

热脱附 -GCMS 法测定博物馆室内空气中的 36 种 VOCs 含量

GCMS-394

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，采用 Tenax TA 采样管对博物馆空气中的 VOCs 样品进行富集，建立了博物馆室内空气中苯、甲苯、二甲苯等 36 种 VOCs 的测定方法。结果表明，在 5 ng~100 ng 的质量范围内目标化合物各组份标准曲线线性良好，相关系数均在 0.997 以上。平行 6 次测定各组份峰面积 RSD 均在 6.0% 以下。当采样量为 10 L 时，36 种 VOCs 检出限在 0.28~11.6 ng/m³ 之间，定量限为 0.94~38.8 ng/m³ 之间，该方法操作简单，灵敏度高，可用于博物馆室内空气中 VOCs 含量的测定。

关键词： 热脱附进样系统 气相色谱质谱联用仪 博物馆室内空气 VOCs

博物馆是保存和展示文物的场所，其首要职能就是保护好文物藏品。要保护好藏品，就需要对其进行预防性保护，即通过有效的管理、监测、评估、调控，抑制环境因素对文物的危害作用，延缓文物的腐蚀、劣化，达到长久保存文物的目的。

挥发性有机物 (VOCs) 是博物馆环境监测的重要内容。按照国家文物局发布的 WW/T 0016-2008 《馆藏文物保存环境质量检测技术规范》的要求，馆藏文物

保存环境质量检测项目包括“温度、相对湿度、甲酸、甲醛、挥发性有机物 (VOCs) 等”。

文物长期保存要求控制污染物浓度低，这就要求检测仪器的高灵敏度。本文采用岛津 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 采样管采集某博物馆的室内空气，建立了 36 种 VOCs 的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪
TD-30R 热脱附仪

1.2 分析条件

TD 条件：

脱附温度：250°C

热脱附流量：60 mL/min

脱附时间：8 min

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 (5 min)

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：3 min

阀温度：260°C

传输线温度：260°C

分流比：10:1

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 40-300 amu

■ 样品前处理

标准曲线溶液配制：将 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液用丙酮配置成 5、10、30、50、80、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准使用液备用。

博物馆室内空气采集：利用气体采样泵、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。

■ 结果与讨论

3.1 36 种 VOCs 标样谱图

向 Tenax-TA 管中添加一定量的 36 种 VOCs 混合标准溶液，36 种 VOCs 的色谱图见图 1，相关化合物信息见表 1，部分 VOCs 组分质量色谱图如图 2 所示。

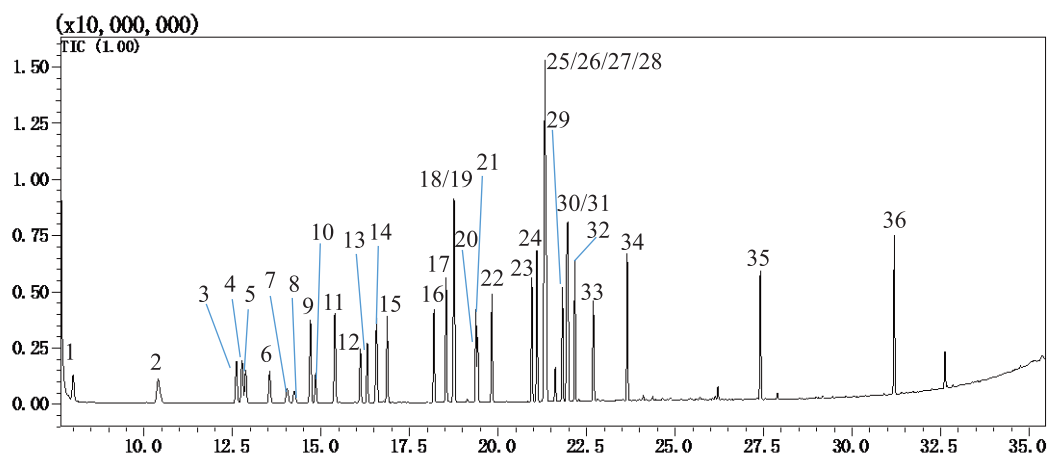
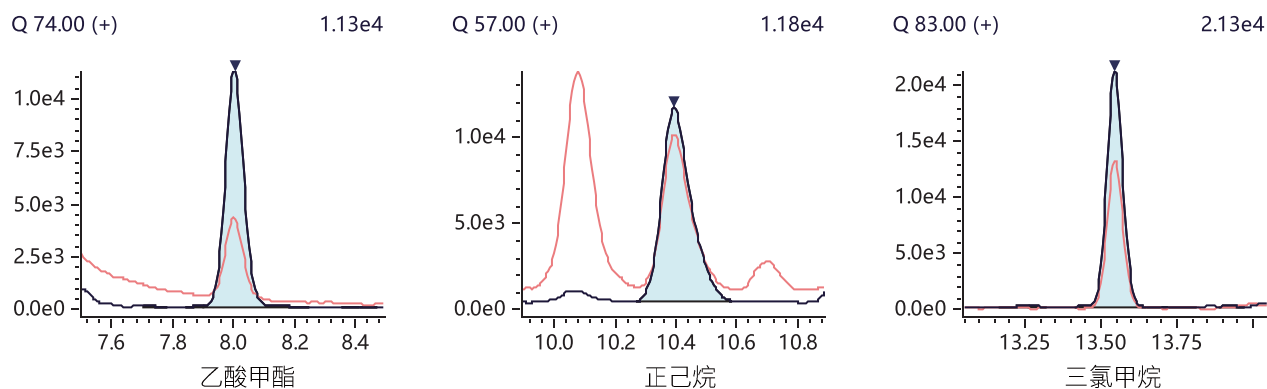


图 1 36 种 VOCs 标准品色谱图 (添加质量: 100 ng)

表 1 各化合物和内标信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙酸甲酯	Acetic acid, methyl ester	79-20-9	7.999	74	59
2	正己烷	n-Hexane	110-54-3	10.394	57	41、43
3	2-丁酮	2-Butanone	78-93-3	12.614	72	57
4	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	141-78-6	12.771	70	61、88
5	丙烯酸甲酯	2-Propenoic acid, methyl ester	96-33-3	12.870	55	85、58
6	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	13.546	83	85、47
7	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	14.033	84	56、69
8	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	14.246	117	119、121
9	苯	Benzene	71-43-2	14.700	78	77、52
10	1, 2-二氯乙烷	Ethane, 1,2-dichloro-	107-06-2	14.850	62	49、64
11	正庚烷	Heptane	142-82-5	15.389	43	57、41
12	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	16.113	95	130、132
13	丙烯酸乙酯	2-Propenoic acid, ethyl ester	140-88-5	16.306	55	56、45

14	甲基环己烷	Cyclohexane, methyl-	108-87-2	16.564	83	55、41
15	乙酸丙酯	n-Propyl acetate	109-60-4	16.869	43	61、73
16	甲基异丁基甲酮	Methyl Isobutyl Ketone	108-10-1	18.189	43	58、57
17	甲苯	Toluene	108-88-3	18.531	91	92、65
18	正辛烷	Octane	111-65-9	18.763	57	71、85
19	乙酸异丁酯	Acetic acid, isobutyl ester	110-19-0	18.749	56	61、73
20	丙烯酸丙酯	n-Propyl acrylate	925-60-0	19.374	55	73、42
21	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	19.425	166	129、131
22	乙酸丁酯	Acetic acid, butyl ester	123-86-4	19.826	43	56、41
23	氯苯	Benzene, chloro-	108-90-7	20.953	112	77、114
24	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	21.100	91	106、51
25/26	间 / 对二甲苯	m&p-Xylene	108-38-3/ 106-42-3	21.312	91	106、105
27	乙酸异戊酯	Isopentyl alcohol, acetate	123-92-2	21.363	70	55、61
28	正壬烷	Nonane	111-84-2	21.331	57	85、128
29	丙烯酸正丁酯	2-Propenoic acid, butyl ester	141-32-2	21.817	55	56、73
30	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	21.941	91	106、92
31	苯乙烯	Styrene	100-42-5	21.973	104	103、78
32	乙酸戊酯	Acetic acid, pentyl ester	628-63-7	22.168	43	70、42
33	环己酮	Cyclohexanone	108-94-1	22.692	55	42、98
34	二异丁基甲酮	Diisobutyl ketone	108-83-8	23.647	57	85、41
35	异氟尔酮	Isophorone	78-59-1	27.408	82	138、54
36	苯基醚	Diphenyl ether	101-84-8	31.190	170	141、77



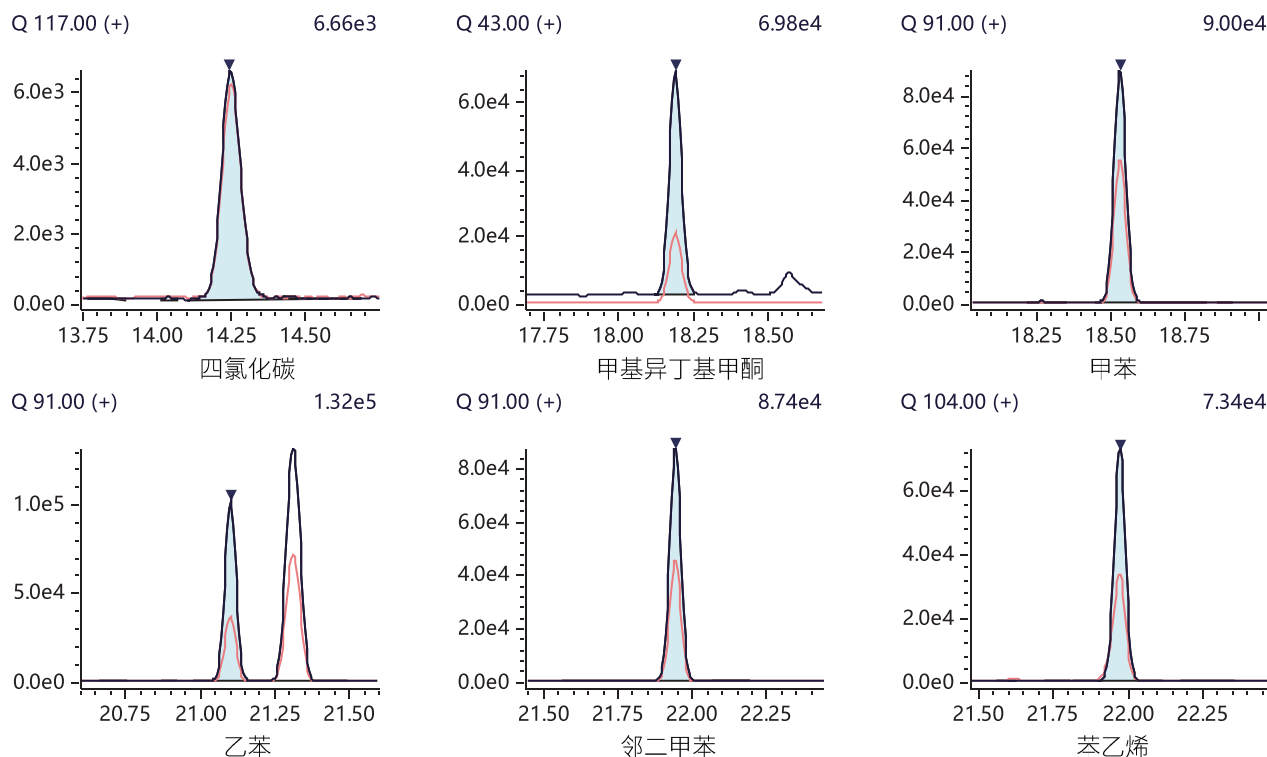
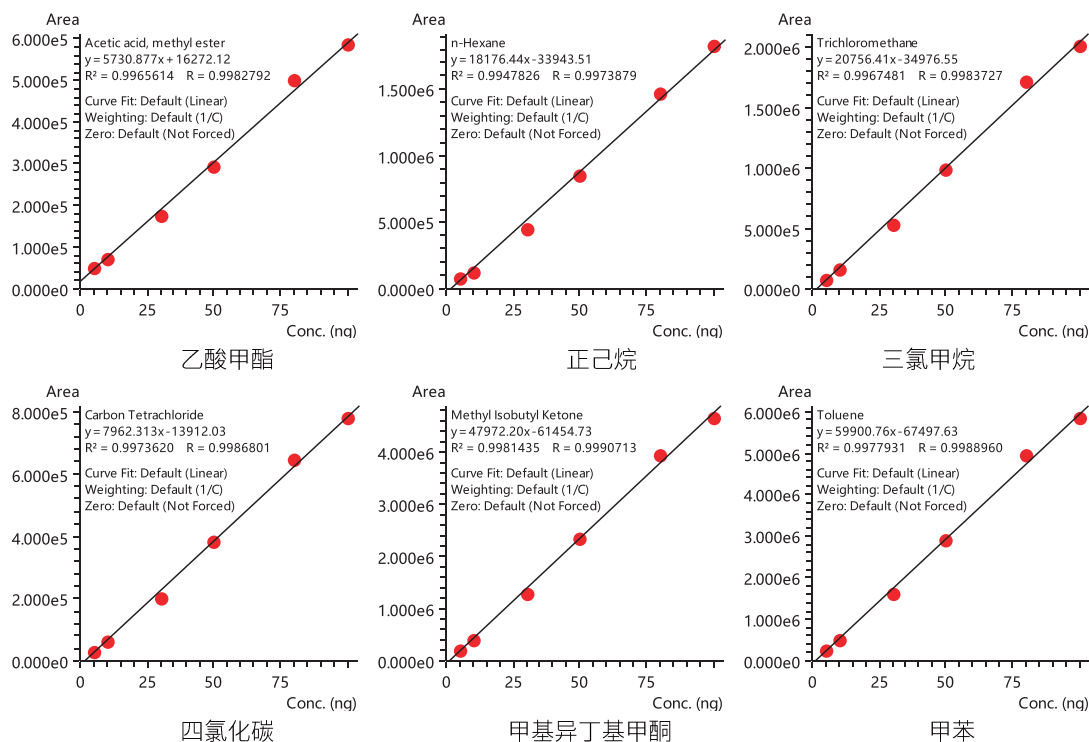


图 2 部分 VOCs 化合物质量色谱图 (添加质量: 5 ng)

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、30、50、80、100 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, 部分组分的标准曲线如图 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。



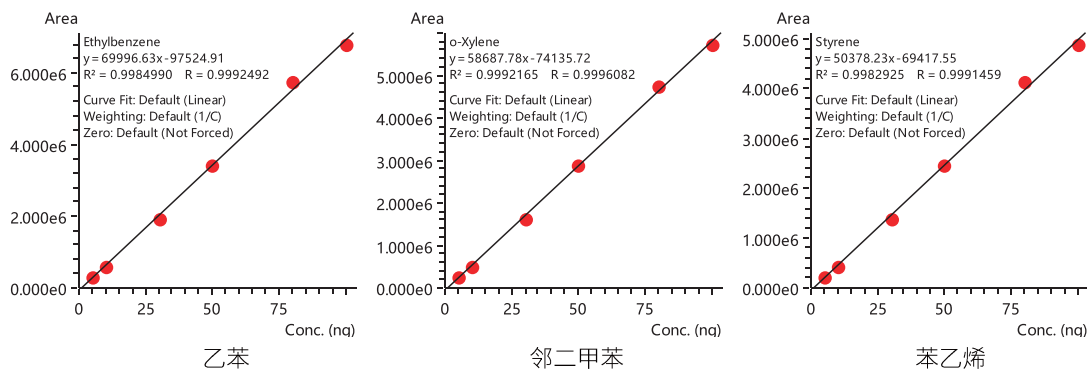


图 3 部分 VOCs 化合物校准曲线

表 2 各化合物相关系数、检出限及定量限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (ng/m ³)	定量限 (ng/m ³)
1	乙酸甲酯	0.998	2.95	9.84
2	正己烷	0.997	6.98	23.3
3	2- 丁酮	0.998	2.25	7.52
4	乙酸乙酯	0.998	11.6	38.8
5	丙烯酸甲酯	0.998	2.49	8.31
6	三氯甲烷	0.998	2.49	8.31
7	环己烷	0.9991	7.21	24.0
8	四氯化碳	0.998	5.50	18.3
9	苯	0.998	1.12	3.72
10	1, 2- 二氯乙烷	0.998	0.98	3.26
11	庚烷	0.999	3.95	13.2
12	三氯乙烯	0.998	2.06	6.88
13	丙烯酸乙酯	0.998	6.51	21.7
14	甲基环己烷	0.998	2.40	8.01
15	乙酸丙酯	0.998	5.80	19.3
16	甲基异丁基甲酮	0.9993	4.97	16.6
17	甲苯	0.998	0.45	1.51
18	正辛烷	0.9996	6.74	22.5
19	乙酸异丁酯	0.9992	2.31	7.72
20	丙烯酸丙酯	0.998	2.79	9.29
21	四氯乙烯	0.998	2.04	6.79
22	乙酸丁酯	0.998	5.83	19.4
23	氯苯	0.998	0.28	0.94
24	乙苯	0.9992	1.19	3.98
25/26	间 / 对二甲苯	0.9993	1.03	3.42
27	乙酸异戊酯	0.9995	2.27	15.1

28	壬烷	0.9996	1.71	5.68
29	丙烯酸正丁酯	0.9991	6.04	20.1
30	邻二甲苯	0.9996	0.50	1.67
31	苯乙烯	0.9991	0.45	1.50
32	乙酸戊酯	0.9993	2.80	9.34
33	环己酮	0.9994	4.88	16.3
34	二异丁基甲酮	0.9996	2.55	8.49
35	异氟尔酮	0.9996	0.82	2.74
36	苯基醚	0.9999	0.52	1.73

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：10 μ g/mL）于 Tenax TA 采样管中，36 种组分质量均为 10 ng，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 36 种 VOCs 峰面积重复性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	乙酸甲酯	66109	66468	69204	66677	68116	70082	2.4
2	正己烷	101703	102028	102672	98225	95092	96388	3.2
3	2-丁酮	90765	86786	92801	89514	91540	92191	2.4
4	乙酸乙酯	38339	38849	39071	39571	39683	39310	1.3
5	丙烯酸甲酯	243418	243835	255731	250833	266122	228542	5.1
6	三氯甲烷	164055	164496	172689	169847	176424	162352	3.3
7	环己烷	44004	44642	48334	43308	44716	43456	4.1
8	四氯化碳	61760	63691	65990	63523	66252	60315	3.7
9	苯	467593	461351	499514	492289	514061	461637	4.6
10	1, 2-二氯乙烷	132599	132480	137676	138657	142453	128594	3.7
11	庚烷	193744	183009	199233	198242	199114	212586	4.8
12	三氯乙烯	105887	104807	111288	111257	113240	105312	3.4
13	丙烯酸乙酯	328960	339479	341208	340956	360499	309275	5.0
14	甲基环己烷	203087	197823	209182	200279	206655	197735	2.3
15	乙酸丙酯	441821	447450	458086	457073	466394	463520	2.1
16	甲基异丁基甲酮	371618	369154	383795	381175	395753	389963	2.7
17	甲苯	508325	503984	535666	540745	560604	500924	4.6
18	正辛烷	133246	133953	137691	138019	145343	135400	3.2
19	乙酸异丁酯	226685	227916	232805	235376	249853	220423	4.4
20	丙烯酸丙酯	369118	370157	383543	384173	407248	345271	5.5
21	四氯乙烯	94220	93779	97869	97327	102176	93055	3.6
22	乙酸丁酯	437630	474092	448549	442384	455653	450334	2.8
23	氯苯	343806	345269	360004	354961	369222	341509	3.1

24	乙苯	574444	564969	595661	595660	623176	573638	3.6
25/26	间 / 对二甲苯	913362	906537	950010	951578	997855	906911	3.8
27	乙酸异戊酯	237673	236645	245400	246613	253311	253466	3.0
28	壬烷	318856	321692	336826	338324	356868	321192	4.4
29	丙烯酸正丁酯	376798	377731	391752	395865	417341	359803	5.1
30	邻二甲苯	479964	481013	503823	496156	523818	484571	3.4
31	苯乙烯	407766	408692	424504	425537	441408	412908	3.1
32	乙酸戊酯	465339	446386	474729	472458	475160	476310	2.5
33	环己酮	237997	240199	252875	252604	267254	231674	5.2
34	二异丁基甲酮	380781	381388	397016	395392	419434	398655	3.6
35	异氟尔酮	527672	531105	554031	553074	590722	559499	4.1
36	苯基醚	289176	291537	303335	305348	314687	314099	3.6

3.4 博物馆室内空气样品测试

采用 Tenax-TA 采样管采集某博物馆室内空气，采用前述测试方法进行测定，样品色谱图见图 4，测试结果见表 4。

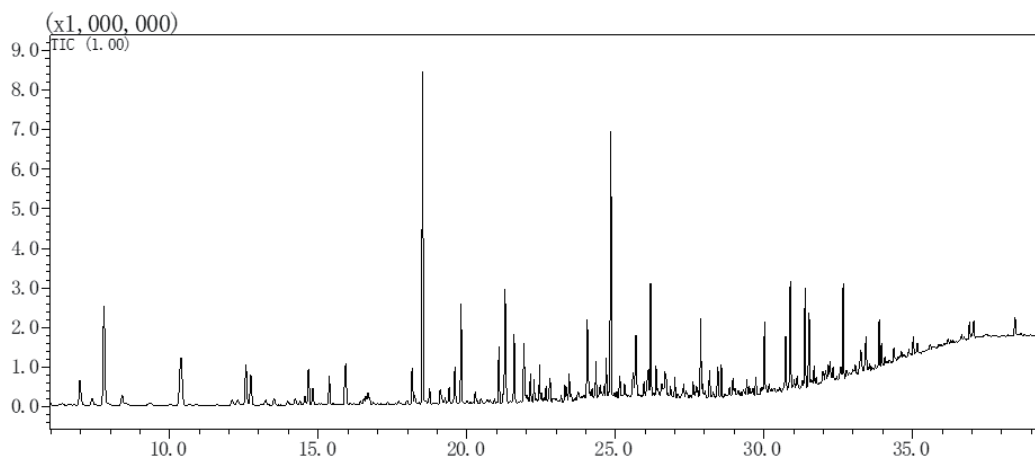


图 4 某博物馆室内空气样品色谱图

表 4 博物馆室内空气样品测试结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

No.	化合物	测定结果	No.	化合物	测定结果
1	乙酸甲酯	N.D.	19	乙酸异丁酯	N.D.
2	正己烷	10.40	20	丙烯酸丙酯	N.D.
3	2- 丁酮	5.54	21	四氯乙烯	1.32
4	乙酸乙酯	4.26	22	乙酸丁酯	3.35
5	丙烯酸甲酯	N.D.	23	氯苯	N.D.
6	三氯甲烷	1.38	24	乙苯	2.15
7	环己烷	0.87	25/26	间 / 对二甲苯	5.74
8	四氯化碳	3.05	27	乙酸异戊酯	N.D.

9	苯	2.62	28	壬烷	0.69
10	1, 2- 二氯乙烷	3.38	29	丙烯酸正丁酯	N.D.
11	庚烷	2.15	30	邻二甲苯	2.04
12	三氯乙烯	N.D.	31	苯乙烯	0.72
13	丙烯酸乙酯	N.D.	32	乙酸戊酯	N.D.
14	甲基环己烷	N.D.	33	环己酮	0.87
15	乙酸丙酯	N.D.	34	二异丁基甲酮	N.D.
16	甲基异丁基甲酮	2.27	35	异氟尔酮	N.D.
17	甲苯	15.15	36	苯基醚	N.D.
18	正辛烷	0.76			

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

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，采用 Tenax TA 采样管对博物馆空气中的 VOCs 样品进行富集，建立了博物馆室内空气中苯、甲苯、二甲苯等 36 种 VOCs 的测定方法。结果表明，在 5 ng~100 ng 的质量范围内目标化合物各组分标准曲线线性良好，相关系数 R 均在 0.997 以上。平行 6 次测定各组分峰面积 RSD 均在 6.0% 以下。当采样量为 10 L 时，36 种 VOCs 检出限在 0.28~11.6 ng/m³ 之间，定量限为 0.94~38.8 ng/m³ 之间，该方法操作简单，灵敏度高，可用于博物馆室内空气中 VOCs 含量的测定。

岛津应用云

