

# 基于气相色谱-质谱联用的环境空气 VOCs 监测方法优化研究

邱玮茜 王晓彤 王昱璿

山东省青岛生态环境监测中心 山东 青岛 266000

**摘要:** 随着环境空气质量监测要求的日益严格,准确监测挥发性有机物(VOCs)变得愈发重要,本文对环境空气VOCs监测方法展开优化研究。涵盖仪器试剂优化,如核心原理适配、参数设定、试剂选型等;样品前处理优化,包括采集、富集、解析方式改进;气相色谱分离条件优化,涉及色谱柱选型、柱温程序、载气及进样条件调整;质谱检测条件优化与干扰消除,如离子源条件、检测模式、基质干扰处理及信号稳定性调控。通过系列优化提升监测准确性、灵敏度与重现性。

**关键词:** 气相色谱-质谱联用;环境空气;VOCs监测;方法优化;干扰消除

引言:环境空气中挥发性有机物(VOCs)来源广泛,对生态环境和人体健康危害大,准确监测其含量至关重要。气相色谱-质谱联用技术凭借高效分离与精准定量优势,成为环境空气VOCs监测常用手段。然而,实际监测中,低浓度、多组分样品以及复杂基质等因素,给分析带来挑战。因此,对基于气相色谱-质谱联用的环境空气VOCs监测方法进行优化研究,提高监测质量,具有重要现实意义。

## 1 实验原理与仪器试剂优化

### 1.1 气相色谱-质谱联用核心原理适配

气相色谱-质谱联用技术通过将气相色谱的高效分离能力与质谱的精准定性定量分析相结合,实现对环境空气中挥发性有机物(VOCs)的全面监测<sup>[1]</sup>。气相色谱部分利用不同化合物在固定相与流动相间的分配系数差异,实现混合物的分离。分离后的组分依次进入质谱部分,经离子化后形成特征离子碎片,通过质量分析器检测离子质量与丰度,最终生成质谱图用于化合物鉴定。为适配环境空气VOCs监测需求,需优化色谱柱选择与质谱扫描模式,确保对低浓度、多组分样品的灵敏响应与准确解析。

### 1.2 仪器关键参数基础设定

仪器参数设定直接影响分析结果的重现性与准确性。色谱部分需根据目标化合物沸点范围调整柱温程序,初始温度设定需兼顾低沸点组分的保留与高沸点组分的分离效率,升温速率需平衡分析时间与峰形质量。载气流速通过影响组分在色谱柱中的滞留时间,需结合柱效与分离度进行优化。质谱部分需合理设置离子源电压与检测器增益,电压过高可能导致碎片化过度,电压过低则影响离子化效率;检测器增益需根据样品浓度范围动态调

整,避免信号饱和或信噪比不足。扫描范围需覆盖目标化合物质量数,同时减少无效扫描以提升数据采集速率。

### 1.3 监测用试剂选型与预处理优化

试剂纯度与稳定性是保障分析结果可靠性的基础。溶剂选择需考虑对目标化合物的溶解性及对色谱系统的兼容性,常用溶剂如甲醇、正己烷需经重蒸处理以去除微量杂质。吸附剂类型直接影响样品富集效率,Tenax-TA因其宽泛的温度适用范围与良好的热稳定性,成为环境空气采样中常用的吸附材料。预处理过程需严格控制环境条件,避免样品在转移或浓缩环节发生损失或污染。衍生化试剂的选择需基于目标化合物的官能团特性,确保反应完全且衍生产物稳定,同时需验证衍生化条件对分析结果的影响。

### 1.4 仪器状态校准与稳定性调控

仪器长期运行中,性能漂移可能影响分析结果的一致性。每日开机后需执行自动调谐程序,优化离子源参数以维持质谱响应稳定性。色谱柱老化需在设定温度下通载气处理,直至基线平稳且无杂质峰检出,避免新柱或长期停用柱的残留物质干扰分析。定期更换进样口隔垫与色谱柱切割毛刺,可减少样品泄漏与柱效下降风险。环境温湿度波动可能影响仪器电子元件性能,需将仪器安置于恒温恒湿实验室,并配备不间断电源以应对电压波动。通过建立仪器状态监控日志,记录基线噪声、保留时间漂移等关键指标,可提前识别潜在故障并采取维护措施。

## 2 环境空气VOCs样品前处理方法优化

### 2.1 样品采集方式优化

采集介质的选择直接影响对不同VOCs的捕获效果。

不同性质的VOCs在吸附材料上的吸附能力存在差异,需对采集介质进行筛选与适配性调整。极性较强的VOCs,应选择具相应极性吸附位点的吸附剂以提高效率;非极性VOCs则选用非极性吸附材料。同时需考虑吸附剂稳定性、再生性,确保采集时不引入干扰或发生化学变化<sup>[2]</sup>。采集流速与时长参数优化至关重要。流速过快易致部分VOCs未充分吸附被带走;过慢则延长时间,增加干扰风险。采集时长据目标VOCs浓度、环境条件设定,通过实验确定最佳组合,保证充分采集且提升效率。

## 2.2 样品富集方法优化

富集条件参数调控是提高富集效果的关键。富集温度、压力等参数会影响VOCs在富集介质中的吸附和解析平衡。适当降低富集温度可增强吸附作用,提高富集量;而控制合适的压力则有助于维持吸附过程的稳定性。通过精确调控这些参数,可实现对不同VOCs的高效富集。富集效率受多种因素影响,需对这些影响因素进行修正。例如,环境湿度可能会影响吸附剂的吸附性能,导致富集效率下降。可通过在采集系统中增加干燥装置,降低环境湿度对富集过程的影响。此外,样品中其他共存物质的干扰也可能影响富集效果,需采用合适的预处理方法去除干扰物质。

## 2.3 样品解析方法优化

解析温度与时间参数调整直接影响解析效果。解析温度过低,VOCs可能无法完全从富集介质中解析出来;温度过高,则可能导致某些热敏性VOCs发生分解。通过实验确定最佳解析温度范围,并控制解析时间,确保VOCs能够充分、快速地解析出来。解析气流量与纯度优化同样不容忽视。合适的解析气流量可保证解析过程的顺利进行,避免因气流不畅导致解析不完全。同时,解析气的纯度也会影响分析结果的准确性,应使用高纯度的解析气,减少杂质对分析的干扰。

## 3 气相色谱分离条件优化

### 3.1 色谱柱选型与适配优化

色谱柱固定相选择以目标化合物极性为核心依据。非极性PDMS对烷烃、芳香烃保留性佳,适用于烃类分析;极性PEG通过氢键增强含氧极性化合物分离;中性苯基甲基硅氧烷可调节苯基含量平衡分离效果<sup>[3]</sup>。复杂基质样品用双固定相色谱柱提升分离度。固定相涂层厚度影响柱效与载样量,薄涂层传质阻力小、分析快,适用于高沸点组分;厚涂层容量大,提升低浓度样品检测灵敏度。色谱柱长度与内径按需求调整,长柱适合复杂混合物分离但耗时久;短柱可快速筛查。细内径柱效高但对进样要求高;粗内径载样量大,适用于高浓度样品。膜厚与柱

长匹配,长柱选薄膜厚降柱压,短柱增膜厚提保留能力。

### 3.2 柱温程序优化

升温速率影响峰形与分离度,初始低温保障低沸点组分保留,升温过快易致峰重叠;中段加速缩短高沸点组分保留时间,避免基线波动;终段高温促进难分离组分洗脱。多阶线性升温可分离宽沸点范围化合物,如40°C保持2分钟、10°C/min升至150°C、20°C/min升至250°C保持5分钟,兼顾烷烃与多环芳烃分离。初始恒温消除进样器冷点效应,中段分离沸点接近同系物,终段保证高沸点组分流出。恒温时间经空白实验验证,热不稳定化合物宜低温分离。

### 3.3 载气系统优化

载气影响分离效率与检测器响应。氦气惰性高、扩散系数小,是质谱检测首选,成本较高;氢气扩散系数大、粘度低,可提升分析速度、降低柱压,需注意安全;氮气成本低、安全性好,适用于填充柱或常规检测。毛细管色谱可组合使用氦气与氢气,兼顾效率与成本。载气流速波动影响保留时间重现性,电子流量控制器(EFC)可维持流速精度 $\pm 0.5\%$ 以内,优于机械流量计。流速需平衡柱效与效率,低流速(1-2mL/min)提柱效但耗时久,高流速(3-5mL/min)缩短周期但易致峰展宽。程序升温分析需启用恒流模式,避免温度变化引发流速波动。

### 3.4 进样条件优化

进样口温度需高于目标化合物沸点以完全汽化,过高易致样品分解。宽沸点混合物可采用程序升温进样(PTV)技术,分阶段控温减少歧视效应。进样口温度需结合分流比调整,高分流比降低热分解风险,同时保证检测器响应满足定量要求。进样量依据色谱柱容量与检测器灵敏度设定,大体积进样( $> 1\mu\text{L}$ )提升低浓度样品检出限,但易致柱过载;小体积进样(0.1-1 $\mu\text{L}$ )适用于高浓度样品,保障峰形。液体样品宜用分流/不分流进样,固体样品需经热解析或溶剂萃取处理。不分流进样需控时防残留,脉冲不分流进样可减少歧视效应。

## 4 质谱检测条件优化与干扰消除

### 4.1 质谱离子源条件优化

离子源温度对电离效率与碎片化程度具有双重影响。电子轰击源(EI)温度升高可增强分子热运动,促进目标物汽化与电离,但过高温度易引发热不稳定化合物分解,导致分子离子峰强度降低甚至消失<sup>[4]</sup>。对于含卤素或硝基等敏感基团的化合物,需适当降低离子源温度至180-220°C,以保留分子离子特征;常规分析可将温度设定在230-250°C,平衡电离效率与碎片信息丰富度。化学电离源(CI)温度调控需兼顾试剂气活化与样品稳定性,

低温条件(100–150°C)可减少副反应,高温条件(180–200°C)则增强电离效率,需根据目标物极性选择匹配温度。电离能量直接影响离子产率与谱图解析难度。EI源能量设定需在分子离子峰保留与碎片信息获取间寻求平衡,70eV为通用标准,可产生丰富碎片用于结构鉴定;对于分子量较大或热敏感化合物,可降低至50–60eV以减少分解,但需验证特征离子响应强度。CI源能量调控需匹配试剂气类型,正化学电离(PCI)通常采用50–150eV激发甲烷或异丁烷试剂气,负化学电离(NCI)则通过低能量电子捕获产生特征离子,能量设置需确保试剂气充分活化且不引发目标物分解。

#### 4.2 检测模式与参数设置优化

全扫描模式可获取完整质谱信息,适用于未知物定性分析,但灵敏度较低;选择离子监测(SIM)模式通过聚焦特定质荷比离子,可提升检测灵敏度2–3个数量级,适用于定量分析。多反应监测(MRM)模式在串联质谱中通过两级质谱筛选,可进一步消除背景干扰,适用于复杂基质中痕量组分检测。扫描范围设定需覆盖目标物及潜在干扰离子,对于低分子量化合物(<200Da),可缩小范围至50–300Da以提高扫描速度;高分子量化合物则需扩展至800–1000Da确保全覆盖。SIM模式中离子对选择需兼顾特征性与灵敏度,优先监测丰度高、干扰少的碎片离子。对于同位素标记定量分析,需同时监测天然同位素与标记同位素离子对,确保定量准确性。MRM模式需优化碰撞能量参数,使目标离子对产生最佳响应,可通过预实验建立碰撞能量–响应强度曲线,确定最优值。

#### 4.3 基质干扰消除方法优化

通过空白基质加标实验识别干扰离子,利用质谱软件扣除背景信号。对于同质荷比干扰,可调整色谱分离条件实现基线分离,或通过改变衍生化试剂引入特征碎片

离子。高分辨质谱(HRMS)通过精确质量数匹配(误差<5ppm)可有效区分同量异位素干扰。固相萃取(SPE)或分散固相萃取(dSPE)通过选择性吸附目标物,可去除大部分基质干扰;QuEChERS方法结合盐析与吸附剂净化,适用于复杂食品与环境样品前处理。顶空进样技术通过分离挥发性组分,可完全消除非挥发性基质干扰,但需优化平衡温度与时间确保目标物完全释放。定期清洗离子源与透镜系统可减少残留积累引发的信号漂移,采用自动调谐功能可实时优化离子传输效率。对于长期分析任务,需每8–12小时执行一次质量轴校正,确保质荷比测定准确性。载气纯度需维持在99.999%以上,避免氧气或水分引发离子源污染,导致信号衰减或噪声升高。

#### 结束语

通过全面且深入的优化研究,在仪器试剂、样品前处理、气相色谱分离以及质谱检测条件等多方面取得进展。各项优化措施有效提升了环境空气VOCs监测的准确性、灵敏度与重现性,为环境空气质量评估和污染防控提供了可靠技术支撑。后续可进一步探索新技术融合,持续完善监测方法,以更好应对复杂环境监测需求,保障环境质量与公众健康。

#### 参考文献

- [1]钟天生.气相色谱-质谱联用对空气中挥发性有机物的检测[J].资源节约与环保,2025(8):117–120.
- [2]杨辉.基于气相色谱-质谱联用技术的室内空气中TVOC和苯系物的定量分析[J].清洗世界,2025,41(5):65–67.
- [3]李学辉,李亚飞,于志强,等.便携式气相色谱-质谱联用仪用于测定环境中VOCs的可靠性研究[J].绿色科技,2023,25(22):102–108.
- [4]益心虹.环境检测中挥发性有机物检测技术及其应用[J].质量与认证,2025(12):109–111.