

Nutech大气预浓缩系统分析环境空气中117种VOCs应用研究*

前言

“苏码罐采样+三级冷阱液氮预浓缩系统+GC-MS”方法分析环境空气中挥发性有机物已经是一条非常成熟的技术路线。US EPA于1999年将其写入TO15，主要应用于65种环境空气中有毒有机化合物的测定；参考美国的成熟经验，2015年，中国的环境监管部门亦将该方法写入HJ759-2015。最新公布的TO15A[i]将监测的目标化合物在原TO15的基础上增加32个至97个，大量应用实践证明，上述技术路线依然适用；近两年，中国在环境监测实践中亦已开始覆盖117种挥发性有机物，论证上述技术路线是否可用于该监测需求以及相关参数如何设置变得具有现实意义。基于此，Nutech技术团队分别在美国达拉斯和中国深圳实验室进行相关实验研究，并在此基础上形成本文。

无需Deans Switch（中心切割）模块和FID检测器，是本项研究相比同类实验的创新之处。实验数据表明，在更宽的样品浓度范围（0.5-10.0ppb），精密度、准确度、空白和曲线验证等均完全达到EPA TO-15和HJ759-2015所规定的质控要求。这表明，现有GC-MS没有配置Deans Switch（中心切割）模块和FID检测器的实验室亦可参照本项研究的应用方法开展117种挥发性有机物的分析和检测，从而使得该应用方法具有更广泛的适用性。

实验

实验仪器配置

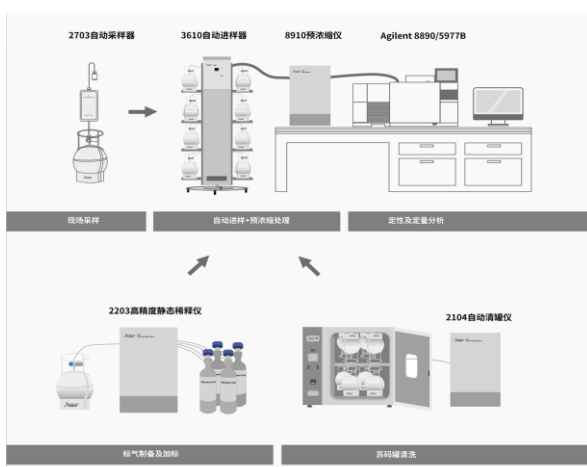
样品预处理仪器：

Nutech大气预浓缩系统，包括：Nutech8910预浓缩仪、Nutech3610自动进样器、Nutech2203高精度静态稀释仪，Nutech2104自动清罐仪以及6L苏码罐。

分析仪器：

Agilent 8890/5977B 单四极杆气质联用仪（可配置Deans Switch模块和FID检测器，但本项研究中未应用）

上述仪器工作的逻辑关系图如下：



实验标准气体

本研究实验所使用的气体标准物质若无特别说明均源自美国Linde公司，具体如下

外标气体标准物质：

57种PAMS臭氧前体物气体标准物质，浓度1.00ppm；
65种TO-15有毒有害气体标准物质，浓度1.00ppm；
13种TO-11A醛酮类气体标准物质，浓度1.00ppm。

内标气体标准物质：

一溴一氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯、4-溴氟苯。

* 本应用实验分析由Nutech-美国达拉斯实验室、中国深圳实验室协同完成。

实验标气的配制

采用2203 高精度静态稀释仪和预先清洗[1]过的6L 苏码罐，将PAMS、TO-15 和醛酮类等3类标准气体稀释成浓度为5 ppb 的混合标气；内标气体浓度：100 ppb；湿化率50%。

实验分析条件的设置

8910预浓缩仪分析条件:

一级冷阱温度-175℃，二级冷阱温度-40℃，一级到二级冷阱转移温度 20℃，二级冷阱解析温度230℃，三级冷阱聚焦温度-175℃，解析进样脉冲温度80℃，传输线温度40℃。

8890GC 分析条件:

进样口温度：250℃
分流比：分流/不分流
色谱柱：Restek Rtx-1, 60m×0.32mm×3.0μm
阻尼柱：2.5m×0.18mm×0μm（或不使用阻尼柱）
升温程序：-50℃（5 min）- 10℃/min - 220℃（18min）
载气控制方式：恒流模式，流速 1.8 ml/m

5977B MS分析条件:

离子源温度：320℃
接口温度：250℃
采集方式：全扫描（Full Scan）/选择离子扫描（SIM）同时采集。
扫描范围：Full Scan: 25-300 amu
SIM:
24,26,27,28,29,30,31,37,38,39,40,41,42,43,95,128,130,114,117

标准曲线绘制

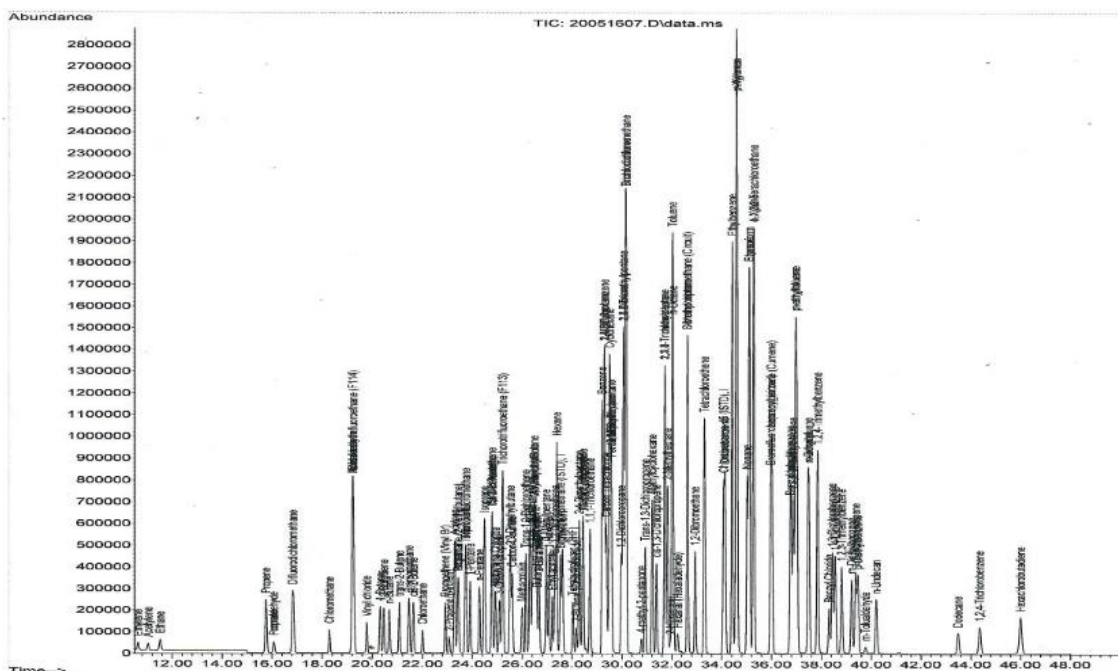
“3610自动进样器+8910预浓缩仪”依次进样30ml、60 ml、120 ml、240 ml、300 ml、600 ml，基准体300 ml。

使用5 ppb标准气，对应浓度为0.5 ppb、1.0 ppb、2.0 ppb、4.0 ppb、5.0 ppb、10.0ppb，以浓度为横坐标，响应值为纵坐标建立校准曲线。

内标浓度：100ppb，进样体积20 ml。

实验结果

117种化合物色谱总图



标准曲线验证(CCV)

以5 ppb 浓度标准样品, 进样120 ml为中间点, 2.0ppb浓度标样, 验证标准曲线 (CCV) 结果数据如下表:

Compound	AvgRF	CCRF	%Dev	Area%	Dev(min)							
1 I Bromochloromethane (ISTD)	1.000	1.000	0.0	86	0.00	47	Butanal (Butyaldehyde)	0.181	0.177	2.2	81	0.00
2 Ethylene	0.149	0.174	-16.8	86	0.05	48	2-Butanone	0.616	0.614	0.3	84	0.00
3 Acetylene	0.144	0.141	2.1	81	0.06	49	3-Methylpentane	0.694	0.709	-2.2	82	0.00
4 Ethane	0.249	0.196	21.3	72	0.06	50	1-Hexene	0.193	0.201	-4.1	84	0.01
5 Propene	0.271	0.268	1.1	85	0.02	51	Ethyl acetate	0.670	0.690	-3.0	84	0.00
6 Formaldehyde	0.160	0.177	-10.6	88	0.01	52	cis-1,2-Dichloroethene	0.557	0.556	0.2	81	0.00
7 Propane	0.078	0.080	-2.6	92	0.00	53	Hexane	0.576	0.589	-2.3	83	0.00
8 Difluorodichloromethane	1.226	1.258	-2.6	89	0.01	54	Chloroform	0.949	0.954	-0.5	83	0.00
9 Chloromethane	0.325	0.329	-1.2	88	0.01	55	Tetrahydrofuran (THF)	0.321	0.311	3.1	83	0.01
10 Acetaldehyde	0.317	0.306	3.5	97	0.01	56	2-Butenal (Crotonaldehyde)	0.166	0.172	-3.6	90	0.00
11 Dichlorotetrafluoroethane (1.255	1.288	-2.6	89	0.00	57	2,4-Dimethylpentane	0.690	0.699	-1.3	85	0.00
12 Isobutane	0.799	0.766	4.1	87	0.02	58	1,2-Dichloroethane	0.568	0.599	-5.5	89	0.00
13 Vinyl Chloride	0.409	0.428	-4.6	89	0.00	59	Methylcyclopentane	0.770	0.767	0.4	83	0.00
14 1-Butene	0.392	0.404	-3.1	87	0.00	60	1,1,1-Trichloroethane	0.978	0.998	-2.0	86	0.00
15 1,3-Butadiene	0.275	0.284	-3.3	90	0.00	61	Benzene	1.471	1.441	2.0	83	0.00
16 n-Butane	0.475	0.504	-6.1	92	0.00	62	2-Methylhexane	0.747	0.730	2.3	83	0.00
17 trans-2-Butene	0.330	0.351	-6.4	93	0.00	63	1,4-Difluorobenzene (Circui	3.666	3.609	1.6	86	0.00
18 Bromomethane	0.449	0.479	-6.7	91	0.00	64	Carbon Tetrachloride	0.933	0.965	-3.4	86	0.00
19 cis-2-Butene	0.346	0.359	-3.8	87	0.00	65	Cyclohexane	0.627	0.623	0.6	83	0.01
20 Chloroethane	0.200	0.218	-9.0	93	0.01	66	2,3-Dimethylpentane	0.712	0.688	3.4	82	0.00
21 Bromoethane (Vinyl Br)	0.444	0.462	-4.1	91	0.00	67	3-Methylhexane	0.712	0.688	3.4	82	0.00
22 2-Propenal (Arolein)	0.150	0.145	3.3	86	0.01	68	Pentanal	0.428	0.432	-0.9	89	0.00
23 Acetone	1.733	1.398	19.3	88	0.00	69	n-Heptane	0.244	0.247	-1.2	81	0.01
24 Propanal	0.211	0.199	5.7	88	0.00	70	1,2-Dichloropropane	0.467	0.470	-0.6	85	0.00
25 Isopentane (2-Methylbutane)	0.157	0.168	-7.0	96	0.01	71	1,4-Diisobutane	0.136	0.136	14.5	74	0.00
26 Isopropanol	0.191	0.104	45.5#	60	0.02	72	2,2,4-Trimethylpentane	2.227	2.214	0.6	83	0.00
27 Trichlorofluoromethane	1.157	1.189	-2.8	88	0.00	73	Trichloroethene	0.792	0.803	-1.4	85	0.00
28 1-Pentene	0.317	0.333	-5.0	95	0.00	74	Bromodichloromethane	0.977	1.008	-3.2	86	0.00
29 n-Pentane	0.484	0.513	-6.0	78	0.01	75	4-methyl-2-pentanone	0.574	0.491	14.5	67	0.00
30 Isoprene	0.471	0.464	1.5	77	0.01	76	Trans-1,3-Dichloropropene	0.768	0.777	-1.2	83	0.00
31 trans-2-Pentene	0.559	0.559	0.0	80	0.00	77	Methylcyclohexane	0.847	0.832	1.8	83	0.00
32 1,1-Dichloroethene	0.581	0.579	0.3	79	0.00	78	cis-1,3-Dichloropropene	0.619	0.650	-5.0	86	0.01
33 cis-2-Pentene	0.559	0.559	0.0	80	0.00	79	2,3,4-Trimethylpentane	0.958	0.972	-1.5	84	0.00
34 Methylene Chloride	0.367	0.362	1.4	75	0.00	80	1,1,2-Trichloroethane	0.612	0.637	-4.1	85	0.00
35 3-Chloro-1-propene	0.194	0.191	1.5	77	0.00	81	2-Methylheptane	0.864	0.860	0.5	84	0.00
36 Trichlorotrifluoroethane (Fl	0.899	0.879	2.2	78	0.01	82	2-Hexanone	0.273	0.206	24.5	59	0.00
37 2,2-Dimethylbutane	0.546	0.510	6.6	76	0.01	83	Toluene	1.764	1.818	-7.1	85	0.01
38 Carbon Disulfide	1.273	1.207	5.2	78	0.01	84	n-Octane	0.682	0.676	0.9	83	0.00
39 Methacrolein	0.239	0.217	9.2	74	0.00	85	Hexanal (Hexaldehyde)	0.298	0.303	-1.7	84	0.01
40 trans-1,2-Dichloroethene	0.597	0.552	7.5	76	0.00	86	3-Methylheptane	0.379	0.390	-2.9	86	0.00
41 MTBE	1.168	1.096	6.2	77	0.00	87	Dibromochloromethane	1.080	1.112	-3.0	86	0.01
42 1,1-dichloroethane	0.748	0.697	6.8	76	0.00	88	1,2-Dibromoethane	0.952	0.985	-3.5	85	0.01
43 2,3-Dimethylbutane	0.906	0.862	4.9	77	0.01	89	Tetrachloroethene	1.061	1.108	-4.4	86	0.00
44 2-Methylpentane	0.906	0.862	4.9	77	0.01	90 I	Chlorobenzene-d5 (ISTD)	1.000	1.000	0.0	87	0.00
45 Vinyl acetate	1.399	1.405	-0.4	81	0.00	91	Chlorobenzene	0.503	0.526	-4.6	86	0.01
46 Cyclopentene	0.041	0.044	-7.3	92	0.00	92	Ethylbenzene	1.510	1.577	-4.4	86	0.01
						93	m-Xylenes	1.163	1.226	-5.4	86	0.01
						94	p-Xylenes	0.621	0.655	-5.5	86	0.01
						95	Nonane	0.291	0.303	-4.1	84	0.01
						96	Styrene	0.436	0.456	-4.6	85	0.00
						97	Bromoform	0.871	0.912	-4.7	85	0.00
						98	o-Xylene	0.596	0.630	-5.7	86	0.01
						99	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.361	0.373	-3.3	84	0.02
						100	Bromofluorobenzene (circuit	0.567	0.600	-5.8	93	0.01
						101	isopropylbenzene (Cumene)	0.892	0.934	-4.7	86	0.01
						102	Benzaldehyde	0.200	0.187	6.5	76	0.02
						103	n-propylbenzene	1.119	1.180	-5.5	87	0.01
						104	1,3,5-Trimethylbenzene	0.450	0.458	-1.8	83	0.01
						105	m-ethyltoluene	3.131	3.350	-7.0	87	0.01
						106	p-ethyltoluene	1.566	1.675	-7.0	87	0.01
						107	n-Decane	0.289	0.305	-5.5	86	0.00
						108	o-ethyltoluene	0.860	0.911	-5.9	87	0.02
						109	1,2,4-Trimethylbenzene	0.695	0.734	-5.6	86	0.01
						110	Benzyl Chloride	0.402	0.419	-4.2	86	0.01
						111	1,3-Dichlorobenzene	0.504	0.521	-3.4	84	0.01
						112	1,4-Dichlorobenzene	0.470	0.530	-12.8	93	0.01
						113	1,2,3-Trimethylbenzene	0.721	0.774	-7.4	87	0.01
						114	m-Diethylbenzene	0.518	0.553	-6.8	88	0.01
						115	1,2-Dichlorobenzene	0.458	0.492	-7.4	88	0.01
						116	p-Diethylbenzene	0.543	0.573	-5.5	85	0.01
						117	m-Tolualdehyde	0.093	0.066	29.0#	59	0.02
						118	n-Undecan	0.348	0.360	-3.4	85	0.02
						119	Dodecane	0.201	0.189	6.0	82	0.01
						120	1,2,4-Trichlorobenzene	0.204	0.207	-1.5	86	0.02
						121	Hexachlorobutadiene	0.246	0.258	-4.9	87	0.02

(#) = Out of Range SPCC's out = 0 CCC's out = 0

OT-15+PAMS+...des-200516.M Tue May 19 15:42:57 2020

加标回收率 % (盲样考核准确度)

以 5.0 ppb 浓度进行加标回收 (盲样考核), 所有化合物回收率合格。结果列表如下 (浓度为 10ppv 的化合物是标气重叠的结果):

Compound	R.T.	Q Ion	Response	Conc	Units	Dev(Min)					
Internal Standards											
1) Bromochloromethane (ISTD)	27.540	130	381347	5.00	ppbv	0.00					
90) Chlorobenzene-d5 (ISTD)	34.084	117	1093535	5.00	ppbv	0.00					
Target Compounds											
2) Ethylene	10.613	28	46176	4.07	ppbv	#	37	Qvalue			
3) Acetylene	11.024	26	56049	5.10	ppbv	#	69				
4) Ethane	11.506	28	71741	3.78	ppbv	#	65				
5) Propene	15.755	41	207507	10.04	ppbv	#	100				
6) Formaldehyde	16.070	29	65506	5.35	ppbv	#	96				
7) Propane	16.061	39	27192	4.59	ppbv	#	98				
8) Difluorodichloromethane	16.834	85	462046	4.94	ppbv	#	99				
9) Chloromethane	18.288	50	125459	5.06	ppbv	#	99				
10) Acetaldehyde	19.236	29	85127	3.52	ppbv	#	77				
11) Dichlorotetrafluoroeth...	19.235	85	476243	4.98	ppbv	#	98				
12) Isobutane	19.207	43	265312	4.35	ppbv	#	96				
13) Vinyl Chloride	19.790	62	159090	5.10	ppbv	#	98				
14) n-Butane	20.316	41	150141	5.02	ppbv	#	98				
15) 1,3-Butadiene	20.460	54	106587	5.09	ppbv	#	99				
16) n-Butane	20.680	43	183686	5.08	ppbv	#	99				
17) trans-2-Butene	21.082	41	128112	5.08	ppbv	#	98				
18) Bromomethane	21.464	94	174159	5.09	ppbv	#	98				
19) cis-2-Butene	21.646	41	133127	5.05	ppbv	#	98				
20) Chloroethane	22.010	64	79495	5.20	ppbv	#	98				
21) Bromoethane (Vinyl Br)	22.919	106	172969	5.11	ppbv	#	99				
22) 2-Furalal (Arolein)	23.091	56	54715	4.79	ppbv	#	98				
23) Acetone	23.301	43	773062	5.85	ppbv	#	99				
24) Propanal	23.426	29	82340	5.13	ppbv	#	58				
25) Isopentane (2-Methylbu...)	23.435	57	118756	9.90	ppbv	#	97				
26) Isopropanol	23.722	45	23985	1.78	ppbv	#	61				
27) Trichlorofluoromethane	23.741	101	443316	5.02	ppbv	#	99				
28) 1-Pentane	23.914	55	124454	5.15	ppbv	#	94				
29) n-Pentane	24.296	43	172221	4.67	ppbv	#	98				
30) Isoprene	24.468	67	171276	4.77	ppbv	#	96				
31) trans-2-Pentene	24.784	55	196612	4.61	ppbv	#	99				
32) 1,1-Dichloroethene	24.803	61	209250	4.72	ppbv	#	99				
33) cis-2-Pentene	24.784	55	196612	4.61	ppbv	#	98				
34) Methylene Chloride	24.928	49	130871	4.67	ppbv	#	96				
35) 3-Chloro-1-propene	25.090	76	81360	5.50	ppbv	#	92				
36) Trichlorotrifluoroethan...	25.215	151	347475	5.07	ppbv	#	98				
37) 2,2-Dimethylbutane	25.521	71	221677	5.33	ppbv	#	96				
38) Carbon Disulfide	25.607	76	524215	5.40	ppbv	#	99				
39) Methacrolein	25.999	41	97411	5.33	ppbv	#	99				
40) trans-1,2-Dichloroethene	26.143	61	236681	5.20	ppbv	#	98				
41) MTBE	26.305	73	466598	5.24	ppbv	#	95				
42) 1,1-dichloroethane	26.411	63	290331	5.09	ppbv	#	98				
43) 2,3-Dimethylbutane	26.487	91	237230	5.13	ppbv	#	97				
44) 2-Methylpentane	26.468	42	354022	5.12	ppbv	#	90				
45) Vinyl acetate	26.468	43	552059	5.17	ppbv	#	99				
46) Cyclopentene	26.545	67	14589	4.66	ppbv	#	79				
47) Butanal (Butyaldehyde)	26.592	72	61480	4.44	ppbv	#	84				
48) 2-Butanone	26.679	43	493801	10.51	ppbv	#	100				
49) 3-Methylpentane	26.956	57	276783	5.23	ppbv	#	99				
50) 1-Hexene	27.061	56	154848	10.53	ppbv	#	95				
51) Ethyl acetate	27.205	43	274346	5.37	ppbv	#	99				
52) cis-1,2-Dichloroethene	27.310	61	212904	5.01	ppbv	#	97				
53) Hexane	27.387	57	454584	10.35	ppbv	#	100				
54) Chloroform	27.616	83	366159	5.06	ppbv	#	99				
55) Tetrahydrofuran (THF)	28.037	42	126638	5.18	ppbv	#	99				
56) 2-Butenal (Crotonaldeh...)	28.171	41	66861	5.28	ppbv	#	89				
57) 2,4-Dimethylpentane	28.286	43	269606	5.12	ppbv	#	98				
58) 1,2-Dichloroethane	28.420	62	221048	5.10	ppbv	#	98				
59) Methylcyclopentane	28.448	56	292381	4.98	ppbv	#	99				
60) 1,1,1-Trichloroethane	28.716	97	375674	5.04	ppbv	#	99				
61) Benzene	29.204	78	1106138	9.86	ppbv	#	98				
62) 2-Methylhexane	29.290	43	282444	4.95	ppbv	#	99				
63) 1,4-Difluorobenzene (C...	29.290	114	1378834	4.93	ppbv	#	99				
64) Carbon Tetrachloride	29.367	117	367325	5.16	ppbv	#	98				
65) Cyclohexane	29.510	84	476584	9.96	ppbv	#	36				
66) 2,3-Dimethylpentane	29.558	43	277811	5.12	ppbv	#	63				
67) 3-Methylhexane	29.558	43	277811	5.12	ppbv	#	91				
68) Pentanal	29.577	44	162945	4.99	ppbv	#	95				
69) n-Heptane	29.568	57	182411	9.80	ppbv	#	82				
70) 1,2-Dichloropropane	29.970	63	181742	5.10	ppbv	#	91				
71) 1,4-Dioxane	30.056	88	327556	2.71	ppbv	#	56				
72) 2,2,4-Trimethylpentane	30.056	57	1712886	10.08	ppbv	#	95				
73) Trichloroethene	30.161	130	307236	5.09	ppbv	#	99				
74) Bromodichloromethane	30.161	83	384076	5.15	ppbv	#	99				
75) 4-Methyl-2-pentanone	30.773	43	173052	3.95	ppbv	#	99				
76) Trans-1,3-Dichloropropene	30.926	75	304878	5.20	ppbv	#	99				
77) Methylcyclohexane	31.213	83	326846	5.06	ppbv	#	96				
78) cis-1,3-Dichloropropene	31.386	75	256181	5.42	ppbv	#	99				
79) 2,3,4-Trimethylpentane	31.720	43	371625	5.09	ppbv	#	99				
80) 1,1,2-Trichloroethane	31.711	97	242340	5.19	ppbv	#	95				
81) 2-Methylheptane	31.835	57	336615	5.11	ppbv	#	99				
82) 2-Hexanone	31.941	58	68747	3.30	ppbv	#	97				
83) Toluene	32.027	91	1398300	10.39	ppbv	#	100				
84) n-Octane	32.065	43	260411	5.01	ppbv	#	97				
85) Hexanal (Hexaldehyde)	32.237	56	117551	5.18	ppbv	#	97				
86) 3-Methylheptane	32.629	57	150950	5.23	ppbv	#	95				
87) Dibromochloromethane	32.629	129	411203	5.36	ppbv	#	98				
88) 1,2-Dibromoethane	32.935	107	380711	5.24	ppbv	#	99				
89) Tetrachloroethene	33.318	166	418058	5.17	ppbv	#	98				
91) Chlorobenzene	34.141	112	579978	5.28	ppbv	#	100				
92) Ethylbenzene	34.428	91	1756492	5.32	ppbv	#	99				
93) m-Xylenes	34.600	91	2707374	10.64	ppbv	#	99				
94) p-Xylenes	34.600	106	1435744	10.57	ppbv	#	98				
95) Nonane	35.021	57	342765	5.39	ppbv	#	98				
96) Styrene	35.117	104	1027545	10.78	ppbv	#	99				
97) Bromoform	35.117	104	1027545	5.39	ppbv	#	99				
98) o-Xylene	35.289	91	1378965	10.58	ppbv	#	99				
99) 1,1,2,2-Tetrachloroethane	35.289	83	401417	5.09	ppbv	#	99				
100) Bromofluorobenzene (ci...)	35.959	95	628771	5.07	ppbv	#	97				
101) isopropylbenzene (Cumene)	36.007	105	1038636	5.33	ppbv	#	99				
102) Benzaldehyde	36.734	77	187593	4.29	ppbv	#	81				
103) n-propylbenzene	36.782	91	1319760	5.39	ppbv	#	97				
104) 1,3,5-Trimethylbenzene	36.868	105	998439	10.15	ppbv	#	98				
105) m-ethyltoluene	36.973	105	3718309	5.13	ppbv	#	100				
106) p-ethyltoluene	36.973	105	3718309	10.86	ppbv	#	93				
107) n-Decane	37.470	43	336824	5.32	ppbv	#	97				
108) o-ethyltoluene	37.509	105	1003701	5.34	ppbv	#	99				
109) 1,2,4-Trimethylbenzene	37.853	105	1628629	10.71	ppbv	#	99				
110) Benzyl Chloride	38.312	91	499139	5.68	ppbv	#	100				
111) 1,3-Dichlorobenzene	38.446	146	577733	5.24	ppbv	#	98				
112) 1,4-Dichlorobenzene	38.551	146	558692	5.43	ppbv	#	98				
113) 1,2,3-Trimethylbenzene	38.810	105	835785	5.30	ppbv	#	100				
114) m-Diethylbenzene	39.212	105	596671	5.26	ppbv	#	99				
115) 1,2-Dichlorobenzene	39.374	146	520699	5.20	ppbv	#	98				
116) p-Diethylbenzene	39.470	119	626653	5.28	ppbv	#	99				
117) m-Tolualdehyde	39.776	91	74412	3.66	ppbv	#	95				
118) n-Undecane	40.197	57	362708	4.76	ppbv	#					

重现性

按照HJ 759 最新要求, 分别做出低浓度 (0.5ppb) 和中浓度 (2.0ppb) 的7点重现性, 全部化合物满足 EPA TO-15 和 HJ759 要求, 大部分化合物RSD% < 10%。具体数据如下

低浓度 (0.5ppb) 样品7点重现性数据

Table with 8 columns: Compound, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, Avg, RSD. Lists various compounds like Bromochloromethane, Ethylene, Acetylene, etc., with their respective values and RSD percentages.

中浓度 (2.0ppb) 样品7点重现性数据

Table with 8 columns: Compound, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, Avg, RSD. Lists various compounds like Bromochloromethane, Acetylene, Ethylene, etc., with their respective values and RSD percentages.

最小检出限 (MDL)

数据显示, 全部117种化合物的最小检出限 < 0.1 ppb, 其中大部分化合物的最小检出限 < 0.01 ppb, 部分化合物的最小检出限 < 0.005 ppb.

Nutech 8910/Agilent 8890/5977 117 VOC Compounds MDL res

MDL is based on 600mL Loading Volume with 7 replicate Run

Number	Compound	Spike Conc. (ppbv)	Avg. Conc. (ppbv)	% RSD	MDL
1	Bromochloromethane (ISTD)	5	5.00		
2	Ethylene	0.5	0.41	14.67	0.09
3	Acetylene	0.5	0.53	11.46	0.10
4	Ethane	0.5	0.55	16.44	0.14
5	Propene	0.5	0.51	7.20	0.06
6	Formaldehyde	0.5	0.45	27.85	0.20
7	Propane	0.5	0.53	6.20	0.05
8	Difluorodichloromethane	0.5	0.51	8.13	0.07
9	Chloromethane	0.5	0.53	6.94	0.06
10	Acetaldehyde	0.5	0.41	26.00	0.17
11	Dichlorotetrafluoroethane (F114)	0.5	0.50	8.20	0.06
12	Isobutane	0.5	0.50	5.82	0.05
13	Vinyl Chloride	0.5	0.53	8.16	0.07
14	1-Butene	0.5	0.52	8.62	0.07
15	1,3 -Butadiene	0.5	0.53	8.85	0.07
16	n-Butane	0.5	0.52	8.32	0.07
17	trans-2-Butene	0.5	0.53	8.51	0.07
18	Bromomethane	0.5	0.52	8.91	0.07
19	cis-2-Butene	0.5	0.52	10.11	0.08
20	Chloroethane	0.5	0.50	8.36	0.07
21	Bromoethane (Vinyl Br)	0.5	0.50	8.93	0.07
22	2-Propenal (Arolein)	0.5	0.50	9.64	0.08
23	Acetone	0.5	0.51	3.46	0.03
24	Propanal	0.5	0.56	13.60	0.12
25	Isopentane (2-Methylbutane)	0.5	0.53	7.44	0.06
26	Isopropanol	0.5	0.59	11.13	0.10
27	Trichlorofluoromethane	0.5	0.52	8.27	0.07
28	1-Pentene	0.5	0.52	8.50	0.07
29	n-Pentane	0.5	0.52	4.97	0.04
30	Isoprene	0.5	0.52	6.87	0.06
31	trans-2-Pentene	0.5	0.49	5.43	0.04
32	1,1-Dichloroet	0.5	0.51	7.07	0.06
33	cis-2-Pentene	0.5	0.49	5.43	0.04
34	Methylene Chloride	0.5	0.45	7.26	0.05
35	3-Chloro-1-propene	0.5	0.49	10.48	0.08
36	Trichlorotrifluoroethane (F113)	0.5	0.53	9.52	0.08
37	2,2-Dimethylbu	0.5	0.50	7.70	0.06
38	Carbon Disulfide	0.5	0.51	8.29	0.07
39	Methacrolein	0.5	0.49	6.98	0.05
40	trans-1,2-Dichloroethene	0.5	0.51	8.14	0.07
41	MTBE	0.5	0.51	8.31	0.07
42	1,1-dichloroethane	0.5	0.52	8.64	0.07
43	2,3-Dimethylbutane	0.5	0.50	8.04	0.06
44	2-Methylpentane	0.5	0.52	10.20	0.08
45	Vinyl acetate	0.5	0.51	7.44	0.06
46	Cyclopentene	0.5	0.58	17.41	0.16
47	Butanal (Butyaldehyde)	0.5	0.46	9.22	0.07
48	2-Butanone	0.5	0.53	9.09	0.08
49	3-Methylpentane	0.5	0.50	9.55	0.07
50	1-Hexene	0.5	0.53	7.24	0.06
51	Ethyl acetate	0.5	0.50	8.00	0.06
52	cis-1,2-Dichloroethene	0.5	0.51	9.66	0.08
53	Hexane	0.5	0.51	8.05	0.06
54	Chloroform	0.5	0.52	9.04	0.07
55	Tetrahydrofuran (THF)	0.5	0.52	8.98	0.07
56	2-Butenal (Crotonaldehyde)	0.5	0.52	14.47	0.12
57	2,4-Dimethylpentane	0.5	0.52	8.01	0.07
58	1,2-Dichloroethane	0.5	0.52	8.87	0.07
59	Methylcyclopentane	0.5	0.52	8.28	0.07
60	1,1,1-Trichloroethane	0.5	0.52	8.87	0.07
61	Benzene	0.5	0.52	7.89	0.06
62	2-Methylhexane	0.5	0.51	7.46	0.06
63	1,4-Difluorobenzene (Circuit)	5	5.01	0.87	0.07
64	Carbon Tetrachloride	0.5	0.52	8.06	0.07
65	Cyclohexane	0.5	0.52	9.06	0.07
66	2,3-Dimethylpentane	0.5	0.54	9.86	0.08
67	3-Methylhexane	0.5	0.54	9.86	0.08
68	Pentanal	0.5	0.51	6.50	0.05
69	n-Heptane	0.5	0.50	8.51	0.07
70	1,2-Dichloropropane	0.5	0.51	8.84	0.07
71	1,4-Dioxane	0.5	0.53	10.35	0.09
72	2,2,4-Trimethylpentane	0.5	0.51	8.25	0.07
73	Trichloroethene	0.5	0.49	8.33	0.06
74	Bromodichloromethane	0.5	0.52	8.22	0.07
75	4-methyl-2-pentanone	0.5	0.52	9.00	0.07
76	Trans-1,3-Dichloropropene	0.5	0.54	9.23	0.08
77	Methylcyclohexane	0.5	0.51	8.17	0.07
78	cis-1,3-Dichloropropene	0.5	0.49	11.01	0.08
79	2,3,4-Trimethylpentane	0.5	0.05	8.84	0.01
80	1,1,2-Trichloroethane	0.5	0.51	8.14	0.07
81	2-Methylheptane	0.5	0.51	6.29	0.05
82	2-Hexanone	0.5	0.54	9.69	0.08
83	Toluene	0.5	0.51	7.74	0.06
84	n-Octane	0.5	0.50	8.73	0.07
85	Hexanal (Hexaladehyde)	0.5	0.53	8.96	0.07
86	3-Methylheptane	0.5	0.51	8.23	0.07
87	Dibromochloromethane	0.5	0.52	7.68	0.06
88	1,2-Dibromoethane	0.5	0.52	9.04	0.07
89	Tetrachloroethene	0.5	0.52	8.35	0.07
90	Chlorobenzene-d5 (ISTD)	5	5.00		
91	Chlorobenzene	0.5	0.52	7.34	0.06
92	Ethylbenzene	0.5	0.51	7.67	0.06
93	m-Xylenes	0.5	0.52	8.04	0.07
94	p-Xylenes	0.5	0.52	7.44	0.06
95	Nonane	0.5	0.52	8.86	0.07
96	Styrene	0.5	0.52	8.02	0.07
97	Bromoform	0.5	0.52	8.02	0.07
98	o-Xylene	0.5	0.51	7.64	0.06
99	1,1,2,2-Terach	0.5	0.54	8.98	0.08
100	Bromofluorobenzene (circuit)	5	5.04	0.49	0.04
101	isopropylbenzene (Cumene)	0.5	0.52	8.41	0.07
102	Benzaldehyde	0.5	0.55	8.30	0.07
103	n-propylbenzene	0.5	0.52	8.08	0.07
104	1,3,5-Trimethylbenzene	0.5	0.52	7.15	0.06
105	m-ethyltoluene	0.5	0.52	8.97	0.07
106	p-ethyltoluene	0.5	0.52	8.97	0.07
107	n-Decane	0.5	0.52	8.14	0.07
108	o-ethyltoluene	0.5	0.52	7.80	0.06
109	1,2,4-Trimethylbenzene	0.5	0.53	8.21	0.07
110	Benzyl Chloride	0.5	0.53	7.82	0.07
111	1,3-Dichlorobenzene	0.5	0.53	8.10	0.07
112	1,4-Dichlorobenzene	0.5	0.52	9.28	0.08
113	1,2,3-Trimethylbenzene	0.5	0.52	8.15	0.07
114	m-Diethylbenzene	0.5	0.54	9.34	0.08
115	1,2-Dichlorobenzene	0.5	0.53	8.54	0.07
116	p-Diethylbenzene	0.5	0.52	8.44	0.07
117	m-Tolualdehyde	0.5	0.66	19.47	0.20
118	n-Undecan	0.5	0.56	10.56	0.09
119	Dodecane	0.5	0.66	15.70	0.16
120	1,2,4-Trichlorobenzene	0.5	0.59	13.02	0.12
121	Hexachlorobutadiene	0.5	0.58	11.08	0.10

空白

采用600毫升10 ppb 标样后直接进样300ml氮气空白，全部117种目标化合物低于检出限。图谱如下：



结论

采用Nutech8910预浓缩仪结合气质联用仪，采用全扫描或全扫描和选择性离子扫描相结合，完全可以实现117种VOCs一次性全分析，满足EPA TO-15 和 HJ 759-2015 的实验室分析和质量控制要求。

本研究应用的方法无需配置Deans Switch（中心切割）模块和FID检测器，为现有仪器没有该等配置的实验室开展117种VOCs分析提供了可行方案；与此同时，亦不需要FID相关的氢气、零空气和超纯氮气供应，可显著降低实验室运行成本、提供工作效率。

本研究应用及相应仪器配置方案线性范围（0.5-10ppb）优于同类仪器（1.25-10ppb），稳定性好（CCV）、空白无残留，各项参数等均能适合空气VOC的全分析。

存在极个别化合物（主要为异丙醇、丙酮）数据超差现象，经分析，这两种化合物的源自实验室环境或仪器本底（新仪器常见），具体来源及其贡献值有待进一步实验。