

热脱附-GCMS 法测定车内空气中 10 种挥发性有机物的含量

GCMS-379

摘要： 本文利用岛津 TD-30R 热脱附进样系统，结合 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了车内空气中 10 种挥发性有机物的测定方法。结果表明，在 5 ng~500 ng 的质量范围内各组标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。平行 6 次测定峰面积 RSD 在 5 % 以下；当采样量为 3 L 时，最低检出限在 1.33~73.63 ng/m³ 之间，定量限为 4.45~245.42 ng/m³ 之间。该方法简便快捷，不需要使用大量有机溶剂，能够有效的监测车内空气中挥发性有机物的含量。

关键词： TD-30R 热脱附仪 气相色谱 - 质谱联用仪 车内空气 挥发性有机物

随着我国经济的快速发展以及城市的不断扩展，汽车已进入千家万户，人们使用汽车通勤、购物、旅游，在车内渡过的时间越来越长，车内环境的空气污染及其对健康的影响受到了普遍的关注。曾有学者发现，无论是城镇道路还是高速路上，汽车内的空气污染是离公路 50~100 m 处污染的 18 倍。

我国于 2012 年 3 月 1 日开始实施 GB/T 27630-2011《乘用车内空气质量评价指南》，该标准规定了车内空气中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯等挥发性有机物和甲醛、乙醛、丙烯醛的浓度限量要求，由于该标准并非强制性标准，车内空气质量问题没有得到根本改善。2016 年 1 月 22 日 GB 27630-201X《乘

用车内空气质量评价指南》征求意见稿已经发布，主要目的是将推荐标准修订为强制性标准，根据强制性标准的要求，对相应条款进行修改，同时对部分限值进行调整。

本文参考 HJ/T 400-2007《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》，采用岛津 TD-30R 热脱附进样系统，结合 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪，使用 Tenax TA 采样管对汽车内空气中的挥发性有机物进行富集，建立了车内空气中挥发性有机物的检测方法，该方法方法简便快捷，不需要使用大量有机溶剂，能够有效的监测车内空气中挥发性有机物的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

TD-30R 热脱附仪

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

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

GCMS 条件：

色谱柱：SH-Rxi-624Sil MS

(60 m × 0.32 mm × 1.8 μm)

柱温程序：40°C (10 min)_10°C /min_290°C (5min)

流速控制方式：恒流方式

柱流速：2.0 mL/min

进样方式：分流进样

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

分流比：10

离子化方式：EI

离子源温度：240°C

色谱质谱接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集模式：Scan，扫描范围 40-30 amu

■ 样品前处理

标准曲线溶液配制：将 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 10 种挥发性有机物混合标准溶液用甲醇配置成 5、10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准使用液备用。

车内空气采集：利用气体采样泵、Tenax TA 采样管，以 200 mL/min 的抽速，抽取空气 3 L 后，将采样管于上述分析条件下分析。

■ 结果与讨论

3.1 标样色谱图

向 Tenax-TA 管中添加一定量的 10 种挥发性有机物混合标准溶液，经 GCMS 分析，得到 10 种挥发性有机物的色谱图见图 1，质量色谱图见图 2，相关化合物信息见表 1。

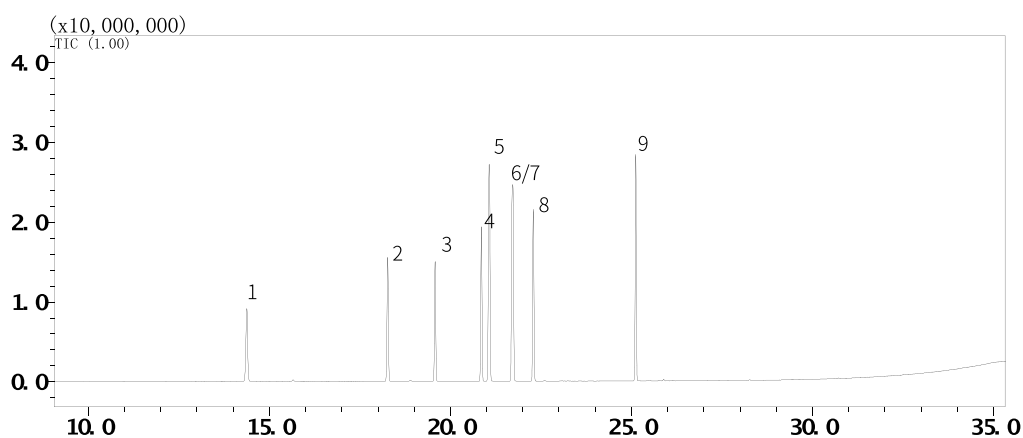
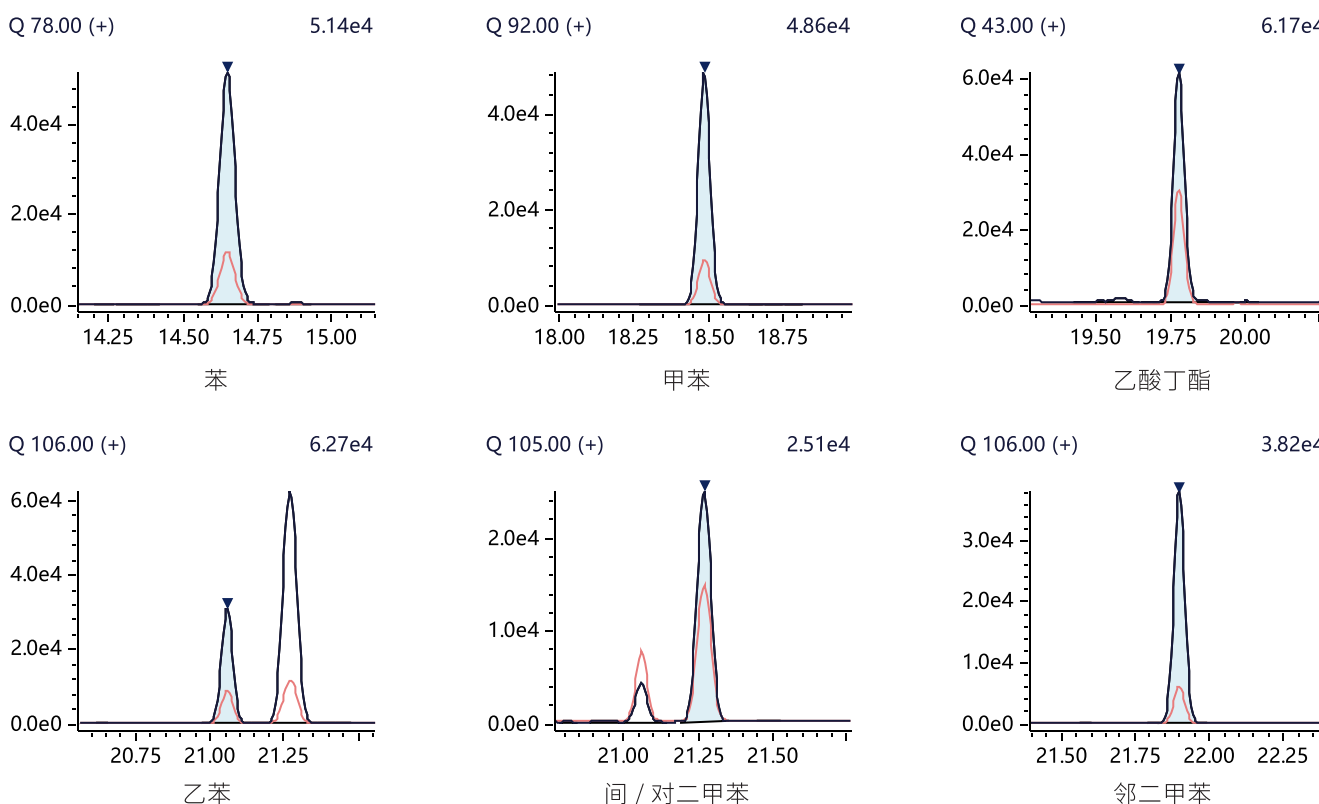


图 1 10 种挥发性有机物标准溶液色谱图 (500 ng)



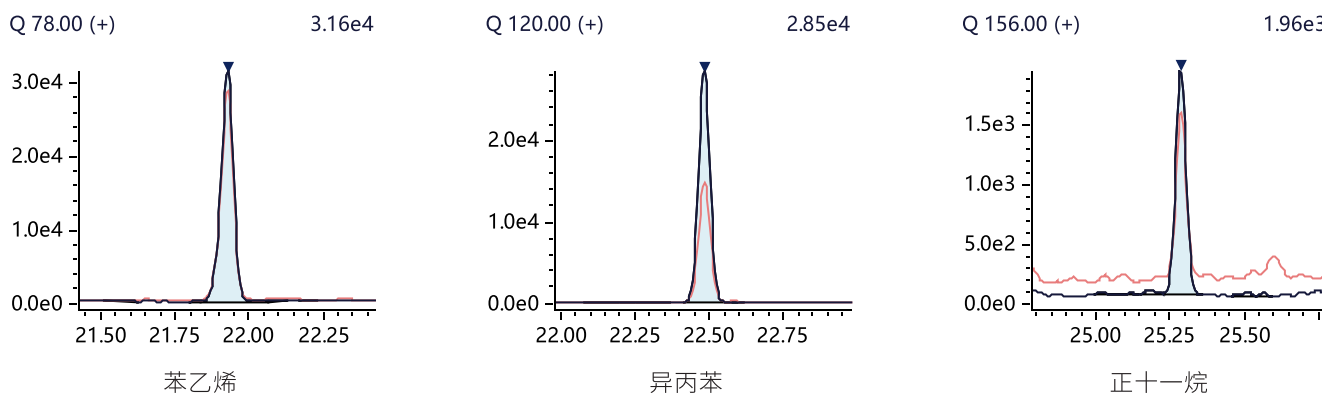


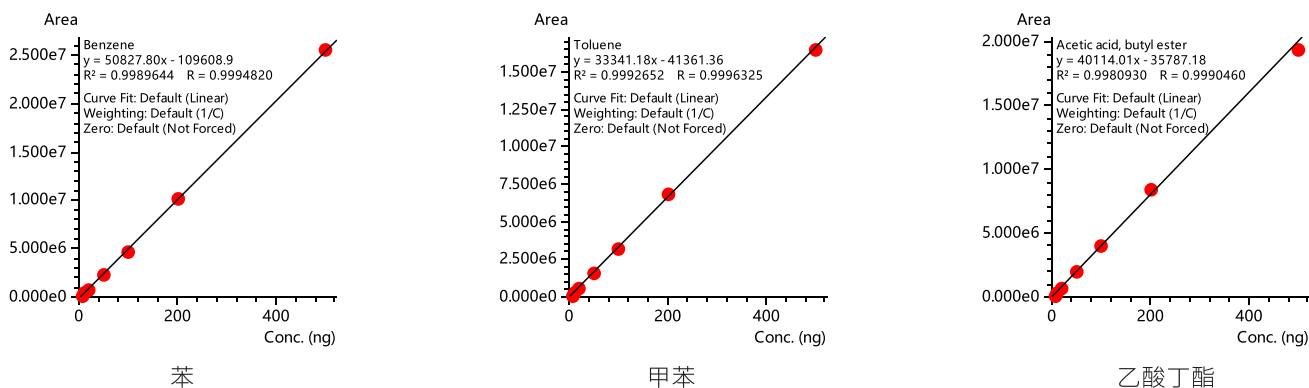
图 2 10 种挥发性有机物标准物质质量色谱图 (5 ng)

表 1 10 种挥发性有机物各组分信息

No.	组分名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	苯	Benzene	71-43-2	14.376	78	77、52
3	甲苯	Toluene	108-88-3	18.267	92	65、63
2	乙酸丁酯	Butyl acetate	123-86-4	19.578	43	56、41
4	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	20.856	106	51、65
5	间 / 对二甲苯	m&p-Xylene	108-38-3/106-42-3	21.072	105	77、92
6	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.700	106	92
7	苯乙烯	Styrene	100-42-5	21.730	78	103
8	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	22.290	120	79、77
9	正十一烷	Undecane	1120-21-4	25.116	156	127

3.2 标准曲线和检出限

在 35 mL/min 的氮气流量下，在 Tenax TA 采样管中注入 1 μ L 上述配置好的各标准溶液，各采样管中组分质量分别为 5、10、20、50、100、200、500 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 2。



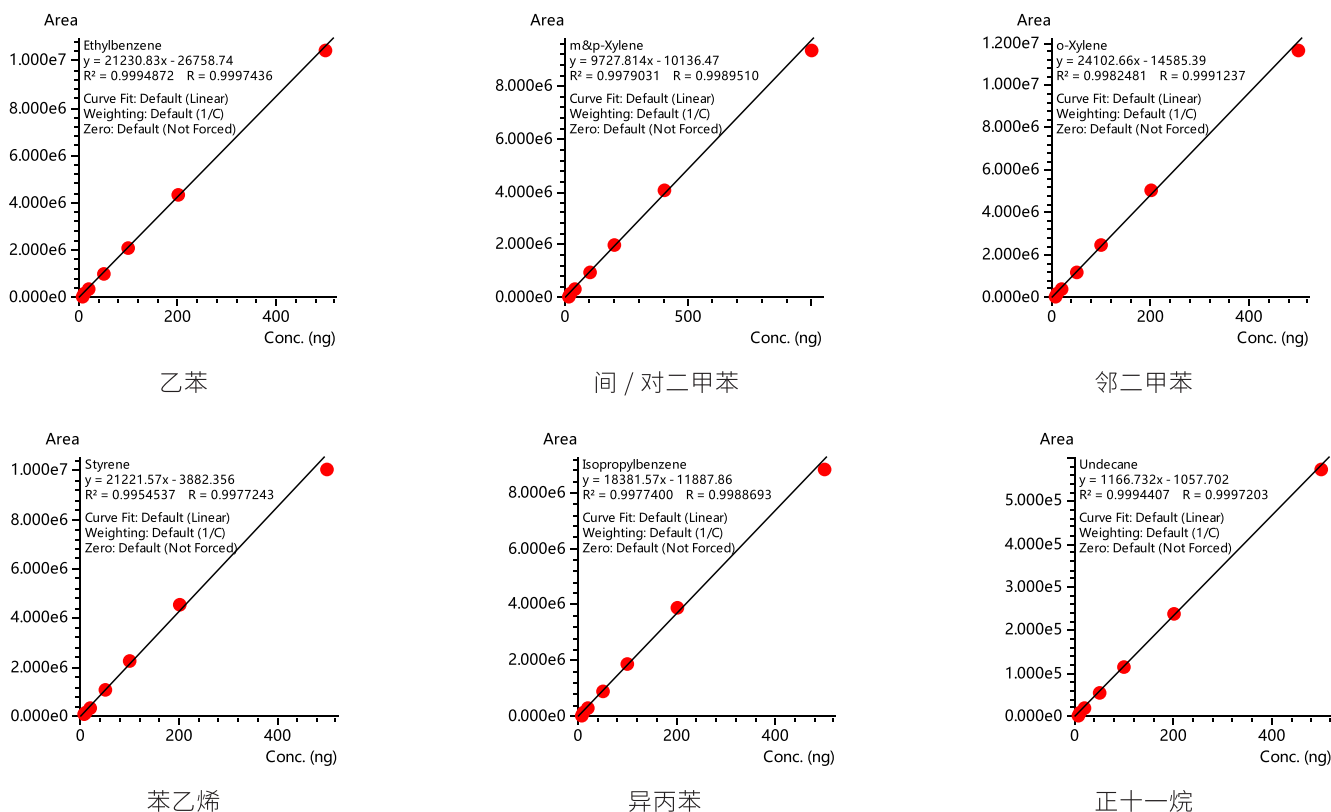


图 3 10 种挥发性有机物校准曲线

表 2 10 种挥发性有机物相关系数、检出限及定量限

No.	组分名称	R ²	检出限 (ng/m ³)	定量限 (ng/m ³)
1	苯	0.9990	2.43	8.11
2	甲苯	0.9993	1.33	4.45
3	乙酸丁酯	0.9981	6.21	20.70
4	乙苯	0.9995	4.29	14.29
5	间 / 对二甲苯	0.9979	4.39	14.65
6	邻二甲苯	0.9982	5.97	19.89
7	苯乙烯	0.9955	5.49	18.31
8	异丙苯	0.9977	4.70	15.68
9	正十一烷	0.9994	73.63	245.42

3.3 重复性实验

在 35 mL/min 的氮气流量下，注入 1 μ L 标准溶液（浓度：50 μ g/mL）于 Tenax TA 采样管中，平行处理 6 根采样管，进样分析后，得到峰面积重复性结果见表 3。

表 3 10 种挥发性有机物重复性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	苯	1109565	1157583	1102162	1181097	1140702	1096884	3.00
2	甲苯	886726	929669	901155	972324	956799	916275	3.53
3	乙酸丁酯	1322219	1375821	1318671	1420097	1397474	1351414	3.00
4	乙苯	611686	639140	616784	666854	654732	626816	3.41
5	间 / 对二甲苯	602129	631152	604707	654618	644387	615048	3.45
6	邻二甲苯	745364	781574	752703	813735	806874	769946	3.58
7	苯乙烯	627146	654950	633648	680945	669529	638749	3.28
8	异丙苯	490964	515326	492918	535931	526182	506058	3.52
9	正十一烷	35614	37696	36320	39887	39736	38024	4.59

3.4 车内空气样品测试

采用 Tenax TA 采样管采集了两份车内空气样品（采样流速 100 mL/min，采样体积 3 L），使用上述方法分别进行检测，样品色谱图见图 4，测试结果见表 4

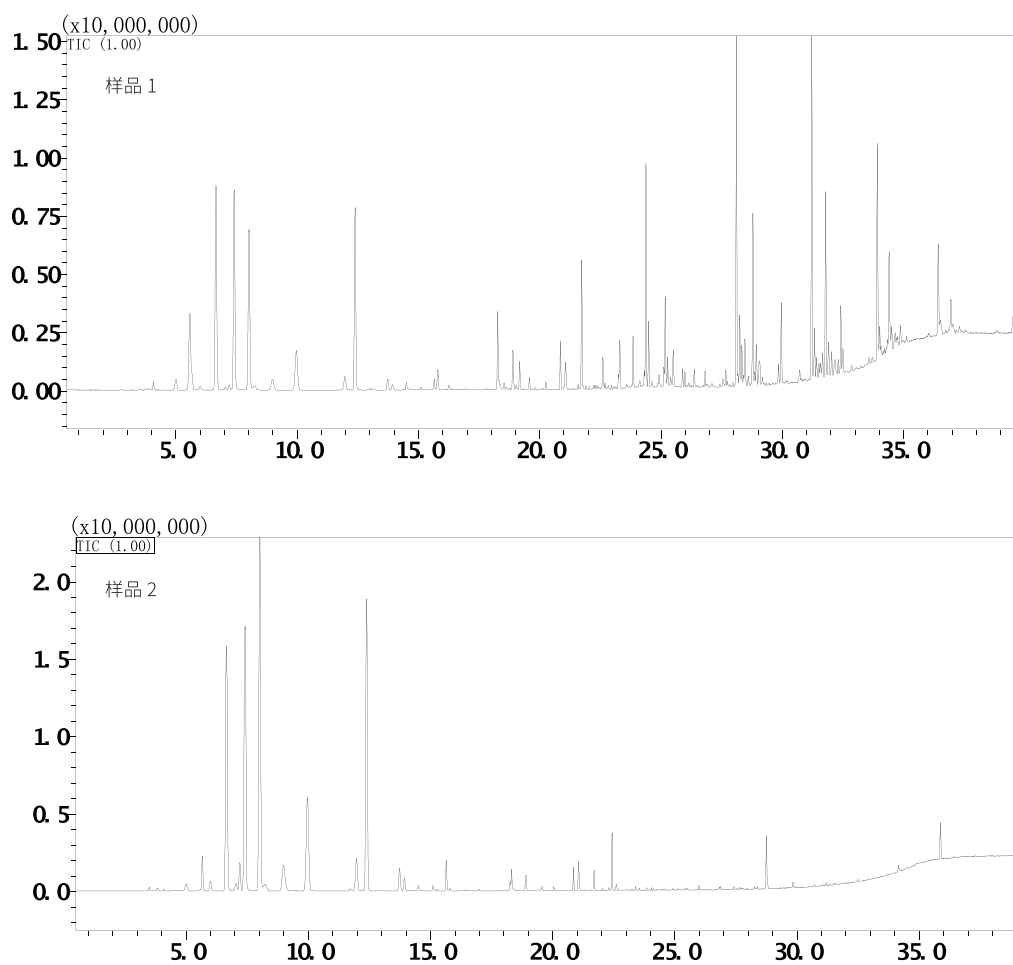


图 4 车内空气样品的色谱图

表 4 车内空气样品测试结果

No.	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		样品 1	样品 2
1	苯	N.D.	N.D.
2	甲苯	22.26	4.59
3	乙酸丁酯	3.42	N.D.
4	乙苯	12.36	9.42
5	间 / 对二甲苯	9.49	14.65
6	邻二甲苯	4.02	8.52
7	苯乙烯	28.20	N.D.
8	异丙苯	N.D.	N.D.
9	正十一烷	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本方法利用岛津 TD-30R 热脱附进样系统, 结合 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪, 采用 Tenax TA 采样管对车内空气中包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯等苯系物在内的 10 种挥发性有机物进行富集, 建立了车内空气中这 10 种挥发性有机物测定方法。结果表明, 在 5 ng~500 ng 的质量范围内各组分标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.995 以上。平行 6 次测定峰面积 RSD 在 5 % 以下; 当采样量为 3 L 时, 最低检出限在 1.33~73.63 ng/m^3 之间, 定量限为 4.45~245.42 ng/m^3 之间。该方法简便快捷, 不需要使用大量有机溶剂, 能够有效的监测车内空气中挥发性有机物的含量。

岛津应用云

