

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

李光辉¹

(1.暨南大学环境与气候学院, 广东广州 511443)

摘要: 该文采用预浓缩/气相色谱-质谱联用仪(配 FID 检测器), 结合 Dean Switch 中心切割和冷柱箱技术建立了一针进样同时测定污染源废气中 118 种挥发性有机物(VOCs)的分析方法。废气样品采用苏玛罐收集, 稀释后进系统分析, 其中 C₂~C₃ 组分在 FID 上测定, 外标法定量; 其他物在质谱(MS)上测定, 内标法定量。结果显示, 118 种 VOCs 在 0.5~30 nmol/mol 浓度范围内线性良好, 相关系数(r^2)为 0.995 3~0.999 9, 方法检出限为 0.01~0.38 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 定量下限为 0.03~1.51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 在低、中、高 3 个加标水平下的回收率为 83.7%~107%, 相对标准偏差(RSD)为 0.37%~5.2 % ($n=7$); 将其应用于移动污染源(叉车)及固定污染源(制鞋厂、家具厂、印刷厂、塑料厂、造船厂)废气样品中 VOCs 的测定, 均检出不同程度的 VOCs 污染, 其中叉车尾气中总 VOCs(TVOC)含量为 33.50~35.25 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 固定污染源废气中 TVOC 为 44.54~211.71 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。该方法简便快速、稳定灵敏、准确度高, 适用于移动污染源和固定污染源废气中 VOCs 的定性定量分析。

关键词: 挥发性有机物; 预浓缩; 气相色谱-质谱联用; 源排放; 苏玛罐

中图分类号: O657.71

文献标识码: A

Determination of 118 Volatile Organic Compounds in Source Emission by Canister Sampling-Preconcentrator/Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Li Guang-hui¹

(1. Institute for Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China)

Abstract: An analytical method was established for the determination of 118 volatile organic compounds (VOCs) in source emission by preconcentrator-gas chromatography-mass spectrometry (equipped with a FID detector) in combination with Deans Switch and cold oven technology. Samples were collected with canister, and diluted before being analyzed. C₂-C₃

compounds were determined by FID, and quantified by external standard method. The remaining compounds were determined by mass spectrometry (MS), and quantified by internal standard method. Results showed that the calibration curves for 118 VOCs exhibited good linearity in the concentration range of 0.5-30 nmol/mol, with the correlation coefficients (r^2) were within 0.9953-0.9999. The limits of detection and the limits of quantification were 0.01-0.38 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 0.03-1.51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The average recoveries at low, medium and high spiked levels were in the range of 83.7 %-107 % with the relative standard deviations (RSDs, $n=7$) of 0.37 %-5.2 %.. The method was applied to measure the VOCs in the exhaust gases of mobile source (forklift) and stationary sources (shoe factory, furniture factory, printery, plastic factory and shipyard) were analyzed by this method, and showed varying degrees of VOCs pollution among them. The concentration of total VOCs (TVOC) in exhaust gases from the forklift and stationary sources were 33.50-35.25 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ and 44.54-211.71 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The method was simple, fast, stable, sensitive and accurate, and was suitable for the determination of VOCs in mobile and stationary source emissions.

Key words: volatile organic compounds; preconcentrator; gas chromatography-mass spectrometry; source emission; summa canister

挥发性有机物 (VOCs) 是大气中广泛存在的一类重要痕量有机化合物, 其成分复杂, 主要包括非甲烷碳氢化合物、卤代烃、含氧有机化合物、含氮有机化合物、含硫有机化合物等^[1]。VOCs 是二次有机气溶胶及臭氧的重要前体物^[2], 对区域大气复合污染有重要影响^[3]; 此外部分 VOCs 为有毒有害气体, 可刺激人体感觉器官、增加患癌风险等^[4-5]。城市大气中 VOCs 主要来源于人为源排放(包括固定污染源和移动污染源^[6])。目前我国针对固定污染源废气中 VOCs 的检测, 已制定了一系列的标准方法^[7-11], 其中多种类化合物分析以 HJ734-2014^[7]为主, 但该方法分析 VOCs 组分较少, 低沸点、高光化学活性的 VOCs 难以准确测定, 并且废气中酸、碱、氧化剂等对采样管吸附剂的破坏不可逆^[12]; 而对于移动污染源废气中 VOCs 的检测, 目前尚未颁布相关的标准方法。为了探索移动污染源废气中 VOCs 的检测方法, 同时准确分析固定污染源废气中更多的 VOCs 种类及组分, 本研究借鉴环境空气中 VOCs 检测方法的最新研究成果^[13-15], 采用苏玛罐采样, 预浓缩-气质联用系统 (配 FID 检测器), 并结合 Dean Switch 中心切割和冷柱箱技术, 建立了适用于固定污染源和移动污染源废气样品的 VOCs 检测方法, 实现了一针进样测定 118 种 VOCs。该方法结合了预浓缩

大体积进样、气相色谱高分离性及质谱（MS）准确定性、高灵敏度等优点，具有方法检出限低、稳定性好、精密度高、定量准确等特点；满足分析污染源废气中 VOCs 的需求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B/5977 气相色谱-质谱联用仪（配备 FID 检测器、冷柱箱、Deans Switch 中心切割装置）；Entech7200 预浓缩仪；Entech4700 静态稀释仪；Entech3100 苏玛罐清洗仪；Restek 苏玛罐（3.2、6、15 L）。

标准气：65 种有毒害挥发性有机物（TO-15）、57 种臭氧前体物（PAMS）及 13 种醛酮类化合物标准气体，内标气：一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-D5 及 4-溴氟苯（同为调谐气），均购于美国 LINDE 公司，浓度均为 1 $\mu\text{mol/mol}$ ；其他气体(纯度>99.999%)：高纯氮气、高纯氦气、高纯氢气、干空、液氮；超纯水：电阻率 18.25 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.2 标准品的配制

使用静态稀释仪，用高纯氮气将内标气稀释至 20 nmol/mol ，作为内标使用气；将 TO-15、PAMS 及 13 种醛酮类化合物标准气混合（重合 17 种，共计 118 种 VOCs）、超纯水加湿稀释至 20 nmol/mol （重合的 17 种 VOCs 浓度为 40 nmol/mol ），制成混合标准使用气，平衡过夜后再使用，保质期 30 d。

1.3 样品采集与前处理

采样前使用苏玛罐清洗仪，用高纯氮气、超纯水加湿加热清洗苏玛罐，循环清洗 8 次；清洗完毕后，将苏玛罐内压抽至 6.7 Pa 待用。

本研究参考 HJ732-2014^[16]、GB14762-2008^[17]采样方法，使用苏玛罐收集废气样品，污染源采样系统分为固定污染源（工厂，图 1A）和移动污染源（叉车，图 1B）采样系统，具体流程如下：打开采样阀恒流采样，在设定的流量所对应的采样时间达到后，关闭阀门、卸下苏玛罐并用密封帽密封；采样过程中记录采样时间、地点、温度、湿度等数据。常温下保存样品，20 d 内分析完毕。

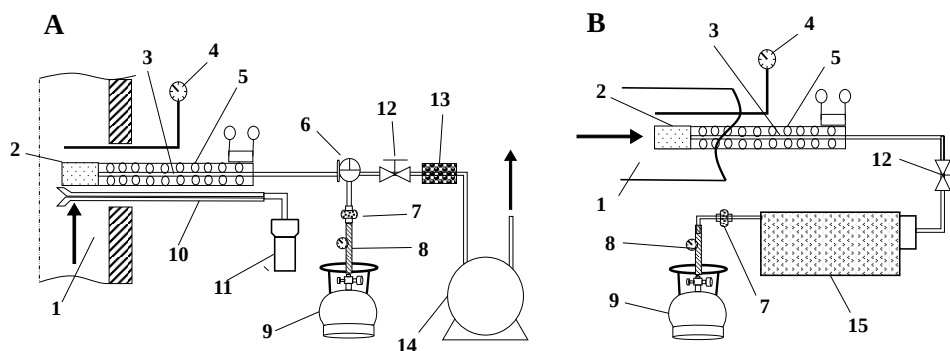


图 1 污染源样品采样系统

Fig.1 Schematic diagram of sampling systems

1. exhaust pipe; 2. glass wool filter; 3. teflon junction tube; 4. hygrothermograph; 5. Heating sample tube; 6. triple valves; 7. Sampling filter(0.22 μ m); 8. Sampling flow controller; 9. canister(3.2L); 10. pitot tube; 11. manometer; 12. valve; 13. active carbon filter; 14. sucking pump; 15. full-flow dilution sampling system.

废气样品的浓度、湿度及 CO₂ 含量一般偏高, 为避免对仪器及目标物的测定造成不良影响^[18], 应减少进样体积或氮气加压稀释后再分析。经测试, 本研究中工厂样品稀释 9 倍、进样体积 100 mL 时效果最佳, 叉车样品稀释 40 倍、进样体积 400 mL 时效果最佳。

样品采集、运输、储存及分析过程中的质控措施按 HJ759-2015^[13]要求严格执行。

1.4 仪器条件

样品经冷阱浓缩后, 进气相色谱, 经 DB-1 色谱柱分离; 再通过 Deans Switch 将 C₂~C₃组分(乙烯、乙烷、乙炔、丙烯、丙烷)切割至 HP-Plot Q 色谱柱上进行二次分离, 并在 FID 检测器上测定, 其他组分经毛细管空柱进入 MS 进行测定, 详情见文献^[14]。

1.4.1 预浓缩系统条件

一级冷阱(M₁, 硅烷化空冷阱)捕集温度-40℃, 捕集速率: 60 mL/min, 解析温度 12℃, 阀温: 90℃, 烘烤温度: 120℃; 二级冷阱(M₂, Tenax TA 填料冷阱)捕集温度-70℃, 捕集速率: 10 mL/min、捕集体积: 50 mL, 解析温度: 230℃, 解析时间: 2.5 min, 烘烤温度: 230℃; 三级冷阱(M₃, 聚焦冷阱)聚焦温度: -180℃, 解析温度: 80℃, 解析时间: 1.5 min, 烘烤温度: 90℃; 传输线温度: 100℃, 基准进样体积: 400 mL。

1.4.2 色谱条件

进样口温度: 200℃, 载气: 高纯氮气, 分流比 20:1; 色谱柱 1: Agilent DB-1 (60 m×0.25 mm×1.0 μ m), 恒流: 1.0 mL/min; 色谱柱 2: Agilent HP-Plot Q (30 m×0.32 mm×20 μ m), 恒流: 2.2 mL/min; 阻尼柱: 毛细管空柱(3.45 m×0.15 mm×0 μ m); 升温程序: 初始温度 5℃, 保持 6 min; 以 5℃/min 升至 170℃, 保持 5 min; 再以 15℃/min 升至 190℃, 保持 6 min;

FID 检测器温度：300 ℃，氢气流量：30 mL/min，空气流量：400 mL/min，尾吹气（高纯氮气）流量：25 mL/min；Dean Switch 两次切割时间段分别为 0.01~9.9、10.22~10.64 min；后运行时间：3 min，后运行温度 220 ℃。

1.4.3 质谱条件

离子源：EI 源；调谐文件：BFB 调谐；溶剂延迟时间：8.5 min；接口温度：230 ℃；离子源温度：230 ℃；四极杆温度：150 ℃；传输线温度：230 ℃；采集方式：选择性扫描（SIM，扫描参数见表 1，用于样品定量分析）和全扫描（SCAN，扫描离子质荷比范围：25~300，用于目标物定性、方法优化）。

表 1 118 种 VOCs 的 CAS 号、保留时间及定量定性离子

Table 1 Retention time and mass spectrometry parameters of 118 VOCs

Compound	t _R /min	Ions	Compound	t _R /min	Ions
Determined by FID			Cyclohexane(环己烷)	26.20	84*,41,56
Ethylene (乙烯)	13.64	-	2-Methylhexane (2-甲基己烷)	26.35	43*,42,85
Ethane (乙烷)	14.19	-	2,3-Dimethylpentane (2,3-二甲基戊烷)	26.52	56*,71,57
Acetylene (乙炔)	14.69	-	Pentanal(戊醛)	26.80	58*,71,41
Propylene (丙烯)	21.45	-	3-Methylhexane (3-甲基己烷)	27.28	71*,56,70
Propane (丙烷)	22.10	-	1,2-Dichloropropane (1,2-二氯丙烷)	27.30	63*,76,62
Determined by MS			Bromodichloromethane(一溴二氯甲烷)	27.51	83*,88,85
Formaldehyde (甲醛)	10.14	29*,30	1,4-Dioxane (1,4-二氧六环)	27.62	88*,29,28
Dichlorodifluorometha ne(二氟二氯甲烷)	10.76	85*,87	Trichloroethylene (三氯乙烯)	27.67	130*,95,132
Chloromethane	11.50	50*,52	2,2,4-Trimethylpentane	27.90	57*,56

(一氯甲烷)			(2,2,4-三甲基戊烷)		
Acetaldehyde	11.98	29*,42	Methyl methacrylate	28.29	69*,100,41
(乙醛)			(甲基丙烯酸甲酯)		
iso-Butane	11.99	43*,41,42	n-Heptane	28.57	43*,57,41
(异丁烷)			(正庚烷)		
1,2-Dichlorotetrafluoro			trans-1,3-Dichloropropen		
ethane	12.01	135*,85	e	29.16	75*,110,77
(1,1,2,2-四氟-1,2-二氯			(反式-1,3-二氯-1-丙烯)		
乙烷)					
Vinyl chloride	12.46	62*,64	Methy.lisobutyl.ketone	29.21	43*,85,58
(氯乙烯)			(4-甲基-2-戊酮)		
1-Butene	12.86	41*,55,56	Methylcyclohexane	29.70	83*,41,55
(正丁烯)			(甲基环己烷)		
1,3-Butadiene	13.01	54*,53,39	cis-1,3-Dichloropropene(	30.08	75*,110,77
(1,3-丁二烯)			顺式-1,3-二氯-1-丙烯)		
n-Butane	13.16	43*,58,29	2,3,4-Trimethylpentane(2,	30.41	71*,55,43
(正丁烷)			3,4-三甲基戊烷)		
trans-2-Butene	13.59	41*,39,56	1,1,2-Trichloroethane	30.45	97*,99,83
(反式-2-丁烯)			(1,1,2-三氯乙烷)		
Bromomethane	14.00	94*,93,96	Toluene	30.86	91*,92
(一溴甲烷)			(甲苯)		
cis-2-Butene	14.18	41*,39,56	2-Methylheptane	30.93	57*,70,43
(顺式-2-丁烯)			(2-甲基庚烷)		
Chloroethane	14.63	64*,49,66	2-Hexanone	31.31	58*,57,43
(氯乙烷)			(2-己酮)		
Acrolein	16.41	56*,55	3-Methylheptane	31.76	85*,57,43
(丙烯醛)			(3-甲基庚烷)		
Acetone(丙酮)	16.73	58*,43	Dibromochloromethane	31.80	129*,131,127
			(二溴一氯甲烷)		

iso-Pentane	16.87	57*,56,43	Hhexaldehyde	31.95	44*,56,41
(异戊烷)			(己醛)		
Propanal	17.10	58*,29	1,2-Dibromoethane	32.21	107*,109
(丙醛)			(1,2-二溴乙烷)		
Trichlorofluoromethane	17.18	101*,103	n-Octane	32.39	43*,71,85
(一氟三氯甲烷)			(正辛烷)		
Ethanol	17.19	31*,45	Tetrachloroethylene	32.93	166*,129,164
(乙醇)			(四氯乙烯)		
2-Propanol	17.71	45*,43	Chlorobenzene	34.32	112*,77
(异丙醇)			(氯苯)		
1-Pentene	17.72	42*,41,70	Ethylbenzene	34.98	91*,106
(1-戊烯)			(乙苯)		
n-Pentane	18.04	43*,42,41	m-/p-Xylene	35.32	91*,106
(正戊烷)			(间/对二甲苯)		
Isoprene	18.15	67*,53,68	Bromoform	35.68	173*,175,171
(2-甲基-1,3-丁二烯)			(三溴甲烷)		
trans-2-Pentene	18.45	55*,42,39	Styrene	36.10	104*,78,103
(反式-2-戊烯)			(苯乙烯)		
1,1-Dichloroethene	18.56	61*,98,96	1,1,2,2-Tetrachloroethane	36.32	83*,95,85
(1,1-二氯乙烯)			(四氯乙烷)		
cis-2-Pentene	18.89	55*,42	o-Xylene	36.41	91*,105,106
(顺式-2-戊烯)			(邻二甲苯)		
Methylene chloride	19.12	84*,86,49	n-Nonane	36.47	57*,43,85
(二氯甲烷)			(正壬烷)		
Carbon disulfide	19.26	76*,78,44	Isopropylbenzene	37.53	105*,77,120
(二硫化碳)			(异丙苯)		
1,1,2-Trichloro-1,2,2-tri			Benzaldehyde		
fluoroethane	19.34	151*,153,101	(苯甲醛)	38.69	106*,51,105
(1,2,2-三氟-1,1,2-三氯					

乙烷)					
2,2-Dimethylbutane	19.58	71*,56,57	n-Propylbenzene	38.75	91*,92,120
(2,2-二甲基丁烷)			(正丙苯)		
Methacrolein	20.77	41*,70	m-Ethyltoluene	38.92	105*,120
(甲基丙烯醛)			(1-乙基-3-甲基苯)		
trans-1,2-Dichloroethene	21.14	61*,98,96	p-Ethyltoluene	39.02	105*,120
(反式-1,2-二氯乙烯)			(对乙基甲苯)		
1,1-Dichloroethane	21.14	63*,83,65	1,3,5-Trimethylbenzene	39.20	105*,120
(1,1-二氯乙烷)			(1,3,5-三甲苯)		
Cyclopentane	21.16	55*,42	o-Ethyltoluene	39.71	105*,120
(环戊烷)			(1-乙基-2-甲基苯)		
Methyl tert butyl ether	21.20	73*,55,41	n-Decane	40.27	57*,71,43
(甲基叔丁基醚)			(癸烷)		
Vinyl acetate	21.35	43*,42,86	1,2,4-Trimethylbenzene	40.27	105*,77,120
(乙酸乙烯酯)			(1,2,4-三甲苯)		
2,3-Dimethylbutane	21.83	43*,42	Benzyl chloride	40.77	91*,126
(2,3-二甲基丁烷)			(氯代甲苯)		
2-Methylpentane	22.10	43*,41,42	1,4-Dichlorobenzene	40.77	146*,111,148
(2-甲基戊烷)			(对二氯苯)		
Butyraldehyde	22.13	44*,43,57	1,3-Dichlorobenzene	40.97	146*,148
(正丁醛)			(间二氯苯)		
2-Butanone	22.16	43*,29,57	1,2,3-Trimethylbenzene	41.49	105*,120
(2-丁酮)			(1,2,3-三甲苯)		
3-Methylpentane	22.42	56*,29,57	1,2-Dichlorobenzene	42.00	146*,111,148
(3-甲基戊烷)			(邻二氯苯)		
1-Hexene	22.82	56*,84,55	m-Diethylbenzene	42.35	119*,134,105
(1-己烯)			(1,3-二乙基苯)		
cis-1,2-Dichloroethene	22.82	96*,98,61	m-Tolualdehyde	42.66	119*,91,120
(顺式-1,2-二氯乙烯)			(间甲基苯甲醛)		

n-Hexane (正己烷)	22.96	57*,86,56	p-Diethylbenzene (对二乙基苯)	43.20	105*,91,119
Ethyl acetate (乙酸乙酯)	23.38	43*,61	n-Undecane (十一烷)	44.30	57*,43,71
Chloroform (三氯甲烷)	23.88	83*,85	1,2,4-Trichlorobenzene (1,2,4-三氯苯)	47.98	180*,184,182
Tetrahydrofuran (四氢呋喃)	24.48	42*,41,72	n-Dodecane (十二烷)	48.22	57*,43,71
Crotonaldehyde (丁烯醛)	24.51	41*,69	Naphthalene (萘)	48.52	128*,129,127
1,2-Dichloroethane (1,2-二氯乙烷)	24.67	62*,64	Hexachloro-1,3-butadiene (1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯)	49.91	225*,223,227
Methylcyclopentane (甲基环戊烷)	25.02	56*,55,69	Internal standards		
2,4-Dimethylpentane (2,4-二甲基戊烷)	25.12	43*,57,41	Bromochloromethane (一溴一氯甲烷)	23.14	130*,49,128
1,1,1-Trichloroethane (1,1,1-三氯乙烷)	25.27	97*,61,99	1,4-Difluorobenzene (二氟苯)	26.46	114*,88
Benzene (苯)	25.84	78*,77	Chlorobenzene-d5 (氯苯-D5)	34.25	117*,119,82
Carbon tetrachloride (四氯化碳)	26.06	117*,121,119	4-Bromofluorobenzene (对溴氟苯)	37.36	174*,75,95

-: Not detected

*: was quantitative ion, other was qualitative

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-质谱条件的优化

前人研究表明，冷柱温进样方式下各目标物在弱极性色谱柱 DB-1 上均具有较好的分离度和峰形^[19]。C₂组分由于沸点低、出峰快，在 DB-1 上与未除净的 N₂、CO₂ 等组分共流出，

共有碎片离子 (28、29 m/z) 影响 MS 对其准确性定量; 但 $C_2\sim C_3$ 组分在强极性色谱柱 HP-Plot Q 上保留能力较强、分离度好^[20]。故本研究采用 DB-1 对样品进行初次分离, 再通过 Deans Switch 在“切割模式”下将 $C_2\sim C_3$ 组分 (5 种目标物) 切割至 HP-Plot Q 上进行二次分离并在 FID 上测定, 色谱图见图 2A。其他组分 (113 种目标物及 4 种内标物) 在“非切割”下经毛细管空柱进入 MS 测定, 在 SCAN 扫描下采集目标物的质谱图, 根据 Nist14 谱库检索及保留时间对目标物进行定性分析并找出合适的定性定量离子, 结果见表 1; 为提高方法灵敏度, MS 采用 SIM 扫描对目标物进行定量分析, 总离子流图见图 2B。

由于目标物数量多、沸点范围跨度较大, 色谱柱需采用梯度升温方式, 以达到好的分离度、峰形和响应。首先根据目标物的沸点范围优化柱初温和柱终温, 比较初温为 -20、-10、0、5、10 $^{\circ}C$ 时各目标物的响应情况, 结果显示, 低沸点组分和醛酮类化合物的响应受柱初温的影响较大, 初温在 -20~5 $^{\circ}C$ 之间时低沸点组分的响应变化不大, 5 $^{\circ}C$ 时醛酮类化合物的整体响应最高, 当初温升至 10 $^{\circ}C$ 时, $C_2\sim C_3$ 的响应明显降低, 因此柱初温设为 5 $^{\circ}C$ 。高沸点目标物的响应会随着柱终温的升高而增加, 当终温为 190 $^{\circ}C$ 时, 全部目标物的响应最大, 继续升温对其响应影响不大, 因此柱终温设为 190 $^{\circ}C$ 。此外, 柱流速、升温速率、梯度温度和恒温时间会影响目标物驻留时间、分离度和峰形, 优化后的最终升温程序见“1.4.2”。由图 2 可知, 118 种 VOCs 可在较短时间 (51 min) 内完全出峰, 基线平稳、峰形良好, 除间二甲苯与对二甲基苯不易被分离^[12], 其余目标物均得到了有效分离。

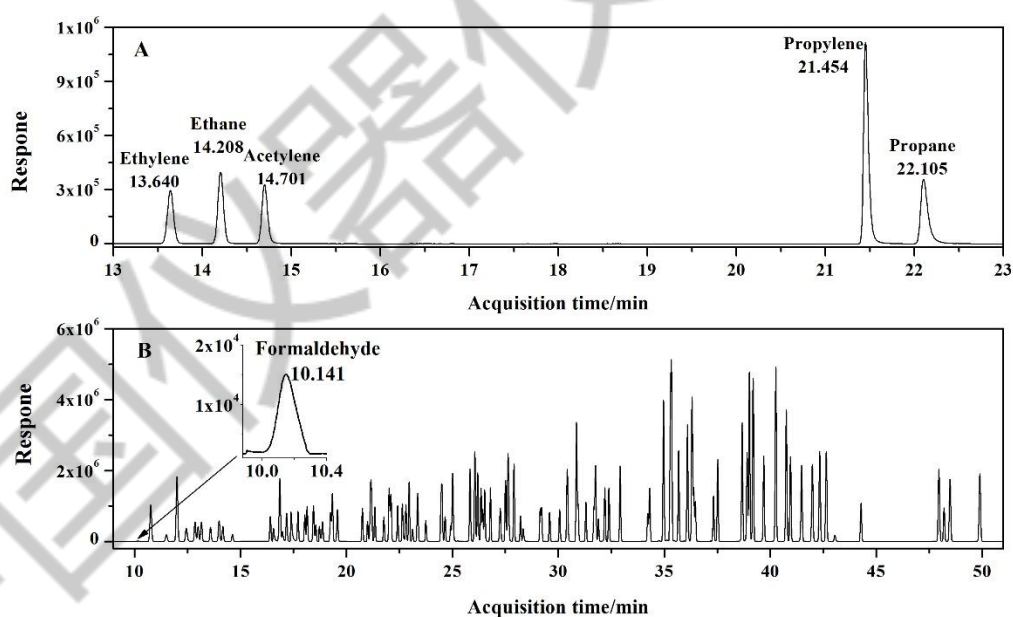


图 2 5 种 $C_2\sim C_3$ 组分的色谱图(A)及其他 113 种目标物的总离子流图(B)

Fig.2 Chromatograms of $C_2\sim C_3$ (A), and total ion chromatogram of 113 VOCs(B)

2.2 预浓缩系统条件的优化

为获取较低的检出限，样品在进入气相色谱柱之前需要进行浓缩富集，而样品中水蒸气和 CO_2 浓度远高于目标物，需在浓缩过程中去除。预浓缩系统采用三级冷阱方式： M_1 将气态水变成固态的冰，实现目标物和水分离； M_2 低温捕集目标物，而 CO_2 及其他成分随载气被带走；然后目标物聚焦在 M_3 中进一步浓缩。冷阱的条件直接影响样品中水蒸气和 CO_2 的去除效率，残留的水蒸气和 CO_2 会破坏色谱柱，会造成待测物的保留时间偏移、峰形变差、数据重复性和准确度下降等^[18-19]。另外，由于 118 种 VOCs 沸点范围跨度较大，为保证低沸点组分可有效捕集和高沸点组分可有效解析，需对冷阱条件进行优化，这对于高浓度、高湿度、高 CO_2 含量的废气样品尤为重要。

M_1 捕集温度设置为 -40°C ，可确保水蒸气全部被冻住。其次考察 M_1 解析温度为 8、10、12、14 $^\circ\text{C}$ 时各目标物的响应情况；结果显示，醛酮类化合物及高沸点组分的响应随温度的升高而增加，当 12 $^\circ\text{C}$ 时目标物的整体响应最大；继续升温，部分目标物出现重复性降低、峰形变差、出峰时间偏移等情况，因此 M_1 解析温度设为 12 $^\circ\text{C}$ 。此外， M_2 捕集温度影响 CO_2 的去除效率， M_2 解析温度和解析时间影响目标物从 M_2 到 M_3 的转移效率，给予逐一进行优化。

M_3 的分析条件对目标物的浓缩效率和峰形尤为关键，优化结果显示， M_3 聚焦温度为 -180°C 时目标物的响应达到最大值，即最大程度实现了 M_3 对目标物的浓缩富集； M_3 的解析温度和解析时间分别为 80 $^\circ\text{C}$ 和 1.5 min 时目标物的响应和峰形整体最佳，即实现了全部目标物能快速从 M_3 转入色谱柱中进行分离。最终冷阱条件见“1.4.1”。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性范围、检出限与定量下限

分别抽取 10、20、50、100、200、400、600 mL 混合标准使用气，同时加入 200 mL 内标使用气，对应校正点浓度分别为 0.5、1、2.5、5、10、20、30 nmol/mol，内标浓度为 10 nmol/mol；在优化条件下测定，每个校正点重复 3 次。其中 FID 测定的 $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ 组分采用峰面积响应值 (y) 对其浓度 (x) 绘制标准曲线，其余质谱法测定的化合物以外标与内标的定量离子峰面积之比 (y) 对其浓度之比 (x) 绘制标准曲线。结果显示，118 种 VOCs 在各自的浓度范围内线性良好，相关性系数 (r^2) 为 0.995 3~0.999 9。再配制浓度为 0.2 nmol/mol 的混合标准气，重复测定 7 次，按照 HJ168-2010^[21] 计算得 118 种 VOCs 的检出限 (MDL) 为 0.01~0.38 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，定量下限 (LOQ) 为 0.03~1.51 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2.3.2 准确度与精密度

向浓度为 0.2 nmol/mol 的混合标准气中分别加标 1、5、20 nmol/mol，重复测定 7 次，计算得 118 种 VOCs 在 3 个加标水平下的回收率分别为 76.4%~110%、84.2%~108%、87.4%~104%；相对标准偏差（RSD， $n=7$ ）分别为 0.36%~6.0%、0.31%~4.9%、0.42%~4.8%（表 2）。质控指标均优于 HJ 734-2014^[7]要求，满足废气中 VOCs 的测定需求。

表 2 118 种 VOCs 的线性范围、相关系数、回收率、相对标准偏差（ $n=7$ ）、检出限及定量下限

Table 2 Linear ranges, correlation coefficient(r^2), recoveries, RSDs($n=7$), MDLs and LOQs of 118 VOCs

Compound	Linear range (nmol/mol)	r^2	Added (nmol/mol)	Recovery (%)	RSD (%)	MDL $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	LOQ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Compounds detected by FID							
Ethylene	0.5~31.2	0.9995	1.04,5.20,20.80	86.5,85.1,92.0	1.5,3.2,4.2	0.05	0.19
Ethane	0.5~31.2	0.9996	1.04,5.20,20.80	103,103,103	2.7,3.1,1.9	0.05	0.20
Acetylene	0.5~31.2	0.9995	1.04,5.20,20.80	110,108,102	4.0,4.5,4.7	0.07	0.28
Propylene	1.1~64.2	0.9998	2.14,10.70,42.80	103,90.6,92.3	3.2,3.5,0.7	0.10	0.39
Propane	0.5~31.2	0.9995	1.04,5.20,20.80	106,94.6,103	2.5,1.4,4.1	0.07	0.28
Compounds detected by MS							
Formaldehyde	0.6~34.5	0.9982	1.15,5.75,23.00	76.4,84.2,90.8	5.9,4.9,4.7	0.16	0.65
Dichlorodifluoromethane	0.5~28.8	0.9998	0.96,4.80,19.20	104,106,94.1	2.9,1.7,2.9	0.11	0.44
Chloromethane	0.5~31.5	0.9998	1.05,5.25,21.00	109,106,96.6	2.4,4.3,0.9	0.05	0.22
Acetaldehyde	0.5~30.6	0.9996	1.02,5.10,20.40	109,104,102	3.7,1.3,2.2	0.15	0.60
iso-Butane	0.5~30.9	0.9998	1.03,5.15,20.60	109,107,95.2	1.6,2.7,1.9	0.06	0.22
1,2-Dichlorotetrafluoroethane	0.5~30.6	0.9998	1.02,5.10,20.40	103,105,100.4	2.9,1.9,1.2	0.16	0.66
Vinyl chloride	0.5~30.3	0.9997	1.01,5.05,20.20	103,105,104	2.2,1.5,1.9	0.05	0.20
1-Butene	0.5~31.5	0.9993	1.05,5.25,21.00	98.1,98.3,102	2.3,1.3,1.2	0.04	0.17
1,3-Butadiene	0.6~33.0	0.9990	1.10,5.50,22.00	87.5,95.1,95.1	2.1,1.0,1.4	0.03	0.12

<i>n</i> -Butane	0.5~31.2	0.9996	1.04,5.20,20.80	100,99.8,104	1.1,1.1,1.1	0.03	0.14
<i>trans</i> -2-Butene	0.5~30.3	0.9994	1.01,5.05,20.20	106,98.3,104	1.8,1.0,1.4	0.04	0.16
Bromomethane	0.5~31.5	0.9998	1.05,5.25,21.00	98.4,105,104	2.2,0.5,2.7	0.07	0.28
<i>cis</i> -2-Butene	0.5~32.4	0.9994	1.08,5.40,21.60	96.8,98.0,103	1.8,1.5,1.1	0.04	0.17
Chloroethane	0.5~30.6	0.9997	1.02,5.10,20.40	105,95.9,102	2.4,2.7,0.5	0.05	0.21
Acrolein	1.1~67.5	0.9994	2.25,11.25,45.00	78.4,87.8,88.9	5.4,3.8,1.8	0.14	0.57
Acetone	1.1~64.5	0.9993	2.15,10.75,43.00	107,105,102	2.7,2.2,1.8	0.17	0.67
<i>iso</i> -Pentane	0.5~30.3	0.9993	1.01,5.05,20.20	107,95.1,101	1.7,0.3,3.5	0.05	0.19
Propanal	0.5~31.5	0.9990	1.05,5.25,21.00	105,96.0,88.9	2.0,1.7,3.2	0.05	0.21
Trichlorofluoromethane	0.5~30.3	0.9984	1.01,5.05,20.20	103,104,104	2.5,2.9,1.1	0.12	0.49
Ethanol	0.6~33.0	0.9996	1.10,5.50,22.00	108,101,97.2	1.5,1.7,1.0	0.08	0.31
2-Propanol	0.6~33.0	0.9989	1.10,5.50,22.00	83.5,99.0,89.1	2.6,4.3,1.3	0.08	0.32
1-Pentene	0.5~31.2	0.9988	1.04,5.20,20.80	106,95.2,89.0	2.4,1.9,1.5	0.06	0.22
<i>n</i> -Pentane	0.5~30.6	0.9993	1.02,5.10,20.40	98.4,104,104	2.7,1.2,2.5	0.05	0.21
Isoprene	0.5~30.9	0.9994	1.03,5.15,20.60	86.8,95.8,94.8	0.8,1.2,4.6	0.04	0.17
<i>trans</i> -2-Pentene	0.5~31.8	0.9992	1.06,5.30,21.20	95.1,94.9,91.0	1.5,0.3,4.5	0.06	0.22
1,1-Dichloroethene	0.6~33.0	0.9996	1.10,5.50,22.00	105,104,104	2.0,3.1,0.5	0.10	0.38
<i>cis</i> -2-Pentene	0.5~28.8	0.9994	0.96,4.80,19.20	77.1,85.1,96.6	1.5,0.6,3.7	0.05	0.20
Methylene chloride	0.5~31.8	0.9994	1.06,5.30,21.20	104,107,101	2.5,2.3,1.4	0.05	0.19
Carbon disulfide	0.5~31.5	0.9994	1.05,5.25,21.00	107,106,97.2	1.8,1.3,3.3	0.07	0.26
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	0.5~31.5	0.9997	1.05,5.25,21.00	110,108,98.4	1.9,0.6,2.5	0.16	0.64

hane							
2,2-Dimethyl	0.5~30.9	0.9993	1.03,5.15,20.60	80.6,91.2,91.1	1.4,2.1,2.9	0.07	0.28
butane							
Methacrolein	0.5~32.1	0.9995	1.07,5.35,21.40	102,104,103	2.5,1.5,1.8	0.16	0.66
<i>trans</i> -1,2-Dic	0.5~31.2	0.9998	1.04,5.20,20.80	109,107,104	0.8,1.5,1.4	0.05	0.22
hloroethene							
1,1-Dichloroe	0.5~31.8	0.9998	1.06,5.30,21.20	103,99.1,102	2.5,0.3,3.5	0.10	0.40
thane							
Cyclopentane	0.5~30.3	0.9993	1.01,5.05,20.20	107,95.1,103	0.6,0.4,1.4	0.06	0.23
Methyl tert	0.6~33.0	0.9992	1.10,5.50,22.00	86.4,84.9,88.0	2.6,0.3,1.7	0.08	0.31
butyl ether							
Vinyl acetate	0.6~33.0	0.9994	1.10,5.50,22.00	76.4,84.9,95.5	1.2,2.4,2.8	0.07	0.28
2,3-Dimethyl	0.5~30.6	0.9995	1.02,5.10,20.40	108,105,101	2.0,0.8,2.5	0.08	0.32
butane							
2-Methylpent	0.5~30.0	0.9995	1.00,5.00,20.00	107,106,104	2.0,1.2,1.2	0.07	0.29
ane							
Butyraldehyd	0.5~31.8	0.9994	1.06,5.30,21.20	96.2,106,102	0.6,3.9,0.8	0.06	0.25
e							
2-Butanone	1.1~65.1	0.9990	2.17,10.85,43.40	109,104,101	0.4,4.5,2.2	0.17	0.67
3-Methylpent	0.5~31.8	0.9993	1.06,5.30,21.20	108,102,102	1.0,1.7,4.2	0.07	0.29
ane							
1-Hexene	0.5~31.5	0.9988	1.05,5.25,21.00	83.9,84.5,88.9	1.5,4.0,3.3	0.09	0.35
<i>cis</i> -1,2-Dichlo	0.6~33.0	0.9996	1.10,5.50,22.00	84.6,87.7,88.6	3.2,1.6,0.7	0.07	0.28
roethene							
<i>n</i> -Hexane	1.1~64.2	0.9992	2.14,10.70,42.80	108,108,104	0.6,4.4,1.9	0.14	0.56
Ethyl acetate	0.6~33.0	0.9994	1.10,5.50,22.00	109,107,102	2.2,1.5,1.9	0.06	0.25
Chloroform	0.6~33.0	0.9993	1.10,5.50,22.00	106,98.0,98.1	1.5,4.5,0.7	0.12	0.47
Tetrahydrofur	0.5~31.2	0.9997	1.04,5.20,20.80	80.6,96.2,92.9	1.7,2.7,1.0	0.06	0.23
an							

Crotonaldehyde	0.5~30.6	0.9977	1.02,5.10,20.40	98.2,96.5,103	1.8,1.5,1.1	0.06	0.25
1,2-Dichloroethane	0.5~32.4	0.9992	1.08,5.40,21.60	108,102,101	2.4,3.9,0.6	0.07	0.28
Methylcyclopentane	0.5~31.5	0.9993	1.05,5.25,21.00	104,98.7,101	2.4,1.9,0.7	0.06	0.23
2,4-Dimethylpentane	0.5~31.5	0.9994	1.05,5.25,21.00	109,97.0,99.9	1.2,0.3,3.3	0.07	0.27
1,1,1-Trichloroethane	0.5~32.4	0.9999	1.08,5.40,21.60	108,99.6,103	1.2,2.1,3.8	0.10	0.42
Benzene	1.1~64.2	0.9995	2.14,10.70,42.80	108,97.0,99.5	1.3,2.2,2.9	0.11	0.42
Carbon tetrachloride	0.5~31.8	0.9998	1.06,5.30,21.20	108,104,104	2.5,3.6,1.8	0.11	0.45
Cyclohexane	1.1~64.5	0.9996	2.15,10.75,43.00	95.5,106,97.2	1.4,0.5,3.2	0.12	0.47
2-Methylhexane	0.5~31.8	0.9996	1.06,5.30,21.20	94.9,105,99.4	1.2,1.4,1.0	0.06	0.25
2,3-Dimethylpentane	0.5~30.6	0.9996	1.02,5.10,20.40	99.0,104,101	0.6,4.3,1.4	0.13	0.52
Pentanal	0.6~33.9	0.9991	1.13,5.65,22.60	98.2,97.1,92.1	0.4,0.3,0.4	0.08	0.32
3-Methylhexane	0.5~31.5	0.9993	1.05,5.25,21.00	78.2,84.5,90.3	0.6,0.8,3.1	0.07	0.27
1,2-Dichloropropane	0.5~32.4	0.9995	1.08,5.40,21.60	109,108,93.9	3.3,1.1,3.0	0.09	0.35
Bromodichloromethane	0.5~32.4	0.9993	1.08,5.40,21.60	108,96.0,103	1.0,2.6,4.2	0.11	0.45
1,4-Dioxane	0.5~32.4	0.9992	1.08,5.40,21.60	80.5,98.0,95.6	1.8,0.3,0.6	0.01	0.03
Trichloroethylene	0.5~32.4	0.9997	1.08,5.40,21.60	94.5,99.4,88.8	1.5,1.6,2.1	0.10	0.39
2,2,4-Trimethyl	0.5~31.5	0.9996	1.05,5.25,21.00	77.9,85.5,87.8	0.5,0.4,1.5	0.08	0.30

ylpentane							
Methyl methacrylate	0.5~32.1	0.9984	1.07,5.35,21.40	88.1,96.6,87.6	1.0,0.5,0.6	0.09	0.34
n-Heptane	1.1~64.2	0.9996	2.14,10.70,42.80	84.5,94.0,101	0.4,0.3,2.0	0.14	0.55
trans-1,3-Dichloropropene	0.5~31.5	0.9995	1.05,5.25,21.00	78.9,84.6,87.7	0.7,2.2,0.7	0.07	0.27
Methyl isobutyl ketone	0.5~31.8	0.9994	1.06,5.30,21.20	84.8,85.1,93.7	0.6,1.0,1.1	0.22	0.88
Methylcyclohexane	0.5~31.5	0.9996	1.05,5.25,21.00	104,95.3,99.8	1.8,1.3,1.1	0.07	0.26
cis-1,3-Dichloropropene	0.5~31.5	0.9992	1.05,5.25,21.00	102,98.1,91.8	0.6,0.9,0.9	0.08	0.31
2,3,4-Trimethylpentane	0.5~32.1	0.9996	1.07,5.35,21.40	105,95.6,90.9	1.0,0.3,3.2	0.08	0.32
1,1,2-Trichloroethane	0.5~32.1	0.9993	1.07,5.35,21.40	107,107,99.5	3.4,1.3,1.6	0.12	0.47
Toluene	1.1~64.5	0.9997	2.15,10.75,43.00	107,106,101	2.4,0.4,0.5	0.10	0.41
2-Methylheptane	0.5~31.5	0.9996	1.05,5.25,21.00	82.4,86.2,97.3	1.2,2.8,2.0	0.09	0.35
2-Hexanone	0.5~32.7	0.9982	1.09,5.45,21.80	93.9,97.0,103	2.6,0.9,3.5	0.02	0.09
3-Methylheptane	0.5~31.8	0.9992	1.06,5.30,21.20	100,97.2,88.1	1.6,3.2,1.0	0.10	0.40
Dibromochloromethane	0.5~32.7	0.9994	1.09,5.45,21.80	109,108,102	2.0,3.0,1.0	0.17	0.69
Hhexaldehyde	0.5~31.2	0.9990	1.04,5.20,20.80	79.4,93.3,97.2	0.7,0.9,0.8	0.20	0.80
1,2-Dibromoethane	0.5~32.1	0.9996	1.07,5.35,21.40	92.2,98.0,89.2	1.7,2.2,1.1	0.13	0.50
n-Octane	0.5~31.5	0.9994	1.05,5.25,21.00	87.9,87.3,88.3	0.4,0.9,2.4	0.09	0.37

Tetrachloroethylene	0.5~31.5	0.9998	1.05,5.25,21.00	78.5,85.3,88.8	1.3,1.8,1.0	0.11	0.45
Chlorobenzene	0.5~32.7	0.9996	1.09,5.45,21.80	103,98.1,97.2	1.2,1.8,2.4	0.08	0.33
Ethylbenzene	1.1~64.5	0.9997	2.15,10.75,43.00	109,108,102	1.9,0.5,2.8	0.18	0.70
<i>m</i> -/ <i>p</i> -Xylene	2.1~125.4	0.9995	4.18,20.90,83.60	110,108,104	1.6,1.8,1.0	0.18	0.73
Bromoform	0.6~33.0	0.9989	1.10,5.50,22.00	105,96.8,89.8	1.6,1.8,1.4	0.11	0.45
Styrene	1.1~63.6	0.9988	2.12,10.60,42.40	90.9,89.1,92.9	1.4,3.2,0.7	0.12	0.46
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.5~31.8	0.9996	1.06,5.30,21.20	110,108,94.6	3.7,0.3,3.7	0.17	0.69
<i>o</i> -Xylene	1.1~63.0	0.9994	2.10,10.50,42.00	107,107,97.8	2.2,0.3,1.4	0.16	0.65
<i>n</i> -Nonane	0.5~30.9	0.9994	1.03,5.15,20.60	86.7,98.4,92.9	4.3,4.0,2.8	0.10	0.42
Isopropylbenzene	0.5~30.3	0.9995	1.01,5.05,20.20	78.8,86.7,93.8	0.8,0.4,2.3	0.09	0.36
Benzaldehyde	0.5~29.4	0.9987	0.98,4.90,19.60	76.7,84.8,89.7	4.4,0.4,1.0	0.05	0.22
<i>n</i> -Propylbenzene	0.5~29.7	0.9993	0.99,4.95,19.80	77.0,85.8,92.5	5.5,4.5,3.6	0.10	0.39
<i>m</i> -Ethyltoluene	0.5~30.6	0.9993	1.02,5.10,20.40	76.4,84.8,90.0	4.8,4.8,4.5	0.10	0.38
<i>p</i> -Ethyltoluene	1.0~60.3	0.9994	2.01,10.05,40.20	81.9,87.8,91.7	0.4,2.1,4.8	0.17	0.68
1,3,5-Trimethylbenzene	1.0~62.1	0.9994	2.07,10.35,41.40	77.0,84.6,93.7	4.4,2.7,3.4	0.17	0.66
<i>o</i> -Ethyltoluene	0.5~30.0	0.9995	1.00,5.00,20.00	86.1,100,87.7	4.8,4.0,4.0	0.08	0.34
<i>n</i> -Decane	0.5~30.6	0.9992	1.02,5.10,20.40	110,107,98.0	0.6,3.7,4.1	0.13	0.50
1,2,4-Trimethylbenzene	1.0~62.4	0.9994	2.08,10.40,41.60	94.1,97.7,94.7	4.9,1.5,2.1	0.16	0.65
Benzyl	0.5~31.2	0.9975	1.04,5.20,20.80	78.1,84.6,89.4	0.4,1.0,4.7	0.09	0.37

chloride							
1,4-Dichlorob enene	0.5~30.3	0.9992	1.01,5.05,20.20	94.4,90.4,89.9	1.4,4.5,4.5	0.11	0.44
1,3-Dichlorob enene	0.5~31.2	0.9990	1.04,5.20,20.80	90.4,91.0,104	3.3,3.9,1.8	0.11	0.43
1,2,3-Trimeth ylbenzene	0.5~31.2	0.9989	1.04,5.20,20.80	101,85.2,98.6	4.6,1.7,3.8	0.08	0.33
1,2-Dichlorob enene	0.5~30.0	0.9993	1.00,5.00,20.00	106,98.8,93.1	3.4,1.4,2.0	0.12	0.46
<i>m</i> -Diethylben zene	0.5~28.8	0.9988	0.96,4.80,19.20	83.0,87.3,87.5	1.3,4.4,4.1	0.09	0.35
<i>m</i> -Tolualdehy de	0.5~27.0	0.9953	0.90,4.50,18.00	104,97.4,104	6.0,4.9,4.7	0.07	0.27
<i>p</i> -Diethylbenz ene	0.5~29.4	0.9988	0.98,4.90,19.60	78.5,84.7,91.4	3.5,2.1,3.9	0.08	0.33
<i>n</i> -Undecane	0.5~30.0	0.9993	1.00,5.00,20.00	87.1,90.7,95.9	0.4,0.3,1.0	0.12	0.50
1,2,4-Trichlor obenzene	0.5~27.9	0.9984	0.93,4.65,18.60	78.5,85.2,87.8	1.1,4.7,4.2	0.11	0.43
<i>n</i> -Dodecane	0.5~30.0	0.9994	1.00,5.00,20.00	82.2,100,87.7	0.4,1.2,4.2	0.38	1.51
Naphthalene	0.5~28.8	0.9983	0.96,4.80,19.20	82.1,88.4,90.9	0.6,1.0,4.2	0.07	0.27
Hexachloro-1, 3-butadiene	0.5~29.1	0.9998	0.97,4.85,19.40	80.4,85.3,88.9	2.4,3.1,4.6	0.23	0.93

2.5 实际样品分析

采用本文建立的方法测定 3 个叉车尾气及东莞市某制鞋厂、家具厂、印刷厂、塑胶厂、造船厂的排气管道废气样品中的 VOCs(表 3)。结果显示：在 3 个叉车尾气样品中检出 97 种 VOCs（含量为 33.50~35.25 mg·m⁻³），平均含量为 34.50 mg·m⁻³，乙烯为其首要污染物（含量为 3.95 mg·m⁻³）；目标物浓度 RSD(*n*=3)<20 %，保留时间 RSD(*n*=3)<0.05%，表明该方法分析实际样品时稳定可靠。制鞋厂、家具厂、印刷厂、塑胶厂和造船厂等固定污染源废气中分别检出 77、81、93、84 和 97 种 VOCs，总 VOCs（TVOC）含量分别为 44.54、162.94、

68.50、69.94、211.7 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ；其中制鞋厂废气的 TVOC 浓度超 DB44/817-2010^[22]中 II 时段排放限值 ($<40 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)，家具厂废气中 TVOC 和二甲苯浓度均超 DB44/814-2010^[23]中 II 时段排放限值 (TVOC $<30 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，甲苯和二甲苯合计 $<20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)，塑胶厂废气中 TVOC 浓度超 DB36/1101.4-2019^[24]排放限值 (TVOC $<40 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)，造船厂废气中 TVOC、二甲苯和苯系物浓度均超 DB31/934-2015^[25]排放限值 (TVOC $<70 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，二甲苯 $<25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，苯系物 $<45 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)，因此建议环保部门加强对工业 VOCs 排放的治理措施、运行管理和有效监管。其中 1 个叉车尾气及某印刷厂废气色谱图见图 3。

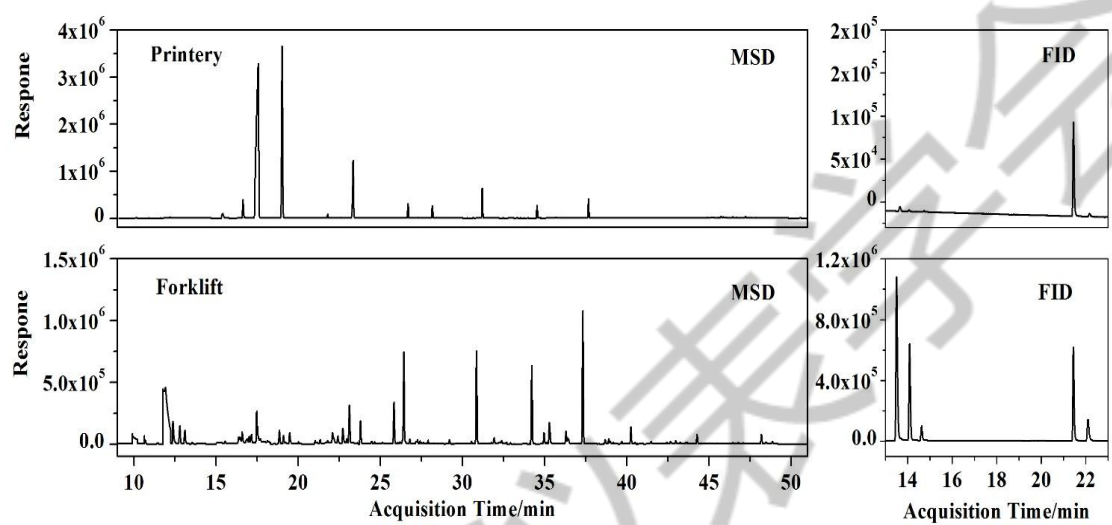


图 3 实际样品的谱图

Fig.3 Chromatograms of the real samples

表 3 叉车尾气、制鞋厂、家具厂、印刷厂、塑料厂及造船厂废气样品中主要组分浓度及总 TVOC

Table 3 The concentration of TVOC and major compounds of exhaust gases from forklift, shoe factory, furniture factory, printery, plastic factory and shipyard (mg.m-3)

Compound	Forklift exhaust	Shoe factory	Plastic Factory	Furniture factory	Printe ry	Shipya rd
1,2,4-Trimethylbenzene	-	-	-	4.66	-	-
1,2-Dichloroethane	-	-	-	-	-	2.49
1-Pentene	-	-	-	-	6.44	-
2-Butanone	-	10.99	-	-	-	-

Acetone	-	11.82	38.48	-	3.18	-
Ethanol	-	-	-	-	9.69	-
Ethyl acetate	1.75	9.41	8.93	20.25	11.81	-
Ethylbenzene	-	-	-	21.6	-	44.37
Ethylene	3.95	-	-	-	-	-
Formaldehyde	3.88	-	-	-	-	-
iso-Pentane	-	2.2	7.71	-	-	-
M-/P-Xylene	-	-	-	66.24	-	91.29
Methylene chloride	-	-	-	-	29.4	-
o-Xylene	-	-	-	28.35	-	37.16
Propanal	1.91	-	2.37	-	-	-
Tetrahydrofuran	-	-	3.97	-	-	29.42
Toluene	2.38	6.21	-	-	-	-
TVOC	34.5	44.54	69.94	162.94	68.5	211.71

-: The concentration below the top five compounds

3 结论

本研究基于苏玛罐采样,预浓缩/气相色谱-质谱联用系统(配 FID 检测器),并结合 Dean Switch 中心切割和冷柱箱技术,建立了一种同时测定污染源废气中 118 种 VOCs 的分析方法。该方法简便快速、稳定灵敏、准确度高,可同时满足固定污染源和移动污染源废气中 VOCs 的测定需求,为污染源达标排放检测提供了高效可靠的途径。

参考文献:

- [1]He C, Cheng J, Zhang X, Douthwaite M, Pattisson S, Hao Z P. Chem. Rev., **2019**, 11 9(7): 4471-4568.
- [2]Yang W Q, Zhang Y L, Wang X M, Li S, Zhu M, Yu Q Q, Li G H, Huang Z H, Zhang H N, Wu Z F, Song W, Tan J H, Shao M. Atmos. Chem. Phys., **2018**, 18(17): 12663-12682.
- [3]Wang S X, Hao J M. J. Environ. Sci., **2012**, 24(1): 2-13.
- [4]Huang Z H, Zhang Y L, Yan Q, Zhang Z, Wang X M. J. Hazard. Mater., **2016**, 320: 547-555.

- [5]Zhang Z , Wang X M, Zhang Y L, Lü S J, Huang Z H, Huang X Y, Wang Y S. Sci. Total. Environ., **2015**, 511: 792-800.
- [6]Cui H Y, Chen W H, Dai W, Liu H, Wang X M, He H. Atmos. Environ., **2015**, 116: 262-271.
- [7]HJ734-2014. Stationary Source Emission-Determination of Volatile Organic Compounds-Sorbent Adsorption and Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry Method. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China. (固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [8]HJ1006-2018. Stationary Source Emission-Determination of Volatile Halogenated Hydrocarbons-Bags Sampling-Gas Chromatography. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China. (固定污染源废气挥发性卤代烃的测定气袋采样-气相色谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [9]HJ 38-2017. Stationary Source Emission-Determination of Total Hydrocarbons, Methane and Nonmethane Hydrocarbons-Gas Chromatography. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China. (固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定气相色谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [10]HJ/T 66-2001. Stationary Source Emission-Determination of Chlorobenzenes-Gas Chromatography. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China. (大气固定污染源氯苯类化合物的测定气相色谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [11]HJ/T 39-1999. Stationary Source Emission-Determination of Chlorobenzenes-Gas Chromatography. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China. (固定污染源排气中氯苯类的测定气相色谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [12]Song X J, He X R, Yin M M, Ma Y Q, Yao H. Environ. Chem. (宋晓娟, 贺心然, 尹明明, 马玉琴, 姚欢. 环境化学), **2017**, 36(6): 1304-1311.
- [13]HJ759-2015. Ambient Air-Determination of Volatile Organic Compounds- Collected by Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China. (环

境空气挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).

- [14] Zhou Z H, Feng S. Environ. Chem. (周志洪, 冯爽. 环境化学), **2018**, 37(8): 1869-1872.
- [15] Zhou Z H, Feng S. Environ. Chem. (周志洪, 冯爽. 环境化学), **2019**, 38(3): 697-700.
- [16] HJ 732-2014. Emission from Stationary Sources-Sampling of Volatile Organic Compounds-Bags Method. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China. (固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [17] GB14762-2008. Limits and Measurement Method for Exhaust Pollutants from Gasoline Engines of Heavy-duty Vehicles(III, IV). National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China. (重型车用汽油发动机与汽车排气污染物排放限值及测量方法(中国 III、IV 阶段). 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [18] Xu N B, Ying H M, Zhu L B, Yu J. J. Instrum. Anal. (徐能斌, 应红梅, 朱丽波, 俞杰. 分析测试学报), **2004**, 23(S1): 1004-4957.
- [19] Cao F F, Zhang F J, Nie X L, Li H L, Wang Y. Environ. Monit. Chin. (曹方方, 张凤菊, 聂晓玲, 李红莉, 王艳. 中国环境监测), **2019**, 35(4): 115-122.
- [20] Zhao Q, Qian F Z, Zhu L B, Chen Z Q, Wang S L. Environ. Monit. Chin. (赵倩, 钱飞中, 朱丽波, 陈钟佳, 汪晟乐. 中国环境监测), **2014**, 30(3): 107-110.
- [21] HJ168-2010. Environmental Monitoring-Technical Guideline on Drawing and Revising Analytical Method Standards. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China. (环境监测分析方法标准制修订技术导则. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [22] DB44/817-2010. Emission Standard of Volatile Organic Compounds for Shoe-making Industry. Guangdong Provincial Standard. (制鞋行业挥发性有机化合物排放标准. 广东省地方标准).
- [23] DB44/814-2010. Emission Standard of Volatile Organic Compounds for Furniture Manufacturing Operations. Guangdong Provincial Standard. (家具制造行业挥发性有机化合物排放标准. 广东省地方标准).
- [24] DB36/1101.4-2019. Emission Standard of Volatile Organic Compounds-Part 4: Plastic

Manufacturing industry. Jiangxi Provincial Standard. (挥发性有机物排放标准第4部分：塑料制品业. 江西省地方标准).

[25]DB31/934-2015. The Emission Standard of Air Pollutants for Shipbuilding Industry. Shanghai Local Standard. (船舶工业大气污染物排放标准. 上海市地方标准).

中国仪器仪表杂志