

# GC-MS法精确确定VOC成分技术

(公社) 日本环境技术协会

2017年10月26日

主讲：相川 浩之

# 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 x 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 (VVOC)	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 (VOC)	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 (SVOC)	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 (POM)	颗粒状有机化合物	380 以上	

# VOC排放标准（相关法律等）

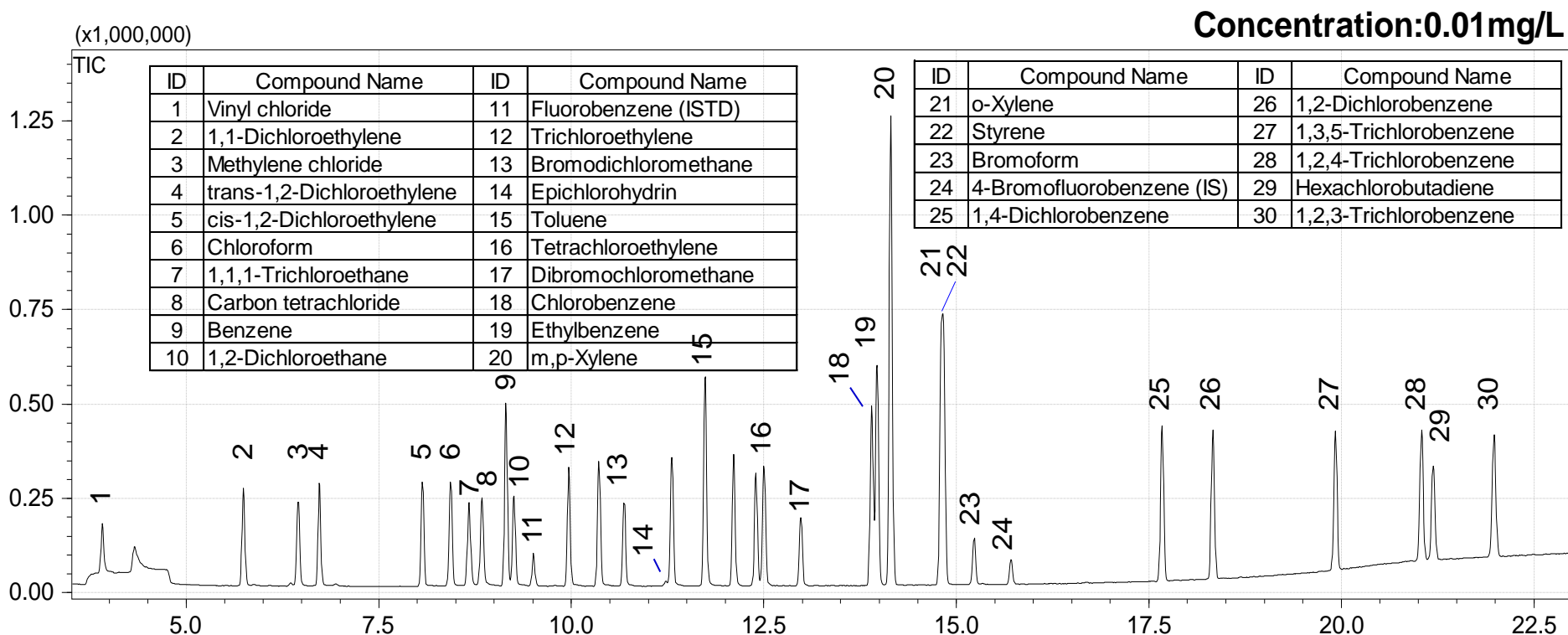
## 环境省

- 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



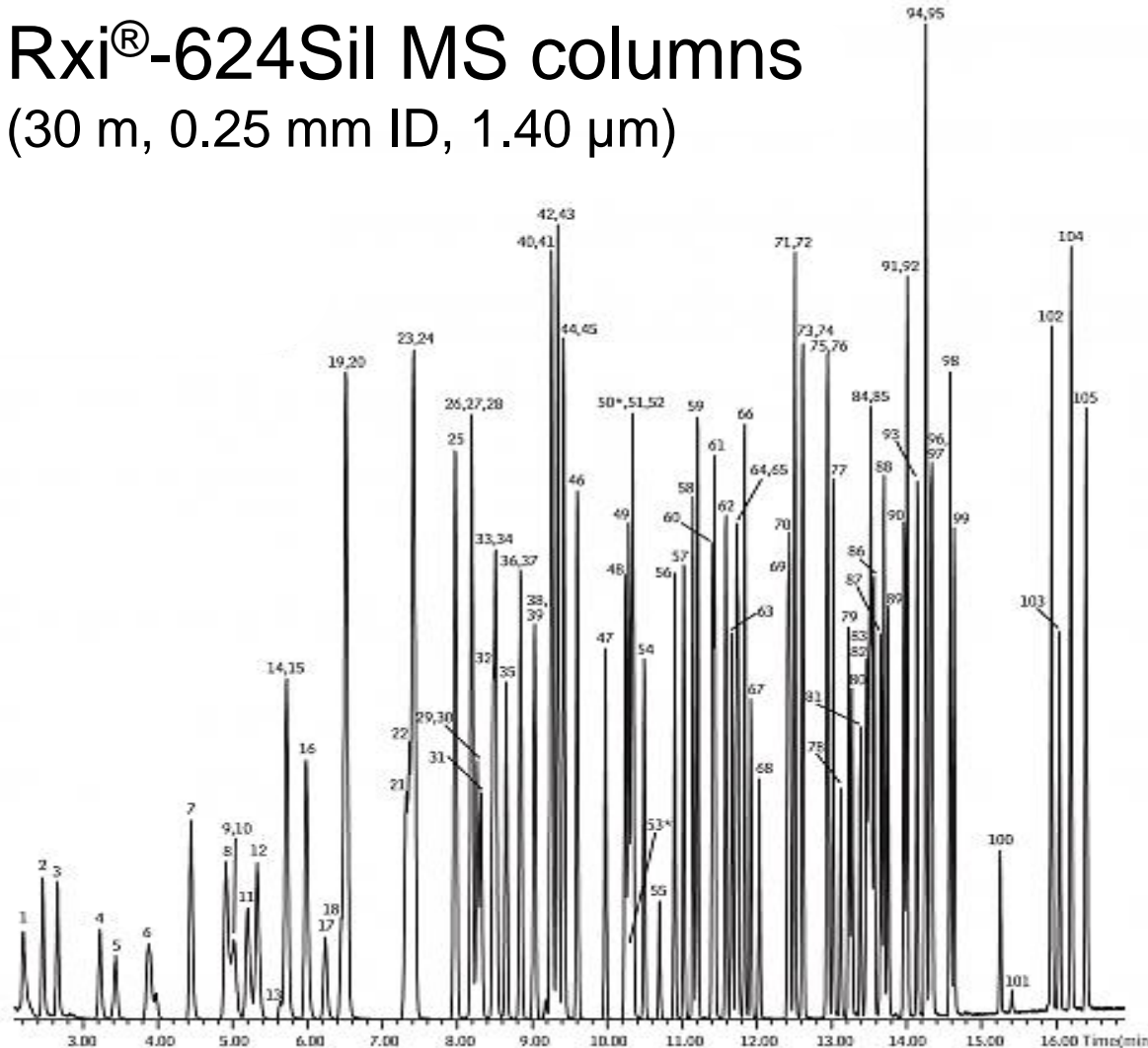
# GC-MS进行VOC分析

- 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<sup>®</sup>-624Sil MS columns  
(30 m, 0.25 mm ID, 1.40  $\mu$ m)



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)

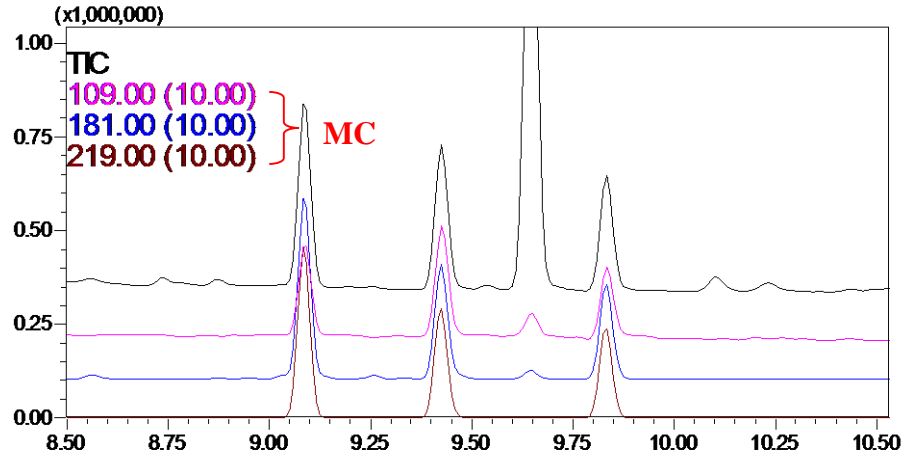
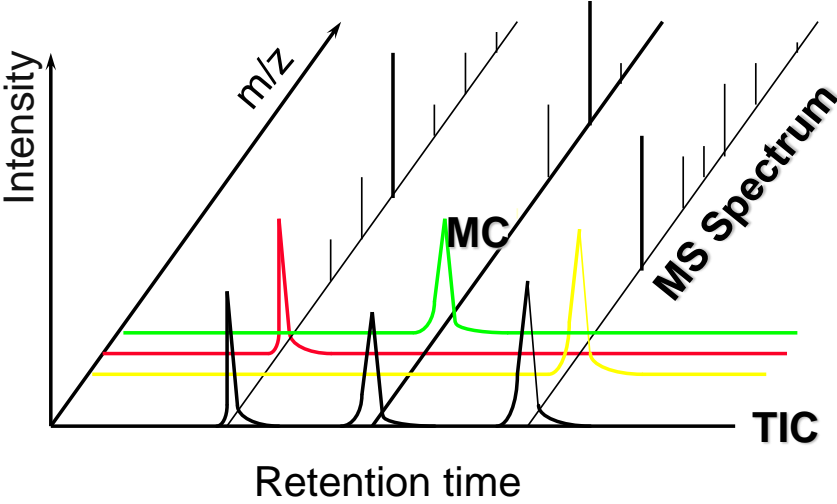
TIC: Total Ion Chromatogram

MS: Mass Spectrum

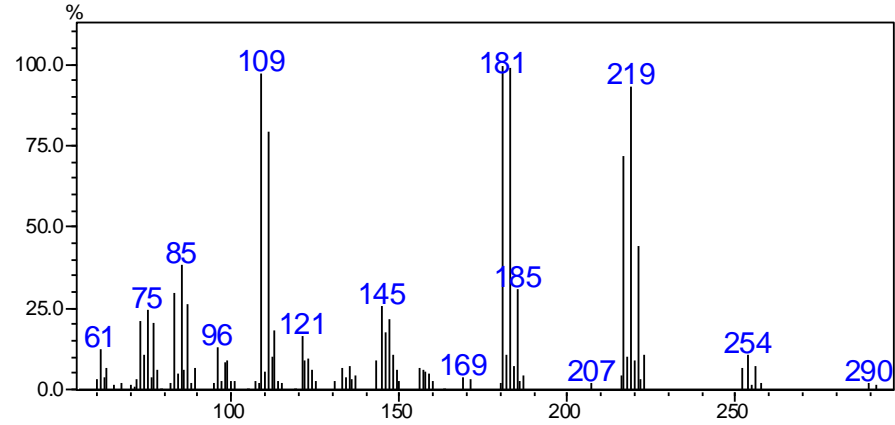
MC: Mass Chromatogram

SIM(Selected Ion Monitoring) mode

(高灵敏度・高选择・定量模式)

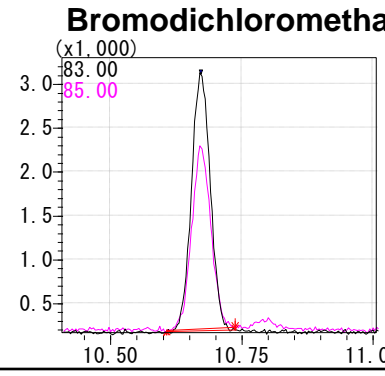
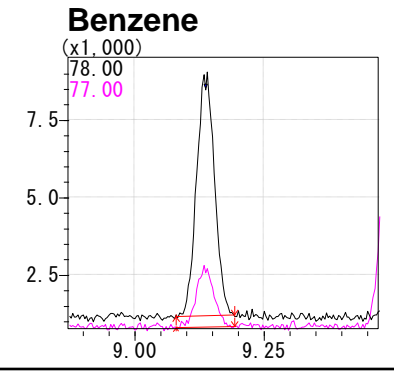
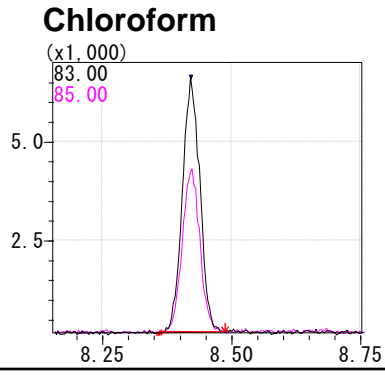
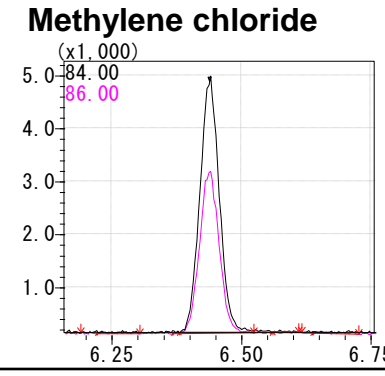
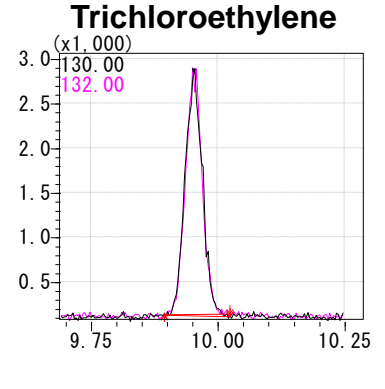
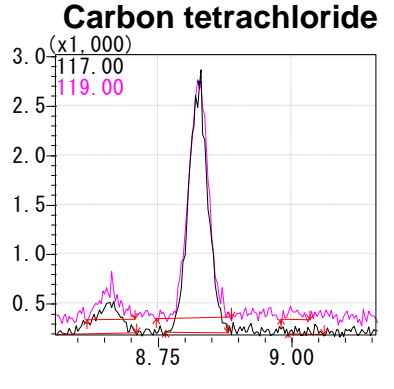
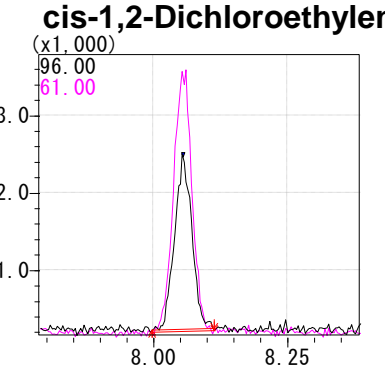
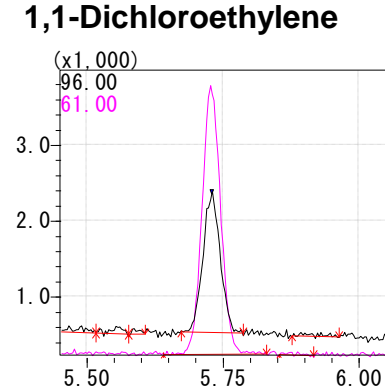
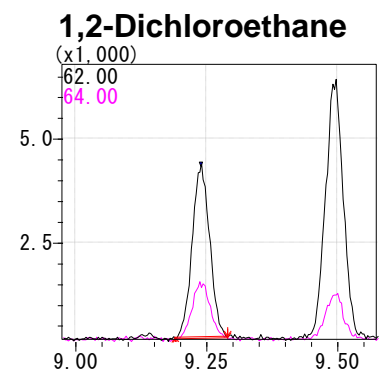
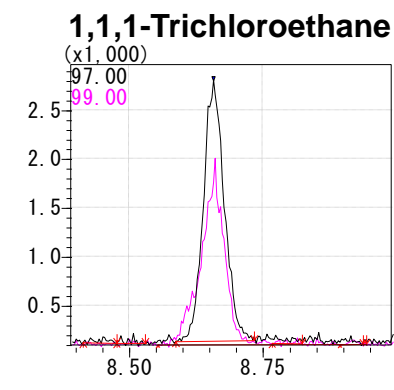
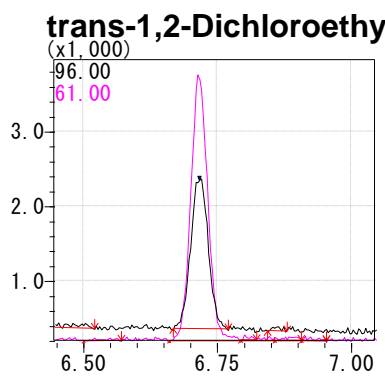
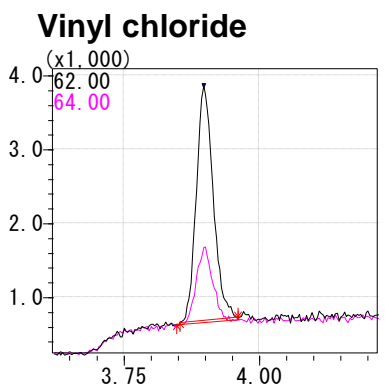


TIC&MC



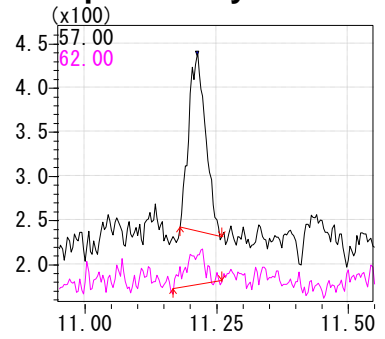
MS

# GC-MS高灵敏度VOC分析(0.04 ppb P&T 5 mL)

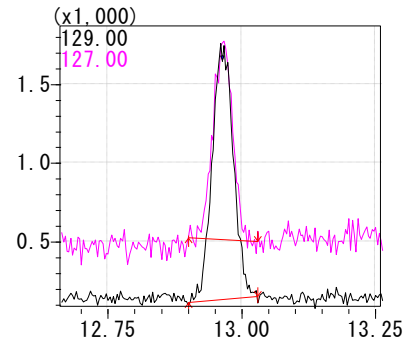


# GC-MS高灵敏度VOC分析(0.04 ppb P&T 5 mL)

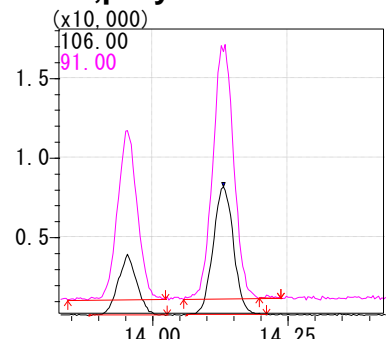
**Epichlorohydrin**



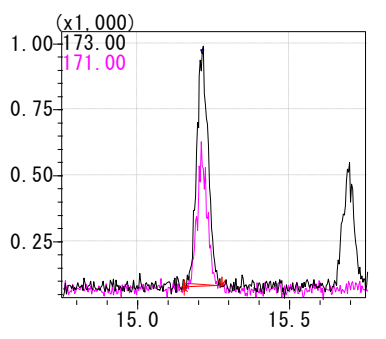
**Dibromochloromethane**



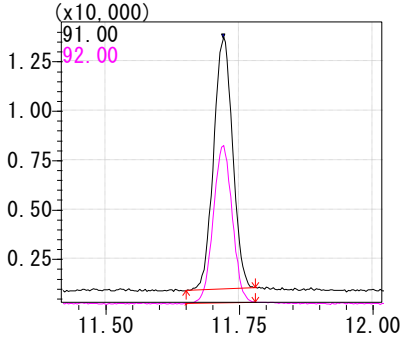
**m,p-Xylene**



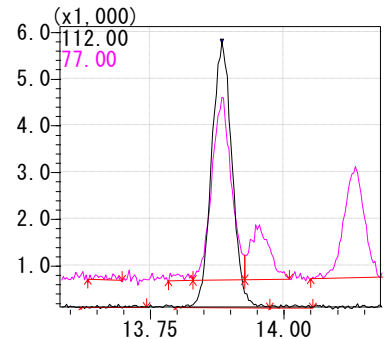
**Bromoform**



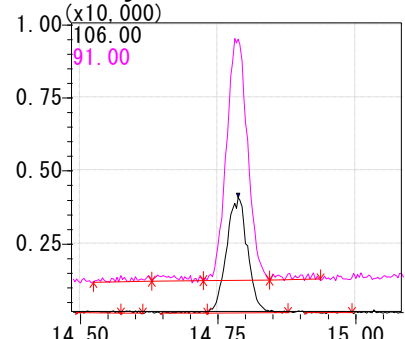
**Toluene**



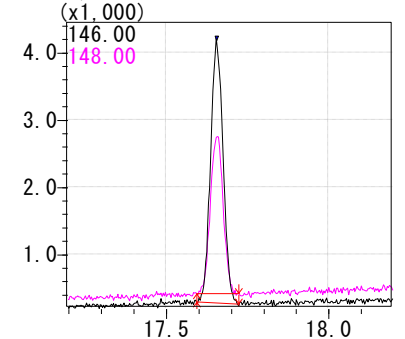
**Chlorobenzene**



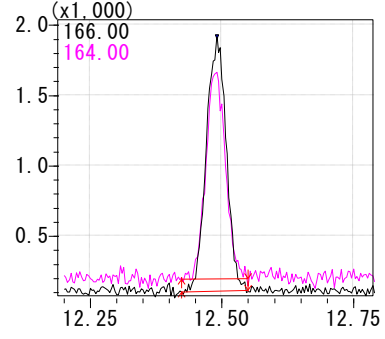
**o-Xylene**



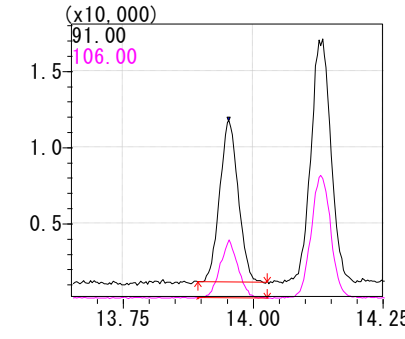
**1,4-Dichlorobenzene**



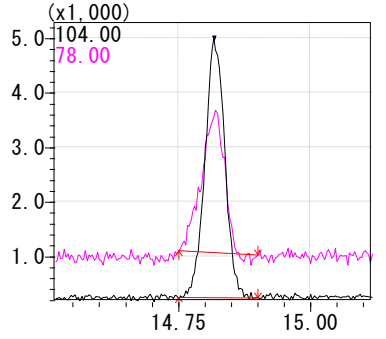
**Tetrachloroethylene**



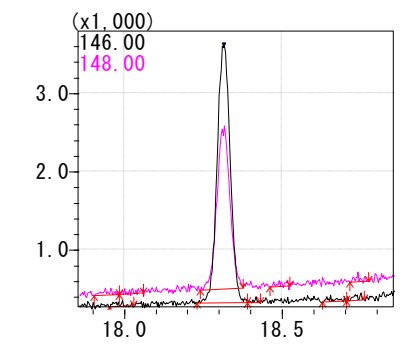
**Ethylbenzene**



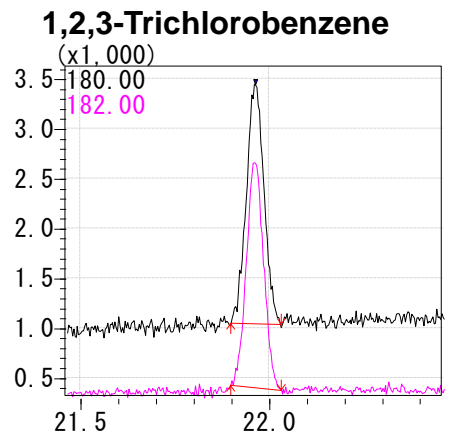
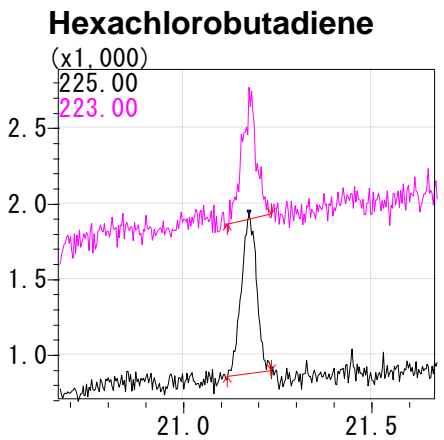
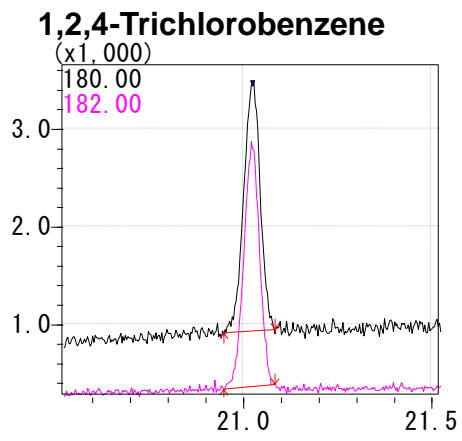
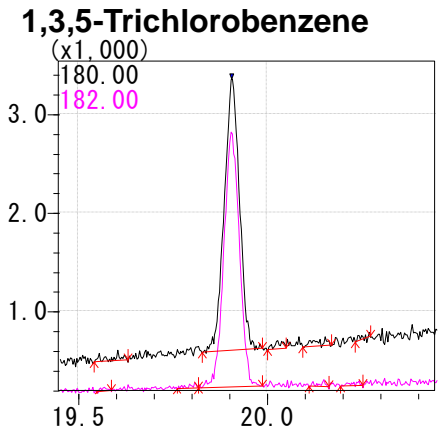
**Styrene**



**1,2-Dichlorobenzene**



# GC-MS高灵敏度VOC分析(0.04 ppb P&T 5 mL)

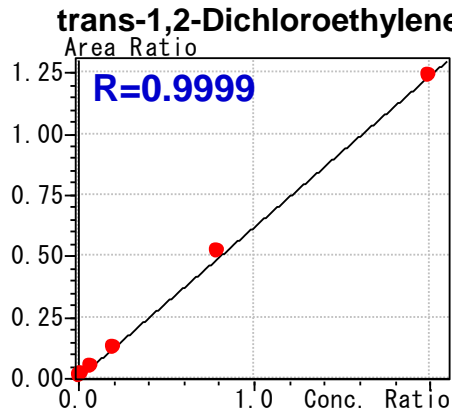
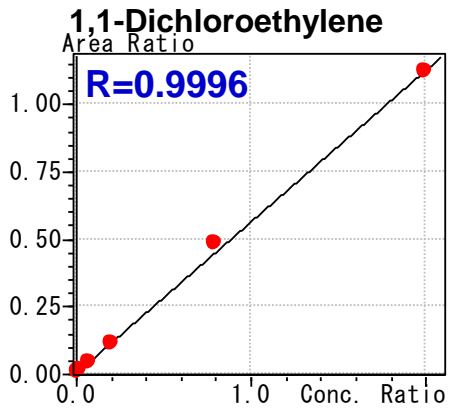
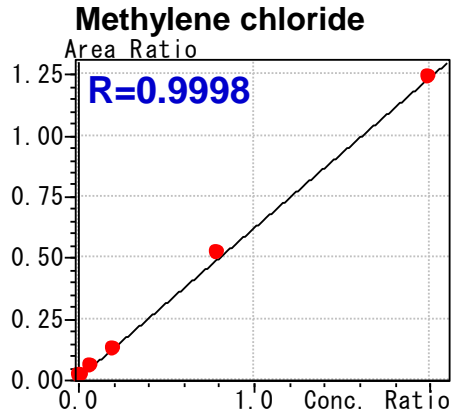
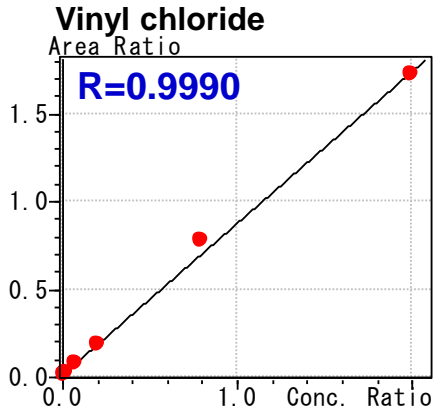


# GC-MS 在VOC分析方面的线性评价

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



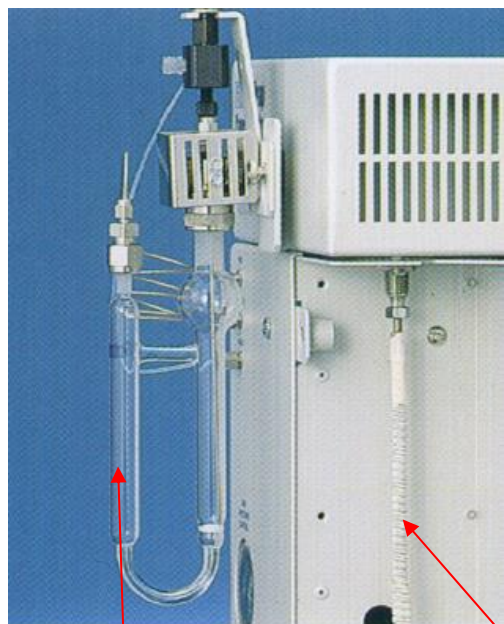
# GC-MS 在VOC分析方面的重现性评价

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

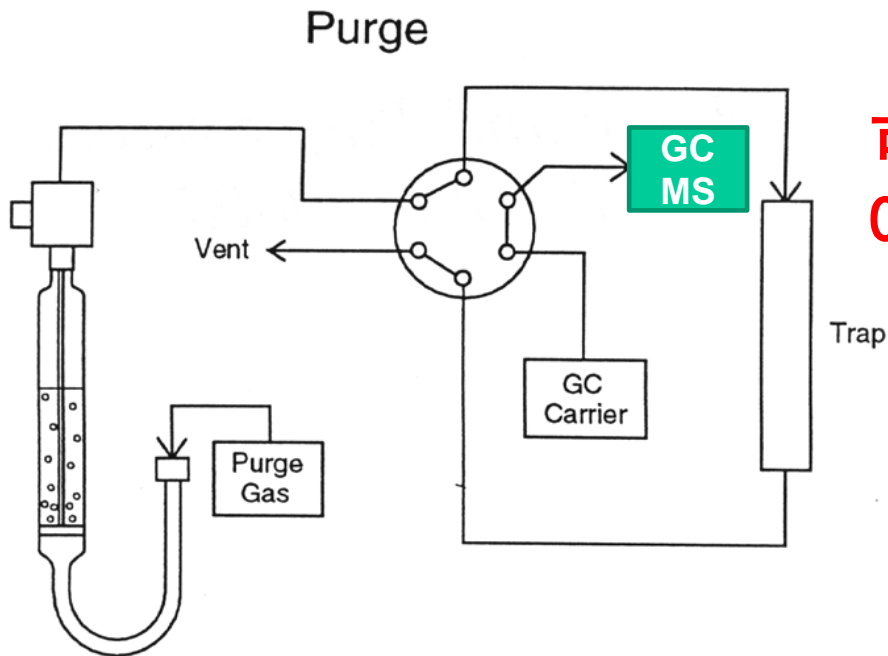
ID	Compound Name	Data1 Area	Data2 Area	Data3 Area	Data4 Area	Data5 Area	Average	SD	Area%RSD
1	Vinyl chloride	6879	6927	6788	6538	6455	6717	209.80	3.12
2	1,1-Dichloroethylene	4083	4387	4251	3880	3981	4116	204.13	4.96
3	Methylene chloride	12539	12662	11503	11490	11590	11957	590.47	4.94
4	trans-1,2-Dichloroethylene	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



样品玻璃管  
He吹扫 (99.9999%)  
10 mL/min  
5 mL水样



捕集管 (40度-190度)

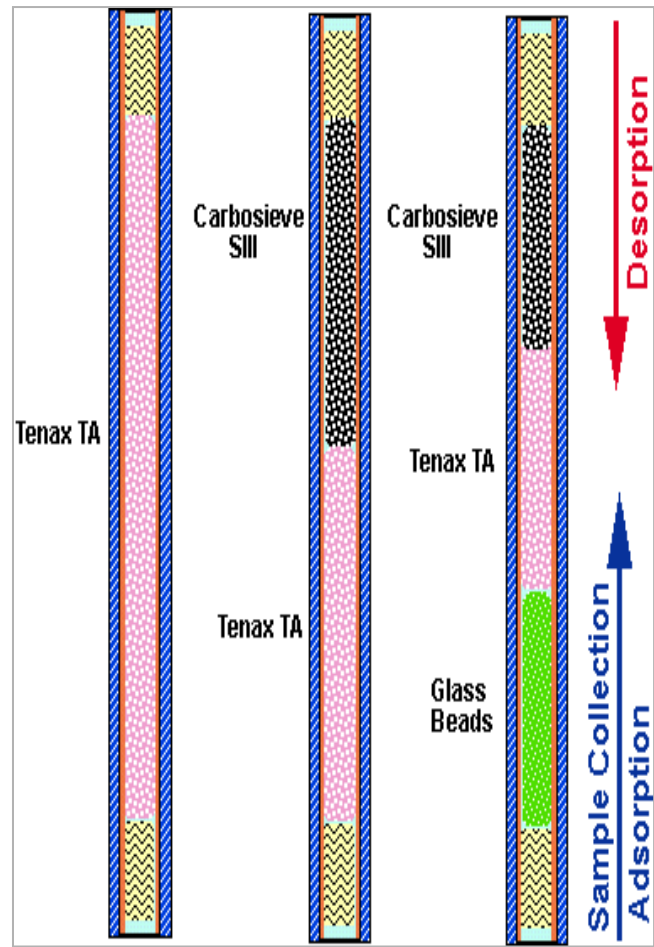
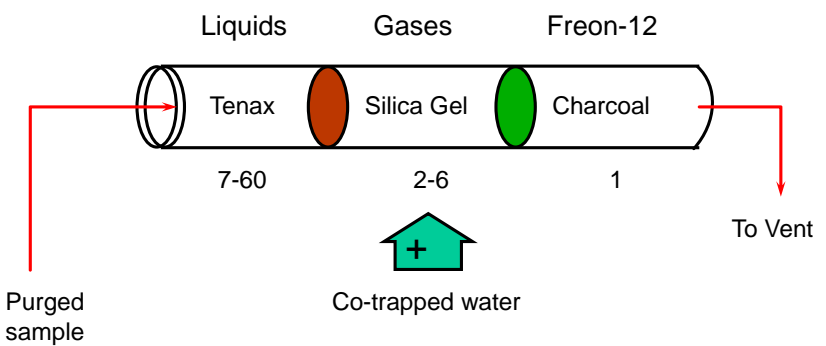
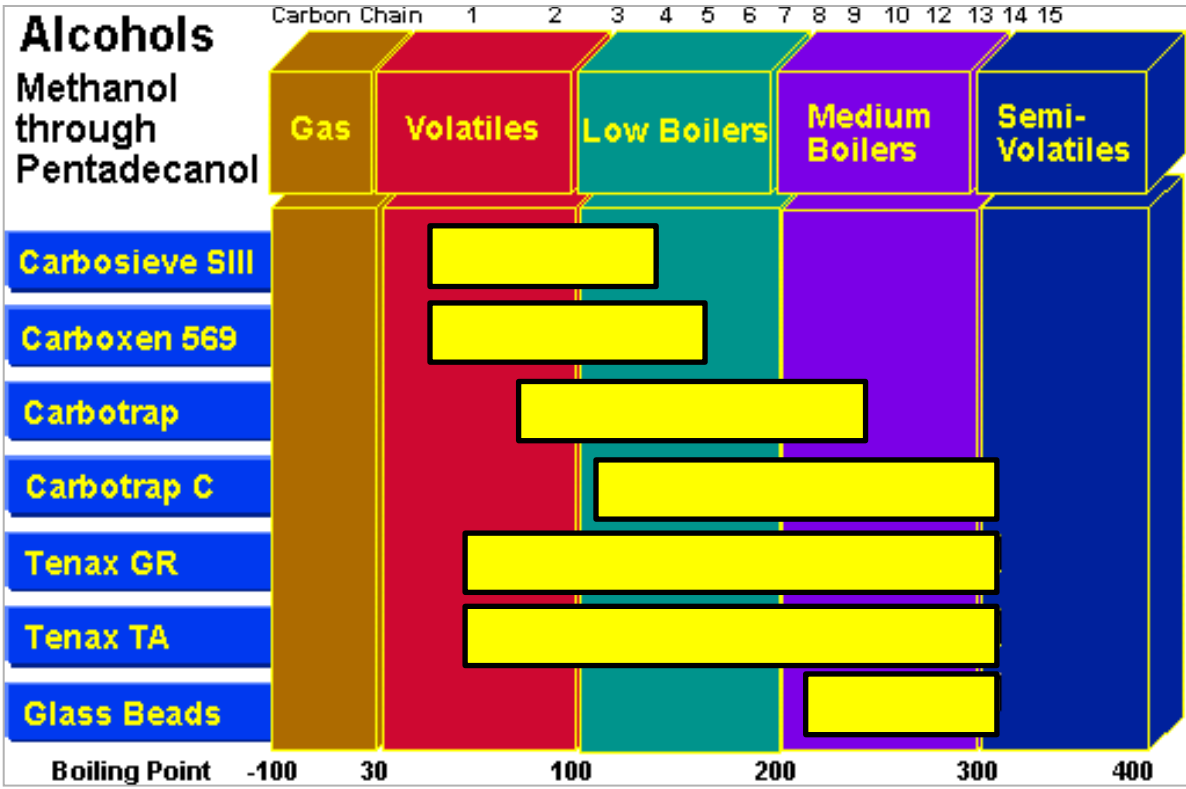
可高灵敏度分析  
0.01 ppb (LOD)

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

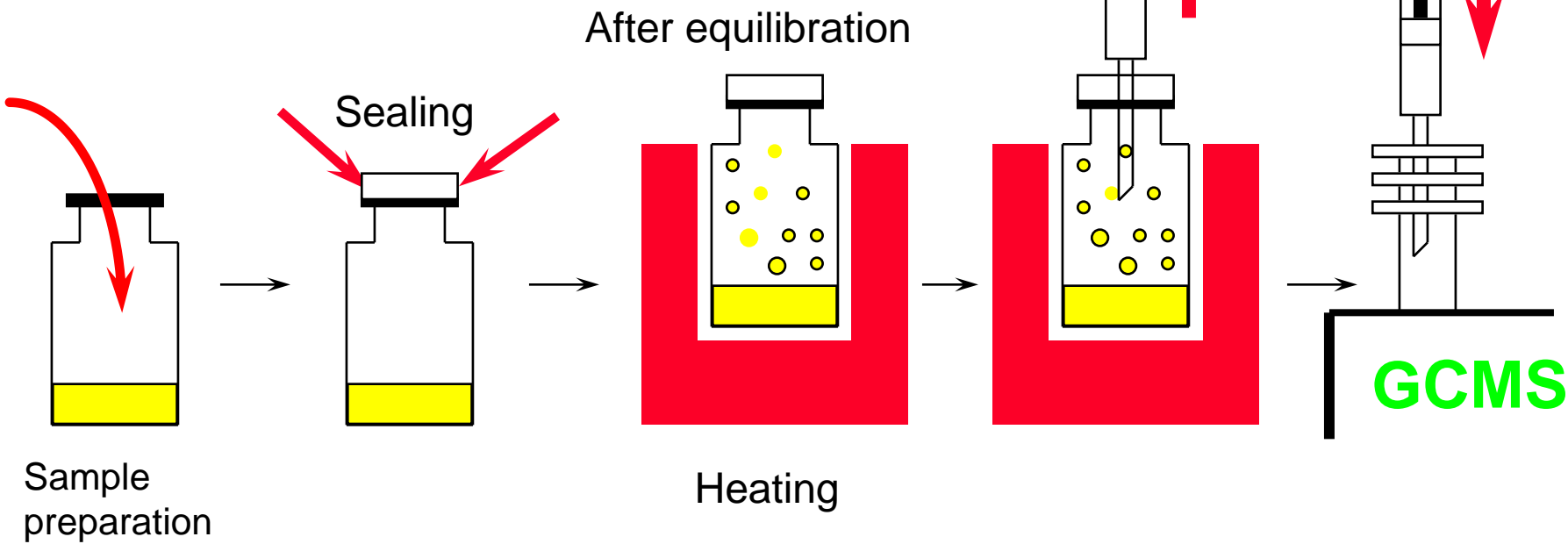


# 水中VOC测定的前处理 顶空法



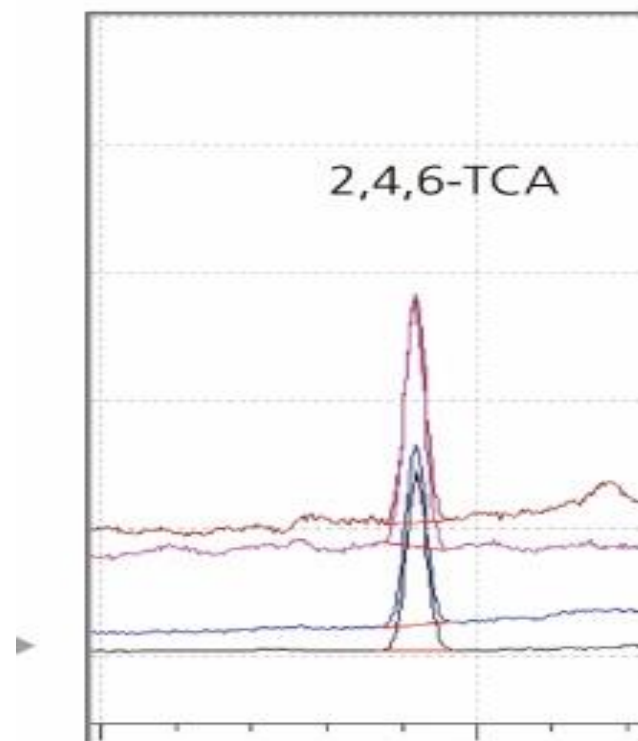
可高灵敏度分析  
0.1 ppb (LOD)

带有顶空装置的GCMS的一例



# 水中VOC测定的前处理 顶空法

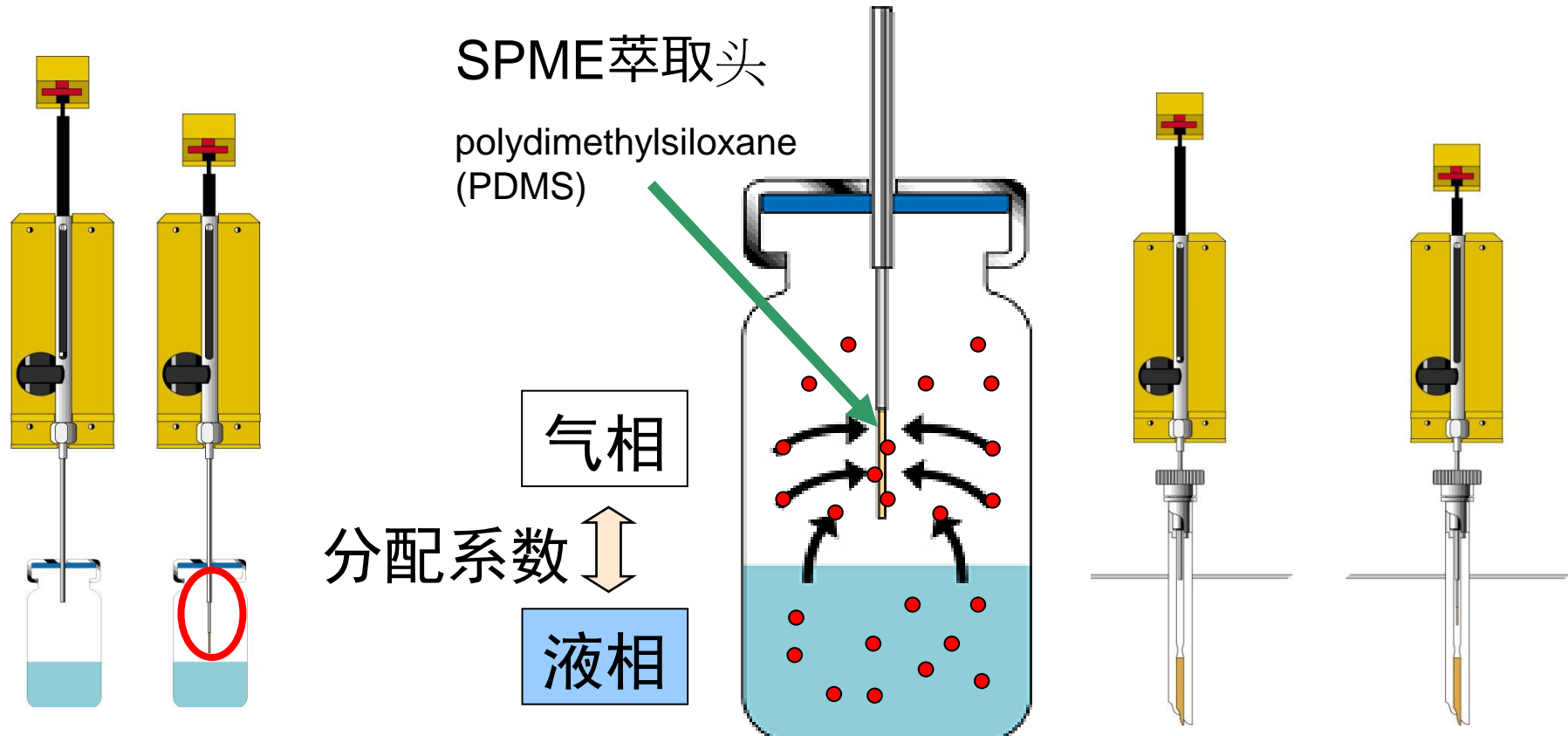
- 带有Trap浓缩的顶空
- 带有冷冻消融模块的顶空



1 ppt TCA in Wine (Trap mode)

# 水中VOC测定的前处理 SPME法

## ■ SPME: Solid Phase Micro Extraction

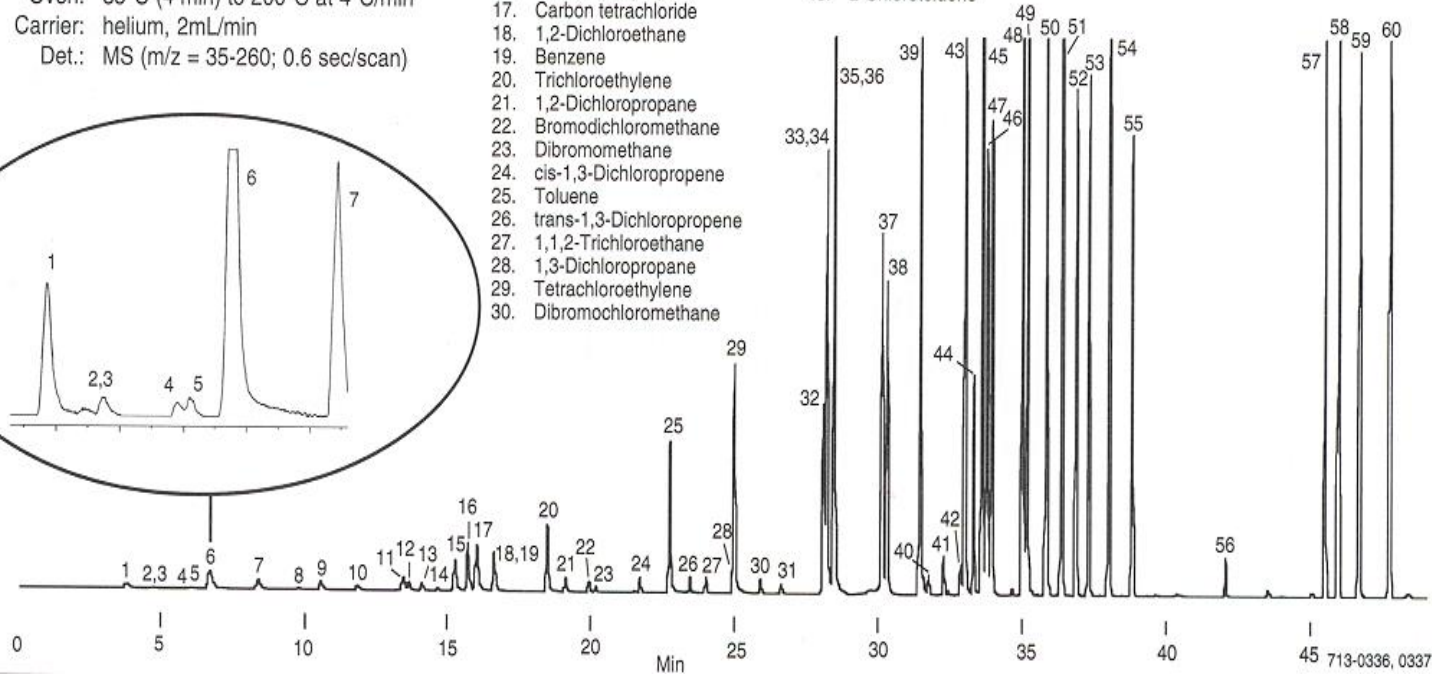
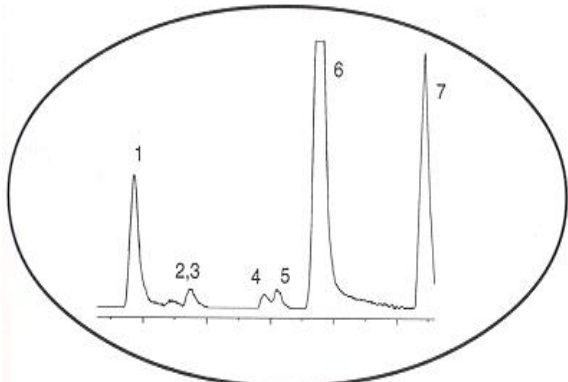


**浓缩效率高、可进行高灵敏度分析 (0.01 ppb) LOD**

# 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. Dichloroifluoromethane     | 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      |                               |                                 |

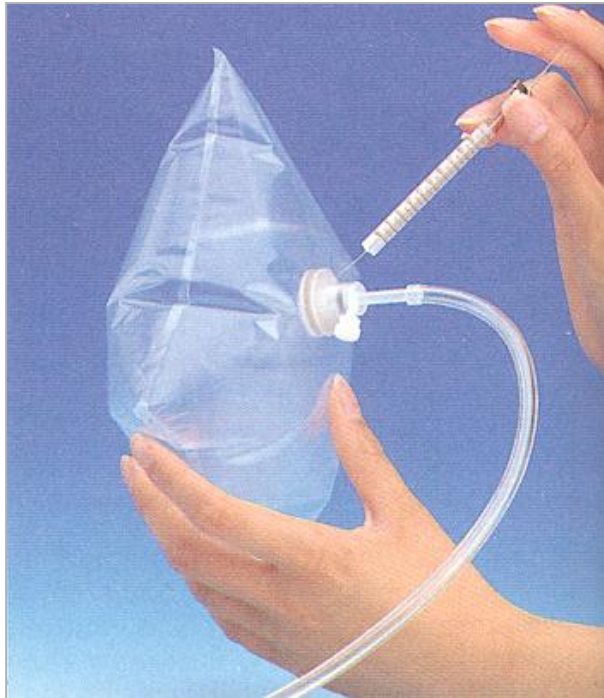


低沸点VOC, SPME萃取效率低

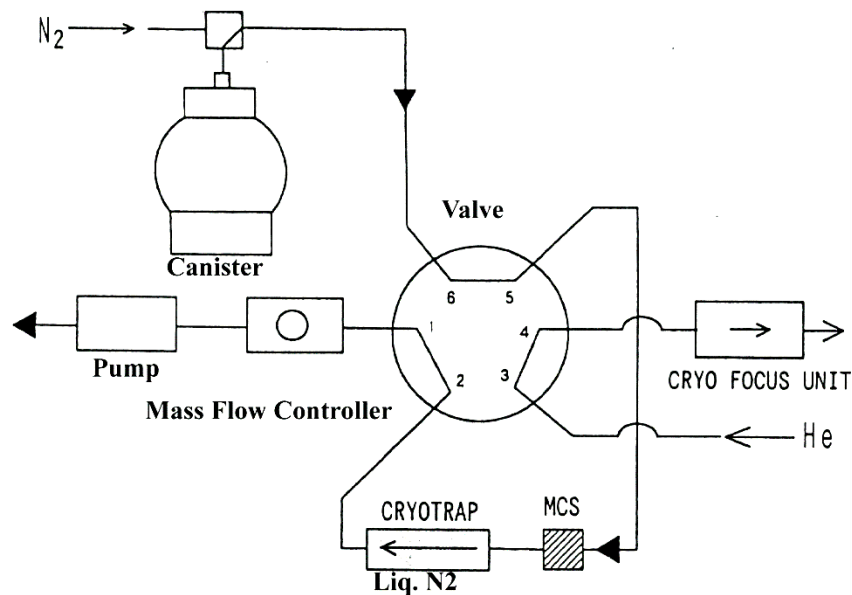
Supelco, SPME-GC/MS

# 空气中VOC测定的前处理 使用气体采样袋进行捕集

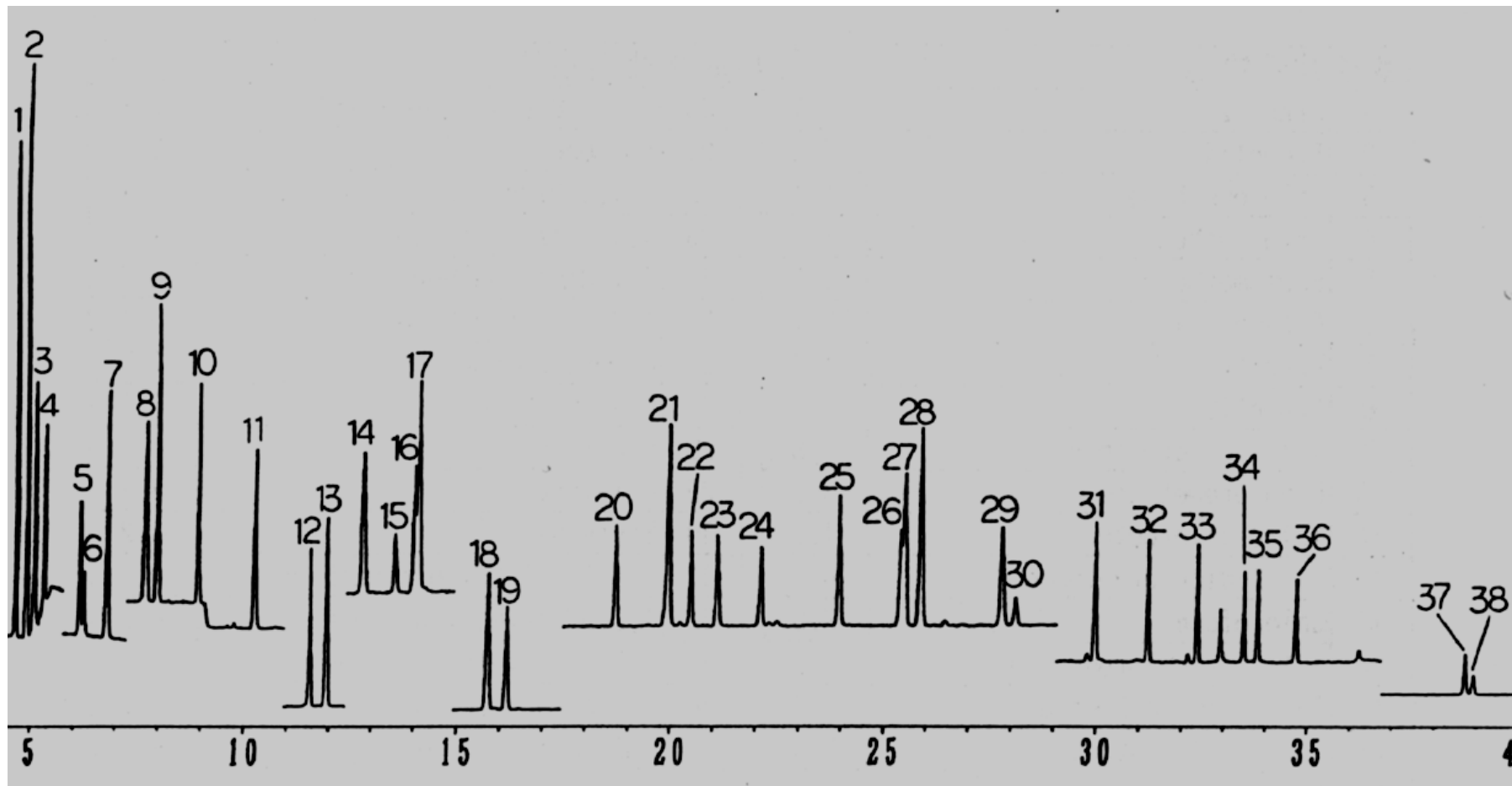
- 使用气体采样袋或者是玻璃采集瓶进行空气采集的情况，都是使用气密注射器手动进行注入。
- 操作简单，但是分析精度差。
- 由于不能进行浓缩，所以如需进行高灵敏度分析还是困难的。



- 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



■ 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。

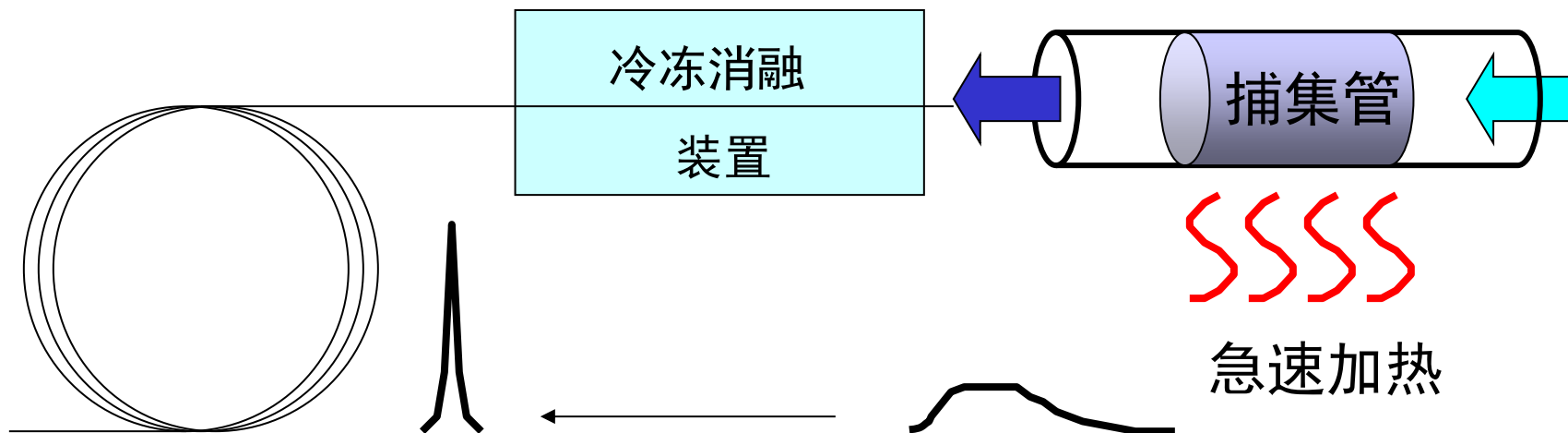


带有TD的GCMS的一例

## ■ 捕集管种类

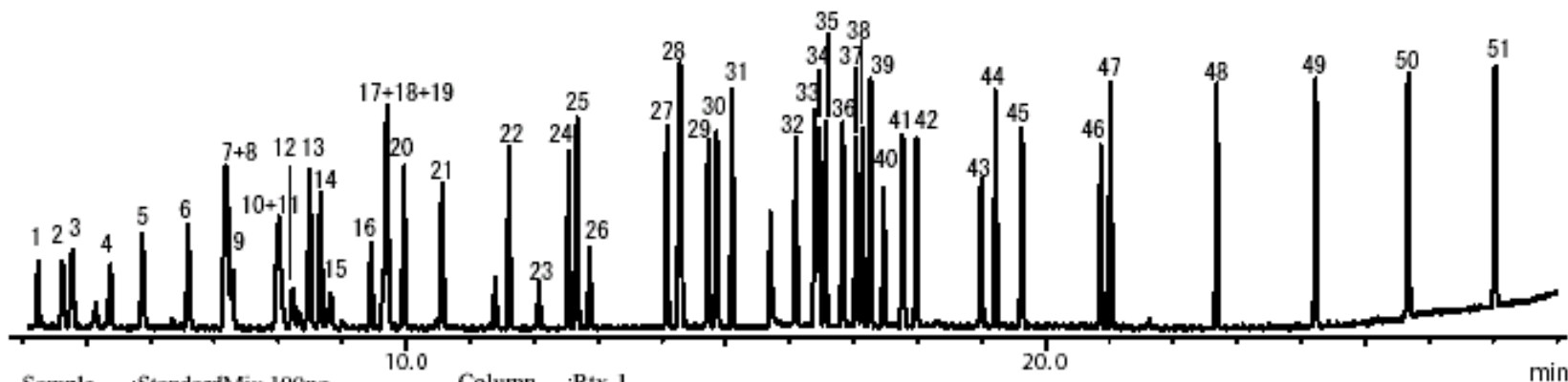
- TenaxTA
- TenaxGR
- Carboxene1000
- Carboxpack
- Carboxieve

## ■ 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               |                               |



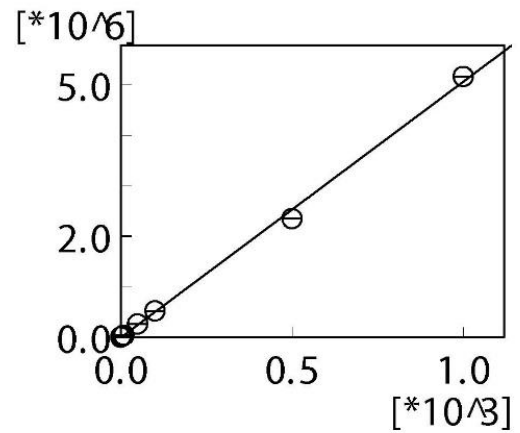
Sample :StandardMix 100ng  
 Desorption:280C 5min  
 LineTemp.:250C

Column :Rtx-1  
 60m x 0.32mm,d.f.1.00um  
 Oven :40C(10min)to320C at 10C/min

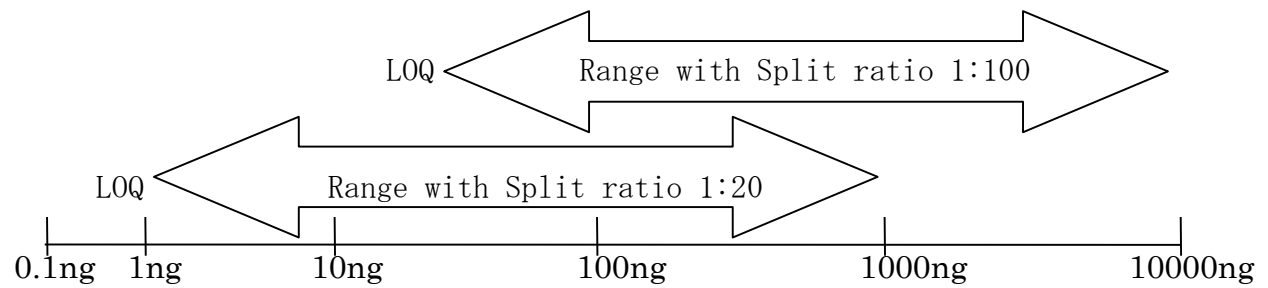
Carrier :80kPa Split 1:20  
 MS Scan :m/z =20 - 600

## ■ 线性以及检出下限 (乙苯)

Ethylbenzene m/z 106  
 $f(x)=5075.219995*x+0.000000$   
 $(R^2)=0.998104$

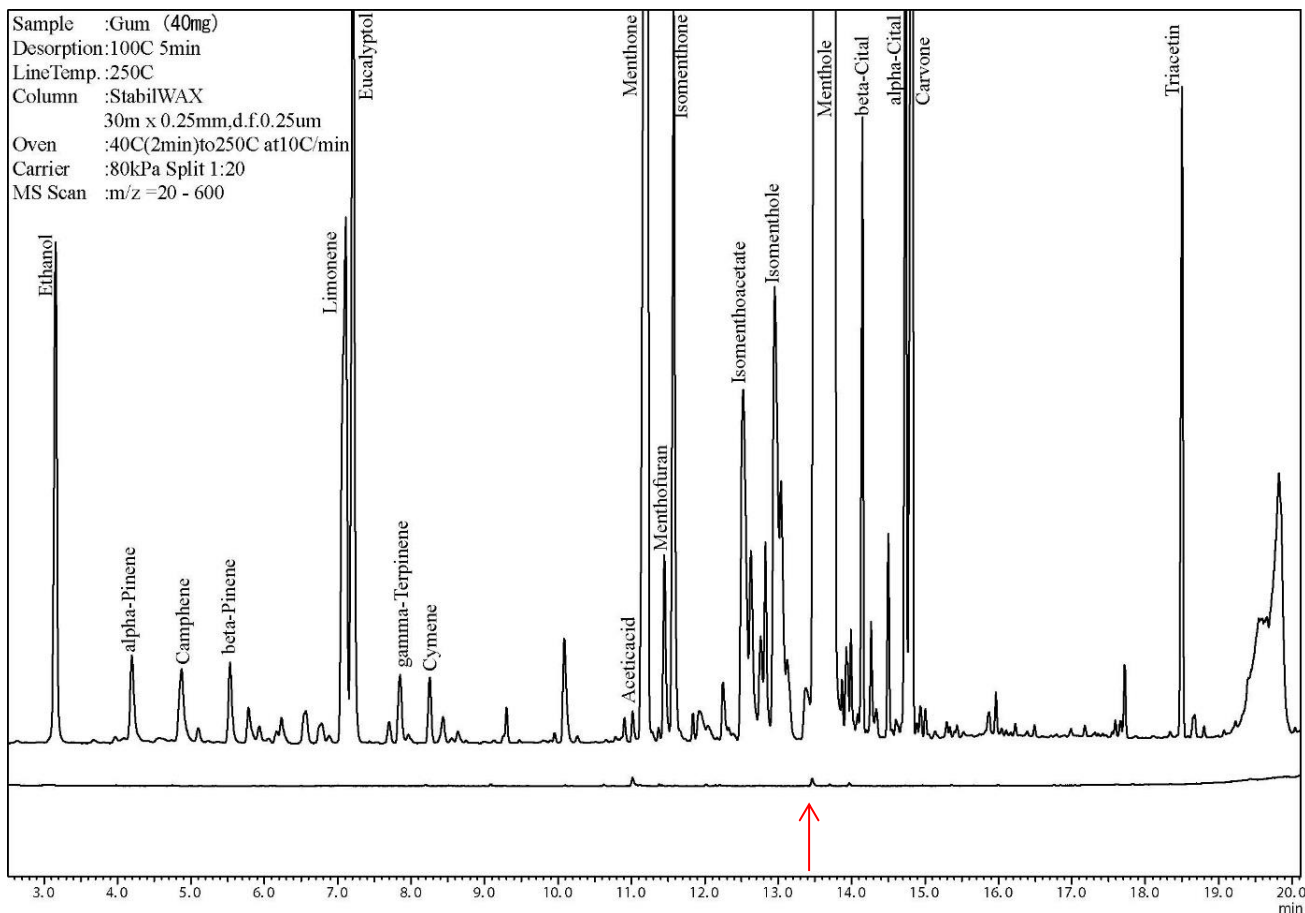


#	(ng)	Area
1	1.000	4941.00
2	5.000	23576.00
3	10.000	46715.00
4	50.000	259269.00
5	100.000	529518.00
6	500.000	2350433.00
7	1000.000	5166383.00



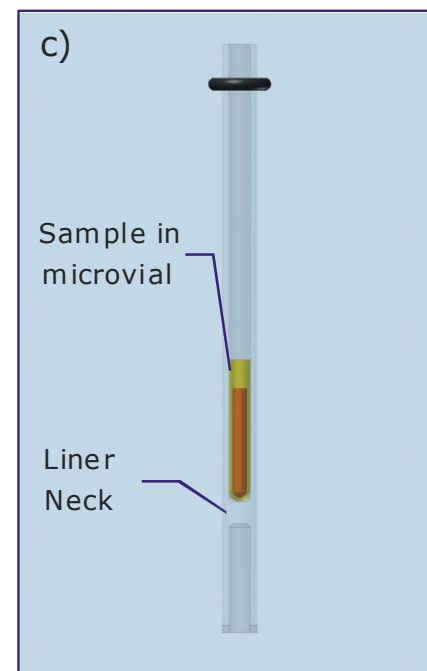
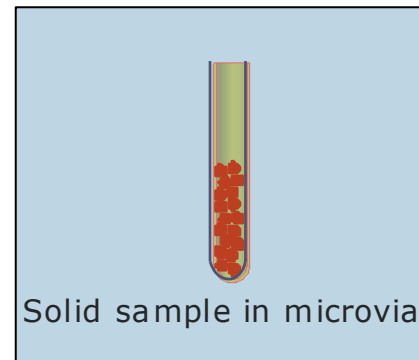
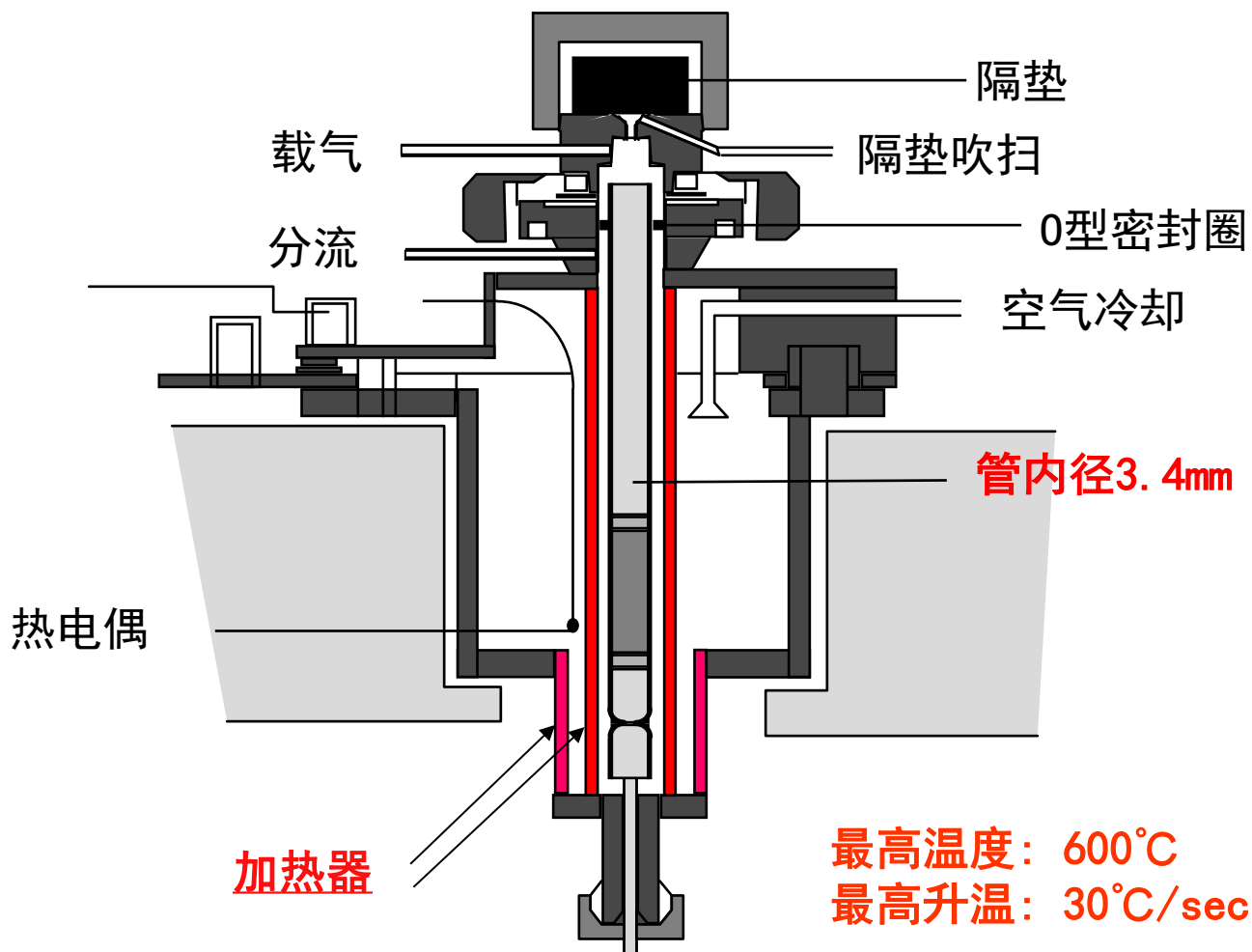
Wt on Sample Tube

## ■ 残留量的确认 (吹扫捕集也一样)

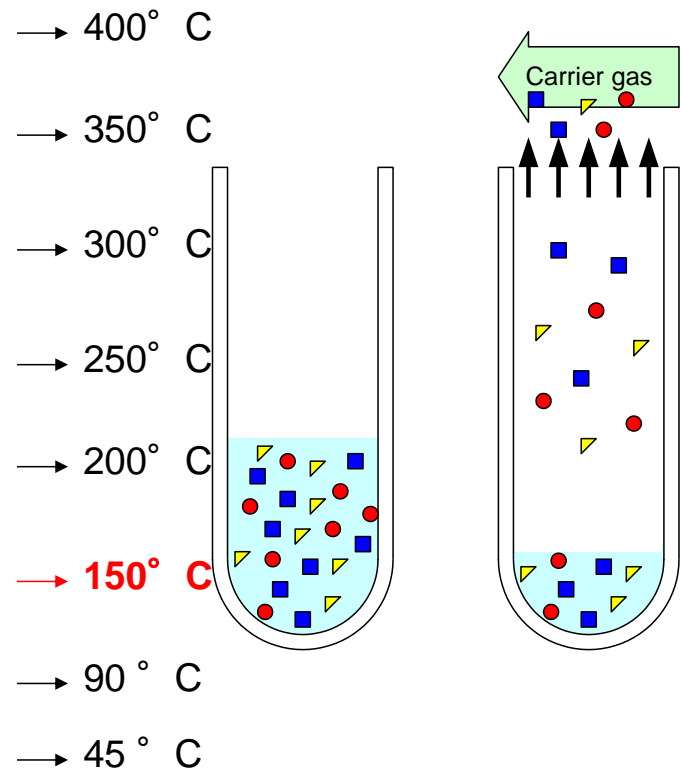
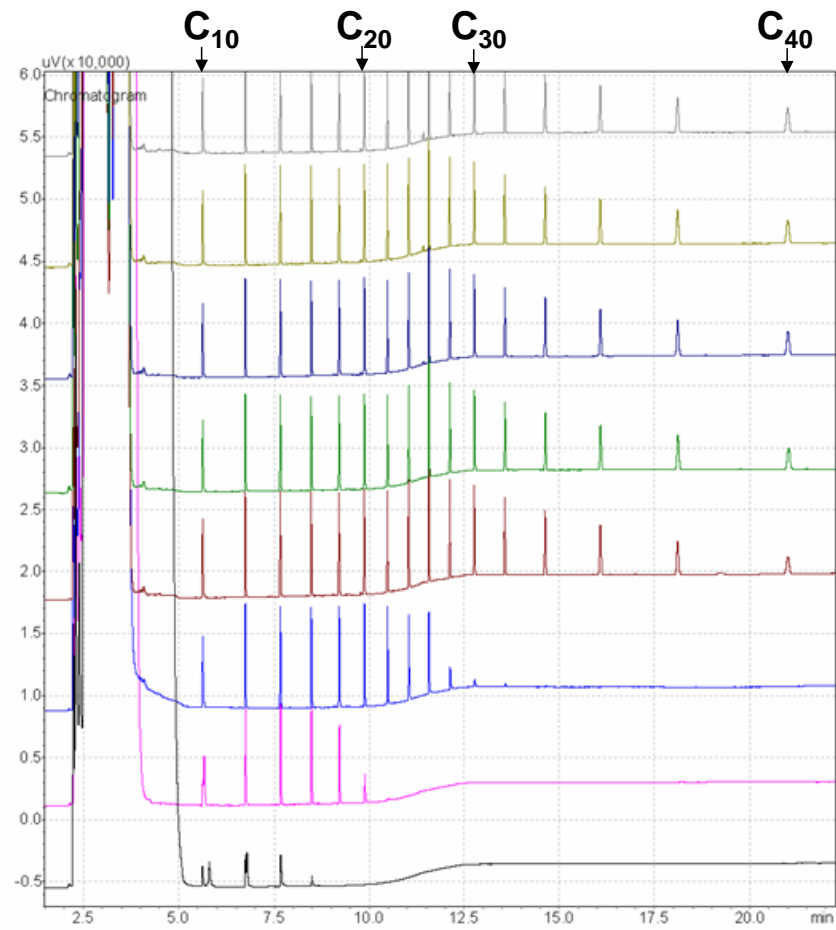


甲醇的残留量：0.03%

## ■ 急速加热型样品进样口

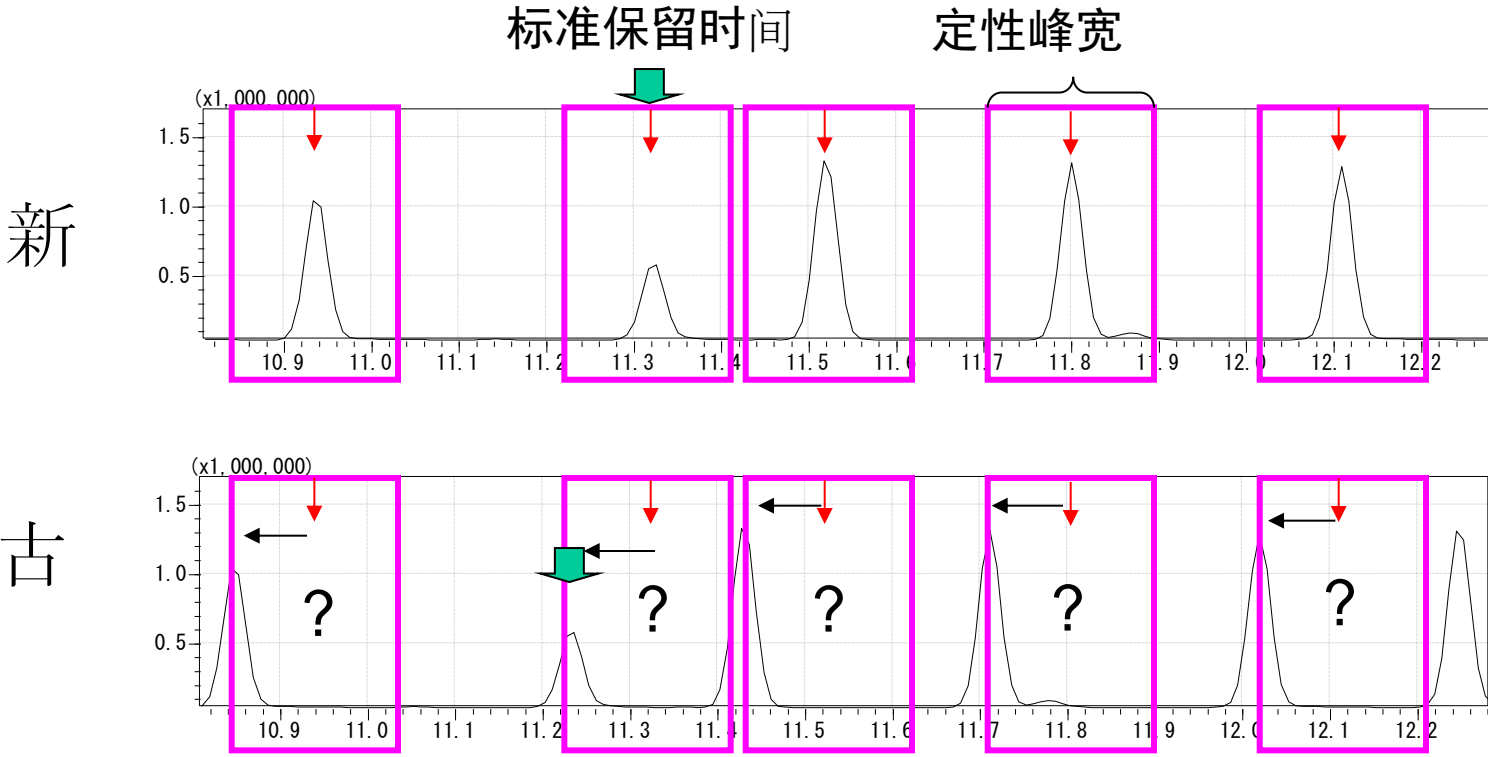


■ 根据不同的加热温度，所得到的碳氢化合物的色谱图



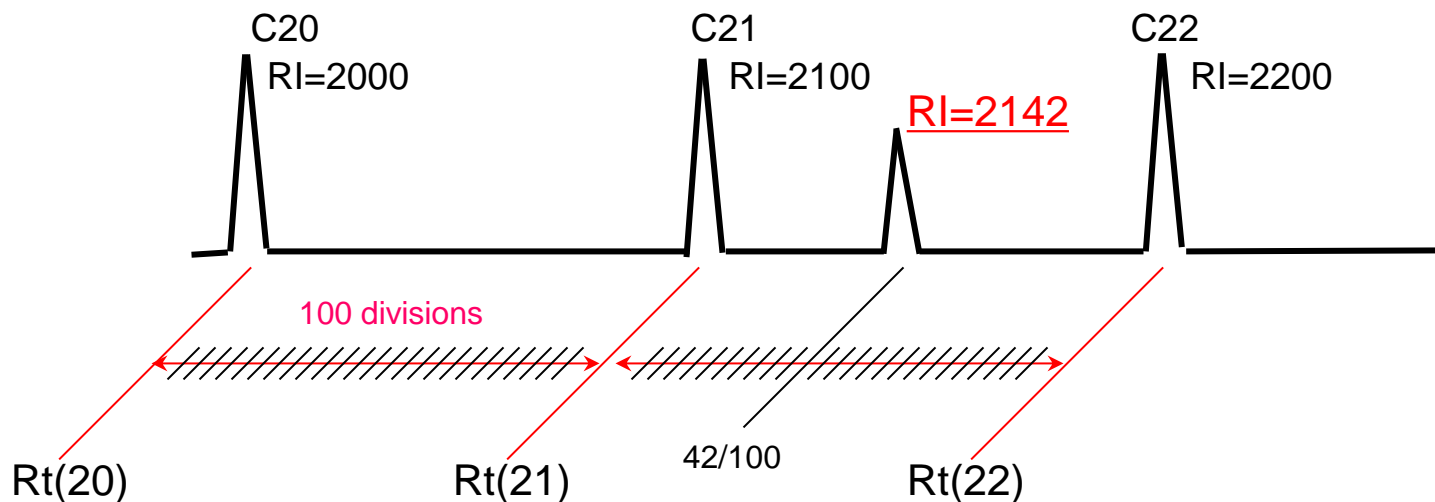
# 根据保留指数，修正保留时间

- 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

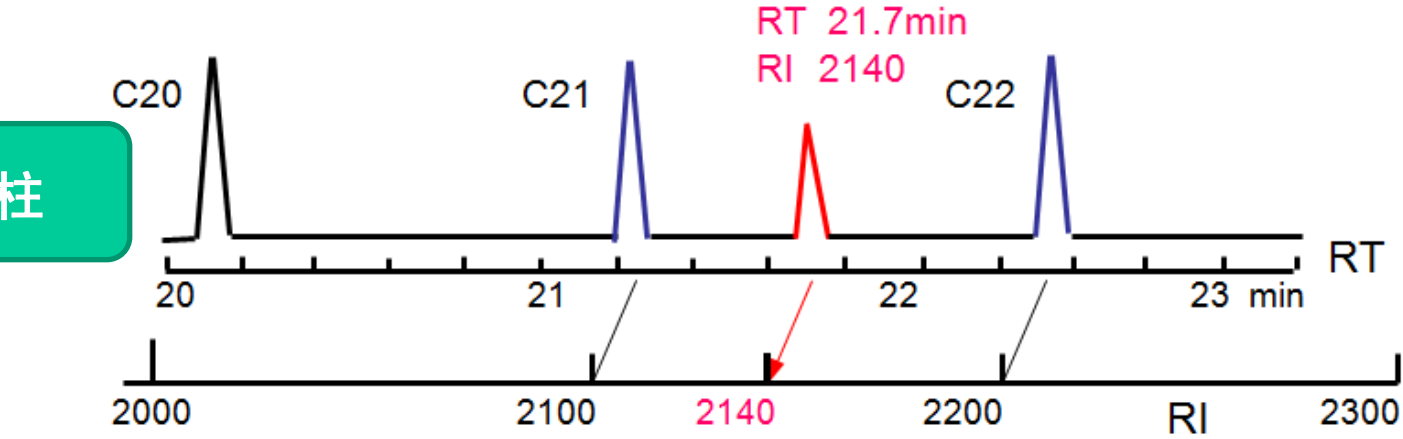
- 保留指数 (RI) 是各化合物固有的值，与保留时间不一样，
- 碳氢化合物的保留指数为它的碳数的100倍
- 根据化合物的溶出位置，判断它的保留指数



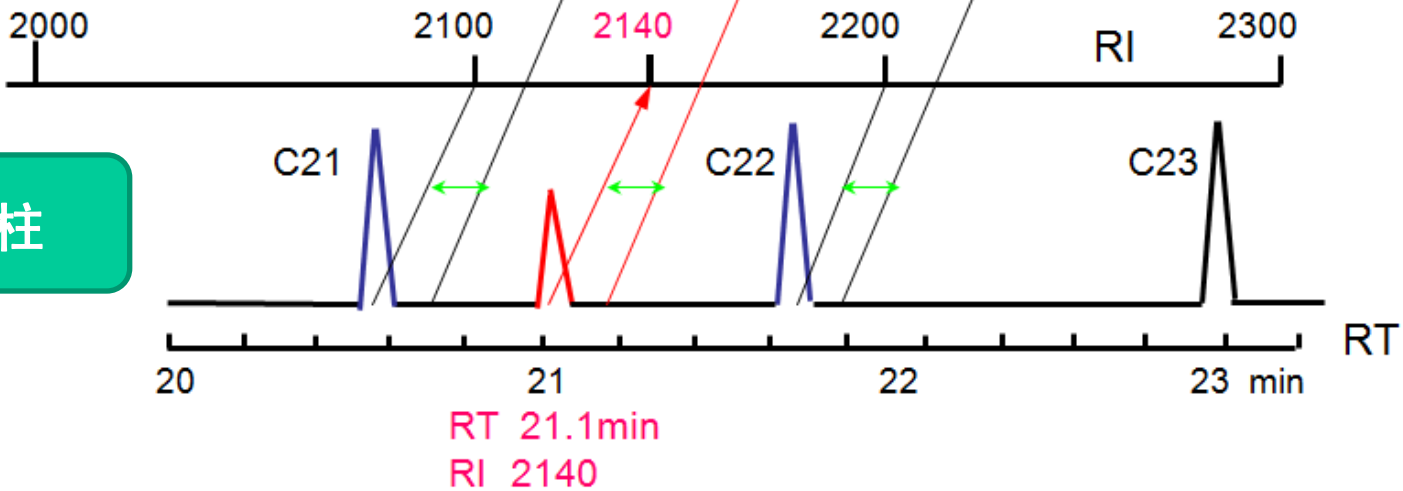
# 根据保留指数，修正保留时间

- 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。

新色谱柱

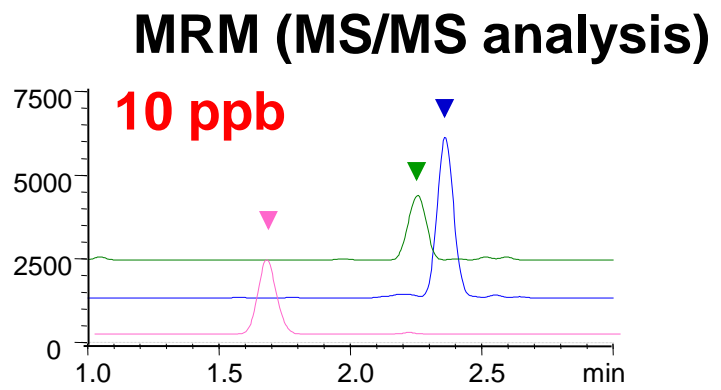
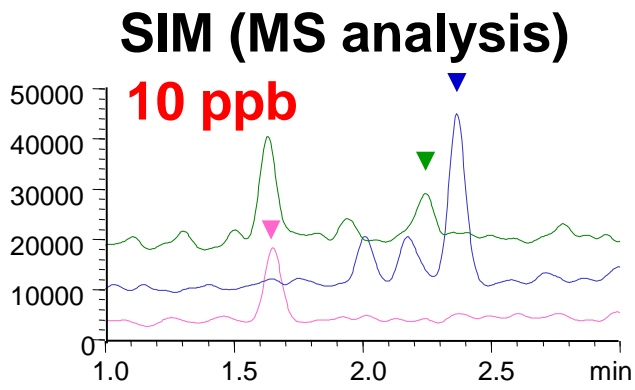
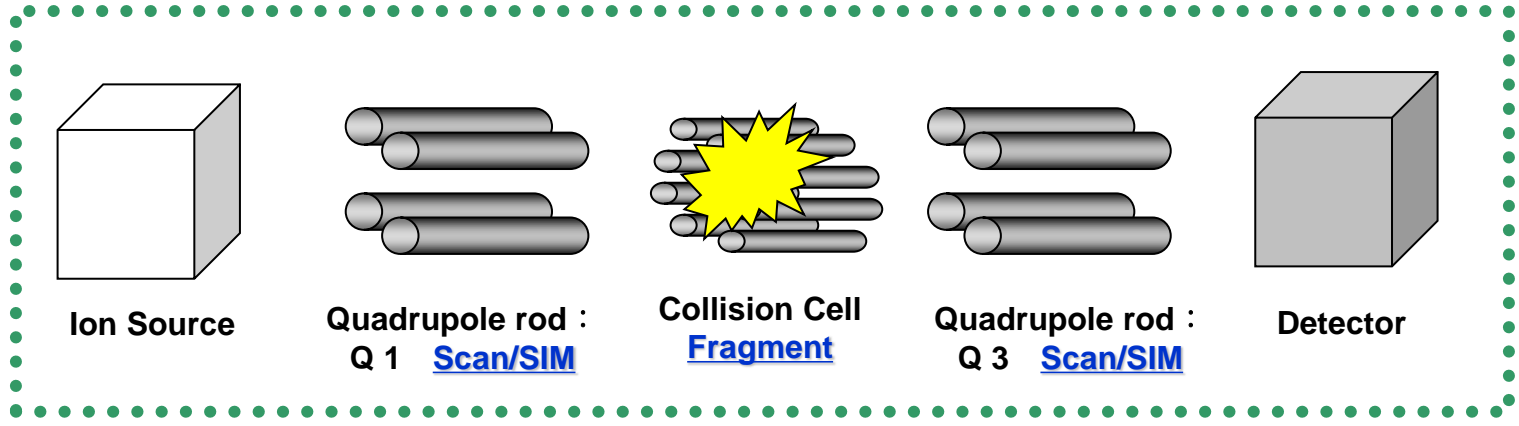


旧色谱柱



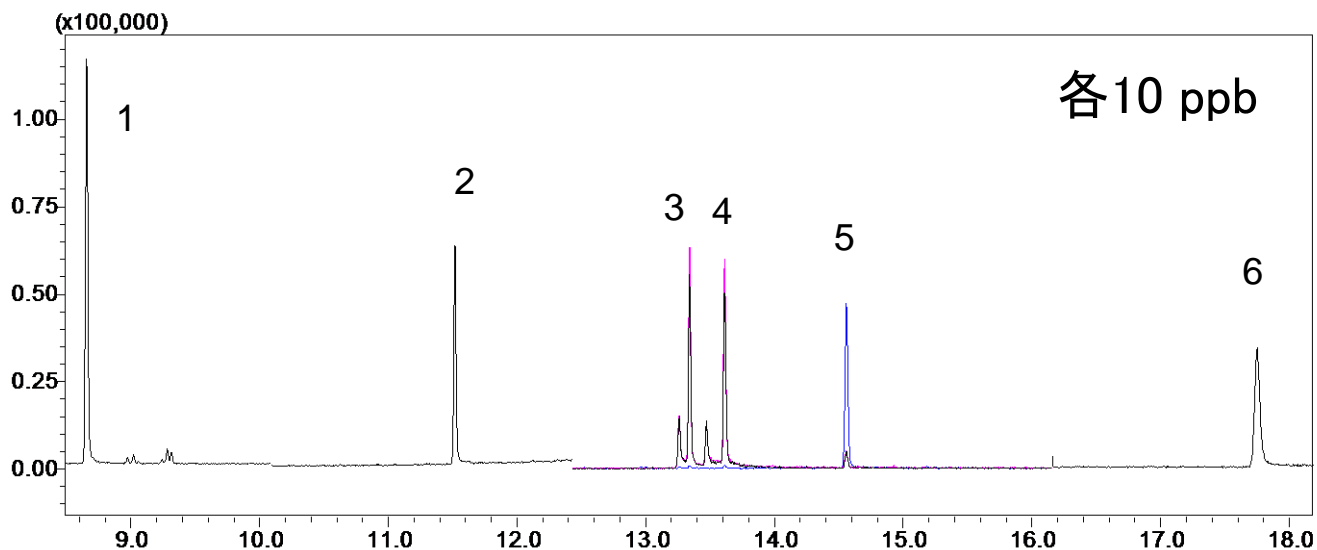
# GC-MS/MS VOC测定

■ 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 $\mu$ 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

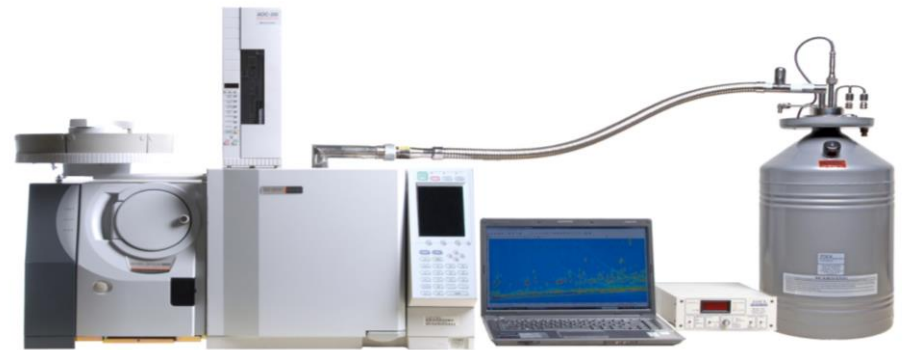
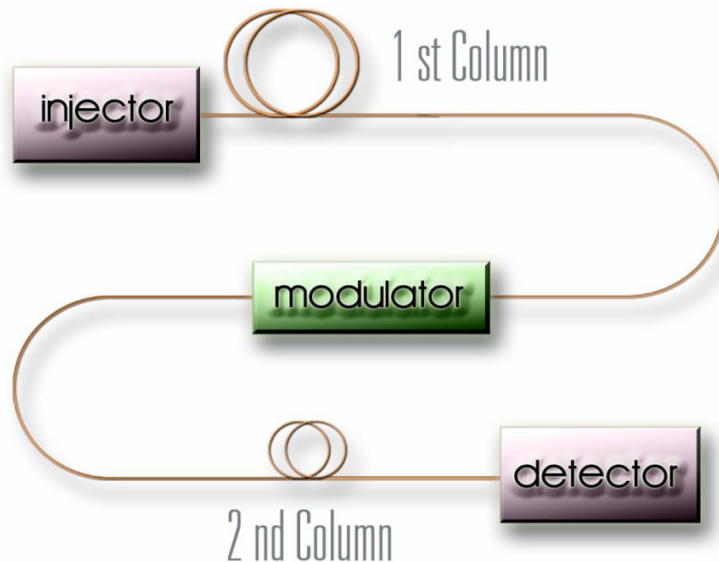
# GC-MS/MS VOC測定 多环芳烃类的分析

## ■ 线性、检出限、重现性评价结果

No.	Compound name	R	LOD	1µg/L RSD%	2µg/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测定

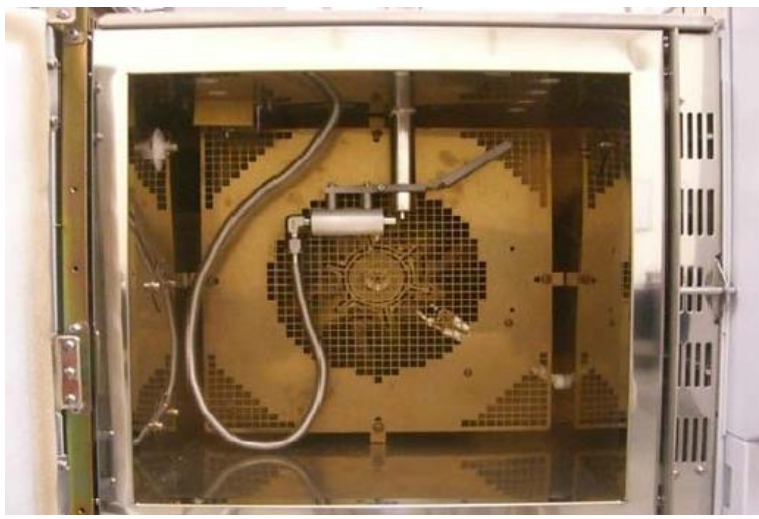
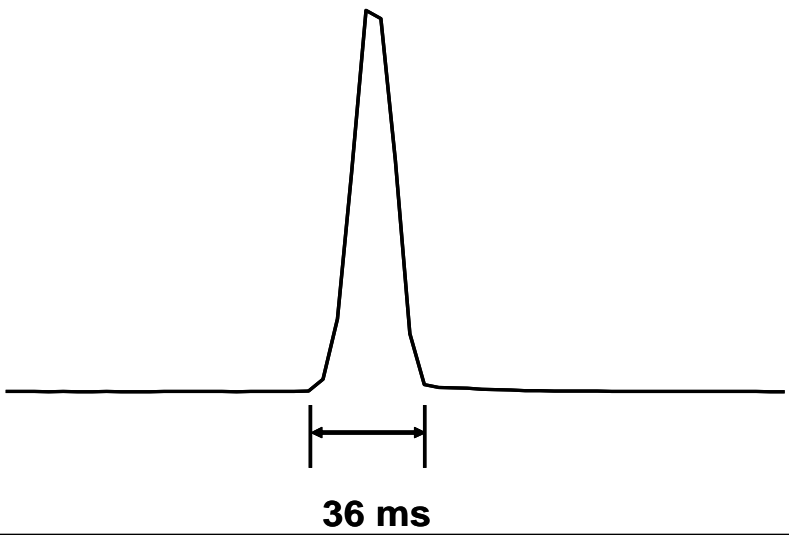
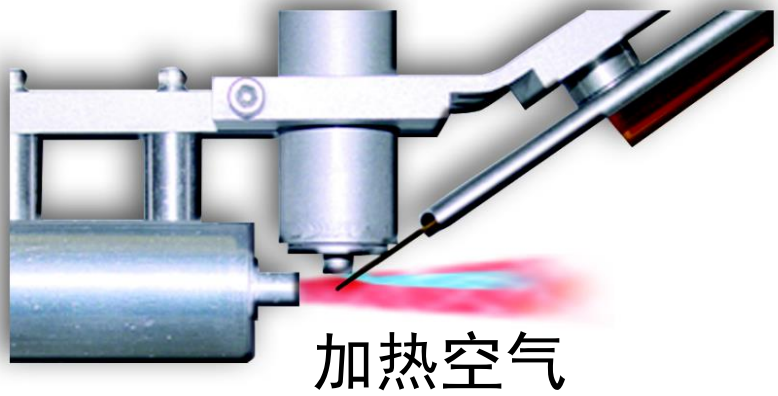
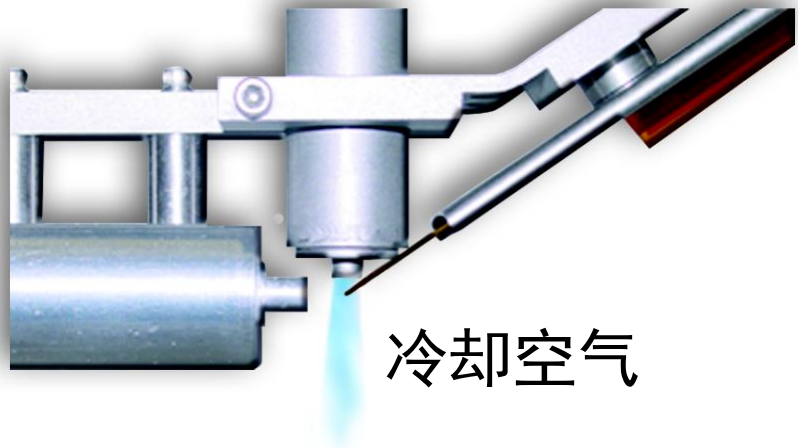
- 通过GC x GC分析, 可提高分离性能。
- 可进行多组分VOC测定。



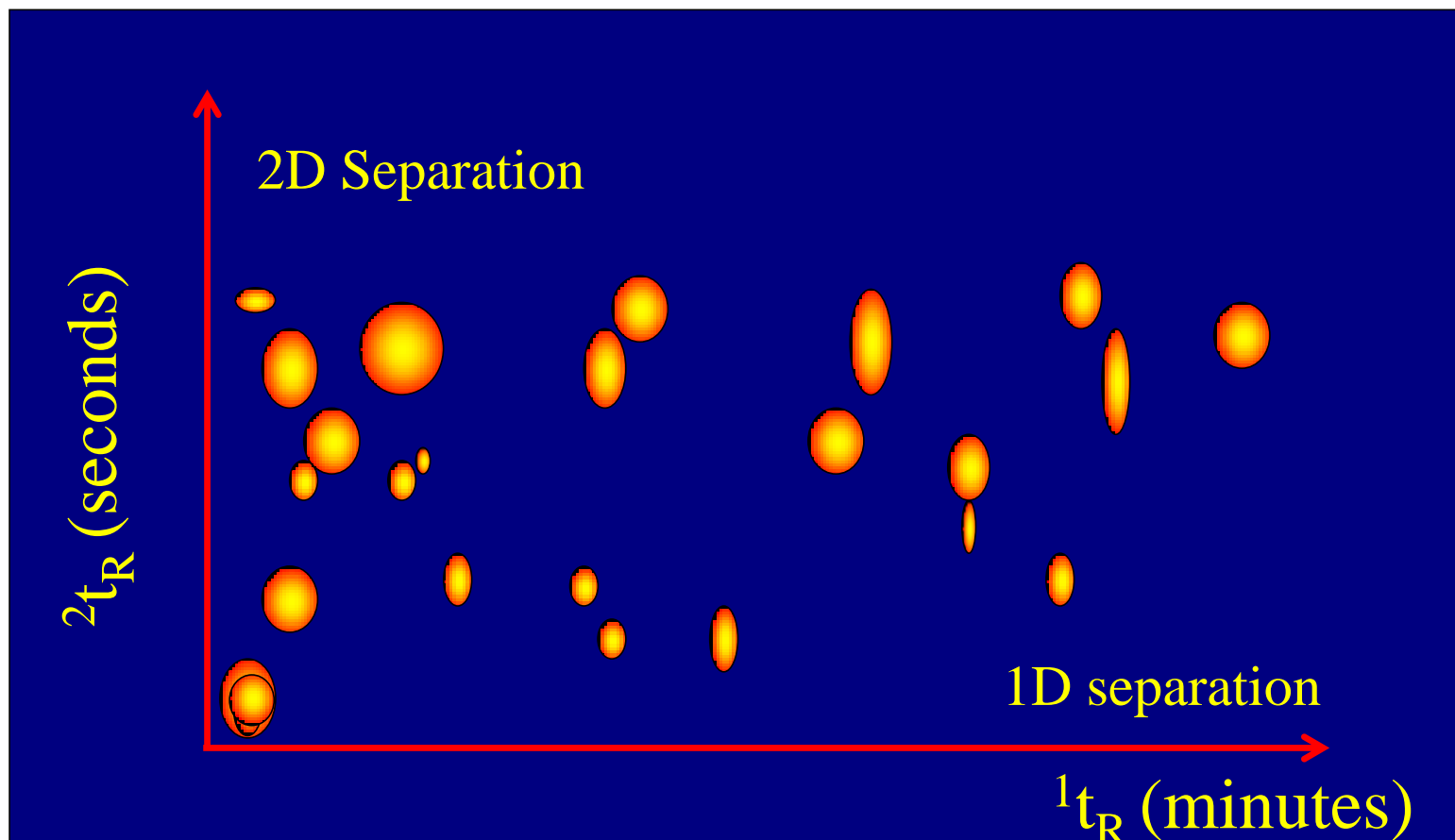
GC x GC-MS装置の例

- 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

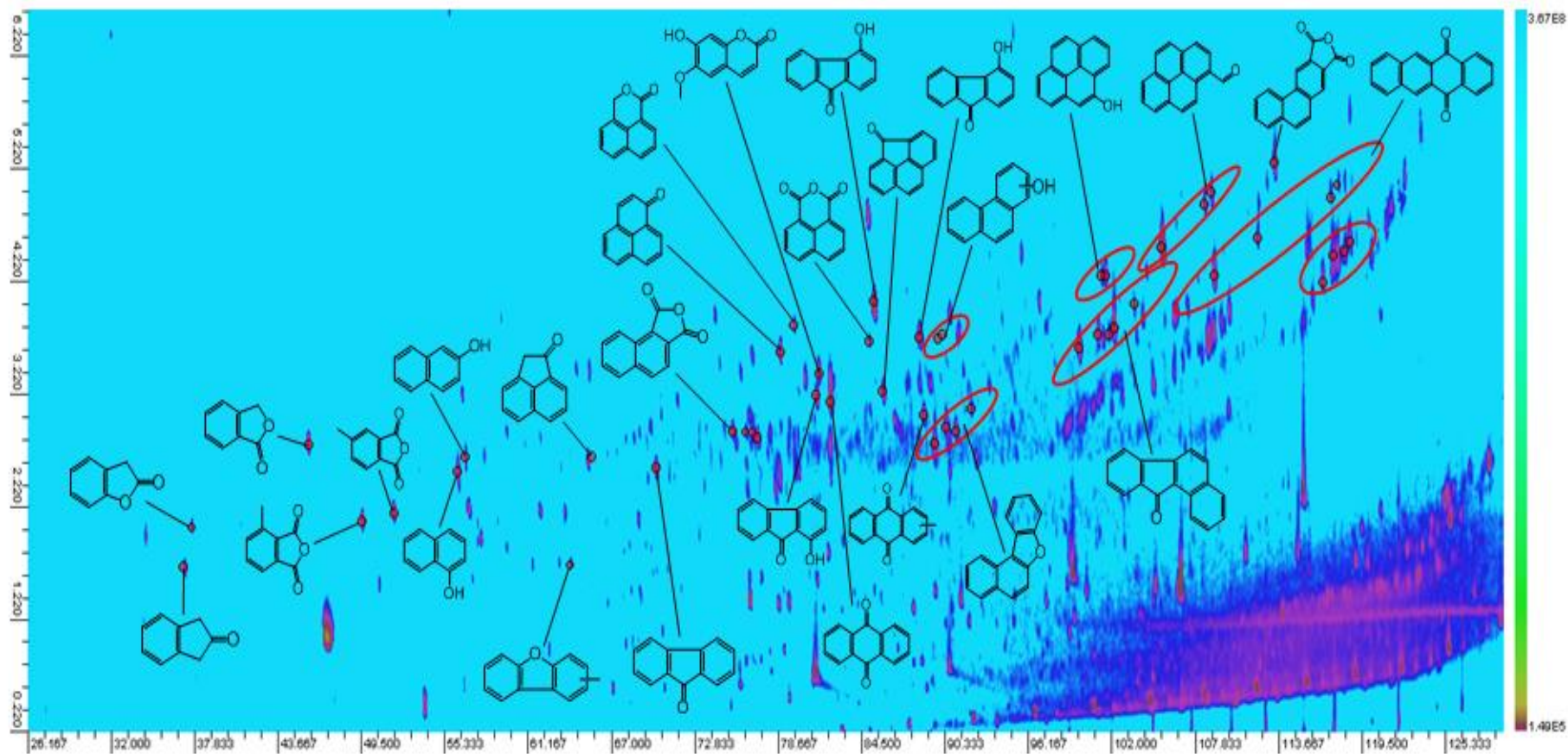


- 通过2维色谱图，能将第一维色谱柱未能分离的化合物进行分离。



# GC x GC-MS VOC測定 多环芳烃类的分析

- 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10月26日

主讲：相川 浩之