/min升到50℃(保持1 min), 再以5℃/min升到120℃(保持2 min), 最后以8℃/min升到200℃(保持3 min)。

1.2.3 质谱仪条件

离子源: 电子轰击惰性离子源; 离子源温度: 230℃; 四极杆温度: 150℃; 传输线温度: 250℃; 调谐方式: 全氟三丁胺自动调谐; 仪器性能检查: BFB调谐; 溶剂延迟: 3 min; 扫描方式: 分段全扫描, 3~4.9 min扫描范围为23.5~27.5 u, 4.9~44 min扫描范围为28.5~270 u。

1.3 实验方法

1.3.1 标气配制

配制标准使用气: 通过气体稀释仪将70种VOCs和65种TO-15用高纯氮气混合稀释成 10.0×10^{-9} 和 20.0×10^{-9} 两个体积分数的气体, 分别充入2个苏玛罐中。将内标标准气体稀释成体积分数为 100×10^{-9} 的气体, 充入1个苏玛罐中。

样品进样体积设为400 mL, 当内标气体进样体积为400 mL时, 对应体积分数为苏玛罐内气体本身体积分数(100×10^{-9}), 而内标实际进样体积为20 mL, 相当于通过减小进样量对内标进行了稀释, 稀释后内标体积分数为 5.0×10^{-9} ; 外标气体进样体积分别为: 20 mL (10.0×10^{-9}), 40 mL (10.0×10^{-9}), 40 mL (20.0×10^{-9}), 100 mL (20.0×10^{-9}), 150 mL (20.0×10^{-9}), 200 mL (20.0×10^{-9}), 同理, 通过体积换算, 得到外标标气的体积分数系列分别为: 0.50×10^{-9} , 1.00×10^{-9} , 2.00×10^{-9} , 5.00×10^{-9} , 7.50×10^{-9} , 10.0×10^{-9} 。

1.3.2 样品采集与分析

罐清洗: 采集环境空气的苏玛罐不能与废气混用, 一般加热清洗6个循环, 抽真空至6.67 Pa以下, 每清洗20个随机抽取一个做空白检验。清洗后的苏玛罐可于室温下存放20 d, 采样前测量罐压力, 若真空低于-101 346 Pa则不能使用, 并对苏玛罐进行密闭性检查。

采样: 恒流量采样器在使用前应进行流量校

准,采集一段时间的平均样品后,苏玛罐应留有一定的真空度,罐压一般为 $-16\ 891\sim-6\ 756\text{ Pa}$,否则重新校准采样流量。空气样品一般10 d内分析完毕。

分析:预浓缩仪内标接口接内标标准使用气,外标接口接PAMS和TO-15混合标准使用气,1号进样位接空白罐(高纯氮气,99 974 Pa),采集样品接至自动进样器。通过保留时间和美国国家标准与技术研究院(NIST)谱图检索进行定性,内标法进行定量。

1.4 质控措施

1.4.1 空白样

实验室空白和全程序空白目标物浓度均应低于方法测定下限,否则应从罐空白、气体稀释仪、预浓缩系统、气质联用仪等方面查找原因。

1.4.2 平行样

实验室平行样:每10个样品或每批次(<10 个样品/批)分析一个平行样,目标物的相对偏差应 $\leq 30.0\%$ 。

现场平行样:常规监测期间,每月采1个现场平行样;加密监测期间,每批次采1个现场平行样。目标物的相对偏差应 $\leq 30.0\%$ 。

1.4.3 校准曲线

校准曲线:至少使用2个浓度点的标准使用气,通过改变进样体积绘制校准曲线,校准曲线至少有5个浓度点,目标物相对响应因子的相对标准偏差(RSD)应 $\leq 30.0\%$ 。

连续校准:每24 h分析一次校准曲线的中间浓度点或低浓度点,测定结果与初始浓度值的相对偏差应 $\leq 30.0\%$ 。

1.4.4 内标稳定性

样品内标的保留时间与最近绘制校准曲线中内标的保留时间偏差应 $\leq 20\text{ s}$,定量离子峰面积变化为60%~140%。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

2.1.1 预浓缩条件优化

在三级冷阱预浓缩中,一级冷凝的主要作用是去除样品中的水汽,二级冷凝主要去除 CO_2 的干扰,三级冷凝主要对目标物进行浓缩。其中,三级冷凝的聚焦温度对目标物的响应影响较为明显。在一级和二级冷凝优化好的基础上,开展条件实

验,对三级冷凝的聚焦温度进行了优化。

聚焦温度分为以下几种: -100 、 -120 、 -140 、 -150 、 -160 、 -170 、 -175 和 $-180\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于低碳物质更难冷凝,因此主要对低碳物质的聚焦温度进行了优化,现以乙烷、乙烯、乙炔、丙烯和丙烷5种物质(5×10^{-9})为例,绘制响应值的变化趋势(图1)。由图1可见, $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 时任何VOCs都不能被冷凝。随着温度继续降低,丙烯和丙烷逐渐出现响应信号,乙炔大约要降至 $-150\text{ }^\circ\text{C}$ 才有稳定的响应信号,乙烯和乙烷最难冷凝,至少到 $-160\text{ }^\circ\text{C}$ 才会有稳定信号。为切实保证所有组分均获得最大程度的聚焦,最终将聚焦温度设为 $-175\text{ }^\circ\text{C}$,温度继续降低,组分的响应变化不大,但对液氮的消耗更高。

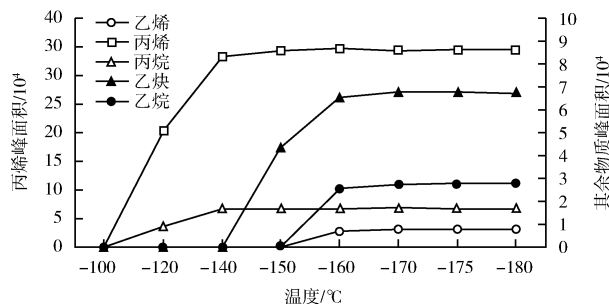


图1 三级冷凝聚焦温度对VOCs响应值的影响

2.1.2 气相色谱-质谱条件优化

气相色谱法分析VOCs通常以 $35\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 为起点开启程序升温,如《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759—2015)中推荐的条件为: $35\text{ }^\circ\text{C}$ (保持5 min),以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ (保持7 min),以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ (保持4 min)^[10]。该方法可以实现大部分VOCs的测定,但乙烷、乙烯和乙炔3种物质沸点很低,常规的升温程序无法在柱头保留,不能出峰。

现利用冷柱箱以 $<0\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温开启程序升温,根据3种物质的峰形及响应值变化,不断优化得到最佳程序升温的起点为 $-35\text{ }^\circ\text{C}$ 。即升温程序为: $-35\text{ }^\circ\text{C}$ (保持4 min),以 $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ (保持0 min),以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ (保持0 min),以 $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ (保持3 min)。根据程序升温的优化结果,对116种VOCs标准气体(5.00×10^{-9})进行分段全扫描,标准总离子流图见图2(序号对应的物质名称见表1)。

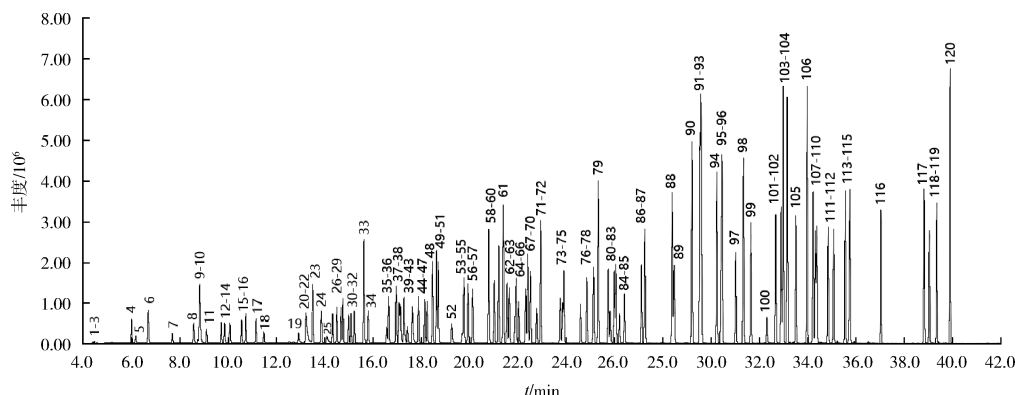


图 2 116 种 VOCs 的标准总离子流图

由图 2 可见,116 种组分峰形良好(其中 48, 61, 88 和 98 为内标物质),在全扫描模式下,目标物的质谱图与 NIST 谱库进行比较,离子碎片数和相对丰度基本一致,匹配度均 $>90\%$,能够保证定性准确和定量可靠。

2.2 实验结果

2.2.1 校准曲线

根据 1.3.1 所述标准系列,由低浓度至高浓度进行测定,以目标物浓度与内标物浓度之比为横坐标,目标物响应值与内标物响应值之比为纵坐标,绘制了 116 种 VOCs 的 6 点校准曲线。采用响应因子均值法进行线性拟合,线性方程见表 1,116 种 VOCs 相对响应因子的相对标准偏差(RSD)为 $4.4\% \sim 23.7\%$,均符合质控要求。

2.2.2 检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020),对本方法的检出限进行了测定。将 5.0×10^{-9} 标准气体进样 20 mL(当样品进样体积为 40 mL 时,相当于体积分数为 0.25×10^{-9}),连续进行 7 次测定,根据以下公式计算方法检出限,并以 4 倍检出限作为测定下限。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中:MDL——方法检出限; $t_{(n-1, 0.99)}$ ——自由度为 $n-1$,置信度为 99% 时的 t 分布,当 $n=7$ 时, $t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$; S —— n 次平行测定的标准偏差。

由表 1 可知,116 种 VOCs 的检出限为 $0.03 \times 10^{-9} \sim 0.10 \times 10^{-9}$,均 $\leq 0.10 \times 10^{-9}$ 。其中 12 种醛酮类(乙醛、丙醛、丙烯醛、丁醛、丁烯醛、丙酮、2-丁酮、甲基丙烯醛、戊醛、己醛、苯甲醛、间甲基

苯甲醛)的检出限均低于高效液相色谱法的检出限^[5]。

2.2.3 精密度和加标回收率

为评价方法的稳定性,将 10.0×10^{-9} 标准气体进样 40 mL(当样品进样体积为 400 mL 时,相当于体积分数为 1.0×10^{-9}),日内重复进行 7 次测定,并且连续 7 日进行测定,分别计算该方法的日内精密度和日间精密度。由表 1 可知,116 种 VOCs 日内响应值的 RSD 为 $3.0\% \sim 19.6\%$,日间响应值的 RSD 为 $1.5\% \sim 26.8\%$,即方法的稳定性符合质控要求。

将样品罐连接至自动进样器,进样体积为 400 mL,先检测样品浓度,然后在 2 号位连接 VOCs 混合标气(10×10^{-9}),与样品罐同时进样,标气罐与样品罐进样体积分别为 40 mL 和 400 mL,相当于样品加标量为 1×10^{-9} ,由此计算目标物的加标回收率。由表 1 可知,116 种物质的加标回收率为 $72.0\% \sim 118.0\%$,符合质控要求。

2.3 实际样品测定

用苏玛罐采集连云港市某区域的空气样品,连续采样 24 h,根据上述方法,进样 400 mL 进行分析,总离子流图见图 3(序号对应的物质名称见表 1)。由图 3 可见,在前处理条件和仪器参数下,环境空气样品无水和 CO_2 的干扰,VOCs 物种出峰清晰,能够准确定量。定量结果表明,116 种 VOCs 中共检出 47 种,总体积分数为 26.2×10^{-9} ,范围为 $0.03 \times 10^{-9} \sim 5.12 \times 10^{-9}$,其中,乙醛、丙酮、丙烷、乙烷、氯甲烷、乙烯、正丁烷等 VOCs 物种的体积分数均 $>1.0 \times 10^{-9}$ 。

表 1 116 种 VOCs 的测定方法参数

序号	物种名称	保留时间/min	线性方程	RSD(相对 响应因子)/%	检出限/ 10^{-9}	RSD(日内 响应值)/%	RSD(日间 响应值)/%	回收率/%
1	乙烯	4.264	$y = 0.056\ 47x$	10.2	0.10	14.6	8.4	92.0
2	乙炔	4.329	$y = 0.120\ 4x$	7.5	0.07	11.3	6.5	97.0
3	乙烷	4.429	$y = 0.049\ 98x$	4.4	0.07	12.3	6.0	104.0
4	丙烯	5.827	$y = 0.281\ 8x$	12.5	0.08	8.3	6.4	90.5
5	丙烷	5.989	$y = 0.116\ 6x$	7.5	0.04	17.3	5.8	98.0
6	二氟二氯甲烷	6.498	$y = 1.629x$	5.4	0.04	14.2	7.4	100.0
7	氯甲烷	7.500	$y = 0.451\ 0x$	4.7	0.05	14.4	7.1	99.0
8	异丁烷	8.372	$y = 0.775\ 2x$	9.9	0.05	10.3	6.6	92.0
9	乙醛	8.786	$y = 0.775\ 4x$	9.9	0.06	13.3	18.5	114.0
10	四氟二氯乙烷	8.613	$y = 1.891x$	5.4	0.05	6.7	7.3	102.0
11	氯乙烯	8.915	$y = 0.593\ 2x$	8.9	0.06	9.6	7.2	95.0
12	正丁烯	9.514	$y = 0.516\ 2x$	12.1	0.04	7.7	7.0	92.0
13	1,3-丁二烯	9.654	$y = 0.399\ 0x$	12.1	0.05	8.7	7.1	91.0
14	正丁烷	9.872	$y = 0.698\ 1x$	7.7	0.05	7.5	6.9	96.0
15	顺-2-丁烯	10.963	$y = 0.419\ 3x$	9.5	0.05	7.7	7.2	94.0
16	溴甲烷	10.549	$y = 0.710\ 6x$	5.0	0.05	6.6	7.2	102.0
17	反-2-丁烯	10.359	$y = 0.392\ 1x$	10.7	0.04	7.9	7.5	92.0
18	氯乙烷	11.287	$y = 0.350\ 1x$	5.6	0.04	5.6	7.4	100.0
19	丙烯醛	12.692	$y = 0.201\ 5x$	10.9	0.06	8.7	9.6	92.5
20	异戊烷	13.016	$y = 0.057\ 06x$	7.7	0.06	5.6	8.1	99.0
21	丙酮	13.005	$y = 0.842\ 7x$	5.0	0.10	4.6	11.3	103.5
22	丙醛	13.089	$y = 0.483\ 5x$	5.9	0.05	8.2	6.9	108.0
23	三氯氟甲烷	13.307	$y = 1.764x$	5.5	0.04	5.2	6.9	106.0
24	1-戊烯	13.654	$y = 0.458\ 4x$	6.1	0.05	5.0	7.8	101.0
25	异丙醇	13.822	$y = 0.542\ 1x$	18.3	0.10	6.7	14.1	96.0
26	正戊烷	14.124	$y = 0.619\ 2x$	4.7	0.05	3.1	7.0	105.0
27	异戊二烯	14.303	$y = 0.630\ 1x$	6.5	0.05	5.2	7.0	103.0
28	反-2-戊烯	14.471	$y = 0.817\ 9x$	6.4	0.04	3.9	7.1	105.0
29	1,1-二氯乙烯	14.555	$y = 0.815\ 7x$	6.0	0.05	5.0	7.7	108.0
30	顺-2-戊烯	14.784	$y = 0.696\ 7x$	5.7	0.04	4.3	7.5	107.0
31	二氯甲烷	14.891	$y = 0.546\ 5x$	6.7	0.06	3.0	7.0	113.0
32	二硫化碳	15.031	$y = 1.525x$	5.8	0.05	5.2	8.5	110.0
33	三氯三氟乙烷	15.411	$y = 1.681x$	11.1	0.05	9.0	5.3	101.0
34	2,2-二甲基丁烷	15.584	$y = 0.866\ 5x$	16.3	0.10	16.6	11.3	74.0
35	甲基丙烯醛	16.334	$y = 0.404\ 9x$	19.9	0.04	17.4	16.8	85.0
36	反-1,2-二氯乙烷	16.440	$y = 0.914\ 0x$	7.8	0.05	9.9	17.4	99.0
37	1,1-二氯乙烷	16.737	$y = 1.198x$	5.4	0.05	7.2	7.3	103.0
38	环戊烷	16.754	$y = 0.829\ 2x$	10.3	0.04	8.0	8.1	96.0
39	2,3-二甲基丁烷	16.866	$y = 1.269x$	8.6	0.05	9.1	8.7	99.0
40	甲基叔丁基醚	16.882	$y = 1.701x$	11.3	0.04	8.8	7.4	98.0
41	2-甲基戊烷	17.062	$y = 0.618\ 3x$	10.1	0.05	8.6	8.0	95.0
42	乙酸乙烯酯	17.380	$y = 1.907x$	9.4	0.07	7.8	11.3	98.0
43	正丁醛	17.190	$y = 0.252\ 8x$	15.4	0.04	10.2	9.1	91.0
44	2-丁酮	17.380	$y = 0.953\ 4x$	9.4	0.10	8.0	11.6	97.5
45	3-甲基戊烷	17.660	$y = 1.152x$	11.6	0.05	8.8	8.6	94.0
46	1-己烯	17.918	$y = 0.624\ 4x$	14.5	0.04	9.7	8.5	92.0
47	顺-1,2-二氯乙烯	18.029	$y = 0.855\ 2x$	6.8	0.04	8.8	8.1	100.0
49	正己烷	18.404	$y = 0.983\ 7x$	8.3	0.08	7.1	7.6	101.5
50	乙酸乙酯	18.460	$y = 0.327\ 1x$	9.0	0.05	7.4	10.7	101.0
51	三氯甲烷	18.483	$y = 1.529x$	6.9	0.05	7.0	6.7	109.0
52	四氢呋喃	18.997	$y = 0.459\ 6x$	17.7	0.06	9.3	10.2	87.0

续 表

序号	物种名称	保留时间/min	线性方程	RSD(相对 响应因子)/%	检出限/ 10^{-9}	RSD(日内 响应值)/%	RSD(日间 响应值)/%	回收率/%
53	丁烯醛	19.428	$y=0.435\ 0x$	9.5	0.09	13.9	7.3	72.0
54	1,2-二氯乙烷	19.523	$y=0.843\ 2x$	5.9	0.05	7.1	7.7	105.0
55	甲基环戊烷	19.540	$y=1.271\ x$	11.2	0.05	7.8	9.0	98.0
56	2,4-二甲基戊烷	19.702	$y=1.201\ x$	10.3	0.04	8.0	8.3	96.0
57	1,1,1-三氯乙烷	19.898	$y=1.527\ x$	5.2	0.05	7.8	7.5	104.0
58	苯	20.564	$y=0.629\ 5x$	8.0	0.06	7.5	7.7	102.0
59	四氯化碳	20.788	$y=0.450\ 9x$	5.1	0.05	8.1	8.1	106.0
60	环己烷	20.972	$y=0.278\ 9x$	10.0	0.06	8.7	7.7	100.5
62	2-甲基己烷	21.308	$y=0.298\ 6x$	7.5	0.05	6.5	7.8	102.0
63	2,3-二甲基戊烷	21.398	$y=0.304\ 6x$	6.9	0.04	5.9	7.6	104.0
64	戊醛	21.627	$y=0.075\ 27x$	16.1	0.06	7.2	9.5	90.0
65	3-甲基己烷	21.683	$y=0.228\ 7x$	8.1	0.04	7.0	7.7	103.0
66	1,2-二氯丙烷	21.801	$y=0.205\ 3x$	5.8	0.05	6.4	7.7	105.0
67	一溴二氯甲烷	22.091	$y=0.424\ 2x$	5.2	0.04	7.9	8.0	104.0
68	1,4-二恶烷	22.153	$y=0.121\ 3x$	12.4	0.10	16.7	26.8	74.0
69	三氯乙烯	22.175	$y=0.330\ 6x$	8.4	0.05	9.4	8.0	104.0
70	2,2,4-三甲基戊烷	22.271	$y=0.833\ 3x$	7.2	0.05	7.0	8.1	105.0
71	甲基丙烯酸甲酯	22.522	$y=0.180\ 9x$	18.1	0.04	11.2	10.3	85.0
72	正庚烷	22.701	$y=0.233\ 7x$	9.3	0.07	5.4	7.2	109.0
73	顺-1,3-二氯丙烯	23.518	$y=0.319\ 2x$	18.0	0.04	14.5	10.4	86.0
74	4-甲基-2-戊酮	23.580	$y=0.269\ 6x$	23.7	0.08	14.1	19.7	83.0
75	甲基环己烷	23.658	$y=0.406\ 4x$	8.4	0.05	7.3	8.8	104.0
76	反-1,3-二氯丙烯	24.357	$y=0.262\ 7x$	20.0	0.04	14.5	10.4	82.0
77	1,1,2-三氯乙烷	24.615	$y=0.283\ 3x$	5.4	0.05	7.6	7.5	103.0
78	2,3,4-三甲基戊烷	24.878	$y=0.505\ 2x$	13.2	0.05	8.9	8.5	98.0
79	甲苯	25.085	$y=0.896\ 0x$	9.2	0.07	7.2	6.9	108.5
80	2-甲基庚烷	25.482	$y=0.455\ 8x$	11.1	0.05	7.4	8.0	100.0
81	2-己酮	25.549	$y=0.266\ 4x$	6.7	0.10	19.6	11.3	78.0
82	二溴一氯甲烷	25.751	$y=0.576\ 4x$	5.9	0.04	8.3	7.0	108.0
83	3-甲基庚烷	25.801	$y=0.335\ 6x$	9.2	0.05	6.3	7.2	107.0
84	己醛	25.946	$y=0.112\ 5x$	18.7	0.10	6.6	9.8	84.0
85	1,1-二溴乙烷	26.165	$y=0.477\ 4x$	5.9	0.04	7.9	7.6	106.0
86	正辛烷	26.853	$y=0.283\ 6x$	15.5	0.03	10.3	8.3	95.0
87	四氯乙烯	27.009	$y=0.523\ 2x$	6.3	0.04	7.9	5.6	110.0
89	氯苯	28.218	$y=0.785\ 5x$	6.1	0.03	6.8	5.9	106.0
90	乙苯	28.951	$y=1.123\ x$	9.5	0.07	6.2	6.0	105.5
91/92	对/间二甲苯	29.276	$y=0.445\ 1x$	10.4	0.10	8.5	8.7	106.8
93	三溴甲烷	29.348	$y=0.567\ 8x$	9.5	0.04	8.5	5.3	113.0
94	苯乙烯	29.980	$y=0.699\ 7x$	10.2	0.06	7.3	5.7	103.0
95	1,1,2,2-四氯乙烷	30.154	$y=0.629\ 7x$	11.7	0.05	4.6	3.4	115.0
96	邻二甲苯	30.193	$y=0.865\ 9x$	11.8	0.05	4.8	4.5	115.0
97	正壬烷	30.758	$y=0.446\ 4x$	10.1	0.05	5.2	5.8	105.0
99	异丙苯	31.396	$y=1.300\ x$	8.6	0.04	5.3	4.5	104.0
100	苯甲醛	32.056	$y=0.225\ 0x$	16.2	0.10	4.6	2.2	74.0
101	正丙苯	32.431	$y=1.524\ x$	11.3	0.05	5.8	4.8	102.0
102	间乙基甲苯	32.660	$y=1.300\ x$	9.5	0.05	4.7	3.9	104.0
103	对乙基甲苯	32.739	$y=1.265\ x$	14.5	0.07	5.0	3.3	118.0
104	1,3,5-三甲苯	32.907	$y=1.023\ x$	13.7	0.07	5.2	2.7	117.5
105	邻乙基甲苯	33.270	$y=1.245\ x$	9.8	0.05	4.6	3.0	106.0
106	1,2,4-三甲苯	33.740	$y=1.019\ x$	12.2	0.07	4.7	2.1	112.5
107	苄基氯	33.975	$y=0.621\ 2x$	15.5	0.04	13.4	3.6	85.0
108	1,3-二氯苯	33.998	$y=0.776\ 7x$	11.4	0.05	6.7	2.3	113.0
109	癸烷	34.082	$y=0.563\ 5x$	13.2	0.05	3.2	3.8	116.0

续 表								
序号	物种名称	保留时间/min	线性方程	RSD(相对 响应因子)/%	检出限/ 10^{-9}	RSD(日内 响应值)/%	RSD(日间 响应值)/%	回收率/%
110	1,4-二氯苯	34.143	$y = 0.7713x$	12.0	0.05	7.2	2.3	114.0
111	1,2,3-三甲苯	34.613	$y = 1.006x$	11.5	0.04	5.7	1.5	103.0
112	1,2-二氯苯	34.848	$y = 0.7307x$	8.9	0.04	7.1	3.4	108.0
113	间二乙苯	35.324	$y = 0.3781x$	11.3	0.05	6.4	2.3	101.0
114	间甲基苯甲醛	35.508	$y = 0.1413x$	16.9	0.10	6.4	16.9	87.0
115	对二乙苯	35.514	$y = 0.3919x$	10.0	0.05	5.0	3.6	108.0
116	正十一烷	36.795	$y = 0.6238x$	11.1	0.06	4.4	2.4	104.0
117	1,2,4-三氯苯	38.602	$y = 0.5880x$	10.6	0.05	9.4	2.4	81.0
118	萘	38.821	$y = 1.028x$	16.5	0.06	5.6	2.0	84.0
119	正十二烷	39.112	$y = 0.5948x$	11.3	0.06	6.3	3.2	105.0
120	六氯丁二烯	39.677	$y = 0.6278x$	11.9	0.04	14.0	12.4	109.0

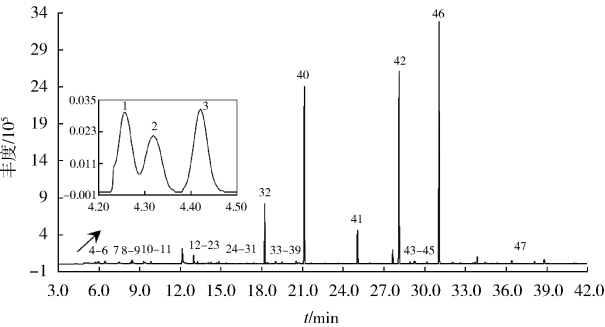


图 3 连云港市某区域环境空气 VOCs 总离子流图

3 结语

建立了一种利用苏玛罐采样,低温浓缩-气相色谱-质谱联用仪进样分析环境空气 VOCs 的方法。通过条件优化,以-35℃的初始柱温成功保留住低碳组分,实现了用一根色谱柱同时分离 116 种 VOCs 组分。实验结果表明,用内标法定量其线性良好,相对响应因子的 RSD 均 < 30%。精密度和加标回收率均符合要求,能够保证方法的稳定性和准确性。116 种 VOCs 的检出限均 ≤ 0.10 × 10⁻⁹,能够满足环境空气的监测要求。

[参考文献]

[1] SHAO M, LU S H, LIU Y, et al. Volatile organic compounds measured in summer in Beijing and their role in ground-level o-

zone formation [J]. Journal of Geophysical Research, 2009, 114 (D00G06).

[2] TANG G, WANG Y, LI X, et al. Spatial-temporal variations in surface ozone in Northern China as observed during 2009—2010 and possible implications for future air quality control strategies [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12: 2757—2776.

[3] XUE L K, WANG T, GAO J, et al. Ground-level ozone in four Chinese cities: precursors, regional transport and heterogeneous processes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14: 13175—13188.

[4] 李光辉, 蒋斌, 王思行, 等. 罐采样-预浓缩/气相色谱-质谱联用测定污染源废气中 118 种挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2020, 39(12): 1441—1450.

[5] 环境保护部. 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法: HJ 683—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.

[6] 霍茵, 邱雄雄, 詹松. 超高效液相色谱测定空气中 13 种醛酮类化合物[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1823—1825.

[7] MARK E B. 使用超高效液相色谱 ACQUITY UPLC 快速分析醛酮类化合物[J]. 环境化学, 2008, 27(4): 549—550.

[8] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样气相色谱-质谱法: HJ 759—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.

[9] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法: HJ 644—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.

[10] 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.