

TT24-7 在线连续大气 VOCs 监测系统联用 GC-TOF MS 监测室外大气中 VOCs 含量

上海磐合科学仪器股份有限公司

1 引言

挥发性有机化合物（volatile organic compounds, VOCs）是大气中普遍存在的，且对环境影响最为严重的有机污染物。

目前，对大气中挥发性有机污染物的检测手段主要分为离线检测和在线监测两种模式。离线检测主要是苏玛罐采样-气相色谱/质谱联用分析技术、吸附剂采样-TDS-GC/MS 分析技术等。离线检测技术采样点有限、时间分辨率低、并且外界的干扰因素影响较大（如：人员、器具、运输等因素），分析具有明显的滞后性，不能很好的体现大气中 VOCs 实时变化的监测需要。在线监测技术主要有在线气相色谱/质谱技术、质子转移质谱技术等，在线监测技术具有较高的时间分辨率，同时减少了监测过程中外界因素造成的各种干扰，可以达到对环境实时或近实时监测的要求。

TT24-7 在线连续大气 VOCs 监测系统，仪器设计为全自动在线监测的形式，采样时间间隔可以根据用户要求最小可到 3-5min 记录一个数据，具有连续不间断监测，可以对大气中的污染有机化合物组分含量进行实时报告，是一种真正的在线监测技术设备。可以一周 7 天 24 小时连续监测，数据自动记录，运行费用低，有效解决了现有技术中分析监测的滞后性、复杂样品预处理耗时费力、有采样盲点、不能连续监测等问题。

飞行时间质谱仪（TOF MS）以其较高的分辨率，以及未知化合物定性分析等优势在 VOCs 分析中得到越来越多的应用。Bench TOF 具有高灵敏度、高稳定性、扫描速率快、高质量准确度、高分辨率等性能，以及无质量歧视、可选择电离电压（Select-ev）等功能，特别适用于连接 Fast GC 进行测试，可以在短时间内获得大量的物质信息。

2 实验部分

2.1 实验仪器设备与材料

2.1.1 实验仪器设备：

TT24-7 在线连续大气 VOCs 监测系统（英国 Markes 公司）；GC-TOF MS 气相-飞行时间质谱联用仪（赛默飞/Markes 公司）

2.1.2 实验材料

标准物质：65 种含氧挥发性有机物及卤代烃标准气体标准气（1ppmv）。

2.2 实验原理

将环境大气通过 TT24-7 的采样系统在冷阱中进行富集浓缩，在低温下，挥发性有机化

合物被冷阱中的吸附剂吸附浓缩，然后冷阱快速加热汽化，通过传输管线进入色谱柱进行分离，最后采用飞行时间质谱（TOF MS）进行检测定性和定量。

2.3 实验条件

通过对 TT24-7 在线连续大气 VOCs 监测系统和 GC-TOF MS 参数方法设置进行优化后，确定测试方法的仪器条件参数。采样时间间隔点为 30min，即 30min 一个样品数据点，可根据 GC 的运行时间进行调整，最短可达到 3-5min 一个数据点。由于 TT24-7 采用双冷阱设计，每个样品间没有空白时间段，真正实现了连续监测的目的。

表 1：TT24-7 与 GC-TOF MS 参数条件

TT24-7 测试方法：	GC 参数	TOF MS 参数
采样流速：100mL/min 采样时间：30min 预吹扫时间：2min 冷阱低温：-10℃ 解析温度：300℃，时间：5min； 分流流量：20mL/min 传输线温度：150℃	色 谱 柱 ： MEGA-VOC 2 FAST 10m*0.20mm*1.00um 柱流速：1.0mL/min 程序升温：50℃保持 5min， 以 10℃/min 升温到 220℃， 保持 5min。	离子源温度：280℃ 传输线温度：280℃； 电子轰击源(EI)：70ev 监测模式：scan 模式 扫描范围：29-300 amu

2.4 标准曲线

采用动态稀释仪将标准气体稀释成 5.0ppbv，标准曲线采用 TT24-7 分别采样时间流速为 50mL/min，采样时间分别为 1min、2min、4min、8min、16min，5 个浓度样品标准气，进行测试，并绘制标准曲线，实验结果表明 65 种化合物的标准曲线在 0.9904~0.9997 之间，呈现良好的线性关系，满足实验的要求。

采用 GC-TOF MS 对采集的样品进行分离分析，并且使用 10 米 VOCs 快速分析毛细管色谱柱进行分离，使得 65 种化合物在 20min 内全部进行分离和检测，大大缩短了检测时间，从而可得到更密集连续检测样品点。

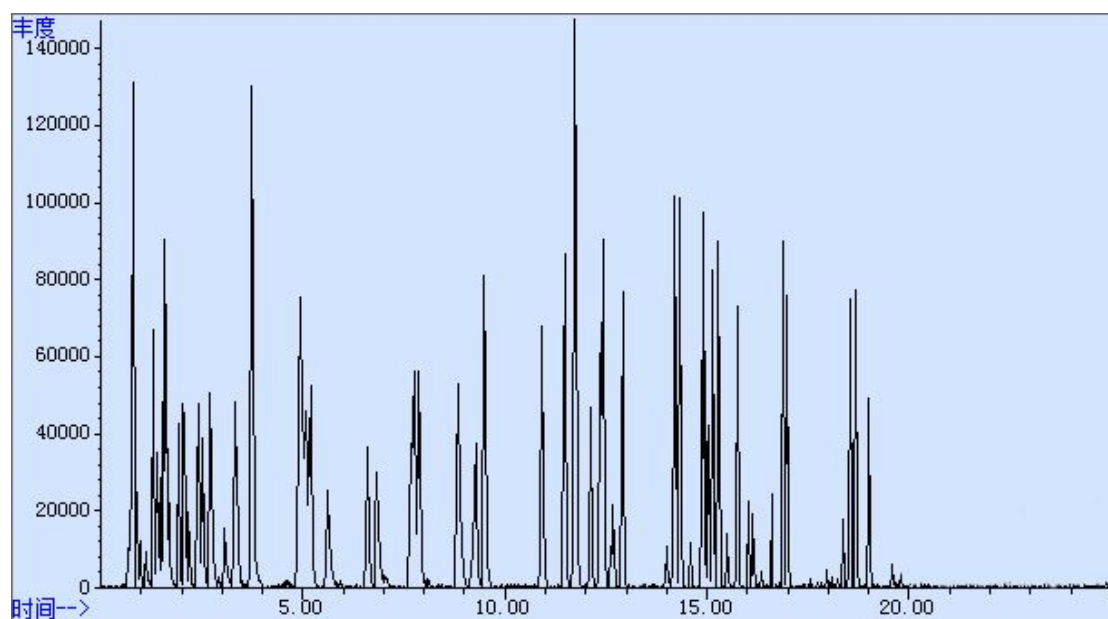


图 1 65 种标准物质 TIC 谱图

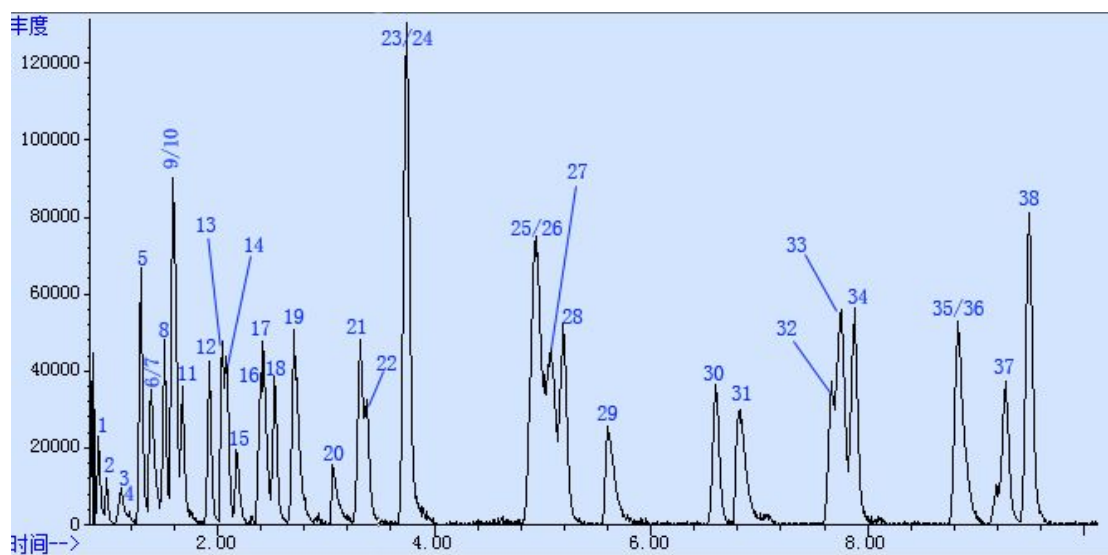


图 2 65 种标准物质 TIC 谱图 (1)

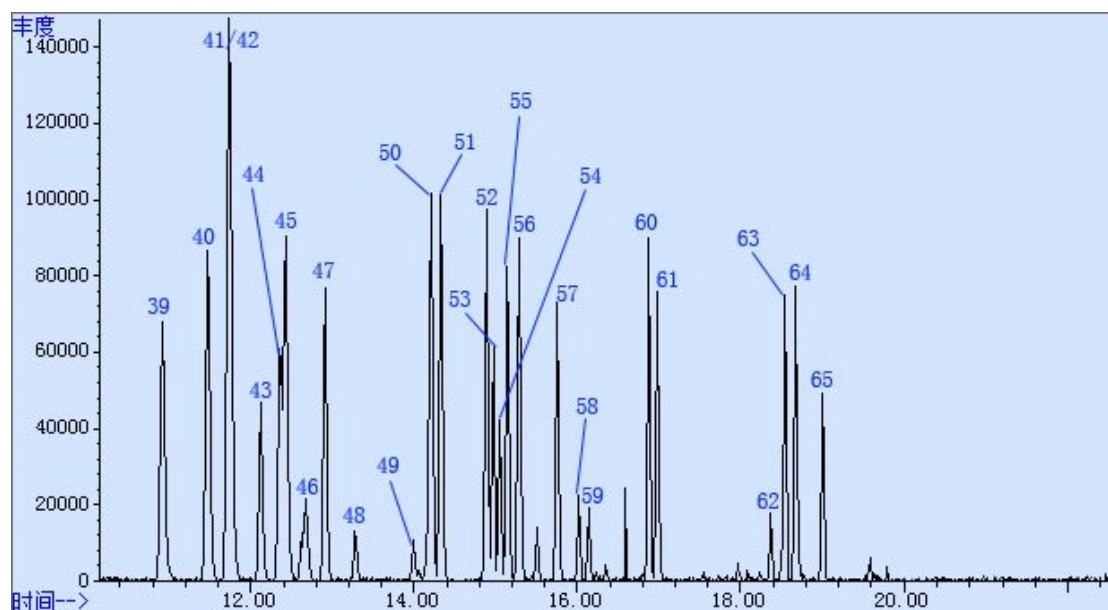


图3 65种标准物质 TIC 谱图（2）

表2: 65种 VOCs 组分工作曲线表

No.	化合物名称	保留时间 (min)	R^2	No.	化合物名称	保留时间 (min)	R^2
1	二氯四氟乙烷	0.903	0.9917	34	1,1,2-三氯乙烷	7.889	0.9993
2	1,3-丁二烯	0.975	0.9926	35	二溴一氯甲烷	8.799	0.9986
3	溴甲烷	1.106	0.9417	36	2-己酮	8.902	0.9932
4	氯乙烷	1.127	0.9905	37	1,2-二溴乙烷	9.275	0.9974
5	三氯一氟甲烷	1.295	0.9962	38	四氯乙烯	9.502	0.9929
6	丙酮	1.375	0.9909	39	氯苯	10.913	0.9995
7	异丙醇	1.435	0.9976	40	乙苯	11.466	0.9997
8	1,1-二氯乙烯	1.512	0.9987	41	对二甲苯	9.998	0.9998
9	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	1.581	0.9950	42	间二甲苯	9.998	0.9998
10	二氯甲烷	1.581	0.9904	43	三溴甲烷	12.123	0.9982
11	二硫化碳	1.677	0.9937	44	苯乙烯	12.345	0.9993
12	1,2-二氯乙烯 (Z)	1.920	0.9990	45	邻二甲苯	12.428	0.9994
13	特丁基甲醚	2.025	0.9921	46	庚醛	12.681	0.9978
14	1,1-二氯乙烷	2.091	0.9947	47	1,1,2,2-四氯乙烷	12.914	0.9946
15	醋酸乙烯酯	2.159	0.9968	48	异丙苯	13.286	0.9935
16	丁醛	2.289	0.9991	49	丙基苯	13.994	0.9990
17	正己烷	2.360	0.9996	50	1,3,5-三甲苯	14.214	0.9988
18	1,2-二氯乙烯 (E)	2.525	0.9939	51	1, 2,4-三甲苯	14.334	0.9976
19	三氯甲烷	2.708	0.9940	52	4-乙基甲苯	14.887	0.9904
20	四氢呋喃	3.035	0.9926	53	正癸烷	14.964	0.9948
21	1,1,1-三氯乙烷	3.299	0.9936	54	辛醛	15.048	0.9953
22	1,2-二氯乙烷	3.372	0.9995	55	1,3-二氯苯	15.151	0.9978
23	苯	3.682	0.9998	56	1,4-二氯苯	15.286	0.9945
24	四氯化碳	3.682	0.9917	57	1,2-二氯苯	15.755	0.9957

25	1,1-二氯丙烷	4.872	0.9923	58	1,2-二乙基苯	16.026	0.9925
26	1,1,2-三氯乙烯	4.950	0.9911	59	1,4-二乙基苯	16.135	0.9962
27	正庚烷	5.077	0.9993	60	正十一烷	16.868	0.9991
28	一溴二氯甲烷	5.177	0.9938	61	壬醛	16.978	0.9987
29	巴豆酸甲酯	5.600	0.9924	62	1,2,4-三氯苯	18.373	0.9944
30	1,3-二氯丙烯	6.500	0.9959	63	正十二烷	18.547	0.9910
31	4-甲基-2-戊酮	6.835	0.9990	64	癸醛	18.675	0.9938
32	1,3-二氯乙烯 (Z)	7.636	0.9992	65	六氯丁二烯	19.017	0.9994
33	甲苯	7.755	0.9999				

3 结论

采用 TT24-7 在线连续大气 VOCs 检测系统联用 GC-TOF MS 进行 65 种 VOCs 成分的检测，可实现无间断样品采集分析，并且可实现 30min 一个数据监测点。

采用 GC-TOF MS 对采集的样品进行分离分析，并且使用 10 米 VOCs 快速分析毛细管色谱柱进行分离，使得 65 种化合物在 20min 内全部进行分离和检测，大大缩短了检测时间，从而可得到更密集连续检测样品点。

65 种化合物的标准曲线在 0.9904~0.9999 之间，呈现良好的线性关系，并且各组分的检出限范围在 0.01ppbv~0.1ppbv 之间，满足对大气实时监测的需要。