

热脱附-GC 法测定室内空气中苯系物及 TVOC 含量

GC-156

摘要： 本文利用岛津 TD-30R 热脱附进样系统，结合 GC-2010 Pro 气相色谱仪，分别采用活性炭管对室内空气中苯、甲苯、二甲苯样品进行富集，采用 Tenax TA 采样管对室内空气中 16 种 TVOC 样品进行富集，建立了室内空气中苯、甲苯、二甲苯和 16 种 TVOC 的测定方法。结果表明，在 50 ng~2000 ng 的质量范围内目标化合物各组标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。平行 6 次测定苯系物峰面积 RSD 在 6.00% 以下；当采样量为 10L 时，苯系物方法最低检出限在 3.96~4.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，定量限为 13.2~14.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间；16 种 TVOC 方法最低检出限在 0.33~2.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，定量限为 1.10~8.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，可以用于室内空气中苯、甲苯、二甲苯及 TVOC 含量的测定。

关键词： 气相色谱仪 热脱附 苯系物 TVOC 室内空气

随着我国经济的迅速发展和人们生活水平的提高，人们的居住和办公条件不断改善，各种新型装饰装修材料，家具大量涌入室内，使室内污染物的种类和数量越来越多，污染程度也越来越严重，对人们的健康构成巨大威胁。室内空气污染物主要包括悬浮固体污染物和气体污染物，其中气体污染物主要包括有机气体污染物，即挥发性有机物等。TVOC 可有臭味，有刺激性，而且有些化合物具有基因毒性。因此，对室

内空气中挥发性有机物进行检测非常重要。为此，我国住房和城乡建设部 and 市场监督管理总局联合制定了国家强制标准《GB 50325-2020 民用建筑工程室内环境污染控制标准》，该标准于 2020 年 8 月 1 日起实施。

本文利用岛津 TD-30R 热脱附进样系统，结合 GC-2010 Pro 气相色谱仪，建立了活性炭管对室内空气中的苯、甲苯、二甲苯样品及 Tenax TA 采样管对室内空气中 16 种 TVOC 样品的检测方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Pro 气相色谱仪

TD-30R 热脱附仪

1.2 分析条件（苯系物）

TD 条件：

热脱附流量：60 mL/min

脱附时间：5 min

脱附温度：250°C

阀温度：260°C

聚焦管冷却温度：-20°C

GC-FID 条件：

色谱柱：Rtx-624 Sil MS 60 m×0.32 mm×1.8 μm

柱温程序：50°C (2 min)-10°C /min-250°C (6 min)

进样方式：分流，分流比：10:1

聚焦管加热温度：260°C

聚焦管脱附时间：2 min

热脱附温度：260°C

传输线温度：260°C

进样口温度：250°C

载气控制方式：线速度：21.6 cm/sec

FID 检测器温度：280°C

1.3 分析条件 (16 种 TVOC)

TD 条件:

热脱附流量: 60 mL/min

脱附时间: 5 min

脱附温度: 280°C

阀温度: 290°C

聚焦管冷却温度: -20°C

GC-FID 条件:

色谱柱: Rtx-1 50 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序: 50°C (10min)-6°C /min-260°C (5min)

进样方式: 分流 (10:1)

聚焦管加热温度: 290°C

聚焦管脱附时间: 2 min

热脱附温度: 290°C

传输线温度: 290°C

进样口温度: 250°C

载气控制方式: 线速度: 22.0 cm/sec

FID 检测器温度: 280°C

1.4 标准溶液的配制

称取一定量的苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯, 用甲醇配置成 50、100、200、500、2000 μg/mL 的标准使用液备用。

称取一定量的 16 种 TVOC 混标 (正己烷、苯、三氯乙烯、甲苯、辛烯、乙酸丁酯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、壬烷、异辛醇、十一烷、十四烷、十六烷), 用甲醇配置成 50、100、400、800、1200、2000 μg/mL 的标准使用液备用。

1.5 样品前处理方法

利用气体采样泵、活性炭管和 Tenax TA 采样管, 以 500 mL/min 的抽速, 抽取空气 10 L 后, 将采样管于上述分析条件下分析。

■ 结果讨论

2.1 标样色谱图

向活性炭管中加入质量为 100 ng 的苯系物混合标准溶液, 苯系物的色谱图见图 1, 相关化合物信息见表 1。向 Tenax-TA 管中添加质量为 100 ng 的 16 种 TVOC 混合标准溶液, 16 种 TVOC 的色谱图见图 2, 相关化合物信息见表 2。

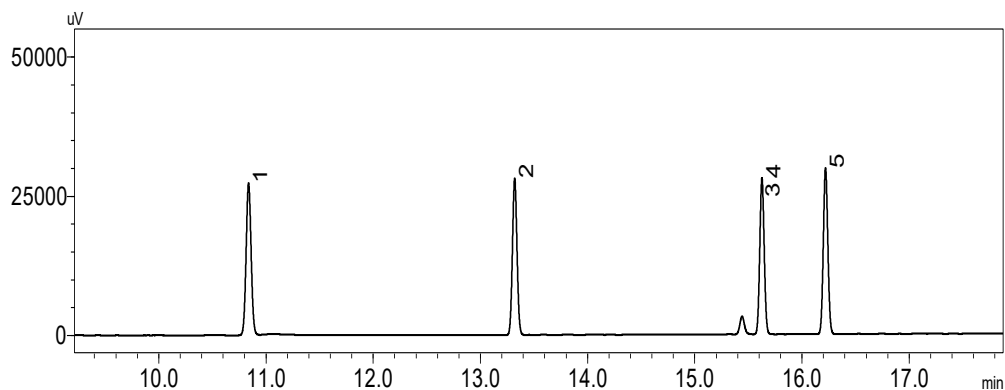


图 1 标准溶液色谱图 (添加质量: 100 ng)

表 1 苯系物化合物信息

No.	组分名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	苯	Benzene	71-43-2	10.841
2	甲苯	Toluene	108-88-3	13.325
3	对 - 二甲苯	P-xylene	106-42-3	15.632
4	间 - 二甲苯	m-xylene	108-38-3	15.632
5	邻 - 二甲苯	o-xylene	95-47-6	16.225

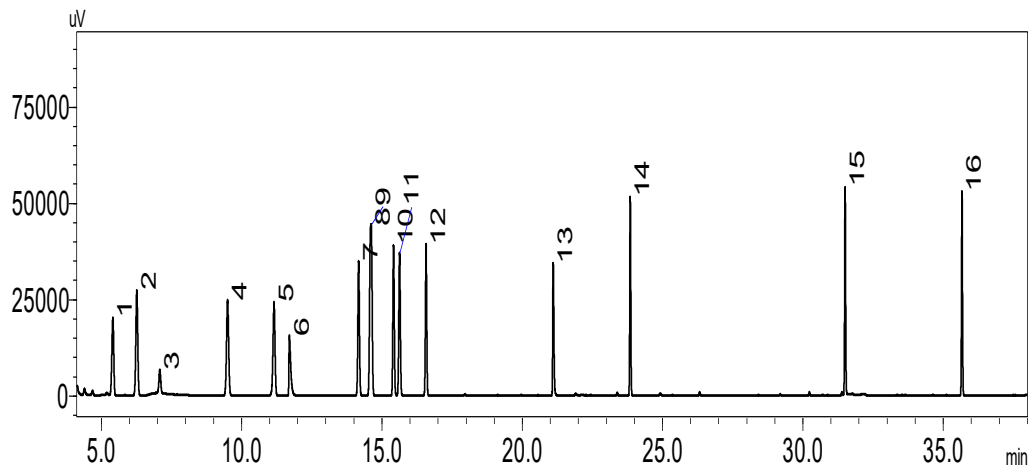


图 2 16 种 TVOC 标准溶液色谱图 (添加质量: 100 ng)

表 2 16 种 TVOC 化合物信息

No.	组分名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	正己烷	Hexane	110-54-3	5.417
2	苯	Benzene	71-43-2	6.274
3	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	7.095
4	甲苯	Toluene	108-88-3	9.511
5	辛烯	Octene	111-66-0	11.163
6	乙酸丁酯	Butyl acetate	123-86-4	11.737
7	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	14.181
8	对 - 二甲苯	P-xylene	106-42-3	14.623
9	间 - 二甲苯	m-xylene	108-38-3	14.623
10	邻 - 二甲苯	o-xylene	95-47-6	15.426
11	苯乙烯	Styrene	100-42-5	15.638
12	壬烷	Nonane	111-84-2	16.579
13	异辛醇	2-Ethylhexanol	104-76-7	21.124
14	十一烷	n-Hendecane	1120-21-4	23.860
15	十四烷	Tetradecane	629-59-4	31.516
16	十六烷	n-Hexadecane	544-76-3	35.679

2.2 标准曲线

2.2.1 苯系物标准曲线

在 60 mL/min 的氮气流量下，在活性炭采样管中注入 1 μL 上述配置好的各标准溶液，各采样管中组分质量分别为 50、100、200、500、2000 ng，于上述 1.2 分析条件下分析。以浓度为横坐标，以物质的响应值为纵坐标，建立标准曲线，如图 3 所示，以三倍基线噪音作为物质的检出限，十倍基线噪音作为物质的定量限，各物质的相关系数、检出限及定量限见表 3。

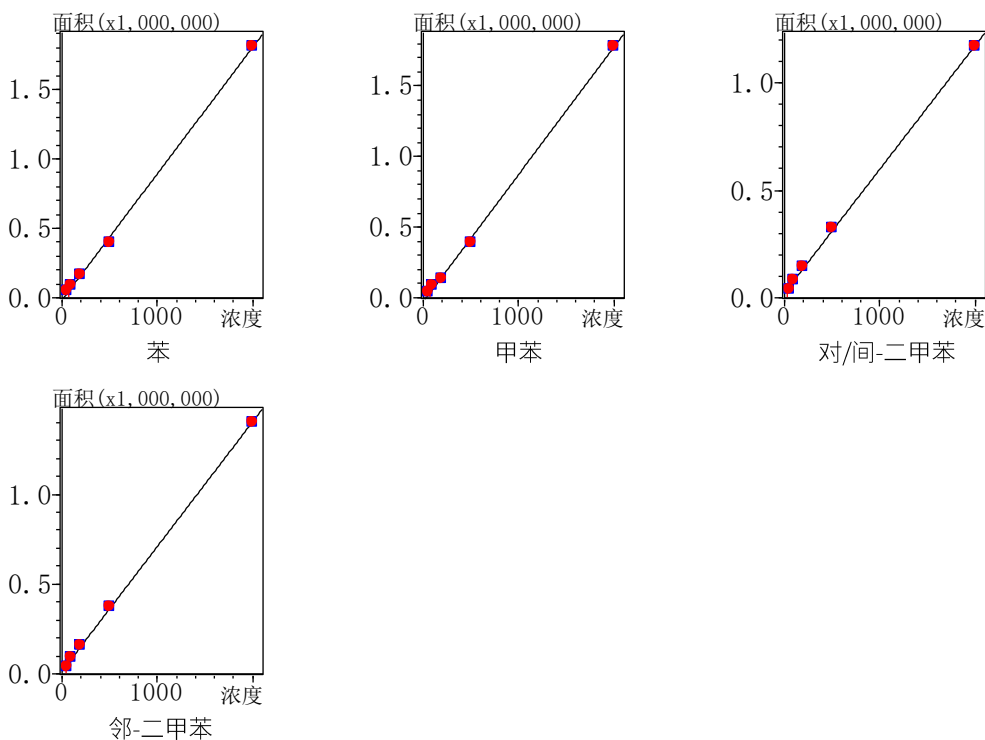


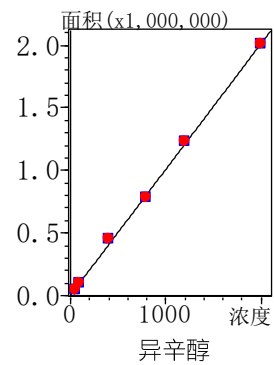
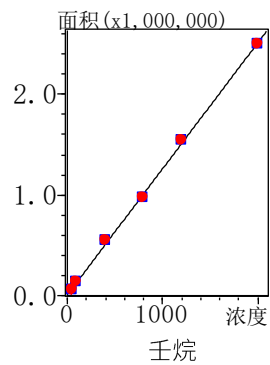
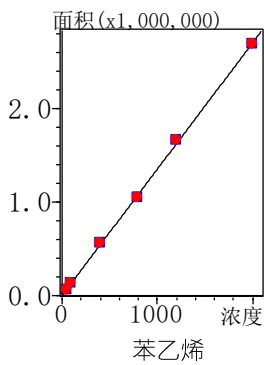
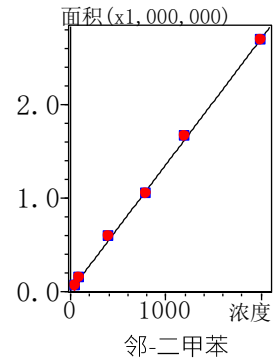
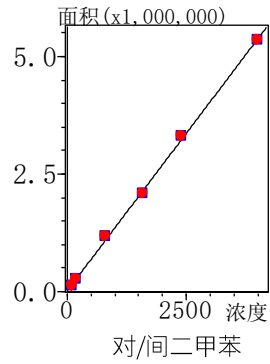
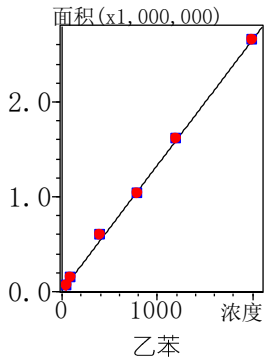
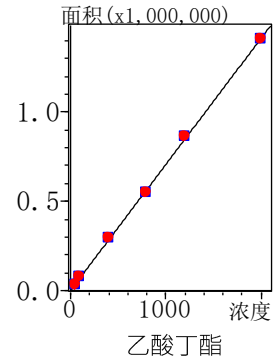
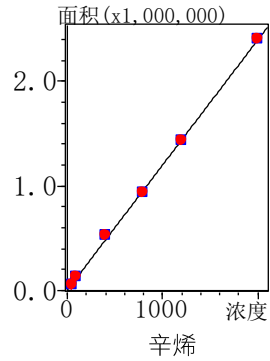
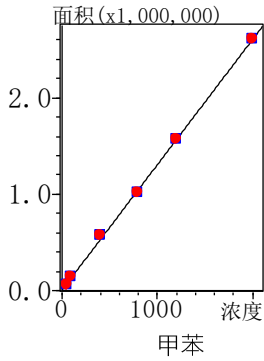
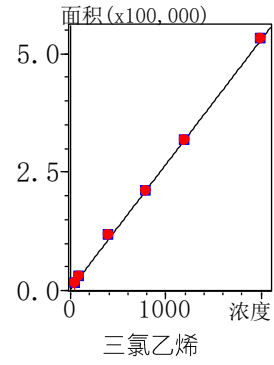
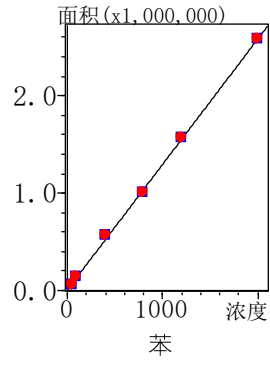
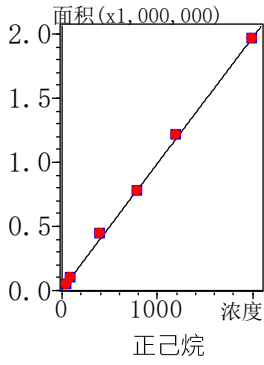
图 3 苯系物校准曲线

表 3 苯系物组分相关系数、检出限及定量限

No.	化合物名称	R	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	苯	0.9998	3.98	13.3
2	甲苯	0.9998	4.46	14.9
3	对、间二甲苯	0.9999	4.16	13.9
4	邻二甲苯	0.9999	3.96	13.2

2.2.2 TVOC 标准曲线

在 60 mL/min 的氮气流量下，在 Tenax TA 采样管中注入 1 μL 上述配置好的各标准溶液，各采样管中组分质量分别为 50、100、400、800、1200、2000 ng，于上述 1.3 分析条件下分析。以浓度为横坐标，以物质的响应值为纵坐标，建立标准曲线，如图 4 所示，以三倍基线噪音作为物质的检出限，十倍基线噪音作为物质的定量限，各物质的相关系数、检出限及定量限见表 4。



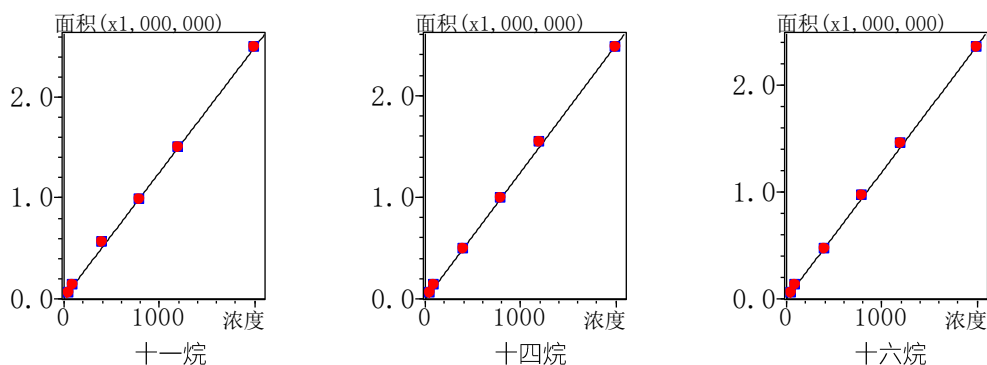


图4 16种TVOC化合物校准曲线

表4 16种TVOC化合物的相关系数、检出限及定量限

No.	化合物名称	R	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	正己烷	0.9995	0.76	2.52
2	苯	0.9996	0.61	2.04
3	三氯乙烯	0.9997	2.66	8.87
4	甲苯	0.9996	0.69	2.31
5	辛烯	0.9997	0.71	2.37
6	乙酸丁酯	0.9996	1.15	3.82
7	乙苯	0.9995	0.51	1.70
8	对/间-二甲苯	0.9995	0.41	1.35
9	邻-二甲苯	0.9995	0.46	1.52
10	苯乙烯	0.9996	0.48	1.59
11	壬烷	0.9995	0.47	1.55
12	异辛醇	0.9995	0.56	1.85
13	十一烷	0.9995	0.34	1.14
14	十四烷	0.9996	0.33	1.10
15	十六烷	0.9998	0.34	1.12

2.3 重现性结果

2.3.1 苯系物重复性结果

在 60 mL/min 的氮气流量下，注入 1 μL 标准溶液（浓度：100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）于活性炭采样管中，各组分质量均为 100 ng，平行处理 6 根采样管，进样分析后，得到峰面积重现性结果见表 5。

表5 峰面积重现性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	苯	75742	79770	82427	83806	79564	84355	4.00
2	甲苯	67418	67720	72962	68711	78228	70981	5.80
3	对、间二甲苯	75364	71406	74943	66986	74736	66244	5.76
4	邻二甲苯	83424	75064	81228	73115	83131	74390	6.00

2.3.2 TVOC 重复性结果

在 60 mL/min 的氮气流量下，注入 1 μL 标准溶液（浓度：100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）于 Tenax TA 采样管中，16 种组分质量均为 100 ng，平行处理 6 根采样管，进样分析后，得到峰面积重现性结果见表 6。

表 6 峰面积重现性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	正己烷	89524	93867	90223	93580	91756	91488	1.90
2	苯	128858	131426	130807	131314	130139	128785	0.90
3	三氯乙烯	28033	28398	28367	28401	28052	27729	0.97
4	甲苯	133040	134496	133577	133875	132622	131458	0.80
5	辛烯	122643	124515	123012	123255	121925	120875	1.01
6	乙酸丁酯	71906	71792	72372	71944	71499	70476	0.90
7	乙苯	135109	136742	135853	136380	135099	134000	0.74
8	对 / 间 - 二甲苯	271232	274364	272657	273773	271166	269005	0.72
9	邻 - 二甲苯	137140	138498	137746	138533	137020	135954	0.72
10	苯乙烯	136819	137737	137334	137973	136195	135134	0.78
11	壬烷	127159	128400	127703	128056	126745	125676	0.78
12	异辛醇	101243	91344	100520	96934	98626	94633	3.86
13	十一烷	128464	130008	129301	129969	128697	127696	0.70
14	十四烷	129858	131529	132564	131514	130265	129407	0.92
15	十六烷	125752	126179	128026	122574	125501	121746	1.89

2.4 实际样品测试

2.4.1 苯系物测定结果

采用活性炭采样管采集某室内空气中的苯系物，采用上述苯系物测试方法进行测定，样品色谱图见图 5，测试结果见表 7。

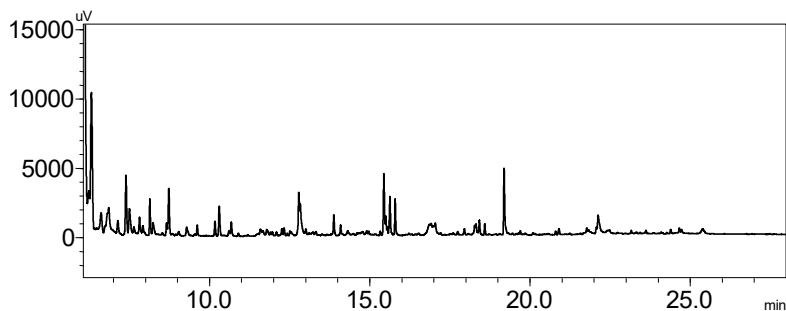


图 5 实际样品的色谱图

表 7 实际样品测试结果

No.	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	苯	N.D
2	甲苯	N.D
3	对、间二甲苯	N.D
4	邻二甲苯	N.D

2.4.2 TVOC 测定结果

采用 Tenax-TA 采样管采集某室内空气中的 TVOC，采用上述 TVOC 测试方法进行测定，样品色谱图见图 6，测试结果见表 8。

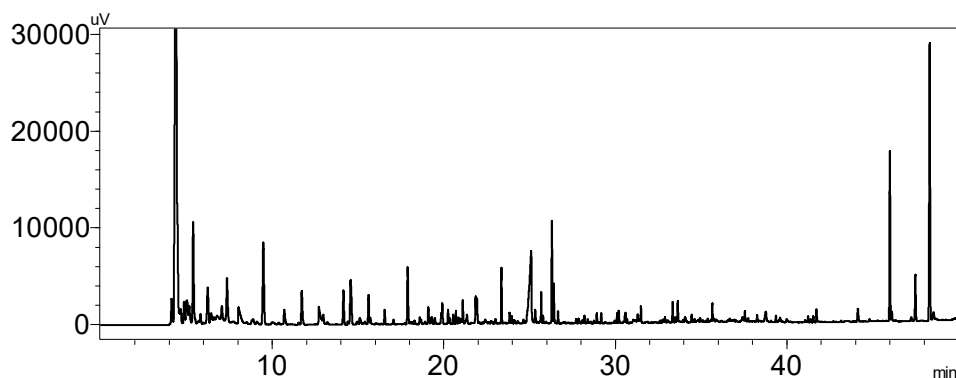


图 6 实际样品的色谱图

表 8 实际样品测试结果

No.	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	No.	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	正己烷	5.08	10	苯乙烯	0.96
2	苯	1.87	11	壬烷	N.D
3	三氯乙烯	4.75	12	异辛醇	N.D
4	甲苯	3.92	13	十一烷	N.D
5	辛烯	N.D	14	十四烷	N.D
6	乙酸丁酯	2.67	15	十六烷	N.D
7	乙苯	1.18	16	未识别峰	121
8	对 / 间 - 二甲苯	N.D	17	TVOC 总量	141
9	邻 - 二甲苯	N.D			

注：未识别峰以甲苯校正因子进行计算，TVOC 总量为 16 种 VOCs 测定含量与未识别峰含量之和。

■ 结论

本文利用岛津 TD-30R 热脱附进样系统，结合 GC-2010 Pro 气相色谱仪，建立了采用活性炭管检测室内空气中苯、甲苯、二甲苯及采用 Tenax TA 采样管检测室内空气中 TVOC 的检测方法。该方法对苯、甲苯、二甲苯测定的相对标准偏差在 6.00% 以下，对 16 种 TVOC 测定的相对标准偏差在 3.86% 以下；当采样量为 10 L 时，苯、甲苯、二甲苯方法最低检出限在 3.96~4.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，定量限为 13.2~14.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间；16 种 TVOC 方法最低检出限在 0.33~2.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，定量限为 1.10~8.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，可以满足《GB 50325-2020 民用建筑工程室内环境污染控制标准》中附录 D 对室内空气中苯、甲苯、二甲苯和附录 E 中 TVOC 的检测要求。

岛津应用云

