

热脱附-GCMS 法测定室内空气中总挥发性有机物 (TVOC)

GCMS-495

摘要： 本文使用 Acrichi ATD II-26 热脱附仪结合 GCMS-QP2010 SE 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了室内空气中总挥发性有机物 (TVOC) 的测定方法。实验数据表明，在 25~1000 ng 的质量范围内 22 种特征目标化合物标准曲线线性关系良好，相关系数 R 均在 0.998 以上。平行 6 次测定各组分峰面积 RSD 均在 11.7% 以下。空气采样量为 4.5 L，22 种特征目标化合物检出限在 0.03-0.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。该方法可以满足 GB/T 18883-2022《室内空气质量标准》附录 D 对 TVOC 的检测要求。

关键词： 热脱附 气相色谱质谱联用仪 室内空气 TVOC

技术特点：

- ❖ 采用国产 TD+GCMS-QP2010 SE 配置，可满足 GB/T 18883-2022 对于 TVOC 检测的基本要求。
- ❖ 使用 GCMS TVOC 计算软件，可自动、批量计算样品结果，并生成 TVOC 报告。

挥发性有机物，常用 VOCs 表示，根据世界卫生组织 (WHO) 的定义，VOCs 是指室温下饱和蒸气压超过了 133.32Pa 的有机物，其沸点在 50°C 至 250°C。一般将在气相色谱非极性柱上保留时间在正己烷和正十六烷之间的已知与未知 VOCs 总称为总挥发性有机物，用 TVOC 表示。

近年来，由于居住条件的改善，各种新型材料和家具被使用，居住幸福感提升的同时，室内空气 VOCs 问题也越来越严峻。VOCs 在常温下可以蒸发的形式存在于空气中，它的毒性、刺激性、致癌性和特殊的气味性，

会影响皮肤和黏膜，对人体产生急性损害。

为加强对室内空气质量的监控，2022 年 7 月 11 日国家市场监督管理总局与中国国家标准化管理委员会联合发布了 GB/T 18883-2022《室内空气质量标准》，其附录 D：总挥发性有机物 (TVOC) 的测定列出了 22 种特征目标化合物及 TVOC 的完整检测方法。本文参照该方法，利用 Acrichi ATD II-26 热脱附进样系统，结合 GCMS-QP2010 SE 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了室内空气中 TVOC 的测定方法。该方法满足前述标准对 TVOC 的检测要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 SE 气相色谱 - 质谱联用仪；Acrichi ATD II-26 热脱附仪

1.2 分析条件

Acrichi ATD II-26 条件：

解析温度：	220°C	冷阱加热温度：	300°C
热脱附流量：	60 mL/min	进样时间：	200 s
解析时间：	5 min	阀温度：	180°C
冷阱温度：	-30°C	传输线温度：	200°C

GCMS 条件：

色谱柱：	VOCOL (60 m×0.32 mm×0.18 μm)		
柱温程序：	35°C (6 min)_4°C /min_180°C _10°C /min_220°C (15 min)		
流速控制方式：	恒流方式	离子化方式：	EI
柱流速：	0.8 mL/min	离子源温度：	220°C
进样方式：	分流进样	色谱质谱接口温度：	210°C
分流比：	15:1		
采集模式：	Scan，扫描范围 43-270 amu		

■ 样品前处理

标准曲线溶液配制：将 1000 µg/mL 的含 22 种特征目标化合物标准溶液用甲醇配置成 25、50、100、200、500、1000 µg/mL 的标准使用液备用。

■ 结果与讨论

3.1 22 种特征目标化合物标样色谱图

向 Tenax-TA 管中添加一定量的 22 种特征目标化合物混合标准溶液，该混合标品色谱图见图 1，相关化合物信息见表 1，部分化合物质量色谱图如图 2 所示。

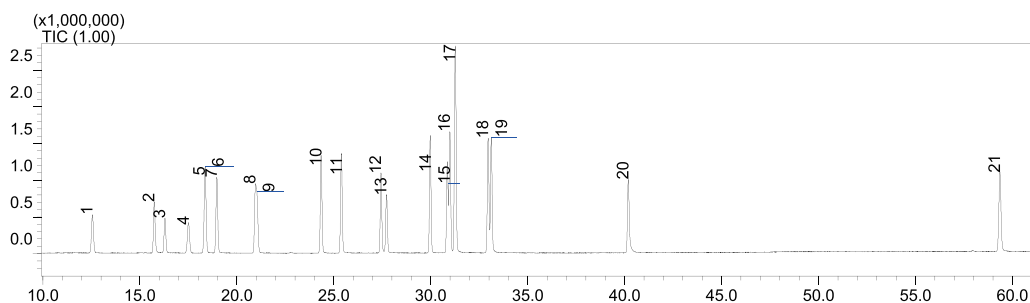


图 1 22 种特征目标化合物标准品色谱图 (添加质量：1000 ng)

表 1 22 种特征目标化合物信息

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	正己烷	n-Hexane	110-54-3	12.563	57.00	86.00
2	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	141-78-6	15.747	43.00	61.00-45.00
3	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	16.302	83.00	47.00
4	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	17.524	84.00	56.00
5	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	18.379	117.00	82.00
6	正庚烷	Heptane	142-82-5	18.376	43.00	71.00
7	苯	Benzene	71-43-2	18.992	78.00	77.00
8	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	20.962	60	95.00
9	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	21.060	83.00	55.00
10	正辛烷	Octane	111-65-9	24.369	85.00	43.00-57.00
11	甲苯	Toluene	108-88-3	25.421	92.00	91.00
12	乙酸丁酯	Acetic acid, butyl ester	123-86-4	27.467	56.00	43.00
13	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	27.755	166.00	129.00
14	正壬烷	Nonane	111-84-2	30.007	43.00	57.00
15	氯苯	Benzene, chloro-	108-90-7	30.889	112.00	77.00
16	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	31.016	91.00	106.00
17	对/间二甲苯	p-Xylene/ m-Xylene	106-42-3/108-38-3	31.292	91.00	106.00
18	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	32.997	91.00	106.00
19	苯乙烯	Styrene	100-42-5	33.173	104.00	78.00
20	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	40.278	146.00	111.00
21	十六烷	n-Hexadecane	544-76-3	59.415	57.00	71.00

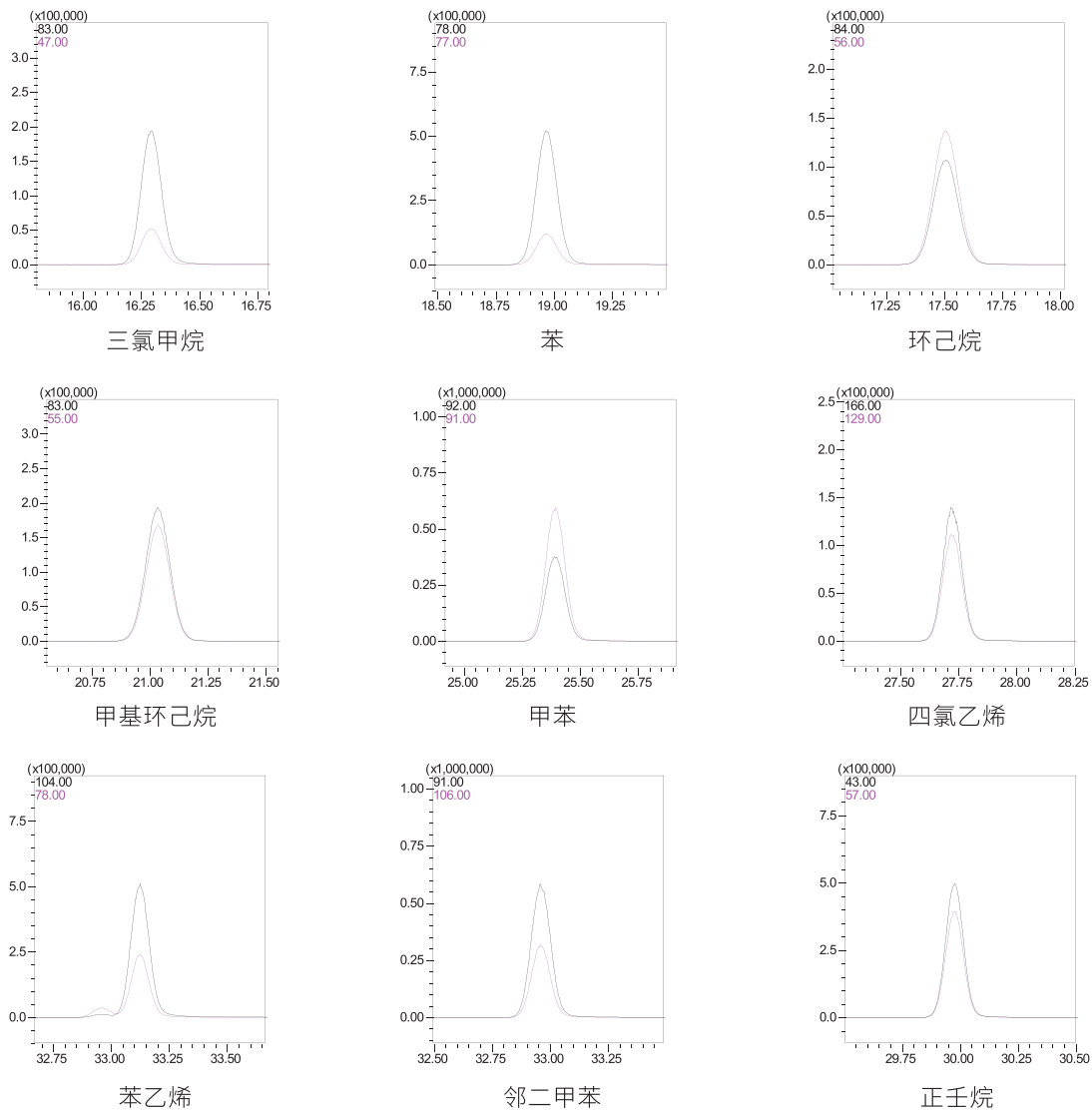
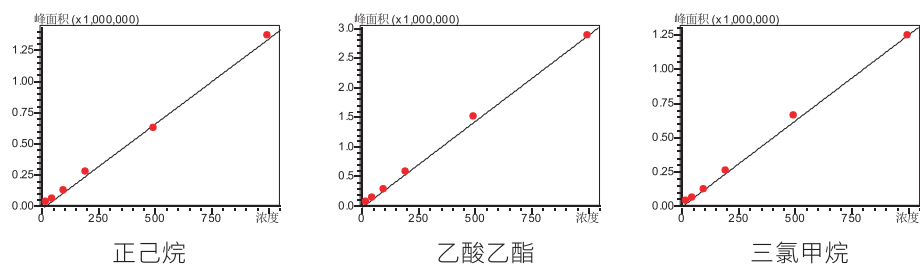


图 2 部分特征目标化合物质量色谱图 (添加质量: 1000 ng)

3.2 标准曲线和检出限

在 Tenax TA 采样管中注入 1.0 μL 上述配置好的各标准溶液, 以 100 mL/min 的流量通氮气 5 min, 密封采样管两端。制备成特征目标化合物含量分别为 25、50、100、200、500、1000 ng 的标准系列管, 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, 各物质的相关系数、检出限见表 2。



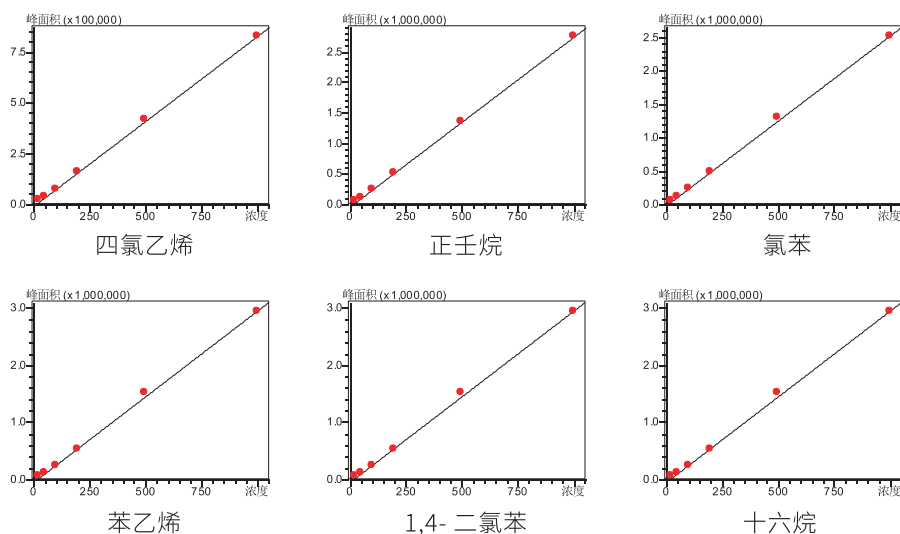


图3 部分特征目标化合物校准曲线

表2 各特征目标化合物相关系数和检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	正己烷	0.999	0.10
2	乙酸乙酯	0.999	0.07
3	三氯甲烷	0.999	0.07
4	环己烷	0.999	0.17
5	四氯化碳	0.999	0.17
6	正庚烷	0.999	0.07
7	苯	0.999	0.03
8	三氯乙烯	0.999	0.30
9	甲基环己烷	0.999	0.07
10	正辛烷	0.999	0.07
11	甲苯	0.999	0.03
12	乙酸丁酯	0.999	0.20
13	四氯乙烯	0.999	0.10
14	正壬烷	0.999	0.07
15	氯苯	0.999	0.03
16	乙苯	0.999	0.03
17	对间二甲苯	0.998	0.03
18	邻二甲苯	0.999	0.03
19	苯乙烯	0.999	0.07
20	1,4-二氯苯	0.999	0.10
21	十六烷	0.999	0.07

3.3 重复性实验

在 100 mL/min 的氮气流量下，注入 1.0 μL 标准溶液（浓度：25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）于 Tenax TA 采样管中，22 种特征目标化合物质量均为 25 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 22 种特征目标化合物峰面积重复性结果

No.	组分名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	正己烷	29128	26898	29507	25633	31791	26908	8.0
2	乙酸乙酯	59124	58302	62580	58798	60835	62154	3.0
3	三氯甲烷	27876	31196	32221	28711	30044	30694	5.3
4	环己烷	14552	14959	16164	15874	18580	19290	11.7
5	四氯化碳	12599	13897	14563	13264	15854	15995	9.6
6	正庚烷	45909	47096	47190	48552	46754	45108	2.5
7	苯	80265	86331	93958	86854	87568	89821	5.1
8	三氯乙烯	7030	7790	6992	8076	6733	7204	7.1
9	甲基环己烷	30900	31665	32683	31087	33994	35725	5.8
10	正辛烷	25143	24960	26321	26547	25850	27077	3.2
11	甲苯	54319	52954	56458	49389	52153	51871	4.5
12	乙酸丁酯	16640	16637	16564	16754	19976	17921	7.8
13	四氯乙烯	16547	17468	16194	17433	17546	17461	3.4
14	正壬烷	49583	49555	53194	50778	52313	50052	3.0
15	氯苯	42322	51300	52176	45387	50580	49224	7.9
16	乙苯	80606	83936	82453	79395	84458	83487	2.4
17	对 / 间二甲苯	143910	146786	148975	150452	152700	148640	2.0
18	邻二甲苯	66552	69015	63329	72240	73621	71206	5.6
19	苯乙烯	39841	44098	42775	45120	44579	40800	5.0
20	1,4- 二氯苯	24831	25125	23632	27817	25910	24075	5.9
21	十六烷	39597	41733	37345	42125	45401	41290	6.5

3.4 实际样品测试

采用 Tenax-TA 采样管采集某室内空气，采用前述测试方法进行测定，22 种特征目标化合物用外标校准曲线定量，按照 GB/T 18883-2022《室内空气质量标准》附录 D 的规定，除这 22 种特征目标化合物之外的其他满足 TVOC 定义要求的 VOCs 以甲苯（以 TIC 定量）的校准曲线进行计算。TVOC 浓度应合并特征目标化合物和浓度大于 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的未校正化合物（以甲苯计），实际样品测试谱图见图 4，结果见表 4。

此外，针对该标准，岛津配备了 GCMS TVOC 计算软件，图 5 展示的是经该插件计算后的 TVOC 报告，操作简便，方便快速上手。

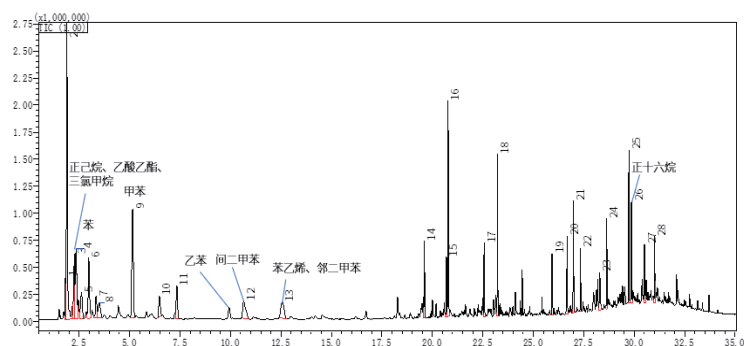


图 4 对样品中进行自动定性积分并对特征目标化合物及其他满足 TVOC 要求化合物进行识别

TVOC-Report

数据文件名: D:\TVOC计算\sample-2.qgd

Toluene的RF: Y = 57755.3 X
 Toluene化合物名称: 甲苯计化合物
 Hexane保留时间: 2.366 min
 Hexadecane的保留时间: 29.864 min
 根据保留时间限额识别峰值: ± 0.050 min
 由CAS编号识别峰值: 不使用

TVOC 浓度: ug/m3

目标化合物的定量结果

浓度总和: ug/m3

ID#	化合物名称	保留时间 [min]	CAS #	相似度	峰面积	浓度[ug/m3]
1	正己烷	2.356	110 - 54 - 3	92	760312	19.220
2	乙酸乙酯	2.458	141 - 78 - 6	78	306319	3.337
3	三氯甲烷	2.558	67 - 66 - 3	89	109336	2.194
4	苯	2.958	71 - 43 - 2	76	425101	2.695
10	甲苯	5.146	108 - 88 - 3	98	2407352	17.510
11	甲苯计化合物	5.146	108 - 88 - 3	96	5269209	---
16	乙苯	9.932	100 - 41 - 4	98	302501	1.988
17	间二甲苯	10.659	108 - 38 - 3	98	655421	5.689
19	苯乙烯	12.541	100 - 42 - 5	90	274102	2.927
20	邻二甲苯	12.628	95 - 47 - 6	90	253740	1.952
23	正十六烷	29.858	544 - 76 - 3	96	325068	2.590

TIC峰的定量结果 (Toluene当量)

浓度总和: ug/m3

No	化合物名称	保留时间 [min]	CAS #	相似度	峰面积	浓度[ug/m3]
5	2(3H)-Furanone, dihydro-4-methyl-	2.615	1679-49-8	87	1468395	5.085
7	Silanediol, dimethyl-	3.344	1066-42-8	84	1000327	3.464
8	Butanal, 3-methyl-	3.489	590-86-3	88	1051142	3.640
10	Hexanal	6.476	66-25-1	92	1011647	3.503
11	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	7.341	541-05-9	96	1479750	5.124
14	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	19.608	556-67-2	91	1509462	5.227
15	Cyclobutane, 1,2-bis(1-methylethenyl)-, trans-	20.697	19465-02-2	94	1271208	4.402
16	1-Hexanol, 2-ethyl-	20.776	104-76-7	95	4349970	15.063
17	Nonanal	22.560	124-19-6	94	1324813	4.588
18	p-Trimethylsilyloxyphenyl-(trimethylsilyloxy)trimethylsilylacrylate	23.227	0-00-0	82	2572824	8.909
19	7-Methoxy-3,7-dimethyloctan-2-ol (isomer 1)	25.931	0-00-0	78	1160657	4.019
20	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl ester	26.671	77-68-9	88	1421776	4.923
21	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl ester	26.986	77-68-9	97	1934630	6.699
22	Tetradecane	27.339	629-59-4	97	979134	3.391
23	Tetradecane, 1-chloro-	28.296	2425-54-9	90	943741	3.268
24	Pentadecane	28.640	629-62-9	97	1449359	5.019
25	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	29.734	6846-50-0	93	2428356	8.409

图5 使用计算工具 GCMS_TVOC_CalculationTool 计算得到样品 TVOC 结果

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

No.	组分名称	测定结果	No.	组分名称	测定结果
1	正己烷	19.22	13	乙酸丁酯	N.D.
2	乙酸乙酯	3.34	14	氯苯	N.D.
3	三氯甲烷	2.19	15	乙苯	1.99
4	苯	2.70	16	间二甲苯	5.69
5	四氯化碳	N.D.	17	对二甲苯	N.D.
6	环己烷	N.D.	18	苯乙烯	2.93
7	正庚烷	N.D.	19	邻二甲苯	1.95
8	三氯乙烯	N.D.	20	正壬烷	N.D.
9	甲基环己烷	N.D.	21	1,4-二氯苯	N.D.
10	甲苯	17.51	22	正十六烷	2.59
11	正辛烷	N.D.	23	未校正化合物	94.74
12	四氯乙烯	N.D.	24	TVOC 总量	154.8

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文利用 Acrichi ATD II-26 热脱附仪，结合 GCMS-QP2010 SE 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了室内空气中总挥发性有机物 (TVOC) 的测定方法。结果表明，在 25~1000 ng 的质量范围内 22 种特征目标化合物组分标准曲线线性关系良好，相关系数 R 均在 0.998 以上。平行 6 次测定各组分峰面积 RSD 均在 11.7% 以下。空气采样量为 4.5 L，22 种特征目标化合物检出限在 0.03-0.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，可以用于室内空气中总挥发性有机物 (TVOC) 的测定。