

GC-MS法精确确定VOC成分技术

(公社) 日本环境技术协会

2017年06月15日

主讲：端 裕樹 (理学博士)

主要内容

- VOC测定对象的组分
- GC-MS分析方法
- VOC前处理方法
- 根据保留指数, 修正保留时间
- GC-MS/MS测定VOC
- GC × GC-MS测定VOC

VOC测定对象的组分

- VOC 是挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds) 的英文简称。
- 油漆涂料、印刷油墨、粘合剂、洗涤剂、汽油、稀释剂等中所含有的包括甲苯、二甲苯、乙酸乙酯等约200种组分

甲苯、乙酸乙酯、正丙醇、乙酸丁酯、甲醇、1-氯-1,1-二氟乙烷、乙烷、四氯乙烯、丙酮、聚乙酸乙烯酯、异丙苯、乙二醇单丁醚、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、异丙醇、苯酚、二甲苯、三氯乙烯、氯乙烷、异丁醇、己烷、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、异丙苯、苯乙烯、乙二醇单甲醚、乙醚、异氰酸正丁酯、甲基乙基酮、苯、四氢呋喃、乙酸乙酯、环己烷、乙苯、甲基异丁基酮、丁醇、氯甲烷、二氯化乙烯、丁二烯、1,3,5-三甲基苯、二硫化碳、氯乙烯、甲酚等(甲烷、碳氟类除外)

世界卫生组织(WHO)对VOC的定义

| 英文表示(略称) | 中文称呼 | 沸点范围(°C) | 化合物(例) |
|--|-----------|--------------------|---|
| Very Volatile Organic Compounds (V VOC) | 高挥发性有机化合物 | 从冰点下(< 0) 到 50-100 | 丙烷, 丁烷, 氯甲烷 |
| Volatile Organic Compounds (V OC) | 挥发性有机化合物 | 从50-100 到 240-260 | 甲醛, 苜烯, 甲苯, 丙酮, 乙醇, 异丙醇, 己醛 |
| Semi Volatile Organic Compounds (S V OC) | 半挥发性有机物 | 从240-260 到 380-400 | 杀虫剂 (DDT, 氯丹), 增塑剂 (邻苯二甲酸化合物), 阻燃剂 (PCB, PBB) |
| Organic compound associated with particulate matter or Particulate Organic Matter (P OM) | 颗粒状有机化合物 | 380 以上 | |

VOC排放标准（相关法律等）

环境省

- 大气污染防治法一部分修订（2004年5月26日法律第56号）
 - 规定工厂・办公场所等固定排放源所排放出VOC的标准
 - 追加了汽车碳氢化合物排放标准

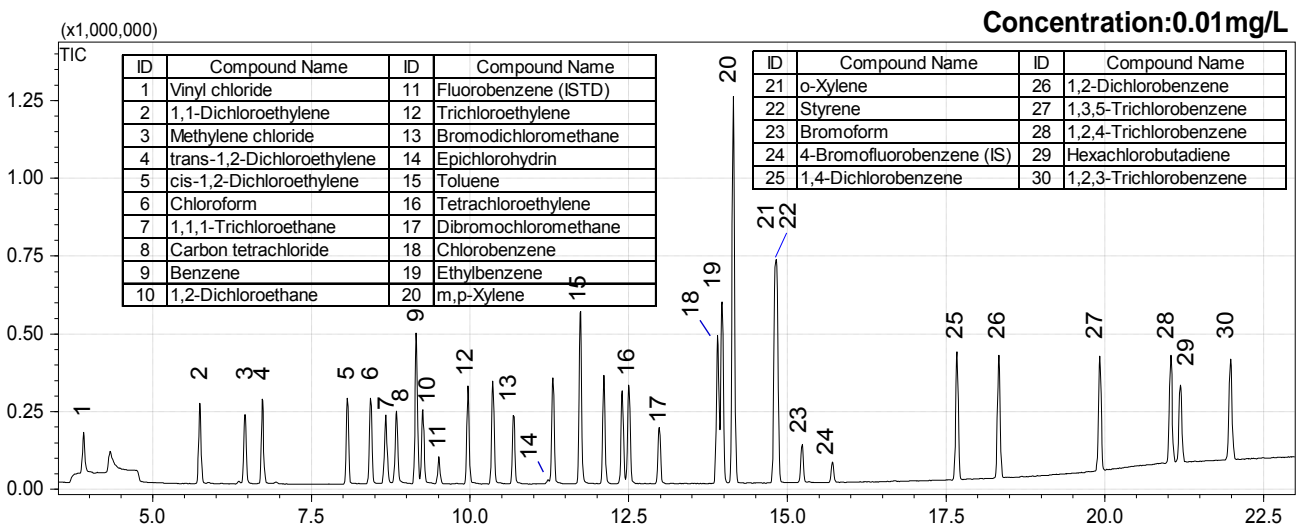
- 挥发性有机化合物浓度的测定法（2005年6月10日环境省告示第61号）
 - 催化氧化-非分散性红外线仪器（NDIR）
 - GC-FID（除外物质「甲烷限定」浓度测定法）
 - GC-FID/ECD/MS（除外物质「甲烷以外」浓度测定法）

- 有害大气污染物质测定方法手册（2011年3月修订）
 - 容器采取-GCMS法
 - 固体吸附-热脱附-GCMS法
 - 固体吸附-溶剂萃取-GCMS法

GC-MS进行VOC分析

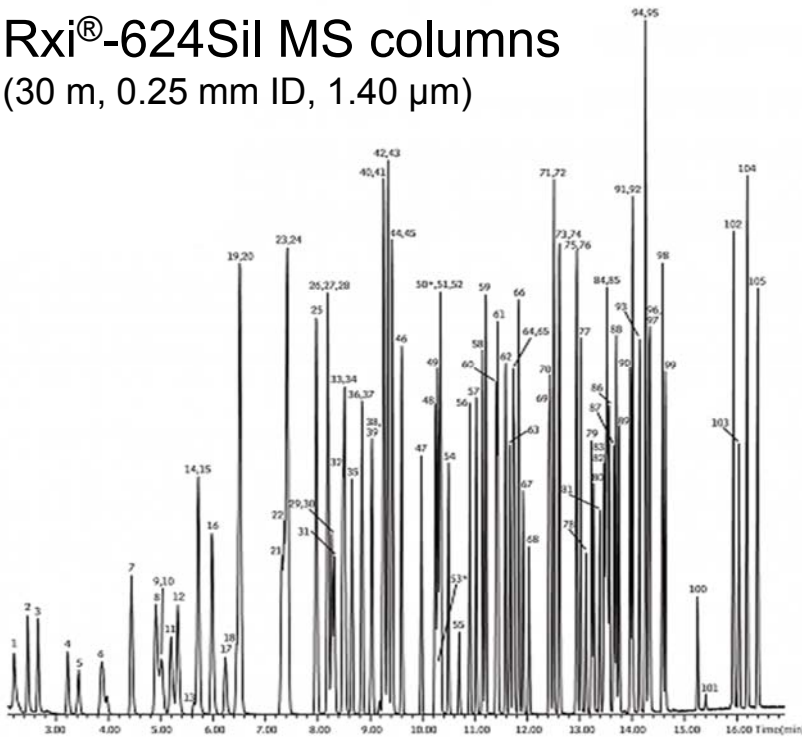


- 由于VOC检测对象含有多种组分，所以需要进行分离分析
- 由于还有复杂基质的样品，所以需要有选择性的使用检测器
- 由于测定浓度比较低，所以需要高灵敏度的检测器



VOC分析用624毛细管色谱柱

Rxi®-624Sil MS columns
(30 m, 0.25 mm ID, 1.40 μm)



Oven Temp.:

35 ° C (hold 5 min) to 60 ° C at

11 ° C/min to 220 ° C at

20 ° C/min (hold 2 min)

Carrier Gas: He

Flow Rate: 1.0 mL/min

Injection: purge and trap split
(split ratio 30:1)

Inj. Temp.: 225 ° C

Sample: 25 ppb (5 mL)

Mode: Scan (m/z 36-260)

Transfer Line Temp.: 230 ° C

Electron Energy: 70 eV

Ionization Mode: EI

VOC分析用624毛细管色谱柱

■ VOC105组分同时分析

| No. | Name | No. | Name | No. | Name | No. | Name |
|-----|--|-----|-------------------------------|-----|-----------------------------|-----|------------------------------------|
| 1 | Dichlorodifluoromethane (CFC-12) | 28 | 2,2-Dichloropropane | 55 | 2-Nitropropane | 82 | 1,1,2,2-Tetrachloroethane |
| 2 | Chloromethane | 29 | Ethyl acetate | 56 | cis-1,3-Dichloropropene | 83 | trans-1,4-Dichloro-2-butene |
| 3 | Vinyl chloride | 30 | Propionitrile | 57 | 4-Methyl-2-pentanone (MIBK) | 84 | Bromobenzene |
| 4 | Bromomethane | 31 | Methyl acrylate | 58 | Toluene-D8 | 85 | 1,2,3-Trichloropropane |
| 5 | Chloroethane | 32 | Methacrylonitrile | 59 | Toluene | 86 | n-Propylbenzene |
| 6 | Trichlorofluoromethane (CFC-11) | 33 | Bromochloromethane | 60 | trans-1,3-Dichloropropene | 87 | 2-Chlorotoluene |
| 7 | Diethyl ether (ethyl ether) | 34 | Tetrahydrofuran | 61 | Ethyl methacrylate | 88 | 1,3,5-Trimethylbenzene |
| 8 | 1,1-Dichloroethene | 35 | Chloroform | 62 | 1,1,2-Trichloroethane | 89 | 4-Chlorotoluene |
| 9 | 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane (CFC-113) | 36 | 1,1,1-Trichloroethane | 63 | Tetrachloroethene | 90 | tert-Butylbenzene |
| 10 | Acetone | 37 | Dibromofluoromethane | 64 | 1,3-Dichloropropane | 91 | Pentachloroethane |
| 11 | Iodomethane | 38 | Carbon tetrachloride | 65 | 2-Hexanone | 92 | 1,2,4-Trimethylbenzene |
| 12 | Carbon disulfide | 39 | 1,1-Dichloropropene | 66 | Butyl acetate | 93 | sec-Butylbenzene |
| 13 | Acetonitrile | 40 | 1,2-Dichloroethane-d4 | 67 | Dibromochloromethane | 94 | 4-Isopropyltoluene (p-cymene) |
| 14 | Allyl chloride | 41 | Benzene | 68 | 1,2-Dibromoethane (EDB) | 95 | 1,3-Dichlorobenzene |
| 15 | Methyl acetate | 42 | 1,2-Dichloroethane | 69 | Chlorobenzene-d5 | 96 | 1,4-Dichlorobenzene-D4 |
| 16 | Methylene chloride | 43 | Isopropyl acetate | 70 | Chlorobenzene | 97 | 1,4-Dichlorobenzene |
| 17 | tert-Butyl alcohol | 44 | Isobutyl alcohol | 71 | Ethylbenzene | 98 | n-Butylbenzene |
| 18 | Acrylonitrile | 45 | tert-Amyl methyl ether (TAME) | 72 | 1,1,1,2-Tetrachloroethane | 99 | 1,2-Dichlorobenzene |
| 19 | Methyl tert-butyl ether (MTBE) | 46 | Fluorobenzene | 73 | m-Xylene | 100 | 1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP) |
| 20 | trans-1,2-Dichloroethene | 47 | Trichloroethene | 74 | p-Xylene | 101 | Nitrobenzene |
| 21 | 1,1-Dichloroethane | 48 | 1,2-Dichloropropane | 75 | o-Xylene | 102 | 1,2,4-Trichlorobenzene |
| 22 | Vinyl acetate | 49 | Methyl methacrylate | 76 | Styrene | 103 | Hexachloro-1,3-butadiene |
| 23 | Diisopropyl ether (DIPE) | 50 | 1,4-Dioxane (ND) | 77 | n-Amyl acetate | 104 | Naphthalene |
| 24 | Chloroprene | 51 | Dibromomethane | 78 | Bromoform | 105 | 1,2,3-Trichlorobenzene |
| 25 | Ethyl tert-butyl ether (ETBE) | 52 | Propyl acetate | 79 | Isopropylbenzene (cumene) | | |
| 26 | 2-Butanone (MEK) | 53 | 2-Chloroethanol (ND) | 80 | cis-1,4-Dichloro-2-butene | | |
| 27 | cis-1,2-Dichloroethene | 54 | Bromodichloromethane | 81 | 4-Bromofluorobenzene | | |

GC-MS高灵敏度・高选择模式

SCAN mode (定性模式)

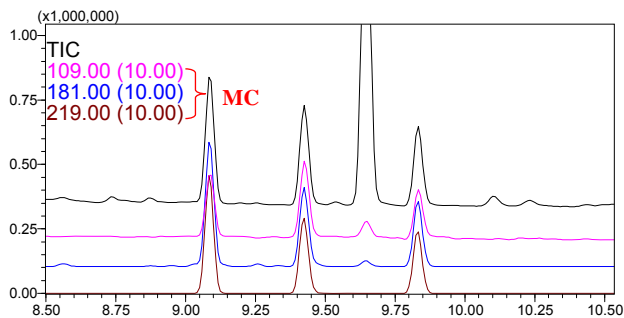
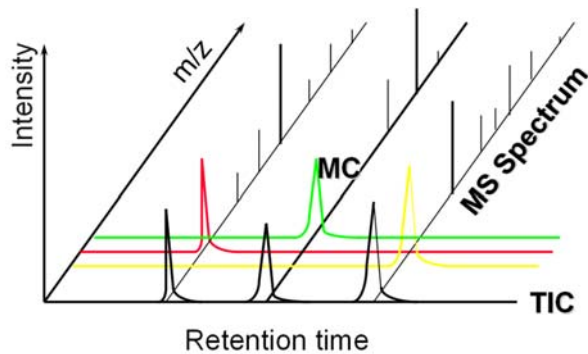
TIC: Total Ion Chromatogram

MS: Mass Spectrum

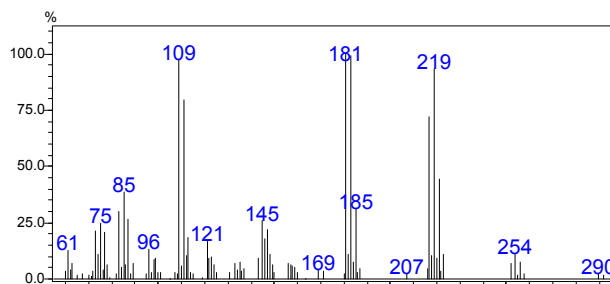
MC: Mass Chromatogram

SIM(Selected Ion Monitoring) mode

(高灵敏度・高选择・定量模式)

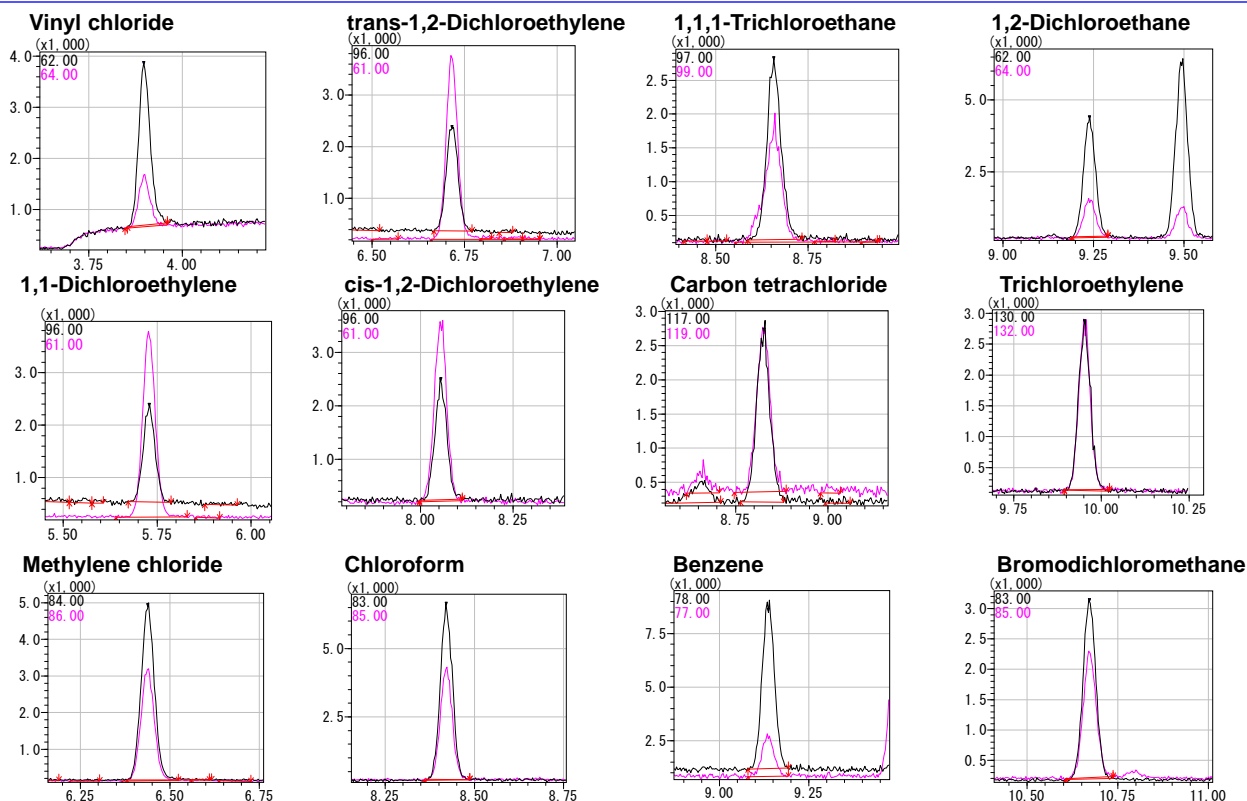


TIC&MC

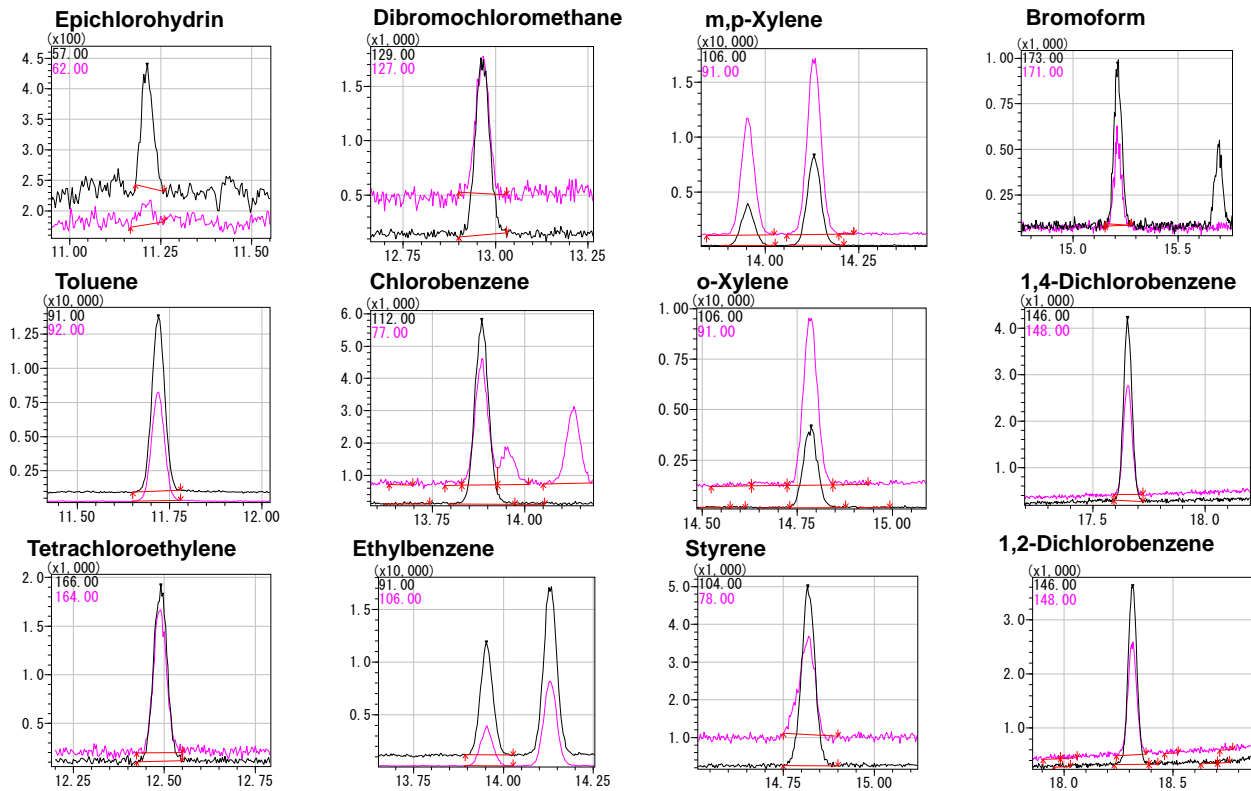


MS

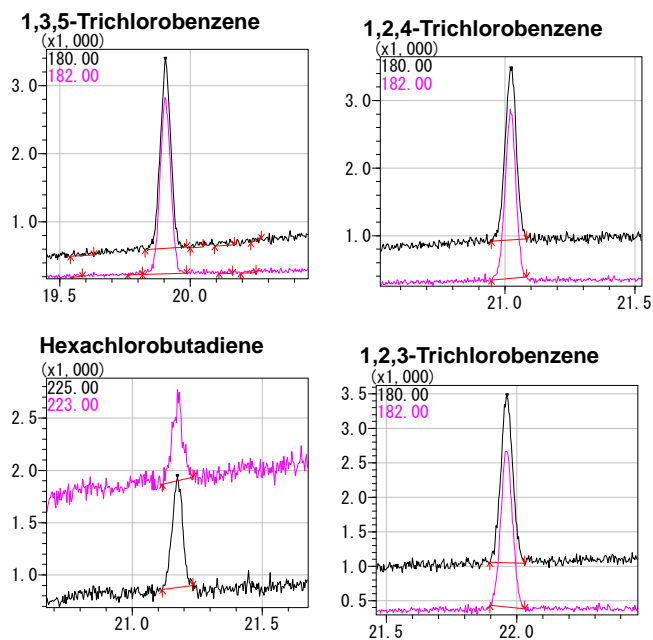
GC-MS高灵敏度VOC分析(0.04 ppb P&T 5 mL)



GC-MS高灵敏度VOC分析(0.04 ppb P&T 5 mL)

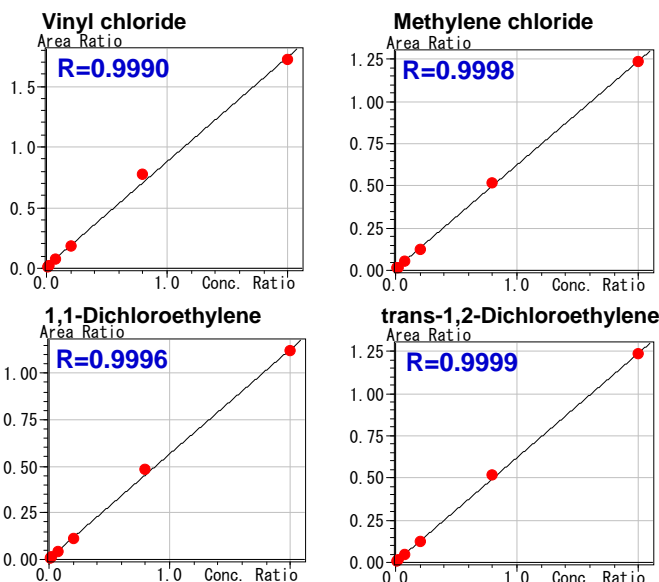


GC-MS高灵敏度VOC分析(0.04 ppb P&T 5 mL)



GC-MS 在VOC分析方面的线性评价

4-溴氟苯使用内标法, 从0.04 ppb到10 ppb校正曲线的相关系数都在0.999以上。



校正曲线的相关系数

| ID | Compound Name | Correlation Coefficient (R) |
|----|----------------------------|-----------------------------|
| 1 | Vinyl chloride | 0.9990 |
| 2 | 1,1-Dichloroethylene | 0.9996 |
| 3 | Methylene chloride | 0.9998 |
| 4 | trans-1,2-Dichloroethylene | 0.9999 |
| 5 | cis-1,2-Dichloroethylene | 0.9998 |
| 6 | Chloroform | 0.9998 |
| 7 | 1,1,1-Trichloroethane | 0.9999 |
| 8 | Carbon tetrachloride | 0.9999 |
| 9 | Benzene | 0.9999 |
| 10 | 1,2-Dichloroethane | 0.9999 |
| 11 | Fluorobenzene (IS) | ISTD |
| 12 | Trichloroethylene | 0.9999 |
| 13 | Bromodichloromethane | 0.9999 |
| 14 | Epichlorohydrin | 0.9997 |
| 15 | Toluene | 0.9999 |
| 16 | Tetrachloroethylene | 0.9999 |
| 17 | Dibromochloromethane | 0.9999 |
| 18 | Chlorobenzene | 0.9999 |
| 19 | Ethylbenzene | 0.9999 |
| 20 | m,p-Xylene | 0.9999 |
| 21 | o-Xylene | 0.9999 |
| 22 | Styrene | 0.9998 |
| 23 | Bromoform | 0.9999 |
| 24 | 4-Bromofluorobenzene (IS) | ISTD |
| 25 | 1,4-Dichlorobenzene | 0.9999 |
| 26 | 1,2-Dichlorobenzene | 0.9999 |
| 27 | 1,3,5-Trichlorobenzene | 0.9999 |
| 28 | 1,2,4-Trichlorobenzene | 0.9999 |
| 29 | Hexachlorobutadiene | 0.9999 |
| 30 | 1,2,3-Trichlorobenzene | 0.9999 |

GC-MS 在VOC分析方面的重现性评价

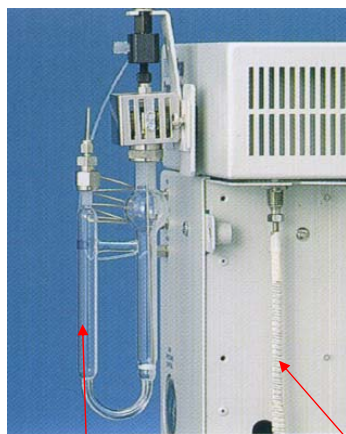
4-溴氟苯使用内标法, 0.04 ppb (n=5) 的重现性, RSD都在5%以内。

| ID | Compound Name | Data1 Area | Data2 Area | Data3 Area | Data4 Area | Data5 Area | Average | SD | Area%RSD |
|----|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------|--------|----------|
| 1 | Vinyl chloride | 6879 | 6927 | 6788 | 6538 | 6455 | 6717 | 209.80 | 3.12 |
| 2 | 1,1-Dichloroethylene | 4083 | 4387 | 4251 | 3880 | 3981 | 4116 | 204.13 | 4.96 |
| 3 | Methylene chloride | 12539 | 12662 | 11503 | 11490 | 11590 | 11957 | 590.47 | 4.94 |
| 4 | trans-1,2-Dichloroethylene | 4617 | 4761 | 4670 | 4542 | 4382 | 4594 | 143.04 | 3.11 |
| 5 | cis-1,2-Dichloroethene | 5065 | 4930 | 5155 | 4939 | 4783 | 4974 | 142.02 | 2.86 |
| 6 | Chloroform | 15194 | 15060 | 15156 | 14749 | 14388 | 14909 | 339.88 | 2.28 |
| 7 | 1,1,1-Trichloroethane | 7252 | 7204 | 7201 | 6925 | 6799 | 7076 | 201.57 | 2.85 |
| 8 | Carbon tetrachloride | 6449 | 6256 | 6613 | 6123 | 6122 | 6313 | 214.67 | 3.40 |
| 9 | Benzene | 18932 | 18321 | 18258 | 17982 | 17911 | 18281 | 403.80 | 2.21 |
| 10 | 1,2-Dichloroethane | 9539 | 9607 | 9365 | 9659 | 9250 | 9484 | 171.53 | 1.81 |
| 11 | Fluorobenzene (IS) | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD |
| 12 | Trichloroethene | 6560 | 6341 | 6779 | 6526 | 6263 | 6494 | 202.10 | 3.11 |
| 13 | Bromodichloromethane | 7339 | 7283 | 7336 | 7123 | 7043 | 7225 | 134.36 | 1.86 |
| 14 | Epichlorohydrin | 441 | 460 | 469 | 454 | 473 | 459 | 12.70 | 2.76 |
| 15 | Toluene | 31481 | 31353 | 30878 | 30842 | 30021 | 30915 | 574.05 | 1.86 |
| 16 | Tetrachloroethene | 4767 | 4552 | 4753 | 4549 | 4629 | 4650 | 105.53 | 2.27 |
| 17 | Dibromochloromethane | 4481 | 4530 | 4554 | 4435 | 4586 | 4517 | 59.83 | 1.32 |
| 18 | Chlorobenzene | 15091 | 15074 | 14590 | 14698 | 14624 | 14815 | 247.01 | 1.67 |
| 19 | Ethylbenzene | 26182 | 26550 | 26237 | 25575 | 26630 | 26235 | 416.43 | 1.59 |
| 20 | m,p-Xylene | 20909 | 21114 | 20407 | 20220 | 20666 | 20663 | 362.53 | 1.75 |
| 21 | o-Xylene | 10552 | 10706 | 10116 | 10339 | 10176 | 10378 | 249.41 | 2.40 |
| 22 | Styrene | 12437 | 12854 | 12383 | 12306 | 12213 | 12439 | 247.05 | 1.99 |
| 23 | Bromoform | 2351 | 2336 | 2446 | 2355 | 2380 | 2374 | 43.45 | 1.83 |
| 24 | 4-Bromofluorobenzene (IS) | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD | ISTD |
| 25 | 1,4-Dichlorobenzene | 10362 | 10662 | 10391 | 10524 | 10273 | 10442 | 152.22 | 1.46 |
| 26 | 1,2-Dichlorobenzene | 9414 | 9710 | 9191 | 9218 | 9452 | 9397 | 209.62 | 2.23 |
| 27 | 1,3,5-Trichlorobenzene | 7616 | 7676 | 7505 | 7368 | 7542 | 7541 | 117.34 | 1.56 |
| 28 | 1,2,4-Trichlorobenzene | 7833 | 7546 | 7600 | 7546 | 7456 | 7596 | 142.11 | 1.87 |
| 29 | Hexachlorobutadiene | 2994 | 3067 | 3141 | 3136 | 3090 | 3086 | 59.93 | 1.94 |
| 30 | 1,2,3-Trichlorobenzene | 7870 | 7470 | 7137 | 7224 | 7159 | 7372 | 308.26 | 4.18 |

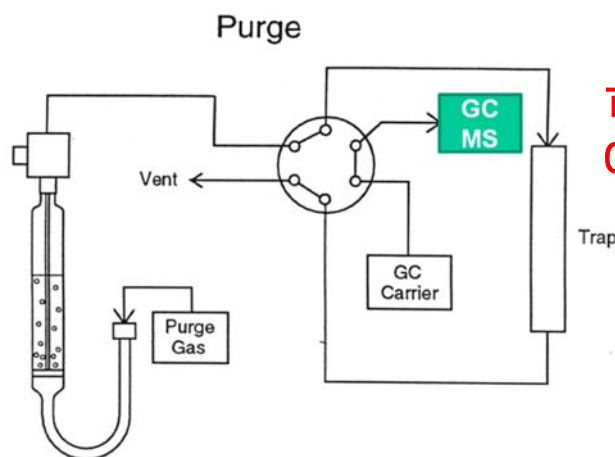
GC-MS VOC分析的前处理方法

- 测定对象基质
 - 水中
 - 空气中（大气、室内、车中等）
 - 土壤中
- 水中VOC测定的前处理
 - 吹扫捕集法
 - 顶空法
 - SPME法
- 空气中VOC测定的前处理测定
 - 使用气体采样袋进行捕集
 - 使用采样罐进行捕集
 - 使用捕集管进行捕集以及热脱附
 - 使用过滤器进行捕集
- 土壤中VOC测定的前处理
 - 直接加热法
 - 溶剂萃取法（有机溶剂、SFE等）
 - 吹扫捕集法 / 顶空法

水中VOC测定的前处理 吹扫捕集法



样品玻璃管
He吹扫(99.9999%)
10 mL/min
5 mL水样



捕集管 (40度-190度)

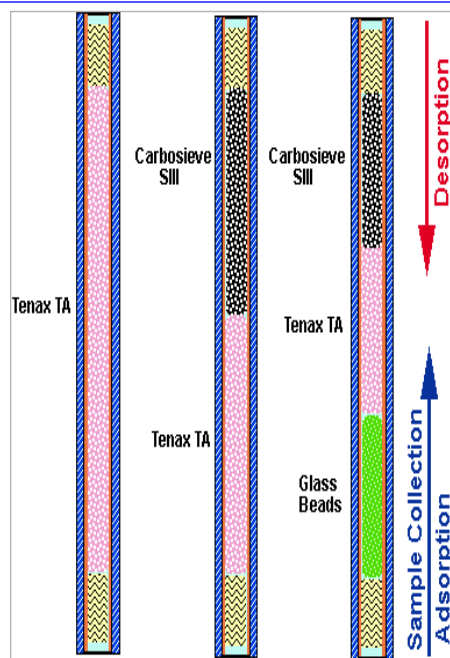
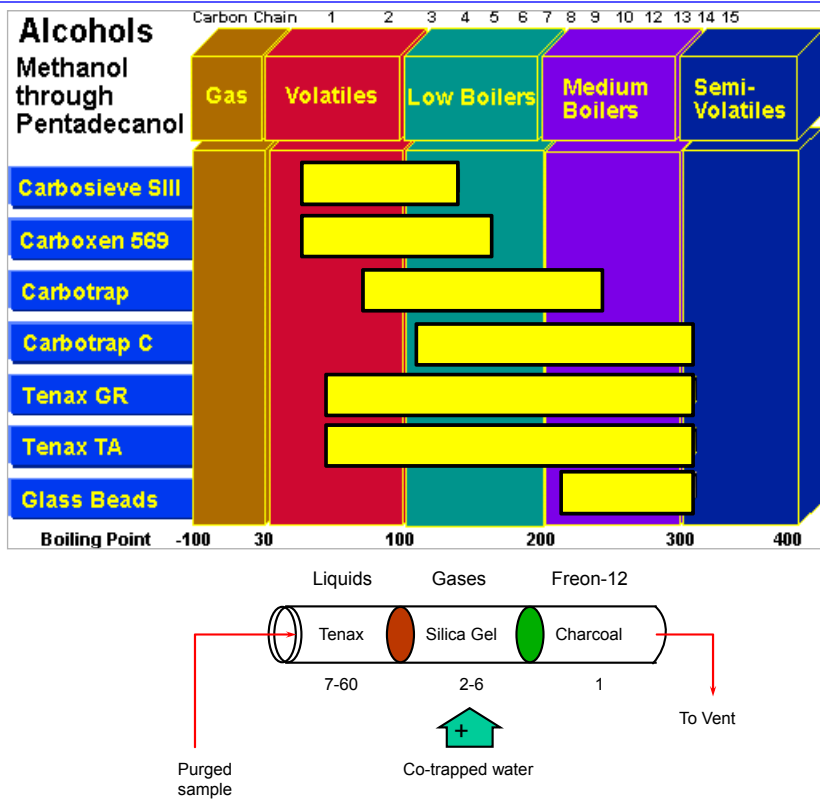
可高灵敏度分析
0.01 ppb (LOD)

冷冻消融模块



为了改善低沸点VOC的峰形，利用液氮(-130度)的冷冻消融模块

水中VOC测定的前处理 捕集管

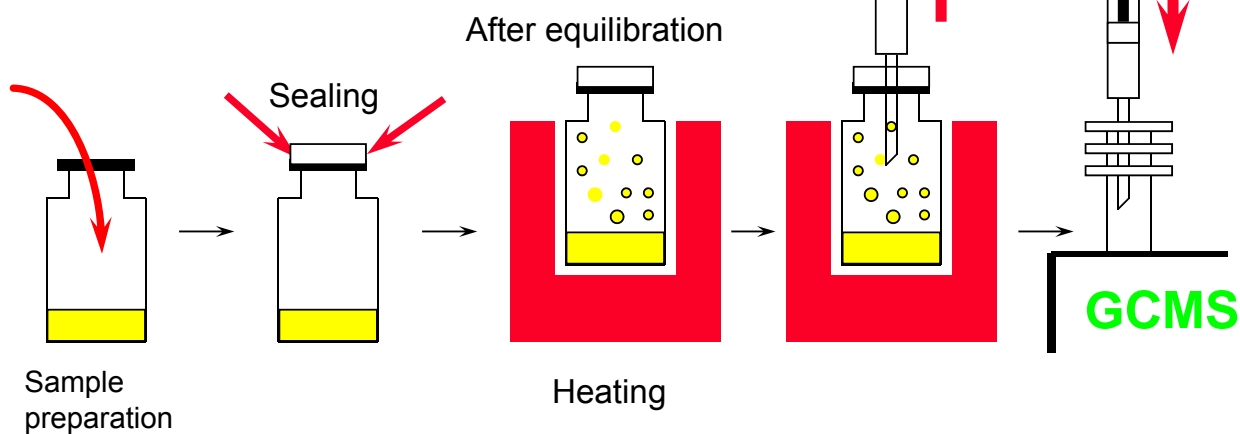


水中VOC测定的前处理 顶空法



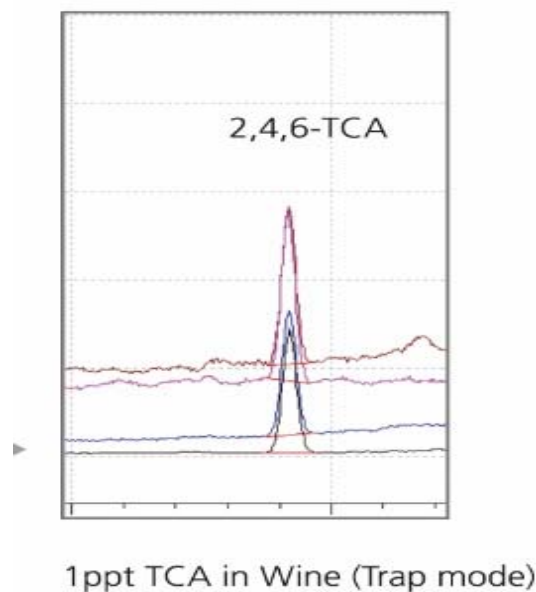
带有顶空装置的GCMS的一例

可高灵敏度分析
0.1 ppb (LOD)



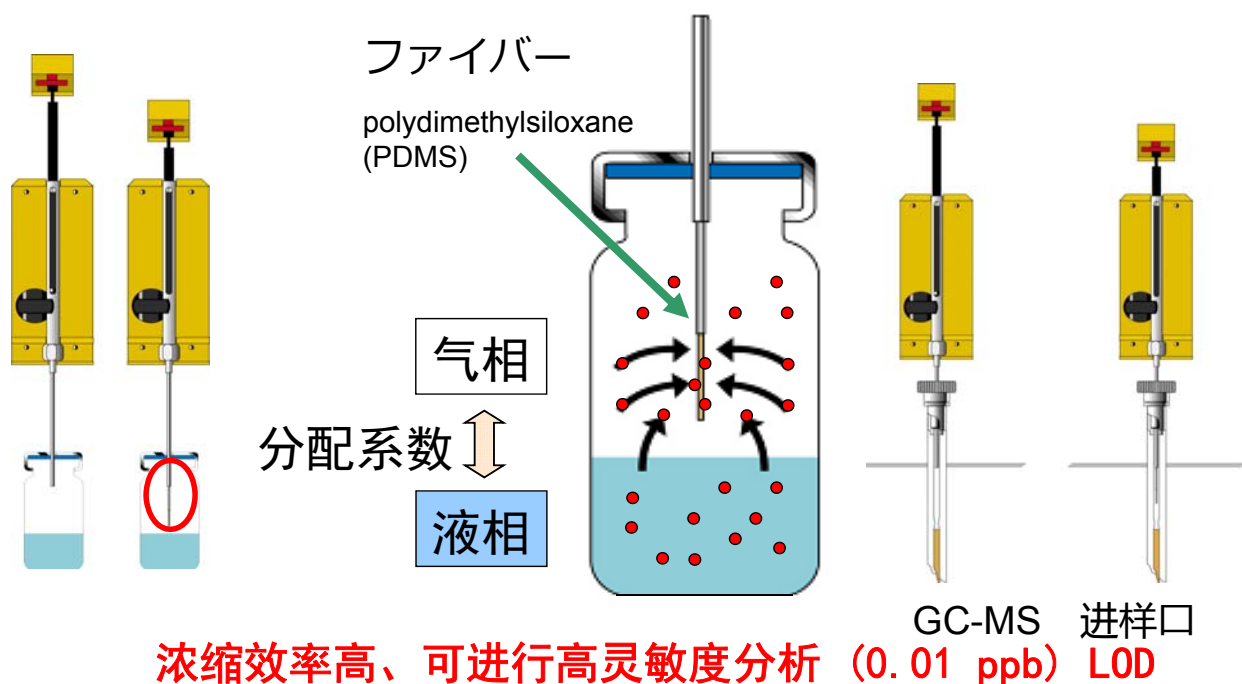
水中VOC测定的前处理 顶空法

- 带有Trap浓缩的顶空
- 带有冷冻消融模块的顶空



水中VOC测定的前处理 SPME法

- SPME: Solid Phase Micro Extraction



水中VOC测定的前处理 SPME法

Sample: spiked drinking water
(50ppb each analyte)

SPME Fiber: polydimethylsiloxane, 100µm film
Cat. No.: 5-7300-U

Extraction: 20mL, 5 min headspace

Desorption: 6 min, 220°C, splitless
(splitter vent closed 6 min,
then vented at 100mL/min)

Column: VOCOL, 60m x 0.25mm ID,
1.5µm film

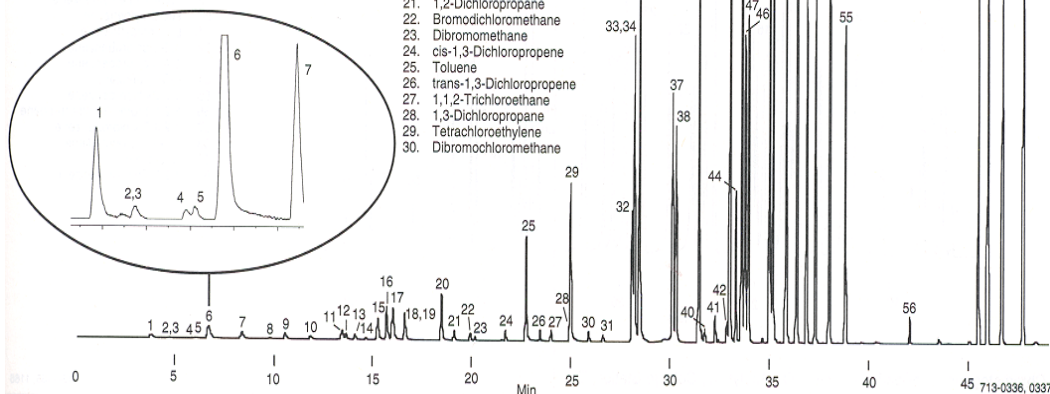
Cat. No.: 2-4154

Oven: 35°C (4 min) to 200°C at 4°C/min

Carrier: helium, 2mL/min

Det.: MS (m/z = 35-260; 0.6 sec/scan)

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1. Dichloro difluoromethane | 31. 1,2-Dibromoethane | 47. 4-Chlorotoluene |
| 2. Chloromethane | 32. Chlorobenzene | 48. tert-Butylbenzene |
| 3. Vinyl chloride | 33. 1,1,1,2-Tetrachloroethane | 49. 1,2,4-Trimethylbenzene |
| 4. Bromomethane | 34. Ethylbenzene | 50. sec-Butylbenzene |
| 5. Chloroethane | 35. m-Xylene | 51. p-Isopropyltoluene |
| 6. Trichlorofluoromethane | 36. p-Xylene | 52. 1,3-Dichlorobenzene |
| 7. 1,1-Dichloroethylene | 37. o-Xylene | 53. 1,4-Dichlorobenzene |
| 8. Methylene chloride | 38. Styrene | 54. n-Butylbenzene |
| 9. trans-1,2-Dichloroethylene | 39. Isopropylbenzene | 55. 1,2-Dichlorobenzene |
| 10. 1,1-Dichloroethane | 40. Bromoform | 56. 1,2-Dibromo-3-chloropropane |
| 11. 2,2-Dichloropropane | 41. 1,1,2,2-Tetrachloroethane | 57. 1,2,4-Trichlorobenzene |
| 12. cis-1,2-Dichloroethylene | 42. 1,2,3-Trichloropropane | 58. Hexachlorobutadiene |
| 13. Chloroform | 43. n-Propylbenzene | 59. Naphthalene |
| 14. Bromochloromethane | 44. Bromobenzene | 60. 1,2,3-Trichlorobenzene |
| 15. 1,1,1-Trichloroethane | 45. 1,3,5-Trimethylbenzene | |
| 16. 1,1-Dichloropropene | 46. 2-Chlorotoluene | |
| 17. Carbon tetrachloride | | |
| 18. 1,2-Dichloroethane | | |
| 19. Benzene | | |
| 20. Trichloroethylene | | |
| 21. 1,2-Dichloropropane | | |
| 22. Bromodichloromethane | | |
| 23. Dibromomethane | | |
| 24. cis-1,3-Dichloropropene | | |
| 25. Toluene | | |
| 26. trans-1,3-Dichloropropene | | |
| 27. 1,1,2-Trichloroethane | | |
| 28. 1,3-Dichloropropane | | |
| 29. Tetrachloroethylene | | |
| 30. Dibromochloromethane | | |

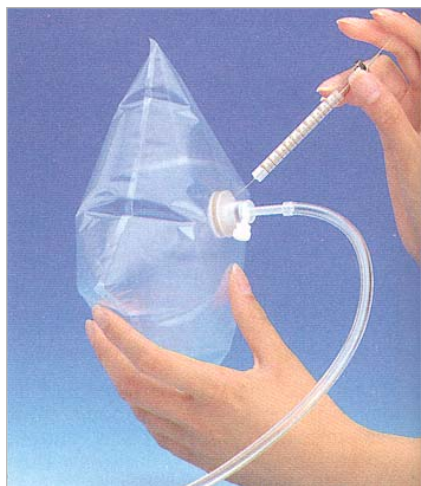


低沸点VOC, SPME萃取效率低

Supelco, SPME-GC/MS

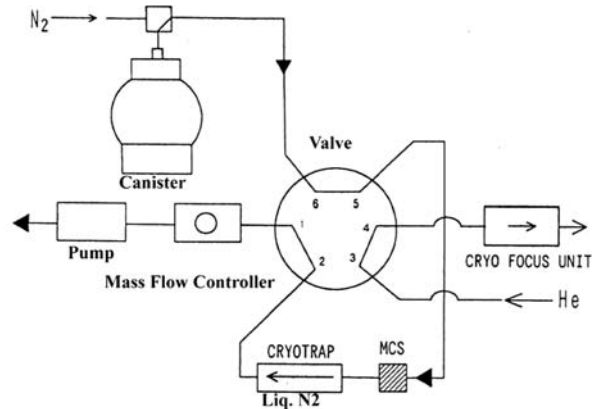
空气中VOC测定的前处理 使用气体采样袋进行捕集

- 使用气体采样袋或者是玻璃采集瓶进行空气采集的情况，都是使用气密注射器手动进行注入。
- 操作简单，但是分析精度差。
- 由于不能进行浓缩，所以如需进行高灵敏度分析还是困难的。



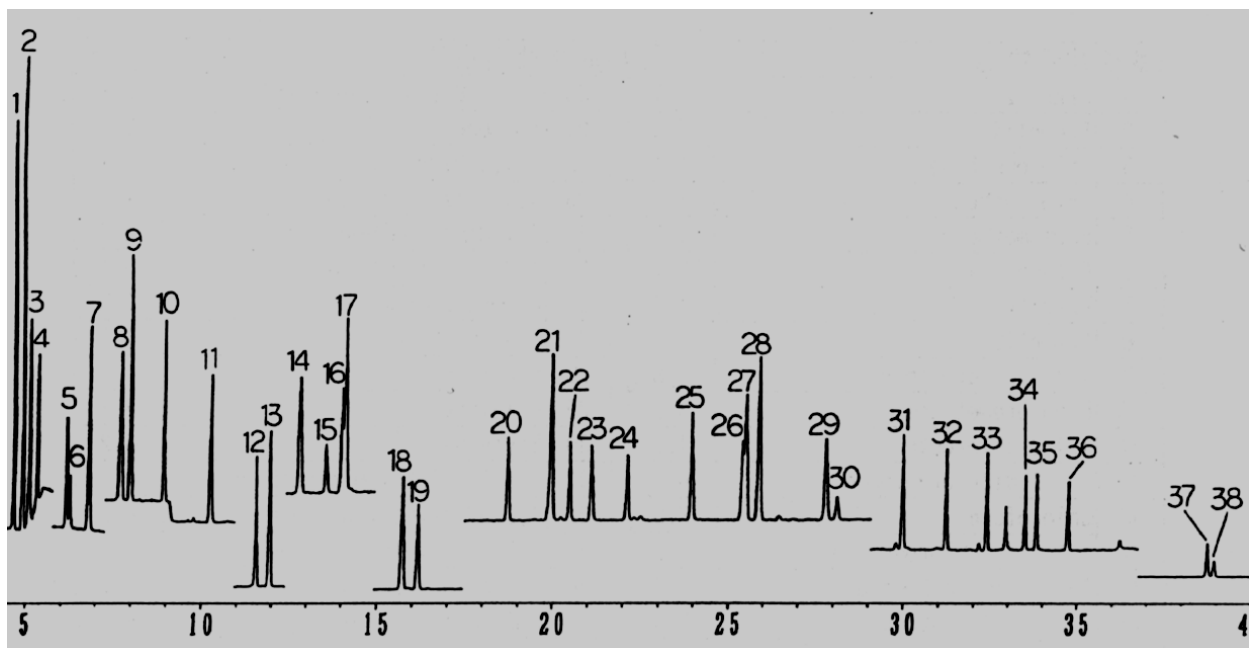
空气中VOC测定的前处理 使用采样罐进行捕集

- 采样罐洗净：100°C左右加热、使用高纯度氮气进行8次以上的减压·加压
- 样品捕集法：使采样罐在0.1mmHg状态下，以3.0 mL/min进行24小时捕集。
- 使用加湿高纯度氮气加压、稀释到29.4psi。
- 采样罐连接样品浓缩导入装置，冷冻消融导入至GC/MS



空气中VOC测定的前处理 使用采样罐进行捕集

- TO-14 Standard Gas 0.1ppbv 200ml



- 重现性结果：0.1 ppbv RSD在7%以下的结果

| 番号 | 化合物名 | cv/% | 番号 | 化合物名 | cv/% |
|----|-----------------------|------|----|---------------------------|------|
| 1 | Freon12 | 1.7 | 20 | c-1,3-Dichloropropene | 3.4 |
| 2 | Freon114 | 2.5 | 21 | Toluene | 5.0 |
| 3 | Chloromethane | 2.1 | 22 | t-1,3-Dichloropropene | 3.4 |
| 4 | Chloroethene | 2.0 | 23 | 1,1,2-Trichloroethane | 1.4 |
| 5 | Bromomethane | 2.1 | 24 | Tetrachloroethene | 5.7 |
| 6 | Chloroethane | 2.4 | 25 | 1,2-Dibromoethane | 3.1 |
| 7 | Freon11 | 1.6 | 26 | Chlorobenzene | 2.8 |
| 8 | Freon113 | 1.3 | 27 | Ethylbenzene | 5.2 |
| 9 | 1,1-dichloroethene | 1.8 | 28 | m/p-Xylene | 4.7 |
| 10 | Dichloromethane | 3.7 | 29 | o-Xylene | 3.8 |
| 11 | 1,1-dichloroethane | 1.5 | 30 | Styrene | 4.2 |
| 12 | c-1,2-dichloroethene | 0.7 | 31 | 1,1,2,2-Tetrachloroethane | 4.1 |
| 13 | Chloroform | 3.0 | 32 | 1,3,5-Trimethylbenzene | 4.2 |
| 14 | 1,1,1-Trichloroethane | 1.9 | 33 | 1,2,4-Trimethylbenzene | 3.0 |
| 15 | Carbon tetrachloride | 7.6 | 34 | m-Dichlorobenzene | 3.1 |
| 16 | 1,2-Dichloroethane | 0.8 | 35 | p-Dichlorobenzene | 3.3 |
| 17 | Benzene | 1.3 | 36 | o-Dichlorobenzene | 3.1 |
| 18 | Trichloroethene | 4.3 | 37 | 1,2,4-Trichlorobenzene | 3.9 |
| 19 | 1,2-Dichloropropane | 1.3 | 38 | Hexachlorobutadiene | 5.5 |

- 捕集管的种类，与吹扫捕集所使用的捕集柱基本相同。
- 使用捕集真空泵，把样品空气吸入到捕集管。
- 捕集管安装到热脱附装置上，通过急速加热使VOC脱附。

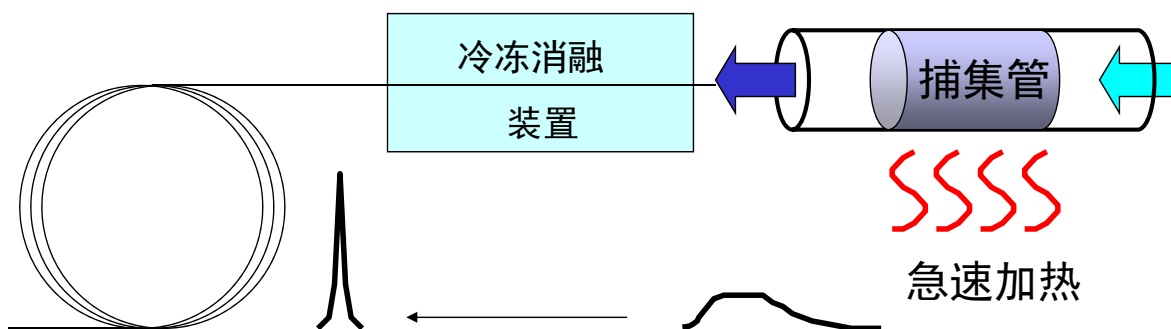


带有TD的GCMS的一例

■ 捕集管种类

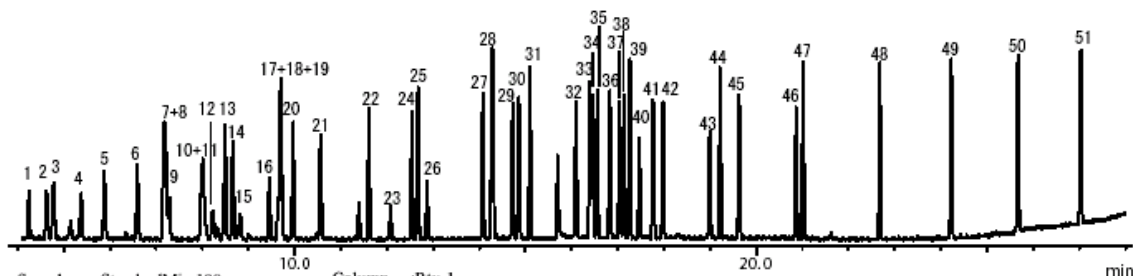
- TenaxTA
- TenaxGR
- TenaxTA
- Carboxene1000
- Carbopack
- Carbosieve

■ 冷冻消融装置，使峰形更尖锐



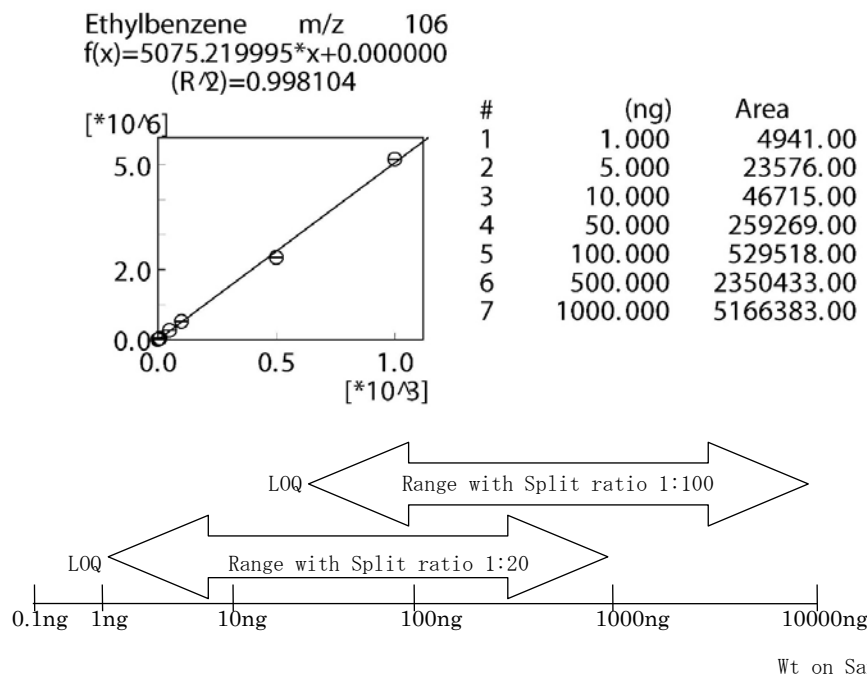
■ 室内空气分析例 (VOC 52种)

- | | | | |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1 Ethanol | 14 Benzene | 27 Ethylbenzene | 40 1,4-Dichlorobenzene |
| 2 Acetone | 15 Carbontetrachloride | 28 m,p-Xylene | 41 1,2,3-Trimethylbenzene |
| 3 IPA | 16 1,2-Dichloropropane | 29 Styrene | 42 D-Limonene |
| 4 Dichloromethane | 17 Bromodichloromethane | 30 o-Xylene | 43 Nonanal |
| 5 1-Propanol | 18 iso-Octane | 31 n-Nonane | 44 n-Undecane |
| 6 MEK | 19 Trichloroethylene | 32 alpha-Pinene | 45 1,2,4,5-Tetramethylbenzene |
| 7 Ethylacetate | 20 Heptane | 33 m-Ethylmethylbenzene | 46 Decanal |
| 8 Hexane | 21 MiBK | 34 p-Ethylmethylbenzene | 47 n-Dodecane |
| 9 Chloroform | 22 Toluene | 35 1,3,5-Trimethylbenzene | 48 n-Tridecane |
| 10 1,2-Dichloroethane | 23 Dibromochloromethane | 36 o-Ethylmethylbenzene | 49 n-Tetradecane |
| 11 2,4-Dimethylpentane | 24 n-Butyl acetate | 37 beta-Pinene | 50 n-Pentadecane |
| 12 1,1,1-Trichloroethane | 25 n-Octane | 38 1,2,4-Trimethylbenzene | 51 n-Hexadecane |
| 13 1-Butanol | 26 Tetrachloroethylene | 39 n-Decane | |

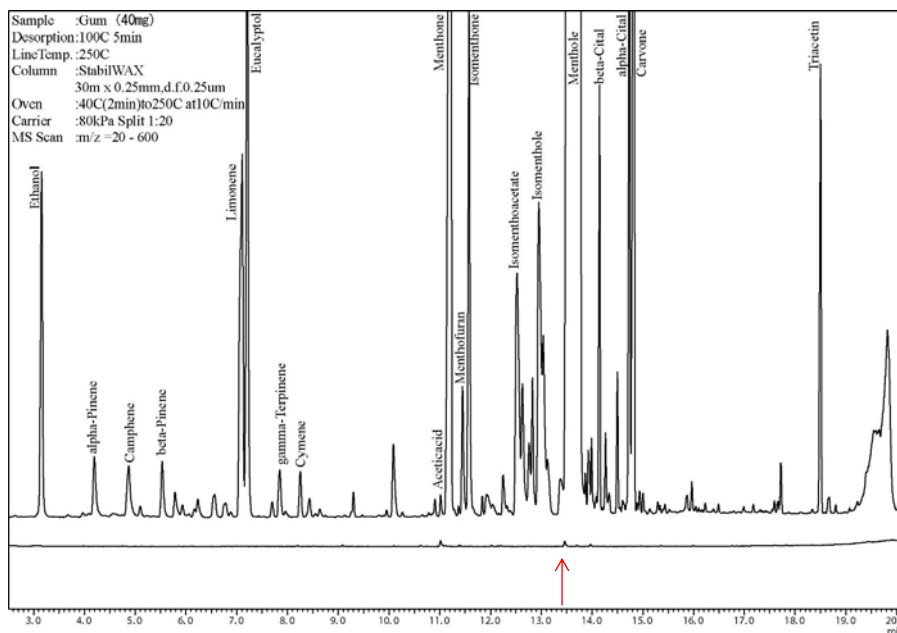


Sample :StandardMix 100ng
 Desorption:280C 5min
 LineTemp.:250C
 Column :Rtx-1
 60m x 0.32mm,d.f.1.00um
 Oven :40C(10min)to320C at 10C/min
 Carrier :80kPa Split 1:20
 MS Scan :m/z =20 - 600

■ 线性以及检出下限（乙苯）

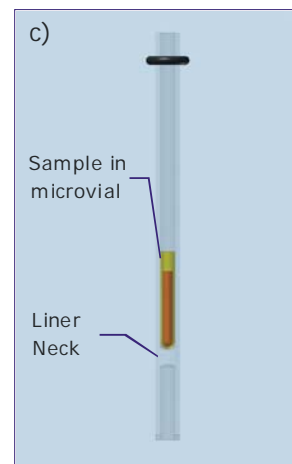
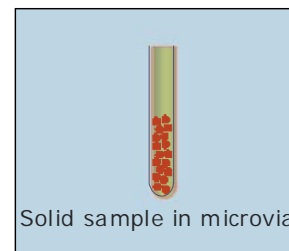
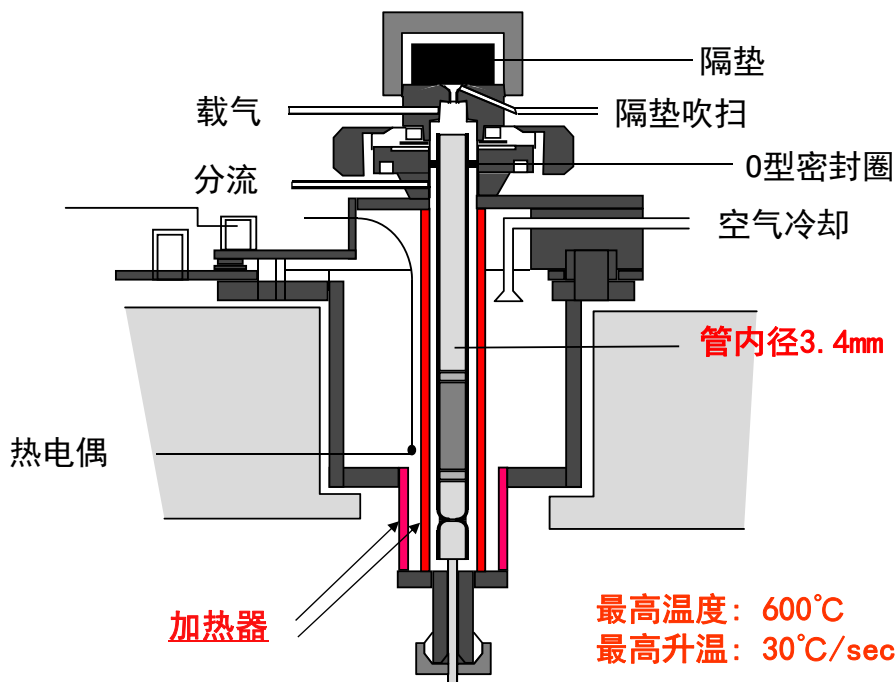


■ 残留量的确认（吹扫捕集也一样）

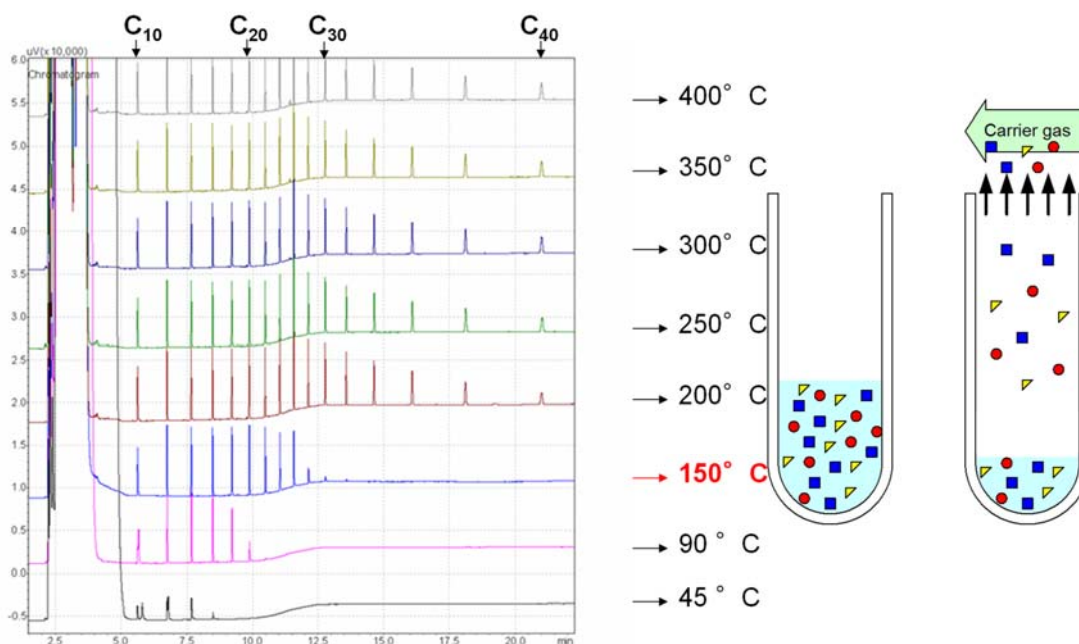


甲醇的残留量：0.03%

■ 急速加热型样品进样口

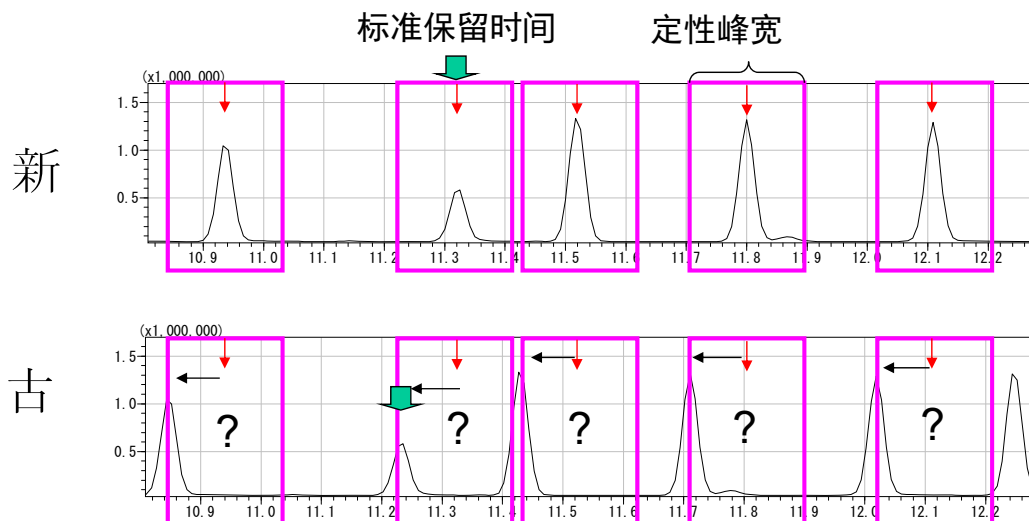


■ 根据不同的加热温度，所得到的碳氢化合物的色谱图



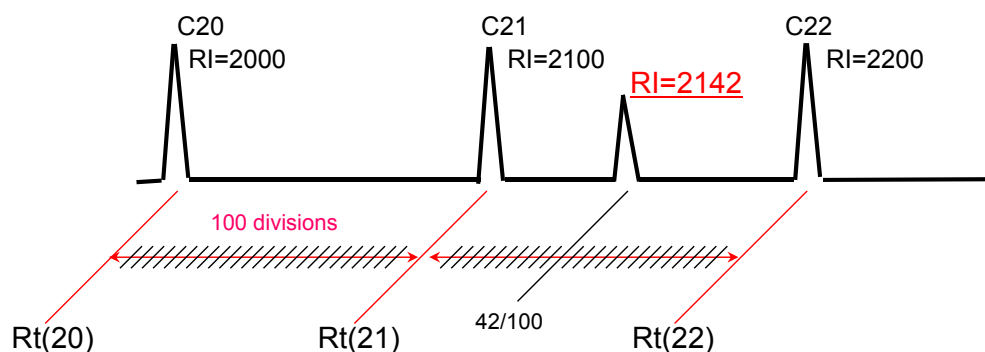
根据保留指数，修正保留时间

- 由于多组分分析，所以修正保留时间很麻烦
- 根据保留指数，使用保留时间修改功能



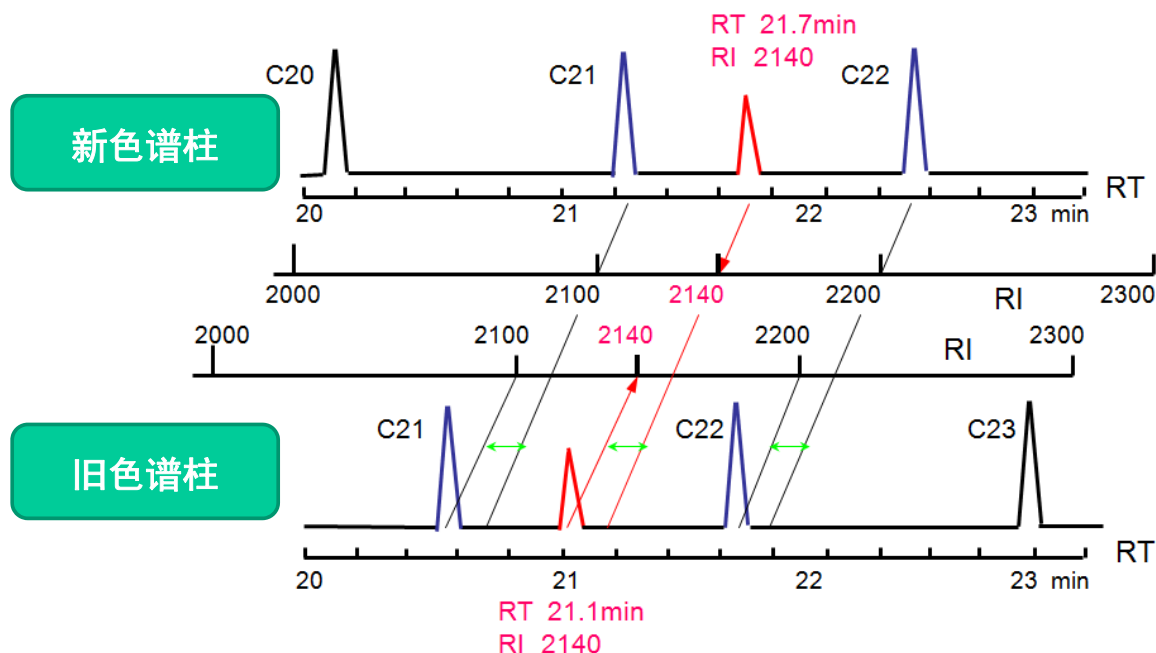
根据保留指数，修正保留时间

- 保留指数 (RI) 是各化合物固有的值，与保留时间不一样，
- 碳氢化合物的保留指数为它的碳数的100倍
- 根据化合物的溶出位置，判断它的保留指数



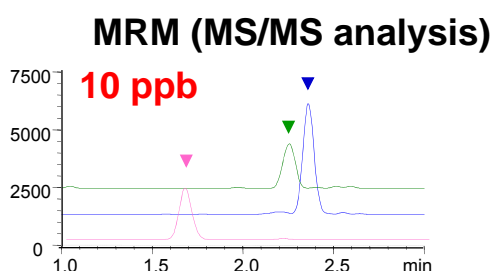
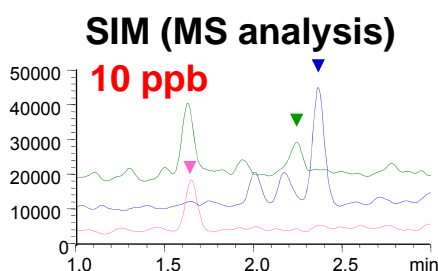
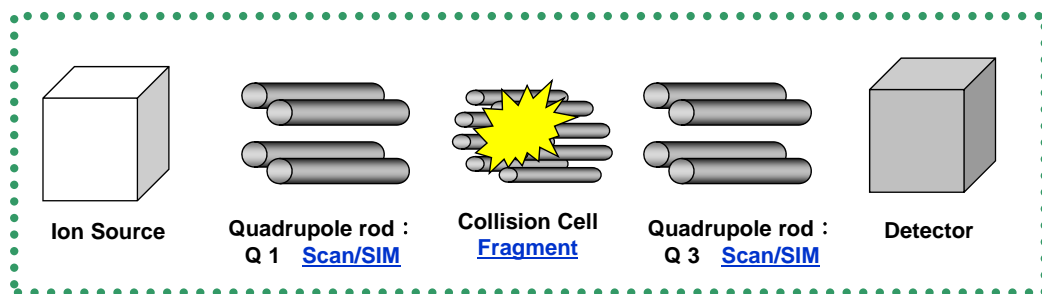
根据保留指数，修正保留时间

- 即使保留时间变化，由于保留指数不变，通过确认碳氢化合物的保留时间，可以对多组分的VOC组分进行保留时间的修正。



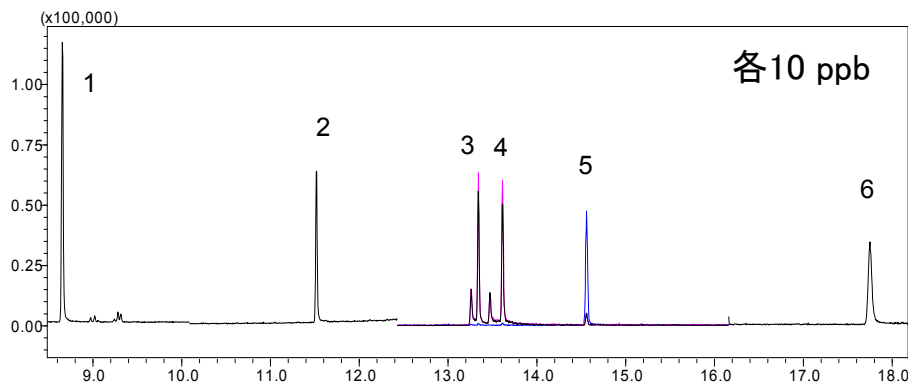
GC-MS/MS VOC测定

- 通过MS/MS分析，比起SIM模式实现更高的选择性以及灵敏度。



GC-MS/MS VOC測定 多环芳烃类的分析

- 通过过滤器以10 L/min 进行23小时空气捕集
- 有机溶剂萃取后, 进行定容后向GC-MS/MS进样2 μ L



| No. | Compound name | Target Ion | Ref.Ion1 | Ref.Ion2 |
|-----|--------------------------|------------|-----------|-----------|
| 1 | 1-Nitronaphthalene | 127>77.1 | 115>89.1 | 173>115.1 |
| 2 | 9-nitroanthracene | 176>150.1 | 193>165.1 | 223>165.1 |
| 3 | 4- nitropyrene | 247>189 | 217>189.1 | 189>187 |
| 4 | 1- nitropyrene | 247>189.2 | 217>189.1 | 189>187.1 |
| 5 | 7-Nitrobenz(a)anthracene | 226>224 | 215>213 | 215>189.1 |
| 6 | 6-Nitrobenz(a)pyrene | 267>239 | 239>237 | 250>247.9 |

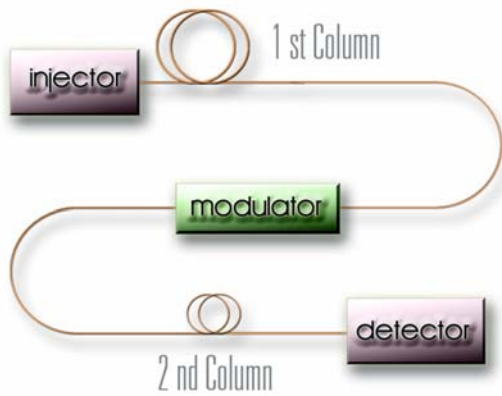
GC-MS/MS VOC測定 多环芳烃类的分析

- 线性、检出限、重现性评价结果

| No. | Compound name | R | LOD | 1 μ g/L RSD% | 2 μ g/L RSD% |
|-----|--------------------------|-------------|-------|------------------|------------------|
| | | (0.5 - 100) | (ppb) | | |
| 1 | 1-Nitronaphthalene | 0.9998 | 0.064 | 6.39 | 2.61 |
| 2 | 9-nitroanthracene | 0.9997 | 0.073 | 6.42 | 4.62 |
| 3 | 4- nitropyrene | 0.9992 | 0.031 | 8.83 | 4.93 |
| 4 | 1- nitropyrene | 0.999 | 0.046 | 5.49 | 5.6 |
| 5 | 7-Nitrobenz(a)anthracene | 0.999 | 0.082 | 5.79 | 3.74 |
| 6 | 6-Nitrobenz(a)pyrene | 0.999 | 0.248 | 7.03 | 4.69 |

GC x GC-MS VOC測定

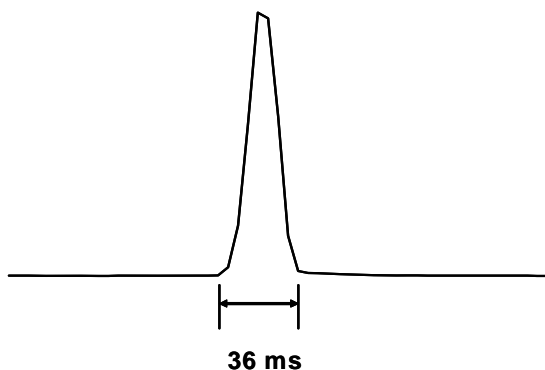
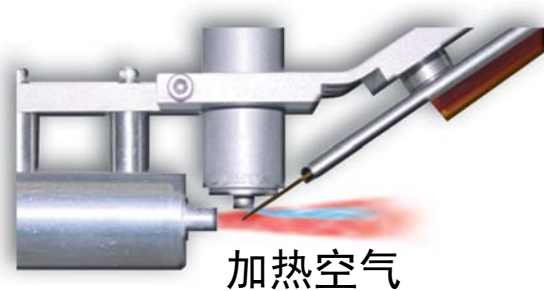
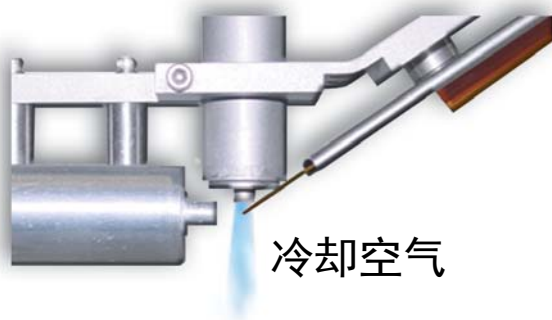
- 通过GC x GC分析, 可提高分离性能。
- 可进行多组分VOC測定。



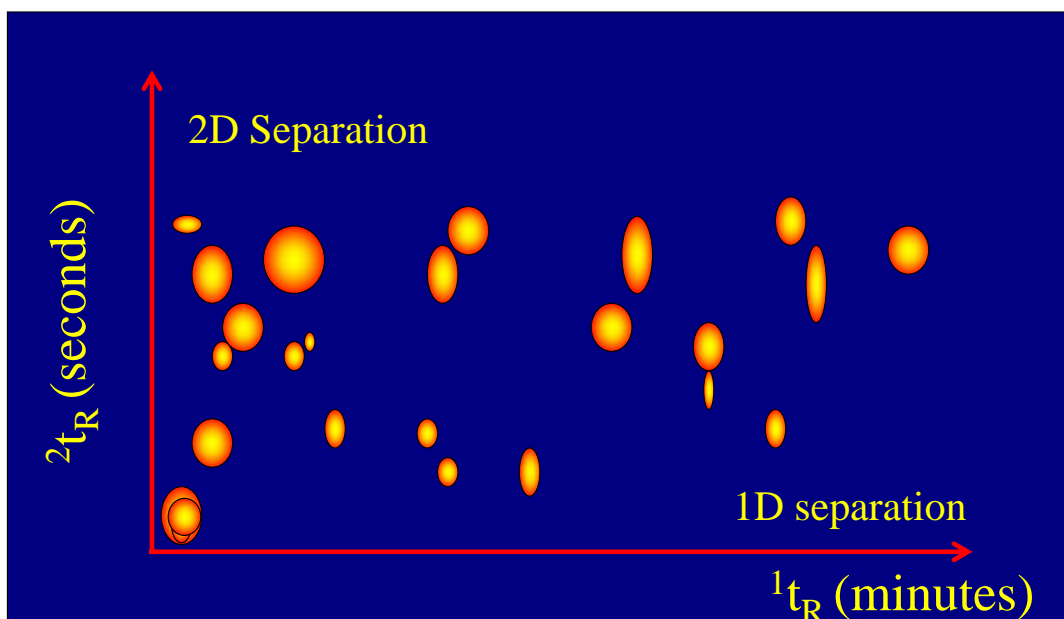
GC x GC-MS裝置的例

- 第一层色谱柱后连接调制器, 在此捕集溶出物。
- 将其急速加热, 捕集成分导入到第二层色谱柱。
- 第二层色谱柱采用窄径色谱柱, 几秒就能完成分析。

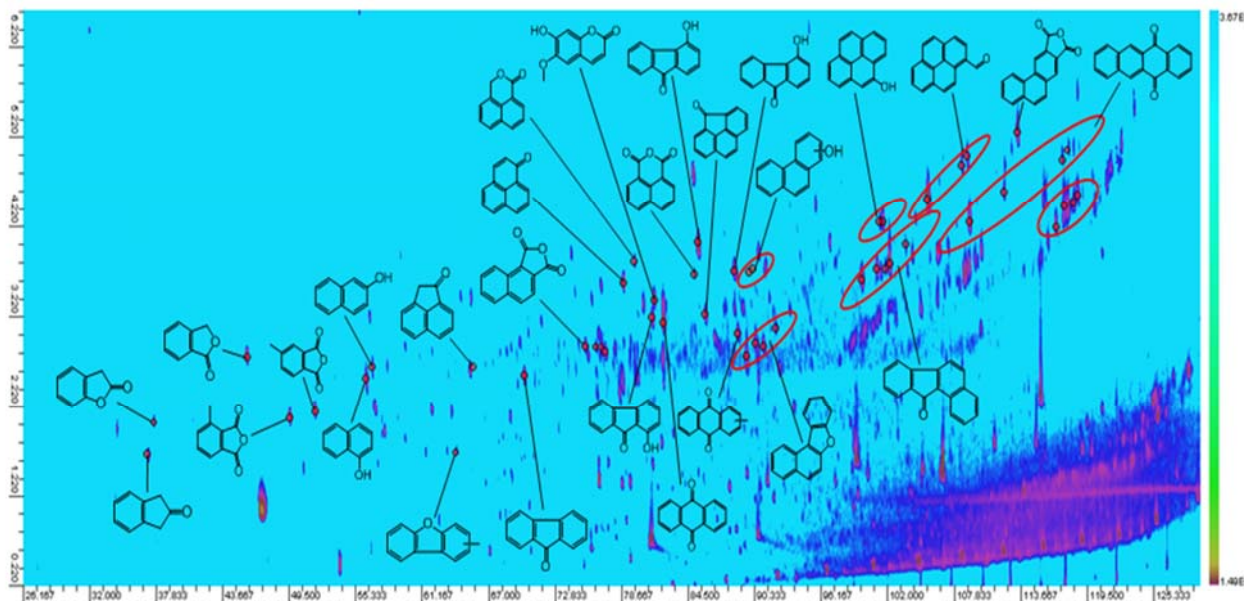
GC x GC-MS VOC測定 调制器



- 通过2维色谱图，能将第一维色谱柱未能分离的化合物进行分离。



- 通过过滤器对空气中的多环芳烃类进行捕集后，进行溶剂萃取并分析



便携式GC-MS

- 便携式GC-MS，不是在线分析仪器，而是现场（onsite）分析仪器。
- 必要的时候，出发前往现场直接对空气中的VOC进行分析。也使用在紧急分析上。
- 最大特点是：不需要前处理，可以直接进行检测。
- 便携式GC-MS，基本上和实验室GC-MS的构造相同。（分离色谱柱、EI离子化、MS分析器（QP/IT/TOF）、检测器）。
- 基本性能比实验室用GC-MS低（灵敏度、测定范围、SCAN速度等）、但是完全可以应对现场VOC分析（可以检测 1 ppm以下）。

总结

- 使用GC-MS，可以对多组分VOC进行同时分析。
- 根据不同基质，采用适当的VOC前处理方法。
- 根据保留指数，修正保留时间，可以进行正确的定性。
- 使用GC-MS/MS以及GC × GC-MS，可以实现高选择、高灵敏度、高分离的VOC分析。

谢谢！

(公社) 日本环境技术协会

2017年06月15日

主讲：端 裕樹 (理学博士)