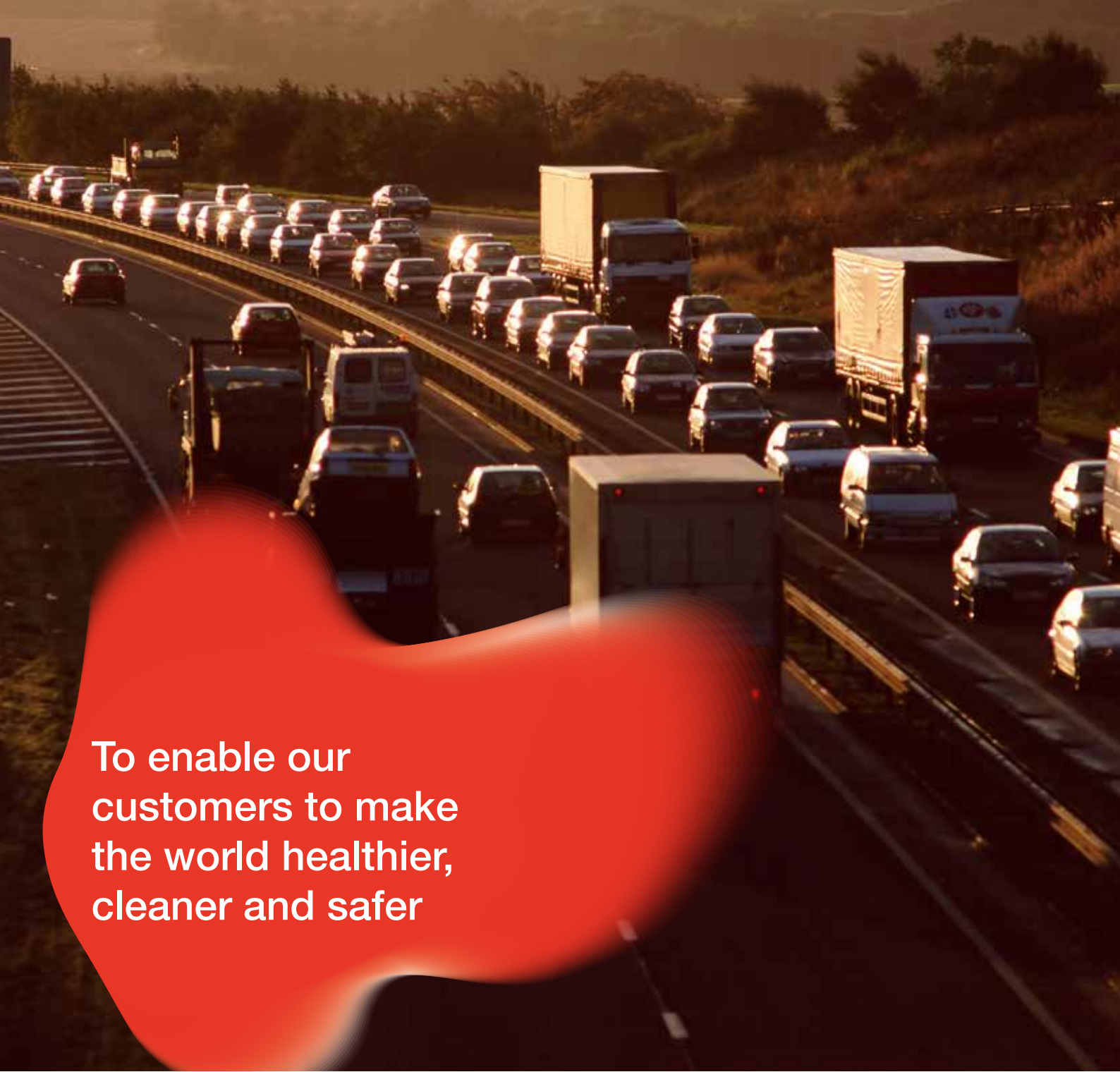




To enable our
customers to make
the world healthier,
cleaner and safer

赛默飞环境空气挥发性有机物监测解决方案

ThermoFisher
SCIENTIFIC

目 录

前 言	3
1. 挥发性有机物的定义及环境危害	4
2. 环境空气中挥发性有机物监测的标准法规解读	4
2.1 国内外挥发性有机物检测标准总结	4
2.2 臭氧前体物（Ozone Precursors）在线监测标准解读	5
2.3 2018年新出台VOCs监测方案及规范解读	5
3. 赛默飞挥发性有机物VOCs整体解决方案	5
3.1 VOCs离线手工采样检测方案	7
3.1.1 吸附剂吸附-溶剂解吸法测试空气中VOCs	7
3.1.2 吸附管吸附-热脱附解吸法测试空气中VOCs	9
3.1.3 罐采样-气质联用法测定VOCs	14
3.1.4 总烃及非甲烷总烃测试方案（气袋采样）	19
3.1.5 赛默飞离线方案的优势特点	21
3.2 VOCs在线自动采样监测方案	21
3.2.1 采用中心切割技术，双柱双FID监测方案	21
3.2.2 采用中心切割技术，双柱质谱检测器和FID同时监测方案	25
3.2.2 采用双冷阱双柱同时监测方案	30
4. 赛默飞GC及GCMS的技术特点及方案优势	34
4.1 赛默飞GC&GCMS的技术特点	34
4.2 赛默飞GC&GCMS空气质量监测解决方案软件控制优势特点	35

从上世纪 80 年代以来，人们生活水平大幅提高，经济高速发展，而环境污染问题却日趋严重。近年来，雾霾天气在我国频繁出现，空气质量问题已引起全社会高度关注。经研究表明，大气中的挥发性有机物（Volatile Organic Compounds，下称 VOCs）是导致城市雾霾和光化学烟雾的重要前体物。VOCs 主要来源于石油化工生产、污水和垃圾处理厂、汽油发动机尾气以及制药、制鞋、喷漆等行业，对环境影响严重，室内外空气中普遍存在。VOCs 组成复杂，含量甚微，其中许多物质有致癌、致畸、致突变性，具有遗传毒性，对环境安全和人类生存繁衍构成严重威胁。随着公民环保意识的增强，及国家对环保事业的重视，近年国家环保部制定了一系列的排放标准，检测标准，控制 VOCs 排放并逐步设立监测网，目前 VOCs 的监测正逐渐地在各级地市展开，走向正轨。

作为科学服务领域领导者，赛默飞拥有完善的检测手段和解决方案，针对环境空气中 VOCs 检测及环保部的监测方案我们推出了完整的解决方案。我们可提供适用于常规实验室的离线气体监测的方案，如非甲烷总烃测定、溶剂解吸法测定环境中 VOCs、热脱附 - 气质联用法溶剂解吸法测定环境中 VOCs、预浓缩 - 气质联用法测定环境中 VOCs；同时也可提供用于在线气体监测的方案，如 Air server 结合 GCMS 在线监测臭氧前体物、TT24-7 结合 GCMS 在线监测环境空气 VOCs 等方案。赛默飞所提供的 GC/GCMS 解决方案完全满足空气质量监测的要求，具有仪器灵敏度高、高通量连续运行等特点；还可实现远程仪器控制、数据查看比较等功能，您可以足不出户得到所有监测站点的数据。

本文就挥发性有机物定义及危害，挥发性有机物监测的标准法规解读，赛默飞空气中挥发性有机物解决方案，赛默飞 GC 及 GCMS 的技术特点及方案优势，等几个方面分别进行详细的解读。

1. 挥发性有机物的定义及环境危害

挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds,VOCs，以下简称 VOCs)，是指沸点在 50-260℃之间，室温下饱和蒸气压超过 133.322Pa 的易挥发性化合物。其主要成分为：烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类、低沸点的多环芳烃类等，是室内外空气中普遍存在且组成复杂的一类有机污染物。它主要产生于各种化工原料加工及木材、烟草等有机物不完全燃烧过程、汽车尾气及植物的自然排放物也会产生。另有环保意义上的定义，如美国联邦环保署 (EPA) 的定义，即除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的碳氢化合物。VOCs 大多不溶于水，可混溶于苯、醇、醚等多数有机溶剂，大多对皮肤、粘膜有刺激性，对中枢神经系统有麻醉作用。其所表现出的毒性、刺激性、致癌作用和具有的特殊气味能导致人体呈现种种不适反应。并对人体健康造成较大的影响。因此研究环境中 VOCs 的存在、来源、分布规律、迁移转化及其对人体健康的影响一直受到人们的重视，并成为国内外研究的焦点。

2. 环境空气中挥发性有机物监测的标准法规解读

国内外空气中挥发性有机物的检测方法主要为气相色谱法和气相色谱 - 质谱法。采样方式主要为容器捕集法、固体吸附剂采样法两大类。固体吸附剂吸附又分溶剂解吸和热脱附解吸两种解吸方式。

2.1 国内外挥发性有机物检测标准总结

	固体吸附剂采样法		容器捕集法
	固体吸附剂吸附 ——溶剂解吸法	固体吸附剂吸附 ——热脱附解吸法	苏玛罐采样 ——预浓缩法
国内环境标准	HJ 584-2010 环境空气苯系物的测定 活性炭吸附——二硫化碳解吸 - 气相色谱法 HJ 645-2013 环境空气挥发性卤代烃的测定 活性炭吸二硫化碳解吸气相色谱法	HJ 583-2010 环境空气 苯系物的测定 固体吸附 热脱附 - 气相色谱法 HJ 644-2013 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 734-2014 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 - 质谱法	HJ 759-2015 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样 -GCMS 法
美国 EPA 方法标准		TO-1 方法采用 Tenax 吸附管 / 热脱附 / GC-MS 法分析挥发性有机物，其目标化合物为苯等 19 种非极性 VOCs TO-2 方法为碳分子筛 / 热脱附 /GC-MS 法，其目标化合物为氯乙烯等 11 种 VOCs TO-17 方法为固体吸附 / 热脱附 /GC-MS 法测定环境空气中挥发性有机物，该方法不限吸附剂，不限目标化合物对不同目标化合物吸附剂的选择及其使用作出了相应的指导。	TO-14A 方法为 SUMMA 罐 / 冷冻预浓缩 /GC 法，该方法不限检测器，MS 也可作为其中一种检测器，目标化合物为二氟二氯甲烷等 42 种 VOCs。 TO-15 采用罐采样气相色谱 - 质谱法测定环境空气中挥发性有机物，其目标化合物比较多，有 97 种，其采用多级冷阱的方式除水，此方法降低了极性 VOCs 的损失。可分析大多数挥发性有机物。

2.2 臭氧前体物（Ozone Precursors）在线监测标准解读

臭氧前体物是环境空气中挥发性有机物 VOCs 中的一大类化合物，该类化合物与氮氧化物（NOX），在光照条件下通过光化学反应生成臭氧，一般臭氧前体污染物浓度越高、光照越强、气温越高，则光化学反应越强烈，臭氧浓度越高。要控制臭氧污染，归根结底是减少前体物挥发性有机物（VOCs）和氮氧化物（NOX）的排放。美国 EPA 在 1990 年修正的清洁空气法里，加入了对空气中臭氧生成有贡献的挥发性有机物（VOCs）的监测。目前欧美臭氧前体物的监测主要通过建立光化学评估监测站（Photochemical Assessment Monitoring Stations，简称 PAMS）进行在线监测。美国 EPA 针对臭氧前体物监测制定了臭氧前体物采样及分析的技术指导规范《Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors》EPA/600-R-98/601, September 1998。该规范指定了 57 种 VOCs 作为臭氧前体物的目标化合物。国内目前没有在线监测的国标，但去年由山东省环境保护厅提出并由山东环境监测总站起草了首个 VOCs 在线监测的地方标准，于去年 11 月发布了征求意见稿。本标准适用于环境空气或无组织排放监控点空气中乙烯等 100 多种挥发性有机物的在线测定，主要包含 57 种 PAMS 目标化合物及部分卤代烃和含氧化合物。该地方标准推荐了两种方法，方法一是吸附剂冷阱富集，中心切割二维技术双柱分离 FID 检测器和质谱检测器同时测定；方法二是空管冷阱捕集双通道进样 FID 检测器和质谱检测器同时测定。

2.3 2018 年新出台 VOCs 监测方案及规范解读

在 2017 年 12 月环保部印发了《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》，该方案对进行 VOCs 监测的城市、监测项目、时间频次等都做了详细的规定。本次监测方案涉及区域包括 4 个直辖市、15 个单列市及省会城市、59 个地级市（京津冀及周边 22 个，长三角 21 个，珠三角 7 个，辽宁及武汉周边城市等）。所列城市均须开展手动离线监测，直辖市省会城市和计划单列市必须开展在线监测。《方案》中所涉及 VOC 可分为三大类：PAMS 臭氧前体物、醛酮类和 TO-15 类，共 117 个化合物。方案对手动离线监测的参考方法也做了一定的推荐，57 种 PAMS 化合物参考美国 EPA《Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors》或者 HJ759-2015，13 种含氧挥发性有机物，参考 HJ683-2014 或者 HJ759-2015。47 种 PAMS 未涉及的 TO-15 目标化合物，参考方法 TO-15 或者 HJ759-2015。对于在线监测，《方案》要求自动检测设备应尽可能保证全周期连续运行，在线率不低于 80%，数据有效率不低于 85%。

另外在 2018 年 2 月份环保部发出了《关于加强固定污染源废气挥发性有机物监测工作的通知》（环办监测函〔2018〕123 号）并同时发布了固定污染源废气挥发性有机物监测技术规定（试行）。本规定规范了固定污染源废气中挥发性有机物监测过程中的项目分析方法选择、安全防护、样品运输与保存、结果计算与表示、质量保证和质量控制要求等技术内容。适用于各级环境监测站及其他环境监测机构对固定污染源有组织或无组织排放挥发性有机物的监督监测。

3. 赛默飞挥发性有机物 VOCs 整体解决方案

总结前文的方法标准，目前 VOCs 检测按照采样和测试是否实现自动化，分为在线监测和离线手工采样监测两大块（见图 1 流程图）。离线手工采样检测方法主要为固体吸附剂采样法和容器捕集法两大类。固体吸附剂吸附又分溶剂解吸和热脱附解吸两种解吸方式。目前热脱附解吸的方法由于自动化程度高，避免使用有毒溶剂，减少人为因素影响，扩展性好等优势，越来越多的应用于固体吸附剂采样方式的解吸。而容器捕集法也就是通常我们所说的罐采样方法与吸

附剂采样方法相比，具有采样简单无歧视，可重复分析、高灵敏度等优点，国内苏玛罐系统用于 VOCs 采样及检测的机构也越来越多。另外对于挥发性有机物的总类成分（总烃，非甲烷总烃）的监测一般也采用容器捕集法采用气袋进行采样。无论是吸附管采样系统还是苏玛罐采样系统测试单个成分，或者是气袋采样测试非甲烷总烃的方法，赛默飞均可提供相应解决方案。

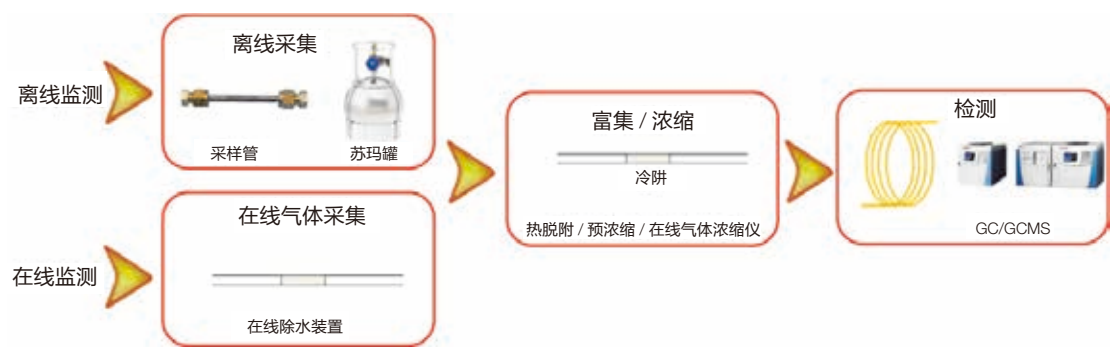


图 1 离线及在线监测流程图

对于在线监测方案，目前主流的有 3 种配置方案，其一：采用热脱附在线采样，GC 配备双 FID，Deans switch 中心切割附件，采用二维色谱两根色谱柱分离，双 FID 同时检测 57 种 PAMs 目标化合物。其二：采用热脱附在线采样，GCMS 配备 FID 检测器，Deans switch 中心切割附件，采用二维色谱两根色谱柱分离，FID 检测低碳化合物 C2-C3，质谱检测器检测高碳数化合物，可同时分析 108 中 VOCs，这其中已经包含了 57 种 PAMs 目标化合物。其三：采用在线气体浓缩仪空管（无需吸附剂）冷阱捕集双通道进样 FID 检测器和质谱检测器同时测定 103 种 VOCs 其中包括 57 种 PAMs 目标化合物。同样针对以上 3 种主流的在线监测配置方案，赛默飞均可提供完整的解决方案。下面我们针对赛默飞的离线方案和在线方案，分别进行介绍。

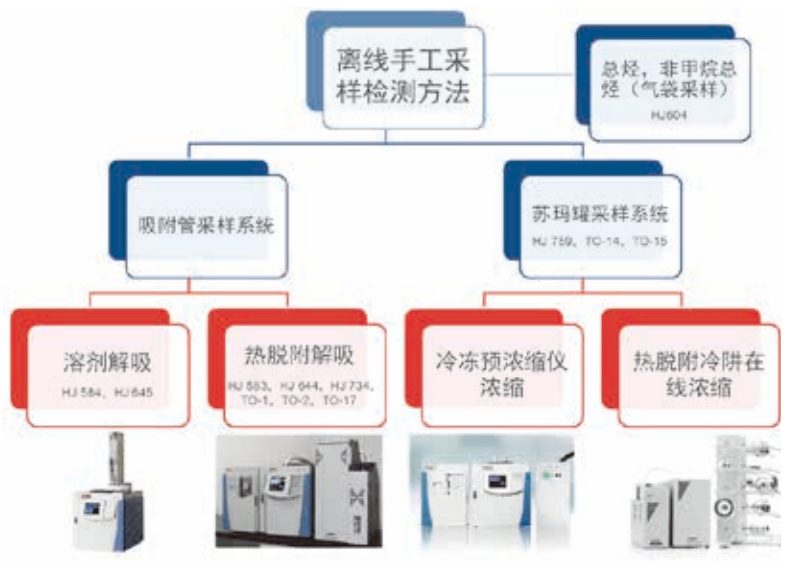


图 2 离线检测方法及其赛默飞仪器方案

3.1 VOCs 离线手工采样检测方案

3.1.1 吸附剂吸附 - 溶剂解吸法测试空气中 VOCs

对空气中 VOCs 进行监测较为简单、经济的方法就是采用吸附剂吸附 VOCs，溶剂解吸后进行 GC 分析。目前国内已经拥有 HJ 584-2010、HJ 645-2013 等标准采用该方法监测空气中 VOCs 含量。同时，职业卫生领域，大部分化合物均采用此方法进行分析检测，如 GBZ/T 160.38-2007、GBZ/T 160.44-2004、GBZ/T 160.45-2007，GBZ/T 160.48-2007。该方法被广泛用于环境监测站、职业病防治、疾控、第三方检测等单位，适用于环境中含有较高含量的污染物的检测，如工作场所，污染源等。赛默飞能够为客户提供完整的解决方法应对吸附剂吸附法测试空气中的 VOCs。下面是赛默飞的相关应用案例：

3.1.1.1 案例 1：活性炭吸附——二硫化碳解吸气相色谱法测定环境空气中苯系物（HJ 584）

参考标准 HJ 584 建立环境空气中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯溶剂解吸 - 毛细管气相色谱 - FID 测定方法，方法操作简单、重现性好、灵敏度高，适用于检测工作场所、民用建筑室内、居住区空气、环境空气和工业废气中苯系物的含量。

仪器配置：

Thermo Scientific™ TRACE™ 1310 气相色谱仪，配备：FID 检测器，分流 / 不分流进样口，AI/AS1310 自动进样器

Thermo Scientific™ Dionex™ Chromeleon™ 7 Version 7.2.1.5833 数据处理系统

Thermo Scientific™ 毛细管色谱柱 TG-WaxMS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) (P/N 26088-1420)

GC 条件及分离情况

色谱柱： Thermo Scientific™ TG-WaxMS
(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, PN: 26088-1420)

升温程序： 60°C (7 min)，25°C /min to 220°C (2 min)；

进样口： 进样口温度为 220°C；分流进样 10:1；

FID 检测器：检测器温度为 280°C；空气：350 mL/min；
氢气：35 mL/min；氮气：35 mL/min。

载气： 高纯氮气 (99.999%)，恒流模式，
流速：1.0 mL/min

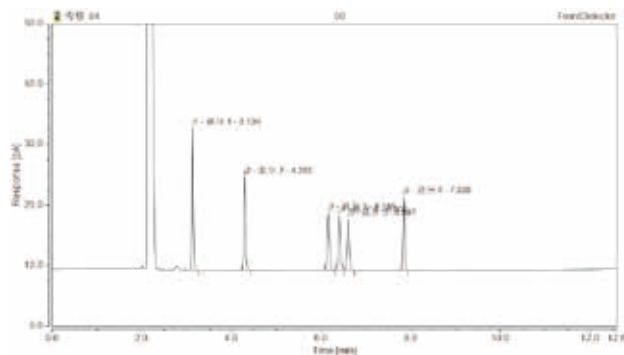


图 3 标准品溶液色谱图（混标浓度为 50 µg/mL）

（1- 苯、2- 甲苯、3- 乙苯、4- 对二甲苯、5- 间二甲苯、6- 邻二甲苯）

标准曲线、回收率、检出限及重复性情况

配置标准溶液工作曲线，各浓度分别为：10.0、20.0、50.0、100.0 和 200.0 µg/mL，考察各组分的线性。实验结果表明 6 种苯系物在 10.0 ~ 200.0 µg/mL 线性关系良好，相关系数均大于 0.99。添加浓度为 50.0 µg/mL 时回收率在 95.34% ~ 96.35% 之间。对 50.0 µg/mL 标准品连续进样 4 针，RSD 在 2.37% ~ 5.03% 之间，重复性良好。该方法中仪器检出限为 0.2 ~ 1.0 µg/mL (S/N>3)（详尽数据见 Application Notes C_GC-49）。

本案例参考国标方法以毛细管色谱柱 TG-WaxMS 建立一种空气中 6 种苯系物气相色谱 -FID 测定方法，效果较好。该方法从线性、回收率、RSD 及检出限等几个方面看数据良好，重现性好、灵敏度高，适用于检测工作场所、民用建筑室内、居住区空气、环境空气和工业废气中苯系物的含量。

3.1.1.2 案例 2：活性炭吸附——溶剂解吸气相色谱法测定空气中 10 种醇类化合物（GBZ/T 160.48）

本案例参考国标方法《GBZ/T 160.48-2007 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物》建立了环境空气中醇类毛细管气相色谱 -FID 测定方法，用于监测工作场所空气中醇类挥发性有机物包括甲醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、乙二醇、正辛醇和二丙酮醇的浓度，适用于检测工作场所、环境空气和工业废气中醇类的含量。方法原理：空气中的醇类用活性炭管采集，经溶剂解吸，色谱柱分离，氢焰离子化检测器检测，保留时间定性，峰高或峰面积定量。

仪器配置

TRACE 1310 气相色谱仪，配备 FID 检测器，分流 / 不分流进样口，AI/AS 1310 自动进样器

Chromleon 7 Version 7.2 数据处理系统

毛细管色谱柱 TG-624silMS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) (P/N 26059-3320)

色谱条件及分离情况

色谱柱： Thermo Scientific™ TG-624silMS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, PN: 26059-3320)；

升温程序： 50 °C (3 min)，15 °C /min to 100 °C，25 °C /min to 250 °C (2 min)

进样口温度： 为 250 °C；

分流进样： 30:1；

FID 检测器： 检测器温度为 250 °C；空气：350 mL/min；
氢气：35 mL/min；氮气：40 mL/min。

载气： 高纯氦气 (99.999%)，恒流模式，
流速：1.0 mL/min。

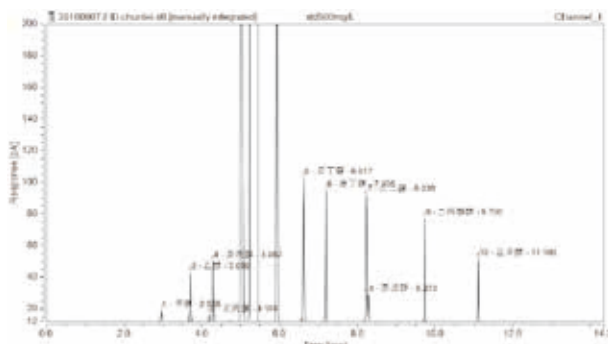


图 4 标准品溶液色谱图 (Level-5)

从图 4 可以看出 10 种醇类在毛细管色谱柱 TG-624silMS 上完全分离。

标准曲线及重复性情况

使用正己烷为溶剂配置标准溶液工作曲线，考察各组分的线性。不仅溶解效果好，而且保证各物质的分离度。实验结果表明 10 种醇类线性关系良好，相关系数均大于 0.997，对 Level-5 标准品连续进样 5 针，RSD 在 2.18% ~ 3.68% 之间，重复性良好 (详尽数据请参考 Application Notes_C_GC-68)。

本案例参考国标方法，使用 TG-624silMS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管柱建立了空气中 10 种醇类 GC-FID 测定方法，分离实验结果表明 10 种醇类线性关系良好，相关系数均大于 0.997，对 Level-5 标准品连续进样 5 针，RSD 在 2.18% ~ 3.68% 之间，重复性良好。操作简单、重现性好、灵敏度高、高通量，适用于检测工作场所、环境空气和工业废气中醇类的含量。

3.1.1.3 案例 3：活性炭吸附——二硫化碳解吸气相色谱法测定环境空气中 24 种挥发性卤代烃（HJ645）

本案例参考 HJ645-2013 方法标准，采用活性炭吸附二硫化碳解吸的方法，测定了环境空气中 24 种挥发性卤代烃。

仪器配置：

TRACE 1310 气相色谱仪，配备 ECD 检测器，配分流 / 不分流进样口，AS/AL1310 自动进样器

Chromeleon 7 Version 7.2 数据处理系统

毛细管色谱柱 TG-624silMS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) (P/N 26059-3320)

色谱条件及分离情况

色谱柱：TG-624MS (30 m × 0.32 mm × 1.8 μm)
(Thermo Fisher scientific)；

载气：氮气 (纯度 99.999%)，恒流模式，2.0 mL/min；

柱温：35℃ (5 min)，5℃/min 到 160℃ (3 min)，
20℃/min 到 220℃ (10 min)；

进样口温度：220℃；

进样量：1 μL，分流进样，分流进样 30:1；

检测器 (ECD) 温度：300℃；

尾吹气流量：15 mL/min

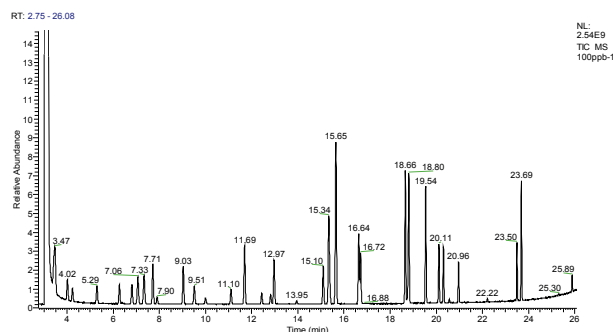


图 5 混合标准溶液色谱图

(1. 1,1-二氯乙烯, 2. 二氯甲烷, 3. 反-1,2-二氯乙烯, 4. 1,2-二氯乙烷, 5. 三氯甲烷, 6. 1,1,1-三氯乙烷, 7. 四氯化碳, 8. 1,2-二氯乙烷, 9. 三氯乙烯, 10. 二氯一溴甲烷, 11. 环氯丙烷, 12. 四氯乙烯, 13. 一氯二溴甲烷, 14. 三溴甲烷, 15. 对二氯苯, 16. 邻二氯苯, 17. 1,3,5-三氯苯, 18. 1,2,4-三氯苯, 19. 二氯丁烯, 20. 1,2,3-三氯苯, 21. 1,2,3,5-四氯苯, 22. 1,2,3,4-四氯苯, 23. 五氯苯, 24. 六氯苯)

3.1.2 吸附管吸附 - 热脱附解吸法测试空气中 VOCs

采用吸附剂吸附热脱附解吸的方法是目前国内环境标准方法和 EPA 标准方法应用较为广泛的，其中国内环境标准有 HJ583, HJ644, HJ734，美国 EPA 的方法有 TO-1, TO-2, TO-17。此方法的测试流程是选择装填有合适吸附剂的吸附管连接到便携式采样泵进行采样，采集固定体积的气体，采集完样品的吸附管密封后，拿到热脱附仪器上进行加热，解吸附，将吸附管中吸附剂吸附的化合物释放，并再次收集到热脱附的冷阱上进行聚焦，冷阱再次加热解吸，最后将释放的化合物通过传输线传输给 GC 或者 GCMS 进行分析。使用过的吸附管可重复采样使用，可在热脱附仪上进行老化，或者采用专门的老化仪进行老化。它具有下面几个优势特点：

1. 连接简单，操作灵活方便：TD 和 GC-MS 连接，只需要一个进样口适配器即可完成仪器的连接。可以随时根据需要连接仪器或断开连接，使应用更加灵活。另外吸附管体积小携带采样灵活方便。
2. 采购及运行成本低，安全：电子制冷的捕集阱，无需制冷剂操作——降低成本，并更加完全可靠且避免使用有机试剂减少操作者与有毒试剂的接触。
3. 仪器自动化程度高，稳定、可靠：GC-MS 和 TD 两者的气路均由电子气路控制，使得仪器稳定性更好。且 TD 样品测试前均由严格的泄漏测试，防止样品泄漏。另外仪器可实现自动加载吸附管，无需手动操作。
4. 采样具有选择性可避免一定的基质干扰，可选用疏水性吸附剂避免水汽干扰
5. 数据验证功能：通过 SecureTD-QTM 完成在采样管和捕集阱脱附过程中，都对分流进行定量重新收集 (recollection)，克服了传统 TD 中样品只能分析一次的限制。

基于以上的优势特点热脱附结合 GC 或者 GCMS 的方法也是目前国内实验室配备较为主流的，而且此配置不仅可以测试环境空气中的 VOCs，固定污染源废气、室内空气、车内空气、建筑材料释放气体、以及土壤侵入气体等都可以采用热脱附结合 GC 或者 GCMS 的方法。下面是赛默飞在此领域可提供的一些解决方案。

3.1.2.1 案例一：热脱附 - 气质联用法测定环境空气中的挥发性有机物（HJ644）

本案例参考标准 HJ 644-2013 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。此标准于 2013 年 2 月 17 日发布，于 7 月 1 日正式实施，此标准转化 EPA TO-17 和 TO-1 的方法，形成标准文本。适用于环境空气中 35 种挥发性有机物的测定，主要是卤代烃和苯系物，是目前国内吸附管采样方法测试环境空气中挥发性有机物适用范围较广的标准。其采用固体吸附剂富集空气中挥发性有机物，将吸附管置于热脱附仪中进行解析，经气相色谱分离后，用质谱进行检测。通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间进行定性，外标法或者内标法进行定量。

仪器配置：

Thermo Scientific™ ISQ 单四极杆气质联用仪，配备：TRACE 1310 气相色谱，配分流不分流进样口，ISQ LT 单四极杆质谱配备 EI 源

Thermo Scientific™ TraceFinder 3.2 数据处理系统

Markes TD100 热脱附自动进样器

吸附管：不锈钢材质，填料为 Graphitised Carbon Black+Carbonised Molecular Sieve，由 Markes international 提供，P/N: C2-AXXX-5270。

聚焦冷阱：Air Toxic Analyser Trap，玻璃材质，由 Markes international 提供，P/N: U-T15ATA-2S。

恒流空气采样泵 ACTI-VOCTM low-flow pump，由 Markes international 提供，P/N: C-LFP-01。如图 6

定制 VOC 混标（35 组份，2000 µg/mL，HJ 644-2013 环境空气挥发性有机物种的测定）标准品；购自美国 o2si smart solutions；

4- 溴 氟 苯（BFB）溶液，浓度 100.0 mg/L，购自美国 o2si smart solutions；

甲醇 (CH₃OH)，HPLC 级（Fisher Scientific P/N A452-4）



图 6 气体采样泵

TD-GCMS 测试条件及分离情况

TD100 热脱附条件：

Pre-desorption Time and Flow: 1min for dry purge at 20 mL/min

Tube desorption Temp: 320℃

Tube desorption Time: 10 min, Trap in line, Trap flow 20 mL/min, split flow: 20 mL/min

Trap purge time: 2.0 min

Cold trap low temp: 25 °C
 Cold trap high temp: 310°C for 3 min
 Split ratio: 10:1 outlet split
 Trap heating rate: 40°C /S
 TD flow path temp: 150°C

GC 条件:

色谱柱: Thermo Scientific™ TG-624 (60 m × 0.32 mm × 1.8 μm, PN: 26085-3410)

升温程序: 35°C (5 min) , 5°C /min to 230 °C (1 min)

进样口: 进样口温度: off; Splitless;

载气: 高纯氮 (99.999%), 恒流模式, 流速: 1.6 mL/min

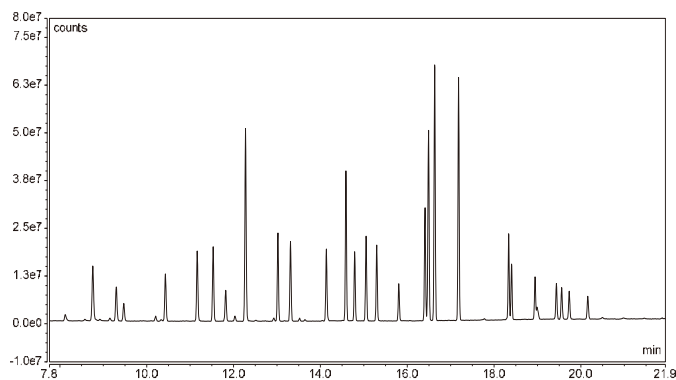
MS 条件:

离子源温度: 220 °C

传输线温度: 250 °C

离子化方式: EI, 70 eV

扫描方法: 全扫描模式扫描, 扫描范围: m/z 35-300



- | | |
|--|------------------------------|
| 1 1,1,2-trichloro-1,2,2trifluoroethane | 18 tetrachloroethane |
| 2 1,1-dichloroethene | 19 1,2-dibromoethane |
| 3 allyl chloride | 20 chlorobenzene |
| 4 methylene chloride | 21 ethylbenzene |
| 5 1,1-dichloroethane | 22,23 m,p-xylene |
| 6 cis-1,2-dichloroethene | 24 1,1,2,2-tetrachloroethane |
| 7 trichloroethane | 25 o-xylene |
| 8 1,1,1-trichloroethane | 26 Styrene |
| 9 carbon tetrachloride | 27 4-ethyltoluene |
| 10 benzene | 28 1,3,5-trimethylbenzene |
| 11 1,2-dichloroethylene | 29 1,2,4-trimethylbenzene |
| 12 trichloroethylene | 30 1,3-dichlorobenzene |
| 13 1,2-dichloropropane | 31 1,4-dichlorobenzene |
| 14 cis-1,3-dichloropropene | 32 benzyl chloride |
| 15 toluene | 33 1,2-dichlorobenzene |
| 16 trans-1,3-dichloropropene | 34 1,2,4-trichlorobenzene |
| 17 1,1,2-trichloroethane | 35 hexachlorobutadiene |

图 7 总离子流色谱图及 35 种化合物出峰顺序

线性范围考察及检出限

配置混合标准溶液, 采用甲醇稀释, 配置成浓度为: 5.00、10.00、20.00、50.00、100.0、200.0 μg/mL 的标准溶液, 摇匀。分别取 1 μL 注入热脱附管中, 氮气吹扫 4.5 min 后两端盖管密封, 待分析, 考察各组分的线性。实验结果表明 34 种组分在 5.00-200.0 ng 范围内线性关系良好, 线性相关系数均大于 0.995。该方法检测限范围为 0.67 μg/m³-3.33 μg/m³, 仪器灵敏度高 (详尽数据请见 Application Notes_C_GC/MS-39)。

结论

本文采用热脱附 - 气质联用法 (TD-GC/MS) 测定环境空气中的 35 种挥发性有机污染物。该方法操作简单, 灵敏度高、能够满足环境空气中痕量 VOCs 的分析检测。

3.1.2.2 案例 2：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 - 质谱法 (HJ734)

本案例依据 HJ734-2014，采用赛默飞 GCMS 与 Markes TD 联用建立了测定固定污染源废气中的挥发性有机物的分析方法。

仪器配置

Thermo Scientific™ Trace GC 1310- ISQ 单四极杆气质联用仪配备 EI 源（图 8）

Markes TD100 热脱附仪；

Thermo Scientific™ TraceFinder4.0 数据处理系统

吸附管：不锈钢材质，填料为 3 种吸附剂组合（多孔聚合物 / 石墨化炭黑 / 碳分子筛），由 Markes international 提供，P/N: C3-AXXX-5266；

聚焦冷阱：Air Toxic Analyser Trap，玻璃材质，由 Markes international 提供，P/N: U-T15ATA-2S；

恒流空气采样泵 ACTI-VOC low-flow pump，由 Markes international 提供，P/N: C-LFP-01。

定制 VOC 混标（22 组份），2000 µg/mL，HJ734-2014 环境空气 挥发性有机物种的测定）购自美国 o2si smart solutions；

4- 溴氟苯（BFB）溶液，浓度 100.0 mg/L，购自美国 o2si smart solutions。



图 8 TD-Trace GC 1310-ISQ

TD-GCMS 分析条件及分离情况

TD100 条件：

Pre-desorption Time and Flow: 1min for dry purge at 20 mL/min;

Tube desorption Temp.: 250℃ ;

Tube desorption Time: 5 min, Trap in line, Trap flow 20 mL/min;

split flow: 20 mL/min;

Trap purge time: 2.0 min;

Cold trap low temp: 25 °C ;
 Cold trap high temp: 300°C for 3 min;
 Split ratio: 10:1 outlet split;
 Trap heating rate: 100°C /S;
 TD flow path temp: 150°C

GC 条件:

色谱柱: Thermo Scientific™ TG-624 (60 m × 0.25 mm × 1.4 μm, PN: 26085-3330)

升温程序: 35°C (5 min) , 6°C /min to 140 °C, 15°C /min to 220 °C (3min) ;

载气: 高纯氮 (99.999%) , 恒流模式, 流速: 1.5mL/min

MS 条件

离子源温度: 280 °C

传输线温度: 220 °C

离子化方式: EI, 70 eV

扫描方法: 全扫描和选择离子扫描, 全扫描范围: m/z 35-270

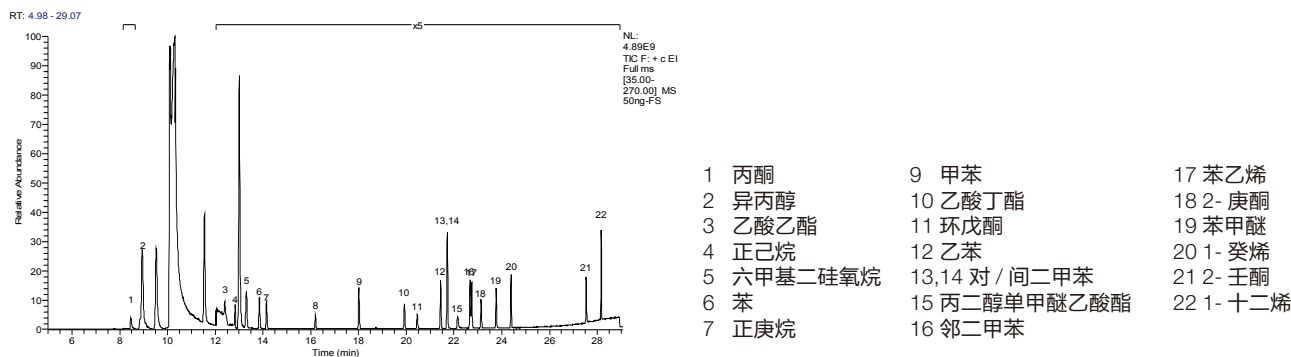


图9 标准溶液全扫描总离子流图 (50 ng)

线性范围考察、检出限及 RSD

配置混合标准溶液, 采用甲醇稀释, 配置成浓度为: 5.00、10.00、20.00、50.00、100.0 μg/mL 的标准溶液, 摇匀。分别取 1 μL 注入热脱附管中, 氮气吹扫 2 min 后两端盖管密封, 待分析, 考察各组分的线性。实验结果表明 22 种组分在 5.00-100.0 ng 范围内线性关系良好, 线性相关系数介于 0.988-0.999。对浓度为 5.00 μg/mL 标准样品平行测试 6 针, RSD 在 2.2-8.0 % 之间, 重复性良好。该方法检测限范围为 0.002 mg/m³-0.016 mg/m³, 仪器灵敏度高 (详尽数据请见 Application Notes_C_GC/MS-62) 。

结论

本案例采用热脱附 - 气质联用法 (TD-GC/MS) 测定固定污染源废气中的 22 种挥发性有机污染物。该方法操作简单, 灵敏度高、能够满足环境空气中痕量 VOCs 的分析检测。

3.1.3 罐采样 - 气质联用法测定 VOCs

采用罐采样的方法标准有美国 EPA 的 TO-14 和 TO-15，国内环境标准是 HJ759，由于罐采样系统的购置成本太高，目前在大中型城市的环境监测站都有配备，小城市及县级的环境监测站以及第三方的检测机构配备还较少。同时也是由于购置成本及运营成本高，所以此方法在国内起步较晚，HJ-759 标准在 2015 年 10 月份才发布，12 月份正式实施。与吸附剂采样方法相比，此方法具有 1. 采样简单快速且采样无歧视；2. 一次采样可重复分析；3. 测试化合物种类多；4. 高灵敏度等优点。基于以上优点，尽管虽然购置成本高，但在标准 HJ759 发布之后，国内采购此套系统用于 VOCs 采样及检测的机构也越来越多。罐采样系统的方法原理是采用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品，经预浓缩冷阱浓缩，热解吸后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测，通过与标准物质质谱图和保留时间定性，内标法定量。该套系统的测试流程是使用清罐仪对采样用的苏玛罐进行清洗，然后使用苏玛罐进行采样，采样结束后将苏玛罐连接到预浓缩仪进行浓缩，如果是多个苏玛罐实现自动进样，还需要先连接到苏玛罐序列进样器然后再连接到预浓缩仪。通过预浓缩仪液氮制冷的冷阱对样品进行浓缩，浓缩后通过冷阱进行除水等操作后，冷阱快速升温将富集的样品传输给 GCMS 进行分析检测。另外标准气体或者加标样品需要用到动态稀释仪进行稀释及配气。整个示意流程图见下图 10。

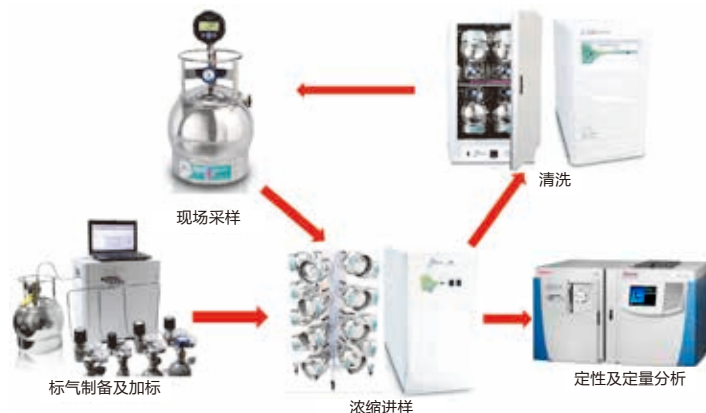


图 10 罐采样系统测试流程示意图

总结一下整个分析过程需要用到的设备有：1. 苏玛罐，2. 清罐仪、3. 苏玛罐序列进样器，4. 预浓缩仪，5. 动态稀释仪，6. 液氮罐，7. 苏玛罐定时采样器等等。另外在整个采样及分析过程很重要的一个环节是除水，环境空气中难免会有大量的水汽存在，本系统中间的浓缩过程均需要采用制冷富集，如果水汽含量太大难免会造成冷阱结冰堵塞等问题。TO-14 的方法在进入冷阱富集之前采用 Nafion Dryer 渗透膜进行除水，这样的除水方式容易损失极性大的化合物，所以 TO-14 的目标化合物均是弱极性的化合物，不含有氧化物。TO-15 的除水方式采用多级冷阱在线除水。所以目前罐采样系统配套的预浓缩仪其独特的多级冷阱技术除可实现浓缩以外，还可实现在线除水及二氧化碳功能（见图 11 预浓缩 3 级冷阱示意图）。HJ759 也明确规定预浓缩仪必须具有二级冷阱功能，若具有三级冷阱功能更好。

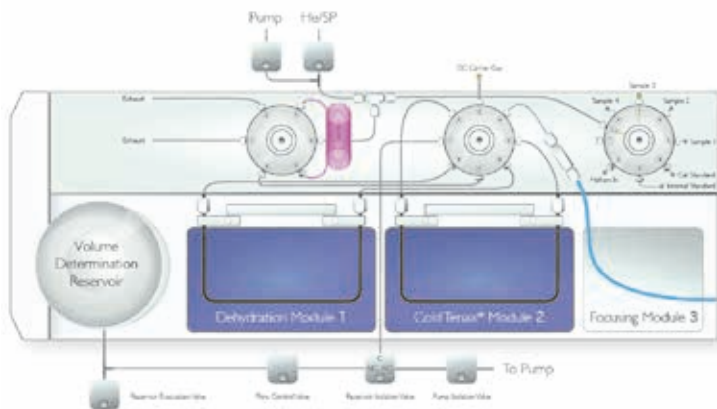


图 11 预浓缩 3 级冷阱示意图

但是预浓缩仪需要使用液氮制冷来富集挥发性有机物，运营成本较高。另外一种方案是使用热脱附电子制冷结合一定的吸附剂富集挥发性有机物。但问题是热脱附的单级冷阱虽然可以设置干吹，但还是存在除水效果差等问题，设定温度低于零度有可能会在冷阱处结冰，使得热脱附不能同时兼顾极易挥发有机物、氧化物、卤代烃等化合物的富集检测。基于此问题 Markes 的热脱附在冷阱前设计了专利的 Kori-xr 除水装置，可实现在线除水，相当于预浓缩二级冷阱中的除水阱，所以现在使热脱附替代预浓缩仪连接苏玛罐系统进行浓缩聚焦成为可能。下图 12 为 Markes 的热脱附 Kori-xr 除水装置的示意图。

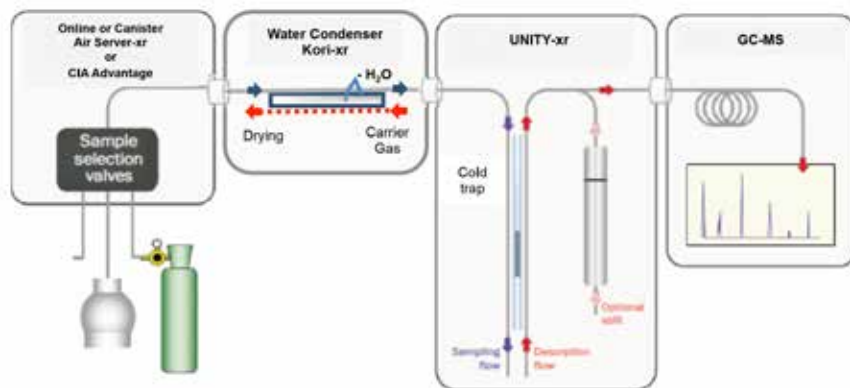


图 12 Markes 热脱附 Kori-xr 除水装置的示意图

目前主流的预浓缩供应商为 Entech 和 Nutech，连接苏玛罐系统的热脱附供应商为 Markes，赛默飞均可提供与之联机的解决方案。图 13 是 ISQ GCMS 联机 Entech 预浓缩的实物图，图 14 是 ISQ GCMS 联机 Nutech 预浓缩的实物图。图 15 是 ISQ GCMS 与 Markes CIA Advantage systems 联机实物图。下面我们来看一下赛默飞在罐采样 GCMS 方法测试 VOCs 方面的应用案例。



图 13 ISQ GCMS 联机 Entech 预浓缩实物图



图 14 ISQ GCMS 联机 Nutech 预浓缩实物图



图 15 ISQ GCMS 与 Markes CIA Advantage systems 联机

3.1.3.1 案例 1 预浓缩 - 气质联用解决方案测试空气中 VOCs (TO-14)

本案例采用 Entech 7200 大气预浓缩仪结合 Thermo Scientific™ ISQ GCMS 测定 TO-14 方法 39 种目标化合物。

仪器配置:

Thermo Scientific™ Trace GC 1310- ISQ 单四极杆气质联用仪配备 EI 源

Thermo Scientific™ TraceFinder4.0 数据处理系统

Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-624MS (60 m × 0.32 mm × 1.8 μm), PN: 26059-3390

7200 预浓缩仪 (Entech) ; 7032AB-L 自动进样系统 (Entech) ; 4600A 气体动态稀释仪 (Entech); 3100A 气罐清洗仪 (Entech); 6 L 气体采样罐 (Entech)

气体标准物质: TO- 14 标准气, 39 种浓度 1.00 ppm 挥发性有机物混合标准。来源于 Spectra Gases 公司

分析测试条件及色谱图:

GC 条件

分析柱: Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-624MS

进样量: 200 μL

进样口温度: 200 °C

进样模式: 分流

分流流量: 30 mL/min

载气模式: 恒流

载气流量: 1.5 mL/min

载气: 氦气

柱箱升温程序: 35°C 保持 5min, 以 5°C /min 升到 210°C, 保持 1 min

总运行时间: 41 min

MS 质谱条件

电离模式: EI, 70eV

灯丝电流: 50 μA

传输线温度: 230 °C

离子源温度: 250 °C

采集模式: 全扫描, 35-350 m/z

Entech 7200 预浓缩仪条件

	Trapping	Sweep	M1 – M2	M2 – M3	Bakeout
Module 1 – Empty Trap	-40°C	-40°C	10°C	N/A	230°C
Module 2 – Tenax® Trap	-40°C	-40°C	-40°C	230°C	230°C
Module 3 – Open Tube	N/A	N/A	N/A	-150°C	1minute
Volume (ml)	200				
Flow Rate (ml/min)	100	100	10	6	N/A

图 16 为采用 Entech 7200 采集标准气体的全扫描总离子流图（浓度为 10 ppb，采集体积为 500 mL）。

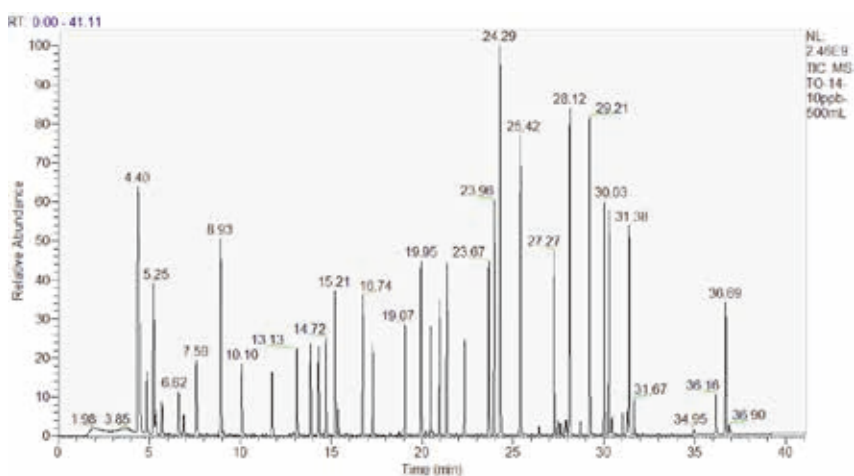


图 16 TO-14 39 种 VOCs 标准全扫描总离子流图

3.1.3.2 案例 2 预浓缩 - 气质联用测试 PAMS 目标化合物

我们采用同样的系统和测试方法测定了 57 种 PAMS 目标化合物，分离情况如下图 17，由于此套系统未安装柱温箱制冷附件，所以 C2-C3 的 5 个组分并未进行扫描或者实现分离。色谱图只有 52 种化合物。（此套系统如需分析完整 PAMS 目标化合物需添加液氮制冷柱温箱附件，或者采用中心切割的方式分离 C2-C3 采用 FID 检测。）

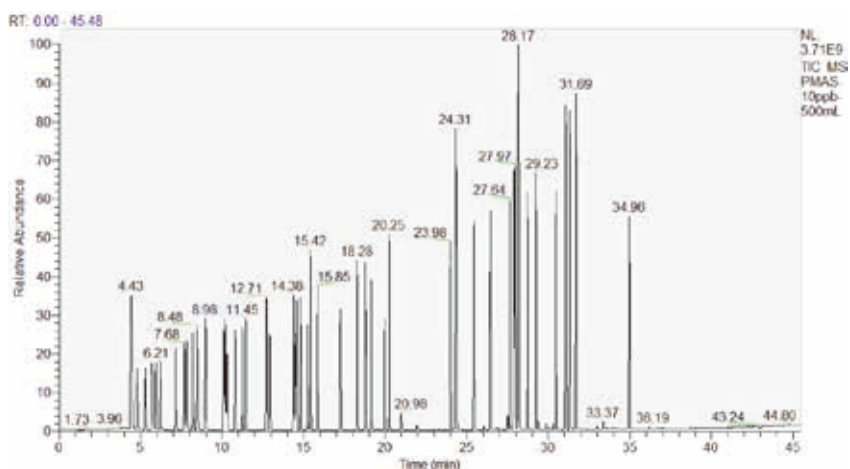


图 17 52 种 PAMS VOCs 全扫描谱图

总结

Thermo Scientific™ GC/GCMS，可以与预浓缩装置无缝衔接，具有连接方便，灵敏度高等特点，是各类实验室、单位分析 VOCs 的利器。

3.1.3.3 案例 3 热脱附 - 气质联用测试 TO-15 目标化合物

本应用案例描述了使用热脱附技术结合 Kori-xr 在线除水，测试 TO-15 目标化合物中的 65 种化合物。此方案采用电子制冷避免使用液体冷却剂，大大降低运行成本。

仪器配置：

Thermo Scientific™ Trace GC 1310- ISQ 单四极杆气质联用仪配备 EI 源

Thermo Scientific™ TraceFinder4.0 数据处理系统

Thermo Scientific™ TraceGOLD™ TG-624MS (60 m × 0.32 mm × 1.8 μm) , PN: 26059-3390

CIA Advantage (Markes)

Kori-xr 除水装置 (Markes)

UNITY-xr 热脱附 (Markes)

分析测试条件及色谱图

采样： CIA Advantage systems

除水装置： Kori-xr (Markes International); Trap temp.: -30°C / +300°C

热脱附： UNITY-xr (Markes International)

Cold trap: 'PAMS' (part no. U-T20PAM-2S)

Cold trap low: -30°C; Cold trap high: 325°C; Cold trap hold: 5 min

Flow path temp.: 120°C; Trap purge: 2 min

GCMS 条件：

色谱柱： TG-624MS (60 m × 0.32 mm × 1.8 μm) ,PN: 26059-3390

柱温箱： 35°C (5 min), then 25°C /min to 115°C (2 min), then 15°C /min to 250°C , then 10°C /min to 270 (15 min)

色谱柱流量： 2 mL/min

离子源温度： 230°C

质谱传输线温度： 200°C

全扫描范围： m/z 35-300

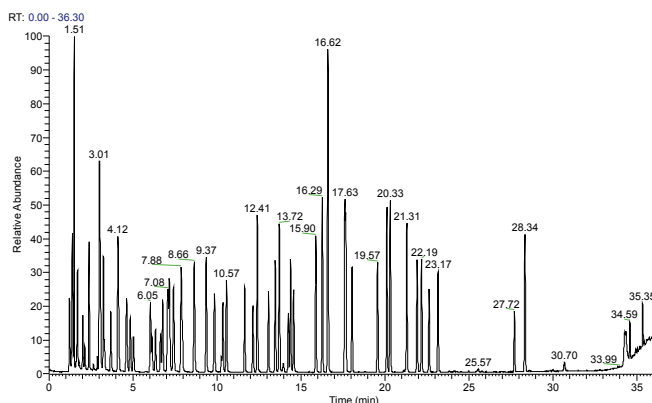


图 18 UNITY-xr ISQ GC-MS 联用分析 65 种 VOCs 全扫描谱图

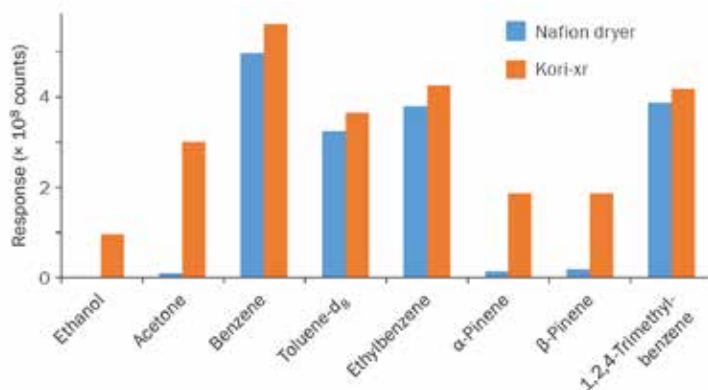


图 19. 关键化合物和极性化合物在 Nafion 和 Kori-xr 除水效果比较 (80% 相对湿度)

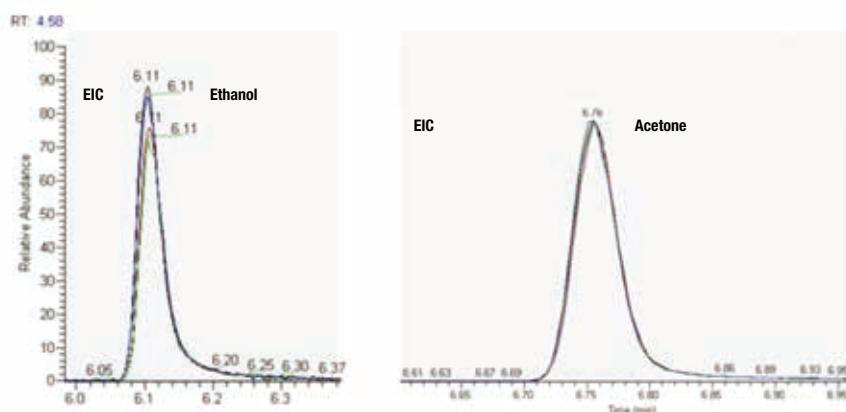


图 20. 500 mL 80% 相对湿度样品的 4 次重复

总结:

此方案使用热脱附技术结合 Kori-xr 在线除水，测试 TO-15 目标化合物中的 65 种化合物。此方案采用电子制冷避免使用液体冷却剂，与预浓缩相比大大降低运行成本，更重要的是实现了热脱附一机两用。此方案即可作为常规的热脱附应用于吸附管富集热脱附解吸的方法，同时又可与苏玛罐系统联机替代预浓缩仪使用，真正实现了一机两用，大大降低客户的采购成本。另外我们也看到了 Kori-xr 优质的除水效果，使得极性化合物的检测效果和测试的重复性大大提高。

3.1.4 总烃及非甲烷总烃测试方案（气袋采样）

2017 年环保部修订了老版的非甲烷总烃的标准 HJ604-2011，发布了新的总烃及非甲烷总烃的测试方法标准，新标准将于 2018 年 3 月 1 日起实施。修订后的标准不仅适用于环境空气中总烃及非甲烷总烃的测定同时也适用于污染源无组织排放监控点的监测。那么对于总烃及非甲烷总烃的测定，赛默飞提供两种测试方案，而且均为交钥匙工程的方案，下面我们来看一下不同分析方案的流程图（见图 21-22），图 23-24 为测试谱图。

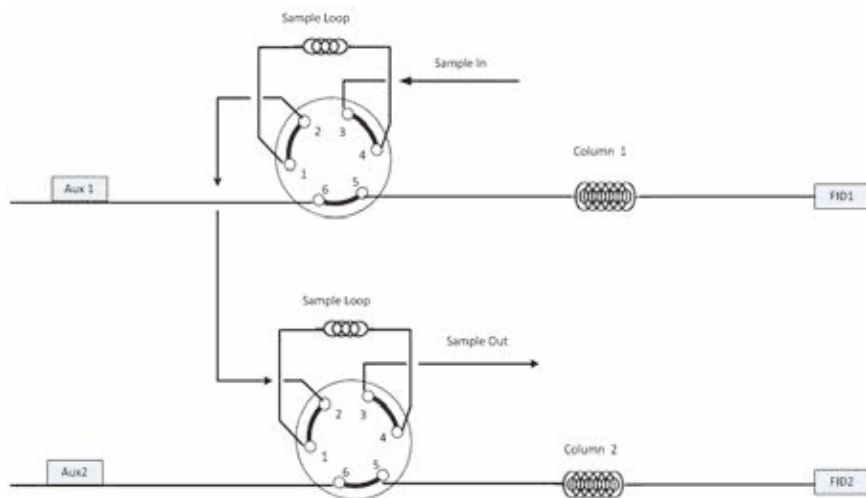


图 21 双阀双柱双检测器方案

此方案为经典的非甲烷总烃的测试方案，双六通气体进样阀双通道进行检测，两个通道分别测试甲烷及总烃，总烃扣除氧气背景及甲烷含量即为非甲烷总烃含量。

此方案为在经典的非甲烷总烃的测试方案基础上进行了优化，更节省采购成本，采用十通阀单阀结合双通道进行检测，一个十通阀代替两个六通气体进样阀，两个通道分别测试甲烷及总烃，总烃扣除氧气背景及甲烷含量即为非甲烷总烃含量。

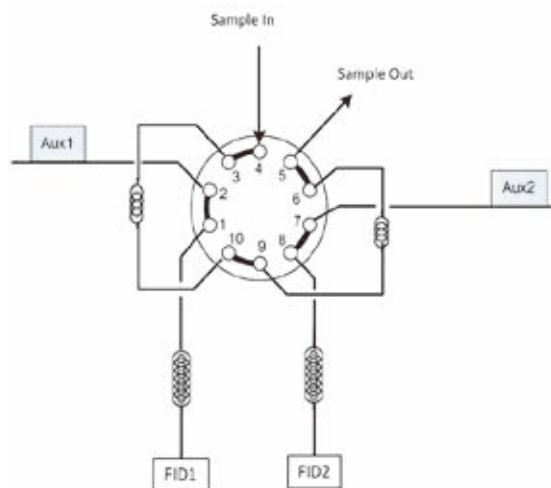


图 22 单阀 双柱双检测器方案

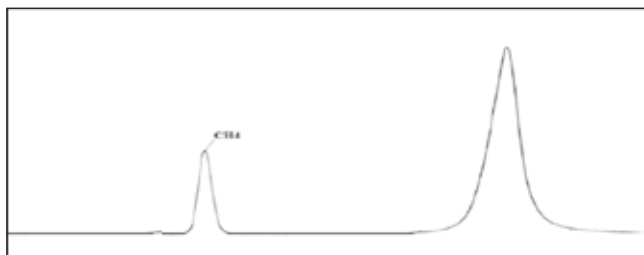


图 23 非甲烷总烃色谱图（甲烷通道）

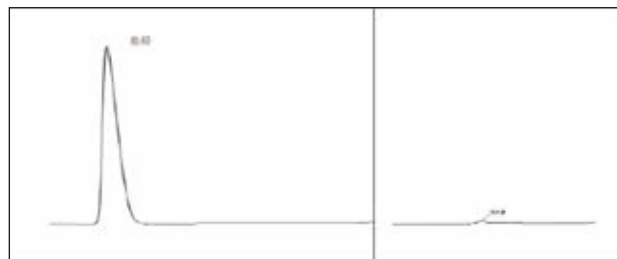


图 24 非甲烷总烃色谱图（总烃通道）

3.1.5 赛默飞离线方案的优势特点

1. 提供多种离线监测的方法，满足不同的检测需求。
2. 仪器兼容性优秀，TRACE 1300 系列气相色谱仪可与多家前端采样及浓缩装置联用，并提供相应的接口。我们可以与多家热脱附相连提供吸附剂吸附热脱附解吸的检测方案，我们还可以与主流的苏玛罐系统供应商合作提供相应的预浓缩 -GCMS 的方案，方案完善，我们承诺提供一站式服务，帮助用户开发相应方法并培训。另外我们还可以提供更高附加值的方案，我们提供的 CIA Advantage+ 热脱附 +GCMS 的方案甚至可以实现一机两用，即可进行吸附管采样热脱附解吸的方法，又可连接苏玛罐系统替代预浓缩实现罐采样的方法。
3. 另外本身 GCMS 的仪器特点如模块化“即时链接”进样口和检测器；真空锁设计及 ExtractaBrite 无线离子源设计；S 型设计的预四极杆等优势特点可以给用户带来前所未有的使用体验。本文后面我们会针对仪器的性能特点做详尽介绍。

3.2 VOCs 在线自动采样监测方案

前文我们提到了对于在线监测方案，目前主流的有 3 种配置方案，其一：采用热脱附在线采样，GC 配备双 FID，Deans switch 中心切割附件，采用二维色谱两根色谱柱分离，双 FID 同时检测 57 种 PAMs 目标化合物。其二：采用热脱附在线采样，GCMS 配备 FID 检测器，Deans switch 中心切割技术，FID 检测低碳化合物 C2-C3，质谱检测器检测高碳数化合物。其三：采用在线气体浓缩仪空管（无需吸附剂）冷阱捕集双通道进样 FID 检测器和质谱检测器同时测定。同样针对以上 3 种主流的在线监测配置方案，赛默飞均可提供完整的解决方案。下面我们来逐一进行介绍。

3.2.1 采用中心切割技术，双柱双 FID 监测方案

方案介绍

针对臭氧前体物的在线分析，从在线采样到自动分析整个阶段，更为大家所接受的还是美国 EPA 《Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors》指导规范中推荐的气相色谱配置双 FID 检测器、采用中心切割技术进行分析的方法。该方法也是目前运行较为成熟的方法。本文方案采用 Markes Air sever 在线取样热脱附仪，以赛默飞 Trace 1310 气相色谱配置双 FID 检测器和中心切割附件，对环境空气中 57 种臭氧前体物进行了分离测定，并考察了整套系统的测试性能，可满足对环境臭氧前体物的连续在线监测分析。

该方案原理是采用热脱附在线采集样品，采用电子制冷，直接将样品富集到冷阱，然后冷阱快速解热将样品解吸传输至 GC 进行分析。然而 PAMS57 种化合物无法在一根色谱柱实现分离，此方案我们使用两根色谱柱，样品首先进入第一根色谱柱 TG-1，我们将 TG-1 分离较差的 C2-C6 的化合物采用中心切割切至第二根色谱柱 PLOT Alumina 进一步分离并通过 FID 进行检测，其余的 C6-C12 的组分可以很好的在 TG-1 色谱柱实现分离，采用另外一个 FID 进行检测。这样双通道检测实现 57 种化合物的完美分离。下图 25 为中心切割示意图。下文我们将详细介绍该方案实施情况。

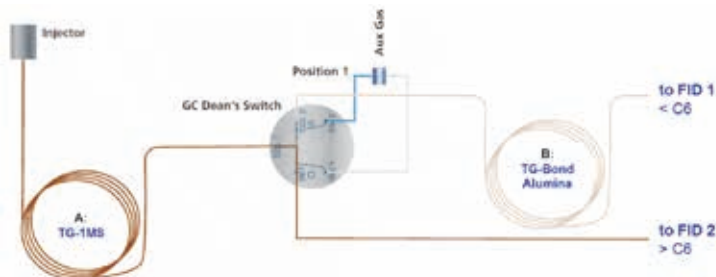


图 25 中心切割示意图

仪器配置:

Trace 1300 GC 气相色谱仪配置双 FID 检测器 (Thermo Fisher Scientific) ; Deans Switch 套件 (P/N: 19005580, Thermo Scientific) ;

TG-1MS 色谱柱 (60 m × 0.25 mm × 1.0 μm) (P/N: 26099-3080, Thermo Fisher scientific)

TG-BOND Alumina 色谱柱 (50 m × 0.32 mm × 5.0 μm) (P/N: 26001-6050, Thermo Fisher scientific)

UNITY 2 Air Server (Markes)

标气: 57 种臭氧前体物混合标气 (浓度 1.0ppm, 购于美国 Spectra Gases 公司), 采用 ENTECH 4600A 气体稀释仪将标气稀释成浓度为 10.0ppb 的标准混合气, 底气为高纯氮气。

仪器条件

Air-sever 条件: 取样前, 预吹扫 1 min; 取样流速 25.0 mL/min, 取样时间 (分别取样 4 min、8 min、16 min、24min、32 min、40 min, 用于绘制标曲; 取样 16 min 用于测定环境空气样品); 冷阱 (Ozone Precursor/Freons, 型号: U-T5O3F-2S); 取样时冷阱温度 -30℃; 取样后吹扫 1 min, 流量 50 mL/min; 脱附前吹扫 1 min, 流量 25 mL/min; 采用最大升温速率, 升至 325℃进行脱附, 脱附时间 5 min, 分流, 分流比 1:20; 传输线温度 150℃。

环境空气采样: 采用 Markes Airsever 在线取样热脱附仪, 固定取样流速为 25.0 mL/min, 每隔 1.5 小时取样 600.0mL 进行分析。

色谱条件: 柱温: 40℃ (15 min), 5℃ /min 到 170℃ (0 min), 15℃ /min 到 200℃ (7 min); 载气: 高纯氮 (99.999%), 恒压模式, 33.43 psi; 辅助气 1 和辅助气 2 均为 13.90 psi, 辅助气程序设置 (0 min, 打开辅助气 2、关闭辅助气 1, 14.0 min 打开辅助气 2、关闭辅助气 1)。FID 检测器: 温度 250℃, 空气 350 mL/min, 氢气 35 mL/min, 尾吹气 (氮气) 40 mL/min。

结果与讨论

标准气体色谱图

图 26 为 10 ppb 的 57 种臭氧前体物混合标气取样 400.0 mL, 不经切割, 直接由二甲基聚硅氧烷柱经阻尼柱到达 FID1, 可以看出部分低沸点组份的目标化合物 (特别是乙烷、乙烯、乙炔等) 没有达到较好的分离。若想达到对低沸点组份的高效分离, 可采用对其有强保留性能的氧化铝 PLOT 柱, 这类色谱柱对于轻质气体的分离效果是非常理想的。但是, 氧化铝 PLOT 柱在使用温度上有限制, 其不适于对高沸点组份的分离。本文, 我们参考美国 EPA 的臭氧前体物分析标准, 将二甲基聚硅氧烷柱与氧化铝 PLOT 柱通过中心切割组件连接, 将第一根色谱柱无法完全分离的 C2-C6 的化合物切割至第二根色谱柱进一步分离 (图 26 红色框内的物质)。

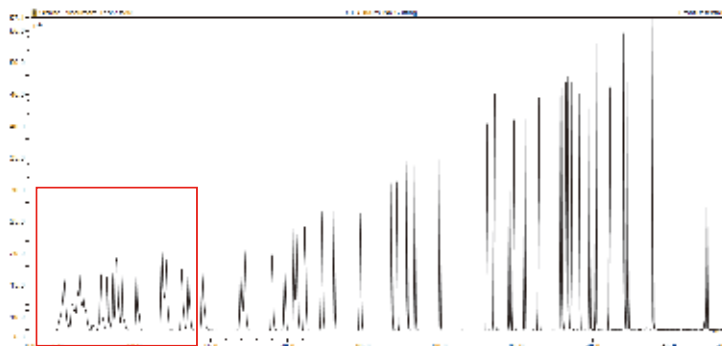


图 26. 10-ppb 57 种臭氧前体物混合标气流经硅氧烷柱到达 FID1

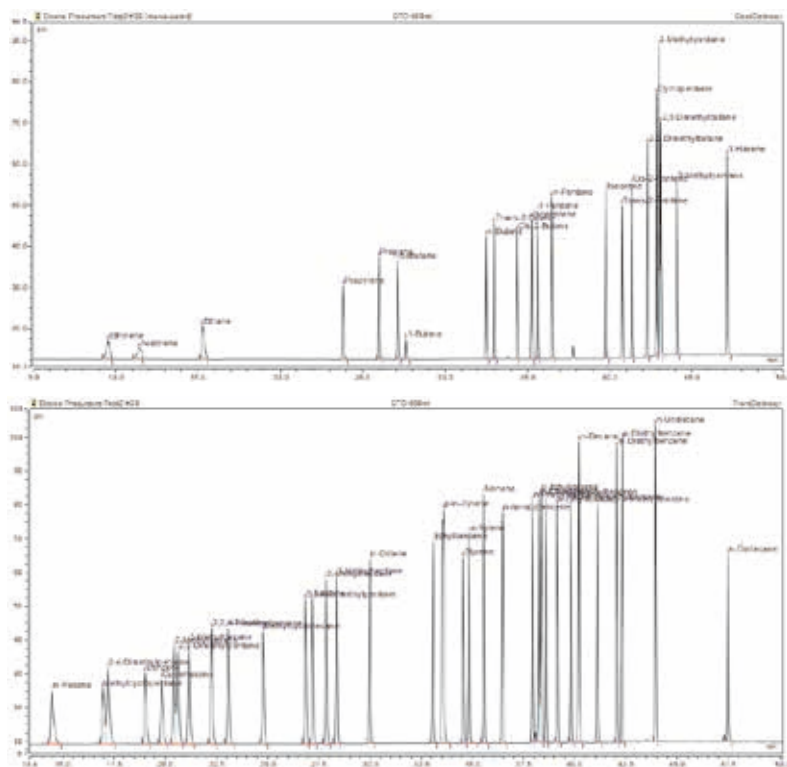


图 27.57 种臭氧前体物在 TG-1MS 和 TG-PLOT 柱子上的平行分离色谱图

该中心切割组件采用具有高惰性及低热质量的微流平板设计，具有死体积小优势，会减小峰展宽效应。图 27 为采用 Thermo 中心切割技术，将 57 种臭氧前体物混合物分为两部分，分别引入到两个色谱柱上，其中正己烷之前的组份经二甲基聚硅氧烷柱后直接进入氧化铝 PLOT 柱进行分离，经 FID1 检测；正己烷之后的组份经二甲基硅氧烷柱到阻尼柱，经 FID2 检测。可以明显看出，57 种臭氧前体物在上述两根色谱柱上达到了较好的分离，为后续的定量分析检测提供了基础。

工作曲线与保留时间及峰面积精密度

为了进一步评价该套系统对臭氧前体物分析的可靠性，我们对 10.0 ppb 的 57 种臭氧前体物标气，进行了不同取样体积的分析（取样体积 100 mL、200 mL、400 mL、600 mL、800 mL 和 1000 mL）。实验发现，取样体积从 100 mL 到 1000 mL，6 个浓度点的范围，除乙炔外，各物质的线性相关系数均大于 0.995。同时对 10.0 ppb 标气、取样体积 400.0 mL，连续取样分析 6 次，在 TG-1MS 柱上各物质保留时间及峰面积的重复性分别小于 0.02% 和 2.14%（详尽数据请见 Application Notes_C_GC-46）；在 TG-PLOT 柱上各物质保留时间及峰面积的重复性分别小于 0.39% 和 2.63%（详尽数据请见 Application Notes_C_GC-46），上述结果同时也表明了该系统对臭氧前体物分析的高精密度特性。

环境气体样品分析

按照上述方法,我们采用该套系统对实验室内环境空气进行了连续监测分析(取样体积为 600 mL),共监控了 6 天。图 28 为在不同的监控时间下的样品谱峰重叠,可以看出在连续 6 天的监控下,各物质的谱峰并未发生明显偏移,这对后续的准确定量提供了保证。通过对检测结果的计算,在图 29 中给出了正己烷、甲基环戊烷、环己烷及甲苯的浓度变化曲线,可以看出实验室中环己烷及正己烷的含量相对较高,这与在实验过程中其它仪器多采用这两种试剂做样品溶剂有一定关系。总体来看,该套系统能够满足对环境空气的实时在线监测。

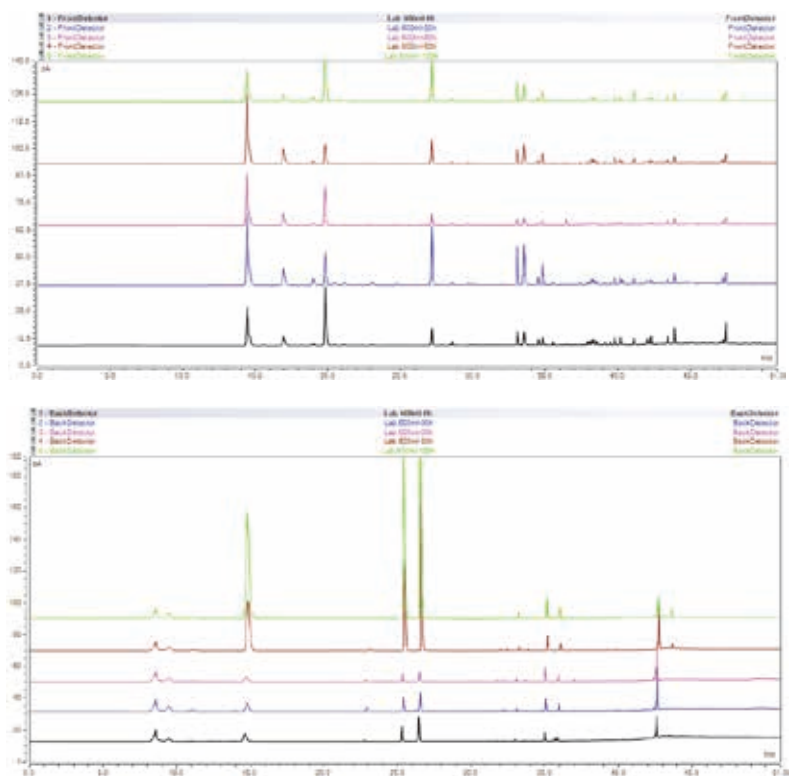


图 28. 不同监控时间下环境空气样品在 TG-1MS 和 TG-PLOT 柱子上的平行分离色谱图（监控时间分别为 0 h、30 h、60 h、90 h 以及 120 h）

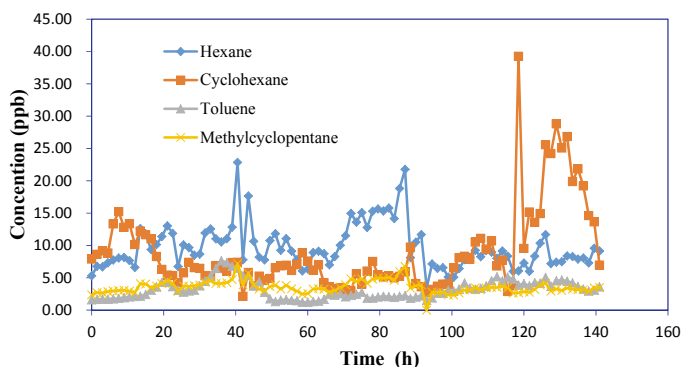


图 29. 正己烷、甲基环戊烷、环己烷及甲苯随时间的浓度变化曲线

结论

采用 Markes Air sever 在线取样热脱附仪，以赛默飞 Trace 1310 气相色谱配置双 FID 检测器和中心切割附件，对环境空气中 57 种臭氧前体物进行了分离测定，并考察了整套系统的测试性能，从线性及重复性看，该系统性能优异，可满足对环境臭氧前体物的连续在线监测分析。另外该方案具有以下优势特点：

1. 满足所有 57 种 PAMS 化合物的监测，满足《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》要求，采用中心切割技术，可使低碳类化合物能得到完美分离。
2. 该方案采购及运营成本低，功能性强，可以在线监测使用，实现 24 小时无人值守监测也可以离线使用。离线方式可连接苏玛罐系统使用，还可以作为普通的热脱附使用，实现吸附管采样的测试方法。
3. 方案设计简单稳定性高，宕机率低。

3.2.2 采用中心切割技术，双柱质谱检测器和 FID 同时监测方案

方案介绍

本方案采用 TT24-7 全在线 VOCs 监测系统，结合赛默飞气质联用优良的定性定量能力，实现环境空气中 108 种 VOCs 的全在线分析。本方案的原理为：环境大气通过 TT24-7 双冷阱的采样系统，在低温条件下，大气中的挥发性有机化合物在冷阱中被捕集；然后快速加热解吸，进入分析系统，经色谱柱分离后被质谱检测器检测。其 TT24-7 双冷阱设计可以方便的实现零空隙的连续采样功能，一个冷阱在分析的同时另一个冷阱在采样，始终有一个冷阱在捕集样品，确保空气样品不间断的采集，不损失任何时刻的空气样品；TT24-7 与 ISQ GCMS 相连，GCMS 配备中心切割附件，2 根色谱柱及 FID 检测器，冷阱加热释放的化合物经传输线传给 GCMS 后，先进入色谱柱 1，色谱柱 1 将分离不理想的 C2-C3 的化合物切换至色谱柱 2，进一步进行分离，通过 FID 检测器检测，C3 以上的组分继续在色谱柱 1 进行分离最后经质谱检测器检测。该方案可以用于环境监测站站内全在线分析，也可以用于车载，实现环境监测应急监测。

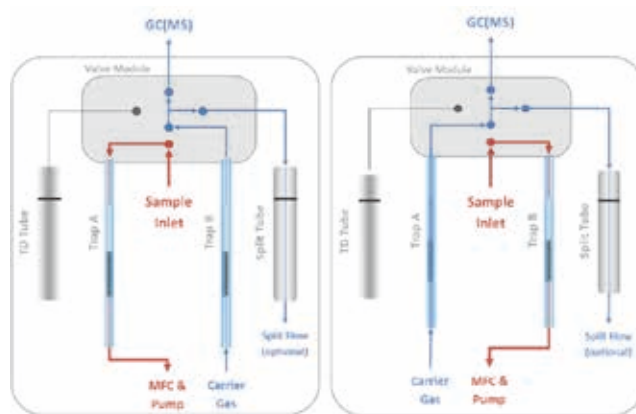


图 30. TT24-7 内部原理示意图



图 31. 环境监测站及移动车上仪器实物图

仪器配置及材料

Thermo Scientific™ ISQ GC-MS 气质联用仪，包括：TRACE 1310 气相色谱，iC SSL 分流不分流进样口，iC FID 氢火焰检测器，ISQ LT 单四极杆质谱，Deans Switch 模块

Chromeleon7.2 SR5 数据处理系统

TT24-7 全在线 VOCs 监测系统（Markes）

NUTECH 2100 系列清罐系统

NUTECH 2200 系列标样稀释系统

TG-624 色谱柱（60 m × 0.25 mm × 1.4 μm，PN 26085-3330）；

TG-Bond Alumina 色谱柱（50 m × 0.32 mm × 5.0 μm，PN 26001-6050）；

标气：PAMS 标准气体（57 组分，浓度 1.0 ppm，购于美国 LINDE 公司）；TO 15 混合标准气体（65 组分，浓度 1 ppm，购于美国 LINDE 公司）。两种标准气体中有 14 种化合物重叠（n-Hexene、Benzene、Cyclohexane、

n-Heptane、Toluene、Ethylbenzene、p-Xylene、m-Xylene、Styrene、o-Xylene、p-Ethyltoluene、1,3,5-Trimethylbenzene 和 1,2,4-Trimethylbenzene)，以下标准气体稀释过程中浓度翻倍。

标气的配制：采用 NUTECH 2200 系列标样稀释系统，将 TO15 和 PAMS 标准气体稀释成浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准混合气，底气为高纯氮气。

仪器条件及色谱图

TT24-7 条件：

环境空气采样：采用 TT24-7 全在线 VOCs 监测系统自动采集空气样品，气体采集量为 600 mL。

预吹扫 1 min；取样流速 15.0 mL/min，取样时冷阱温度 -10°C ；

解析温度： 300°C ；解析时间 5 min；升温速率：MAX

传输线温度： 180°C

GCMS 条件

柱温： 35°C (4 min)， $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 115°C (0min)， $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 190°C (20 min)。载气：高纯氦气 (99.999%)，恒流模式，柱流速为：2 mL/min。

Deans Switch 设置：恒压模式：140.3 kpa，切换时间：9.6 min。阻尼柱长度：47 cm。

FID 检测器：温度 250°C ，空气 350 mL/min，氢气 35 mL/min，尾吹气 (氮气) 40 mL/min。

ISQ 质谱检测器：离子源温度 250°C ，传输线 200°C 。离子化方式：EI，扫描方式：全扫描模式扫描，扫描范围： m/z 29-300。

标准气体色谱图

108 种挥发性有机物，其中包含了乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯等 C2-C3 类化合物。这 108 种 VOCs 很难再同一根色谱柱上进行分离。本实验采用的实验方案为 Deans Switch 中心切割法，将一部分化合物切到另外一根色谱柱上进行进一步分离，这种方式能够很好解决一根色谱柱不能很好分离所有组分的问题。本实验方案的主分析柱为 TG-624，能够将大部分化合物进行分离后进入单四级杆质谱进行检测，其中乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯 5 个化合物通过中心切割，切到 TG-Bond Alumina 柱上进一步分离，采用 FID 进行检测。

TG-Bond Alumina 柱适合分析 C1-C6 低级的烃类化合物，其他高沸点化合物有可能会残留在色谱柱里，导致色谱柱污染，且 TG-Bond Alumina 柱最高只能耐受 200°C 高温，长期高沸点化合物进入色谱柱，将影响色谱柱性能及寿命。本实验方案中采用 Deans Switch 中心切割方案，只将乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯 5 个化合物切割到 TG-Bond Alumina 柱上进行分离，避免了高沸点组分进入 TG-Bond Alumina 柱，进而保证整套系统的稳定性（谱图见图 32- 图 33）。

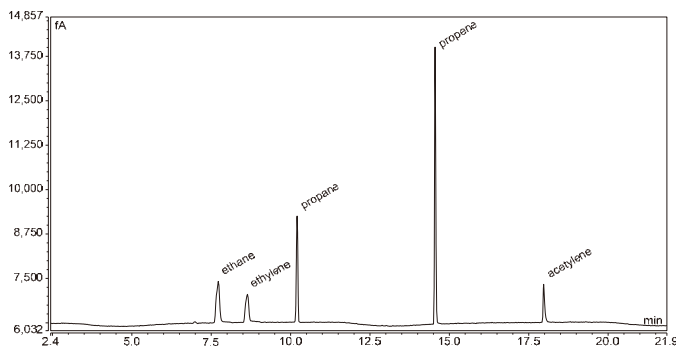


图 32. FID 通道 10.0ppb 标样低沸点部分组分色谱图

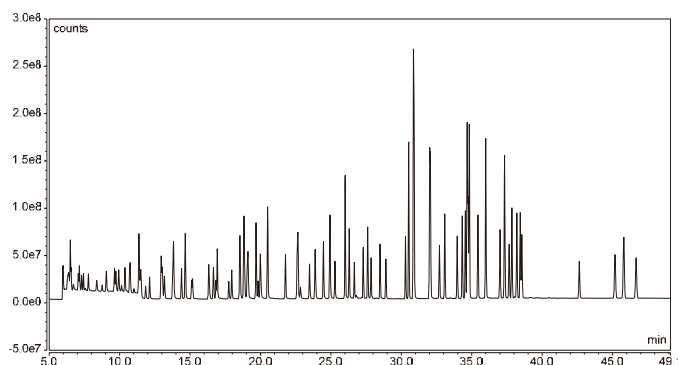


图 33. MS 通道 10.0ppb 标样部分组分 TIC 图

结果与讨论

FID 和 MS 通道各自目标物的保留时间、定量离子、线性及重复性

将浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准气体进样分析，取样量为 600 mL。FID 通道 5 个化合物的保留时间、线性相关系数等如表 1 所示。对 1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气体进行连续进样，考察仪器的稳定性，连续进样 10 针的 RSD 为 4.84-9.24%，重复性良好。

表 1. FID 通道目标化合物信息

Peak Name	Ret.Time (min)	R ²	RSD (n=10)
ethane	7.64	0.9992	6.54
ethylene	8.57	0.9996	9.24
propane	10.18	0.9975	4.84
propene	14.55	0.9979	4.88
acetylene	18.00	0.9940	7.18

将浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准气体进样分析，取样量为 600 mL。对于 MS 通道上目标化合物的保留时间、定量离子、线性相关系数等如表 2 所示。对 1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气体进行连续进样，考察仪器的稳定性，连续进样 10 针的 RSD 为 1.37-12.72%，重复性良好。

表 2. MS 通道目标化合物

Peak Name	Ret.Time min	Quan ion m/z	R ²	RSD (n=10)	Peak Name	Ret.Time min	Quan ion m/z	R ²	RSD (n=10)
Dichlorodifluoromethane	5.99	85	0.9939	4.64	1,3-butadiene	7.31	39	0.9931	5.10
1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane	6.50	85	0.9992	3.30	cis-2-butene	7.44	41	0.9999	3.67
Isobutane	6.57	43	0.9992	4.72	trans-2-butene	7.79	41	0.9997	3.07
Chloromethane	6.71	50	0.9991	2.63	Bromomethane	8.39	94	0.9826	9.11
1-Butene	7.07	41	0.9996	4.47	Chloroethane	8.77	64	0.9966	5.41
n-Butane	7.14	62	0.9856	6.02	isopentane	9.06	43	0.9555	8.97
chloroethene	7.16	43	0.9995	3.78	Trichloromonofluoromethane	9.64	101	0.9994	3.95
					1-Pentene	9.74	42	0.9996	5.13

Peak Name	Ret.Time min	Quan ion m/z	R ²	RSD (n=10)
pentane	9.94	43	0.9819	5.00
Ethanol	10.13	31	0.9917	8.23
trans-2-pentene	10.38	55	0.9998	5.19
isoprene	10.71	67	0.9846	6.19
cis-2-pentene	10.76	55	0.9998	5.82
Acrolein	11.02	55	0.9993	7.76
1,1-Dichloroethene	11.36	61	0.9995	4.00
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	11.38	101	0.9994	3.45
Acetone	11.45	58	0.9955	3.26
2,2-Dimethylbutane	11.51	57	0.9997	3.79
Isopropyl Alcohol	11.84	45	0.9996	5.75
Carbon disulfide	12.14	76	0.9994	5.53
Dichloromethane	12.95	41	0.9993	7.23
2-methylpentane	12.96	49	0.9757	4.38
2,3-Dimethylbutane	12.97	43	0.9957	8.85
Cyclopentane	13.18	42	0.9995	3.78
Tert-Butyl_methyl_ether	13.77	73	0.9998	3.74
trans-1,2-Dichloroethene	13.82	56	0.9992	4.05
3-methylpentane	13.84	61	0.9991	4.24
1-Hexene	14.40	56	0.9997	4.02
n-Hexane	14.66	57	0.9995	3.79
Vinyl acetate	15.11	43	0.9999	5.76
1,1-Dichloroethane	15.18	63	0.9994	3.87
2,4-Dimethylpentane	16.34	43	0.9994	5.78
methylcyclopentane	16.67	56	0.9998	3.38
Methyl-ethyl-ketone	16.84	43	0.9999	5.83
Ethyl acetate	16.93	61	0.9994	3.95
cis-1,2-Dichloroethene	16.94	43	0.9994	4.49
Tetrahydrofuran	17.75	42	0.9998	3.15
Trichloromethane	17.97	83	0.9995	4.11
2-methylhexane	18.54	43	0.9997	4.34
1,1,1-Trichloroethane	18.56	97	0.9993	4.28
2,3-dimethylpentane	18.83	56	0.9948	10.34
Cyclohexane	18.83	56	0.9997	4.09
Carbon Tetrachloride	19.06	117	0.9983	9.39
3-methylhexane	19.12	43	0.9998	4.76
Benzene	19.69	78	0.9996	6.45
1,2-Dichloroethane	19.83	62	0.9997	3.68
2,2,4-Trimethylpentane	20.00	57	0.9996	4.19
Heptane	20.51	43	0.9998	4.25
Trichloroethylene	21.78	130	0.9996	3.58
methylcyclohexane	22.62	83	0.9994	4.30
1,2-Dichloropropane	22.66	63	0.9996	3.31

Peak Name	Ret.Time min	Quan ion m/z	R ²	RSD (n=10)
Methyl-methacrylate	22.67	41	0.9998	3.61
1,4-Dioxane	22.84	88	0.9994	5.14
Bromodichloromethane	23.49	83	0.9997	3.53
2,3,4-trimethylpentane	23.89	43	0.9997	3.97
2-methylheptane	24.48	43	0.9998	8.02
cis-1,3-Dichloropropene	24.92	75	0.9998	3.21
3-methylheptane	24.94	43	0.9999	7.23
Methyl-isobutyl-ketone	25.29	43	0.9999	4.13
Toluene	26.02	91	0.9998	3.33
Octane	26.31	43	0.9998	10.88
trans-1,3-Dichloropropene	26.67	75	0.9997	3.48
1,1,2-Trichloroethane	27.29	97	0.9997	3.59
Tetrachloroethylene	27.61	166	0.9996	4.49
Methyl-n-butyl-ketone	27.85	43	0.9999	8.47
Dibromochloromethane	28.50	129	0.9998	4.85
1,2-Dibromoethane	28.90	107	0.9998	6.56
Chlorobenzene	30.30	112	0.9991	6.75
Ethylbenzene	30.53	91	0.9993	8.09
nonane	30.86	43	0.9982	12.72
m-Xylene	30.90	91	0.9993	7.63
p-Xylene	30.90	91	0.9993	7.63
o-Xylene	32.02	91	0.9995	6.36
Styrene	32.07	104	0.9997	6.04
Bromoform	32.70	173	0.9996	4.80
isopropylbenzene	33.09	105	0.9996	5.29
1,1,2,2-Tetrachloroethane	33.97	83	0.9993	5.22
n-propylbenzene	34.33	91	0.9997	4.57
m-ethyltoluene	34.56	105	0.9995	7.78
p-ethyltoluene	34.68	105	0.9996	8.15
Decane	34.74	57	0.9998	5.08
o-ethyltoluene	34.83	105	0.9991	11.76
1,2,3-trimethylbenzene	35.44	105	0.9994	10.11
1,3,5-Trimethylbenzene	36.01	105	0.9991	9.00
1,3-Dichlorobenzene	37.01	146	0.9996	3.15
1,4-Dichlorobenzene	37.34	105	0.9998	5.62
1,2,4-Trimethylbenzene	37.34	146	0.9994	5.44
Benzyl-chloride	37.66	91	0.9998	1.37
m-diethylbenzene	37.85	119	0.9996	7.44
p-diethylbenzene	38.20	119	0.9997	3.72
Undecane	38.45	57	0.9939	7.49
1,2-Dichlorobenzene	38.56	146	0.9997	4.04
Dodecane	42.64	57	0.9552	6.03
1,2,4-Trichlorobenzene	45.18	180	0.9970	7.77
Hexchlorobutadiene	45.80	225	0.9991	11.38
Naphthalene	46.66	128	0.9973	6.44

仪器检出限

采用该系统对空气中 VOCs 进行分析检测，在采样量为 600 mL 的情况下， $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 标准气体出峰理想，信噪比（S/N）远大于 3，即该系统检出限低于 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

结论

本方案采用赛默飞 TRACE 1310-ISQ 气质联用仪（配置 FID/MS 双通道），结合 TT24-7 全在线 VOCs 监测系统实现环境空气的全在线监测。该方案具有的特点有：

1. 该系统仪器灵敏度高，可以监测 ppt 级的环境污染物，且仪器线性好，稳定性高。
2. 实现全在线不间断监测，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。
3. 两根冷阱交替采样，无采样间隙，能够保证数据的完整性，实时监测，不损失任何样品。
4. 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。
5. 结合赛默飞气质联用拥有真空锁选配件，可以在不泄真空的情况下快速清洗维护离子源。使整套系统快速恢复至正常工作状态，不影响整套设备的工作效率。
6. 采用质谱检测器进行检测，定性能力更强，灵敏度高，特别是使用选择离子扫描，选择性更好，对于有共流出的化合物，同样可以通过选择离子定量（见下图 34）。

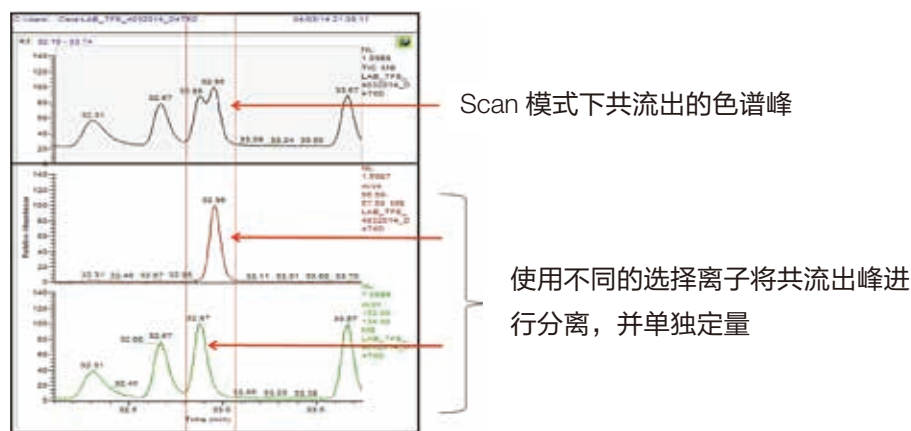


图 34. 三张图从上到下分别是全扫描，57 提取离子和 134 提取离子色谱图

7. 采用变色龙软件控制 GC-MS 系统，简单、智能化地实现数据集采、处理及报告输出。也可以实现网络化管理，将所有的仪器数据自动汇总到中央服务器，客户可以直接对网络内所有仪器数据进行直接比较，可以快速得到各站点的数据及环境空气站点间变化规律。
8. 该方案可在线使用也可以离线使用，可同时满足《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》要求的 57 种 PAMS 化合物的检测以及 PAMS 未涉及的 47 种 TO-15 目标化合物的检测，一次进样同时完成 104 种化合物的测定，另外中心切割技术可保证所有低碳化合物的分离。

3.2.2 采用双冷阱双柱同时监测方案

方案介绍：

该方案采用 TH-300B VOC 连续自动前处理分析仪，赛默飞 Trace1310+FID/ISQ-MS 双通道硬件配置，用 Chromeleon 软件控制仪器和 Auto-SIM 和 Time-SIM 功能建立仪器方法，建立针对环境空气中多种 VOCs 的分析测定方法，可实现对环境空气污染物连续在线分析检测。该方案原理及分析流程是：大气环境样品经双路除颗粒物、除水和除 CO₂ 后，通过温度为 -150℃ 超低温冷阱（电子制冷，无需液氮制冷，无需吸附剂）进行双冷阱双路捕集，然后快速升温至 100℃ 解吸，在载气 (He) 的吹扫下分别进入 GC-FID-MS 系统，双色谱柱分离，双检测器 FID 和质谱检测器同时检测分析。FID 检测低碳数化合物，质谱检测器检测高碳数化合物（下图 35 是此方案样品采集及分析示意图）。系统采用混合标准气体进行标定，分析目标物的检出限范围 0.005 ~ 0.100 ppbv，线性相关系数在 0.9930 ~ 1 之间。

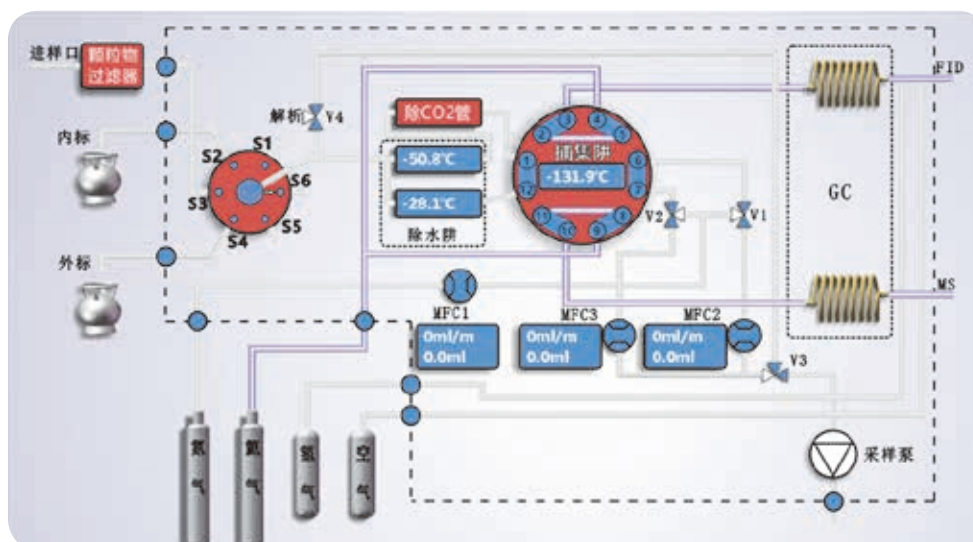


图 35 双冷阱双柱双检测器 VOCs 监测方案示意图

仪器配置及材料

Thermo Scientific™ ISQ GC-MS 气质联用仪，包括：TRACE 1310 气相色谱，双 iC SSL 分流不分流进样口，iC FID 氢火焰检测器，ISQ LT 单四极杆质谱

Chromeleon 软件，并配备 Auto-SIM 和 T-SIM 功能

TG-5MS 色谱柱（30 m × 0.25 mm × 1.0 μm）；TG-Bond Alumina PLOT 色谱柱（15m × 0.32 mm × 5.0 μm）；TH-300B VOC 连续分析仪

标气：57 种臭氧前体物混合标气（浓度 1.0 ppm，购于美国 LINDE 公司）

标气的配制：采用 ENTECH 4600A 气体稀释仪将标气稀释成浓度为 0.8、1.6、2.4、3.2、4.0 ppb 的标准混合气，底气为高纯氮气。

仪器条件及色谱图

TH-300B 条件

取样前，预吹扫 1 min；取样流速 25.0 mL/min，取样时冷阱温度 -150℃；取样后吹扫 1 min，流量 50 mL/min；脱附前吹扫 1 min，流量 25 mL/min。

环境空气采样：采用 HB-300B VOC 连续自动分析仪，-150℃超低温冷冻捕集（无需吸附剂），双通道分别采样，固定取样流速，每隔 1 小时取样进行分析。具体采样过程是两路样品分别在冷冻除水后进入两路捕集柱，在 -150℃的条件下被冷冻富集；在解析和分析状态下。捕集柱被加热到 100℃，进入色谱柱中分离并分别用 FID 和 MS 检测器进行检测。一个分析过程包括样品采集（含内标采集）、解析、分析和加热反吹四个步骤。

色谱条件

柱温：40℃（5 min），10℃/min 到 180℃（0 min），30℃/min 到 185℃（2 min）；载气：高纯氮气和氦气（99.999%），恒流模式，FID 通道色谱柱流量 1.8 mL/min，MS 通道色谱柱流量 1.3 mL/min。FID 检测器：温度 250℃，空气 350 mL/min，氢气 35 mL/min，尾吹气（氦气）40 mL/min。质谱检测器：离子源温度 250℃，传输线 200℃。离子化方式：EI

标准气体色谱图

取 4 ppb 的 57 种臭氧前体物混合标气上样分析，FID 通道只取正戊烷之前的组分。MS 通道从 1-戊烯开始分析，得到的色谱图分别如下图 36 图 37 所示。从两图可以看出，低沸点化合物在 MS 通道 TG-5MS 色谱柱没有很好的保留，而在 FID 通道的 PLOT 柱得到很好的分离，特别是乙烷、乙烯、乙炔等在 FID 通道上分离度很理想。而对于沸点稍高的组分在 MS 通道的 TG-5MS 色谱柱上也得到较好分离。所以，可以得出以下结论：通过双通道同时进样、分离和检测方式，能够很好解决一根色谱柱不能很好分离所有组分的问题。

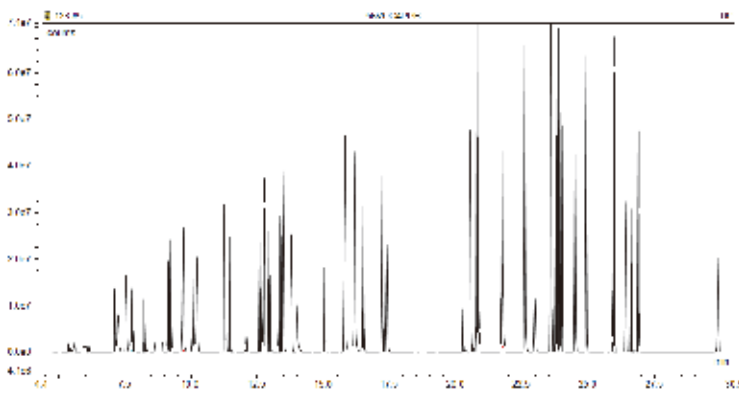


图 36. MS 通道 4.0ppb 标样部分组分 TIC 图

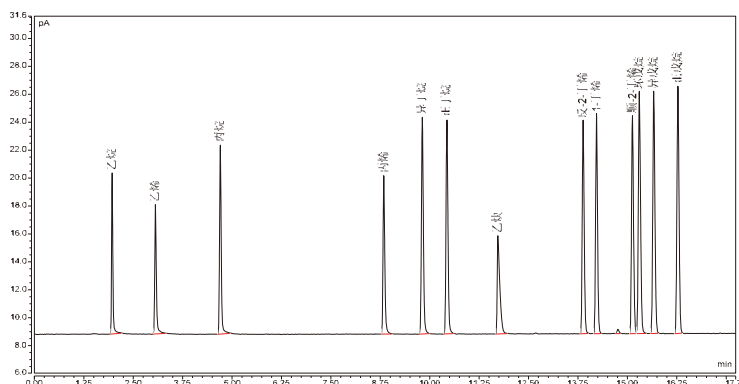


图 37. FID 通道 4.0ppb 标样低沸点部分组分色谱图

结果及讨论

本文中，采用赛默飞独特的 Chromeleon 软件控制 GC-FID/MS 双通道仪器配置，在查看各自通道的数据时，仅需点击 FID 和 MS 双通道切换按钮，即可轻松对两通道的数据进行查看。包括色谱图、标准曲线、定量结果、数据报告等，达到无可比拟的方便与快捷。另外，在数据采集和方法建立时，我们同样采用赛默飞专利的 Auto-SIM 和 T-SIM 功能，轻松排除由于组分众多带来的繁琐的分组问题，无需分组，仅需 1 个标样轻松建立 MS 的定量采集方法。用 T-SIM 方法采集数据，建立定量方法。MS 通道特征离子定量色谱图如下图 38 所示。

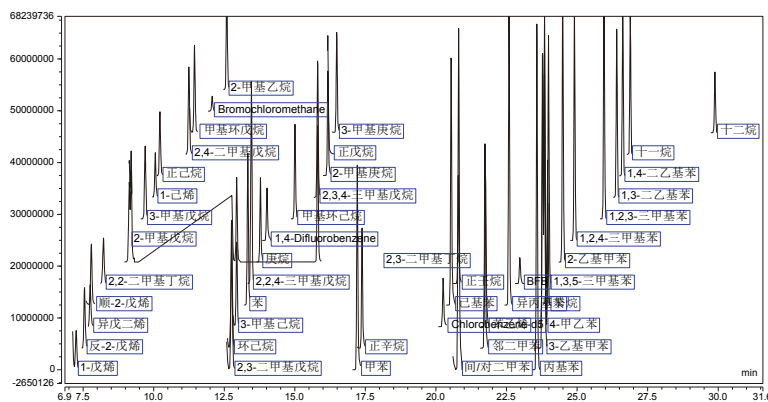


图 38. MS 通道定量特征离子色谱图

FID 和 MS 通道各自目标物的保留时间、定量离子和工作曲线

将浓度为 0.8、1.6、2.4、3.2、4.0 ppb 的标准混合气同时进样分析，对于 FID 通道上分析的目标物线性相关系数均能达到 0.993 以上，对于 MS 通道上分析的目标物线性相关系数均能达到 0.995 以上。

扩展方案

使用同样的方案，该方案不仅可以测试 57 种 PAMS 化合物还可进一步扩展至 101 种挥发性有机物的在线监测。同样样品经 TH-300B 浓缩后，通过 GCMS 进行检测。VOCs 通过化合物相对保留时间和质谱图鉴别，通过内标法定量。

色谱条件及色谱图

升温程序：初始温度为 35 °C，保持 1 min；以 5 °C/min 的速率升至 80 °C，保持 2 min；以 8 °C/min 的速率升至 180 °C，保持 4 min。整个检测过程为 28.5 min。

前进样口分流比 3，分流流量 6 mL/min，柱流量 2 mL/min，接 FID 检测器

后进样口分流比 5，分流流量 5 mL/min，柱流量 1 mL/min，接 MS 检测器

图 39 为 FID 和 MS 的数据，从下图可以看出各物质均能独立出峰，峰周围均无其他杂质干扰，说明该方法适用于 101 种物质的分析。

4. 赛默飞 GC 及 GCMS 的技术特点及方案优势

前文我们对标准法规进行了解读并介绍了赛默飞可提供的离线及在线的 VOCs 解决方案，那么最后我们来总结一下赛默飞的仪器特点以及用于在线监测的优势。

4.1 赛默飞 GC&GCMS 的技术特点

1. 模块化“即时链接”进样口和检测器：TRACE 1300 系列气相色谱仪围绕受客户需求推动的关键创新而开发，其中包括用户可自行更换安装的 Thermo Scientific “即时链接”进样口和检测器。TRACE 1300 系列气相色谱仪集快速、易操作、紧凑型设计于一身，为用户提供不可思议的高实验室生产率，同时大大降低了拥有成本！同时首创的“即时链接”模块，省却了复杂的气路和电路的连接，即插即用，彻底突破了仪器配置对应用的束缚。



2. 真空锁设计及 ExtractaBrite 无线离子源设计：Thermo Scientific™ ISQ™ 系列气相色谱 - 质谱联用仪是久经时间考验的单四极杆质谱，代表了质谱仪在创新方面近 50 年的积累。ISQ 单四极杆质谱仪，引领了质谱技术发展的前沿。该系列气相色谱 - 质谱联用仪拥有业界领先的技术，如无需卸真空更换离子源、ExtractaBrite 无线离子源，大大简化了仪器离子源维护操作，极大的改善了用户的使用体验，并提高用户的工作效率。



3. S 型设计的预四极杆，极大地提高了仪器的抗污染及抗干扰能力，使得仪器具有久经考验的可靠性和永不停歇的生产力。



4. 仪器兼容性优秀，TRACE 1300 系列气相色谱仪可与多家前端采样及浓缩装置联用，并提供相应的接口，并且可提供相应的整体解决方案。
5. 在线监测方面，在线监测的仪器有其特殊性，它需要 24 小时连续运转且无人值守，这对仪器的性能就提出了更高的要求。它不仅要求仪器的性能要稳定，而且故障率要低，同时需要尽量的减少宕机率，也就是减少停机维护

的时间，保证每周或者每个月的数据量。《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》要求自动检测设备应最大限度保证全周期连续运行，在线率不低于 80%，数据有效率不低于 85%。我们刚提到的几个仪器特点也恰恰在这方面能提供非常满意的表现。首先模块化“即时链接”进样口和检测器，如果一旦出现仪器进样口或者检测器出现故障，我们可以即时更换备用进样口或者检测器，保证仪器快速恢复正常。另外真空锁和无线离子源的设计也会尽可能的降低仪器维护的时间，甚至如果配备备用离子源，我们可以在不停机的情况下直接进行更换，将仪器宕机时间大幅减小。这是其他仪器公司都无法提供的巨大优势，只有赛默飞可提供这样的增值产品。同时 S 型预四级杆的设计，使得仪器的抗污染及抗干扰能力进一步增强减少仪器维护频率。

4.2 赛默飞 GC&GCMS 空气质量监测解决方案软件控制优势特点

数据处理系统是分析检测的一个核心环节，关系到分析流程简便性、分析结果的准确性。Chromeleon 变色龙 7 色谱数据系统是赛默飞新一代色谱数据系统，享誉于色谱界。变色龙不仅遵循诸如 GLP、GMP、21CFR Part 11 等规范的要求，且拥有丰富智能的功能，并已延伸至质谱领域，更令人可喜的是通过专利的 Operational Simplicity 技术，使得所有操作都变得异常简单，直观、易于浏览的用户界面可以更有效地引导您实现您的目标。对于需要完成固定检测项目的单位，变色龙拥有创新的 eWorkflows 技术，可以使任何人只需点击几下鼠标就可以开始色谱质谱分析，并获得良好的结果。强大的数据分析工具确保所需要的任何数据操作都能高效、准确地完成。

目前赛默飞公司的气相色谱、离子色谱、液相色谱以及气质联用、液质联用均可以采用变色龙进行控制，同时变色龙拥有超强的可拓展性，可以对市面上其他品牌的气相色谱、液相色谱进行控制，减少客户因数据处理软件不同所带来的不便。

对空气质量在线监测来说，需要数据处理软件拥有网络控制功能，实验人员可以在办公室对所有站点的仪器进行远程控制以及对所采集的数据进行处理、编辑。赛默飞的变色龙软件拥有网络版，可以让您从远程 PC 在另一个建筑，另一个地方，甚至另一个国家控制、处理和报告色谱质谱数据。网络版变色龙拥有如下特点：

1. 变色龙的网络版不是一个简简单单的网络远程控制，而是一个拥有智能数据库、XVault 基础架构的智能网络数据处理系统，不但可访问您实验室的所有数据，还可以覆盖当地的实验室，甚至组织架构中遍及全世界的实验室内所有的数据。
2. 网络版变色龙会将所有的仪器数据自动汇总到中央服务器，客户可以直接对所有仪器数据进行直接比较，可以快速得到各站点的数据及环境空气站点间变化规律。
3. 可以进行用户权限设置，只有指定的用户才能对数据进行处理，保证数据的安全及完整性。
4. 变色龙软件拥有审计追踪功能，可以记录仪器的任何动作，方便仪器的维护诊断，保证仪器能够及时地对环境空气进行在线监测。



赛默飞世尔科技

上 海

上海市浦东新区新金桥路27号3,6,7号楼
邮编 201206
电话 021-68654588*2570

生命科学产品和服务业务

上海市长宁区仙霞路99号21-22楼
邮编 200051
电话 021-61453628 / 021-61453637

成 都

成都市临江西路1号锦江国际大厦1406 室
邮编 610041
电话 028-65545388*5300

南 京

南京市中央路201号南京国际广场南楼1103室
邮编 210000
电话 021-68654588*2901

北 京

北京市安定门东大街28号雍和大厦西楼F座7层
邮编 100007
电话 010-84193588*3229

生命科学产品和服务业务

北京市朝阳区东三环北路2号南银大厦1711室
邮编 100027
电话 010-84461802

沈 阳

沈阳市沈河区惠工街10号卓越大厦3109 室
邮编 110013
电话 024-31096388*3901

武 汉

武汉市东湖高新技术开发区高新大道生物园路
生物医药园C8栋5楼
邮编 430075
电话 027-59744988*5401

广 州

广州市越秀区东风中路410-412号时代地产中心30楼3001-3005室
邮编 510030
电话 020-83145188*5117

生命科学产品和服务业务

广州市越秀区环市东路371-375号
世界贸易中心大厦南塔1010-1015室
邮编: 510095
电话: 020-38975171

西 安

西安市高新区科技路38号林凯国际大厦
1006-08单元
邮编 710075
电话 029-84500588*3801

昆 明

云南省昆明市五华区三市街6号柏联广场写字
楼908单元
邮编 650021
电话 0871-63118338*7001

欲了解更多信息, 请扫描二维码关注我们的微信公众账号

赛默飞世尔科技在全国共有22个办事处。本资料中的信息, 说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知。



赛默飞
官方微信



赛默飞色谱
与质谱中国

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
S C I E N T I F I C