

热脱附-GCMS 法检测环境空气中挥发性有机物的含量

GCMS-457

摘要： 本文利用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 和北京踏实德研全自动热脱附仪 AutoTDS-V1 型，建立了环境空气中 34 种挥发性有机物的检测方法。结果表明，在标准曲线浓度范围内，各化合物的线性良好，相关系数均在 0.997 以上。在空白样品中进行加标回收率试验，加标浓度为 10 mg/L，各组分的加标回收率均在 75-124% 之间。本方法可为环境空气中挥发性有机物的测定提供参考。

关键词： 气相色谱质谱法 热脱附 环境空气 挥发性有机物

挥发性有机物，简称 VOCs，按照世界卫生组织的定义，是指在气压 101.32kPa 下，沸点在 50°C - 250°C 之间的有机物。按其化学结构的不同，分为烷类、芳烃类、烯类、卤代烃类、酯类、醛类、酮类和其他八类。挥发性有机物的危害很明显，当居室中挥发性有机物浓度超过一定限值时，在短时间内人们感到头痛、恶心、呕吐、四肢乏力；严重时会出现抽搐、昏迷、记忆力减退；不仅伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统，还具有人体致癌的危害。

随着我国大气污染控制的不断深化，VOCs 成为继颗粒物、二氧化硫、氮氧化物之后，我国大气污染控制中又一个新的关注点。国内环境保护标准

HJ644-2013 和 HJ734-2014 是综合参考美国 EPA 的现行标准制定的检测方法，这两个标准均采用热脱附-气相色谱 / 质谱联用仪检测环境空气中的微量挥发性有机物。

本文根据中华人民共和国国家环境保护标准的要求，参考 HJ644-2013 《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样 - 热脱附 / 气相 - 质谱法》，使用北京踏实德研全自动热脱附仪 AutoTDS-V1 型和岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了环境空气中 34 种挥发性有机物含量的检测方法，该方法能有效地监控环境空气中挥发性有机物的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

北京踏实德研全自动热脱附仪 AutoTDS-V1 型

1.2 分析条件

热脱附参数：

吸附管脱附温度：300°C

脱附流量：80 mL/min

冷阱脱附时间：360 s

传输线温度：80°C

GCMS 参数：

色谱柱：DB-VRX 30 m×0.32 mm×1.8μm

柱温程序：40°C (2 min)_8°C /min_120°C _15°C /min_220°C (2 min)

进样口温度：230°C

色谱柱流量：1.5 mL/min

流量控制方式：恒线速

线速度：44.2 cm/sec

离子化方式：EI

聚焦冷阱温度：-10°C

聚焦冷阱脱附温度：300°C

干吹流量：80 mL/min

干吹时间：300 s

进样方式：分流进样

分流比：25:1

离子源温度：200°C

接口温度：230°C

采集方式：全扫描 (scan) 模式，化合物信息见表 1。

■ 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

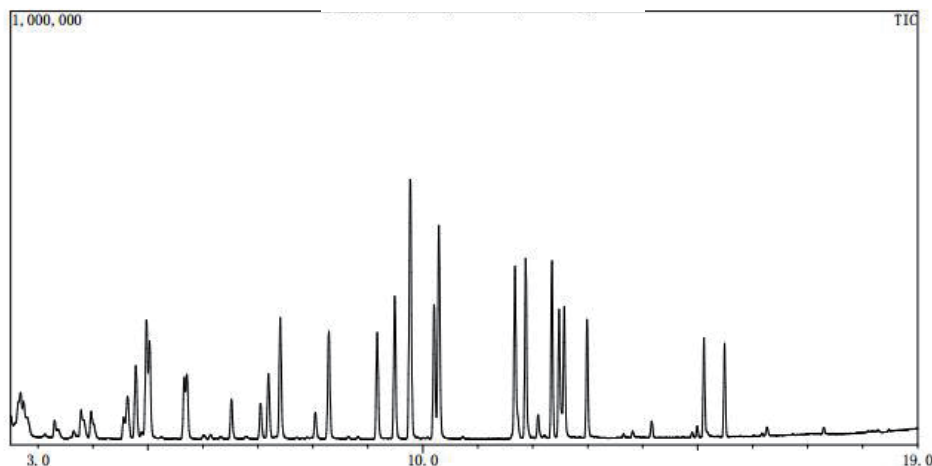


图 1 34 种挥发性有机物标准溶液色谱图

表 1 34 种挥发性有机物信息

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	1,1- 二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	2.510	75-35-4	61	96、98
2	二氯甲烷	Methylene chloride	2.684	75-09-2	49	84、86
3	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoromethane	2.656	76-13-1	101	151、103
4	氯丙烯	Allyl chloride	2.688	107-05-1	41	39、76
5	1,1- 二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	3.303	75-34-3	63	65、83
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	3.785	156-59-2	61	96、98
7	三氯甲烷	Trichloromethane	3.968	67-66-3	83	85、47
8	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	4.558	107-06-2	62	64、49
9	1,1,1,- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	4.631	71-55-6	97	99、61
10	四氯甲烷	Carbon tetrachloride	4.960	56-23-5	117	119、91
11	苯	Benzene	5.031	71-43-2	78	77、51
12	1,2- 二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	5.661	78-87-5	63	62、41
13	三氯乙烯	Trichloroethylene	5.712	79-01-6	95	130、132
14	顺 -1,3- 二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	6.519	542-75-6	75	39、77
15	反 -1,3- 二氯丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	7.049	542-75-6	75	39、77
16	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	7.193	79-00-5	97	83、99
17	甲苯	Toluene	7.408	108-88-3	91	92、65
18	1,2- 二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	8.046	106-93-4	107	109、93
19	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	8.291	127-18-4	166	129、164
20	氯苯	Chlorobenzene	9.171	108-90-7	112	77、114
21	乙苯	Ethylbenzene	9.490	100-41-4	91	106、65
22	对 / 间 - 二甲苯	m,p-Xylene	9.772	108-38-3 /106-42-3	91	106、105

23	苯乙烯	Styrene	10.205	100-42-5	104	78、103
24	邻 - 二甲苯	o-Xylene	10.294	95-47-6	91	106、83
25	4- 乙基甲苯	4-Ethyltoluene	11.676	622-96-8	105	120、77
26	1,3,5- 三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	11.871	108-67-8	105	120、77
27	1,2,4- 三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	12.348	95-63-6	105	120、77
28	1,3- 二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	12.479	541-73-1	146	148、111
29	苄基氯	Benzyl chloride	12.527	100-44-7	91	126、65
30	1,1,2,2- 四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	10.290	630-20-6	83	85、95
31	1,4- 二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	12.572	106-46-7	146	148、111
32	1,2- 二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	12.988	95-50-1	146	148、111
33	1,2,4- 三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	15.113	120-82-1	180	182、145
34	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	15.488	87-68-3	225	227、223

2.2 标准曲线与检出限

取 34 种挥发性有机物混合标准贮备溶液（浓度为 100 mg/L），用微量注射器分别移取 20、50、100、200 和 500 μL ，用甲醇定容至 1 mL，得到标准系列浓度为 2.0、5.0、10、20 和 50 mg/L。移取 1.0 μL 标准系列溶液注入热脱附仪中，依次从低浓度到高浓度进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，建立标准曲线。部分组分标准曲线见图 2，线性相关系数见表 2。以最低浓度点标样 3 倍信噪比计算各组分的仪器检出限，结果如表 2 所示。

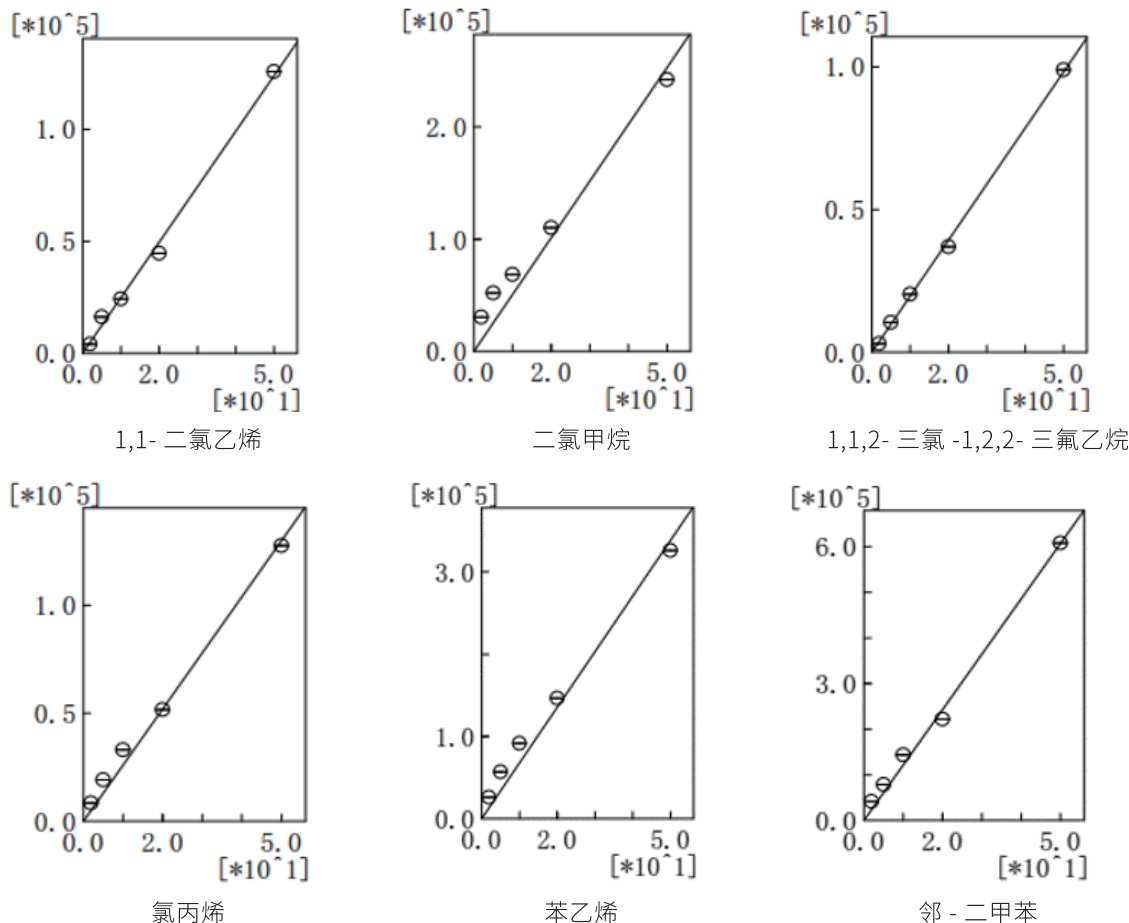


图 2 部分化合物标准曲线

表 2 34 种挥发性有机物线性相关系数和检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (μg/L)	No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (μg/L)
1	1,1- 二氯乙烯	0.9976	0.3	18	1,2- 二溴乙烷	0.9996	0.4
2	二氯甲烷	0.9992	0.5	19	四氯乙烯	0.9990	0.4
3	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷	0.9994	0.3	20	氯苯	0.9979	0.3
4	氯丙烯	0.9987	1.0	21	乙苯	0.9982	0.3
5	1,1- 二氯乙烷	0.9976	0.4	22	对间二甲苯	0.9990	0.6
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	0.9981	0.5	23	苯乙烯	0.9986	0.6
7	三氯甲烷	0.9976	0.4	24	邻二甲苯	0.9977	0.6
8	1,2- 二氯乙烷	0.9987	0.8	25	4- 乙基甲苯	0.9983	0.4
9	1,1,1,- 三氯乙烷	0.9988	0.4	26	1,3,5- 三甲苯	0.9995	0.8
10	四氯甲烷	0.9992	0.6	27	1,2,4- 三甲苯	0.9984	0.7
11	苯	0.9978	0.4	28	1,3- 二氯苯	0.9979	0.8
12	1,2- 二氯丙烷	0.9990	0.5	29	苄基氯	0.9976	0.6
13	三氯乙烯	0.9982	0.4	30	1,1,2,2- 四氯乙烷	0.9998	0.7
14	顺 -1,3- 二氯丙烯	0.9976	0.5	31	1,4- 二氯苯	0.9998	0.7
15	反 -1,3- 二氯丙烯	0.9988	0.4	32	1,2- 二氯苯	0.9994	0.7
16	1,1,2- 三氯乙烷	0.9997	0.5	33	1,2,4- 三氯苯	0.9983	0.7
17	甲苯	0.9976	0.4	34	六氯丁二烯	0.9989	0.6

2.3 样品测试结果及回收率考察

分别采取环境空气样品 2 份和空白样品 1 份, 按上述前处理进行分析, 1# 样品色谱图见图 3, 检测结果见表 3。

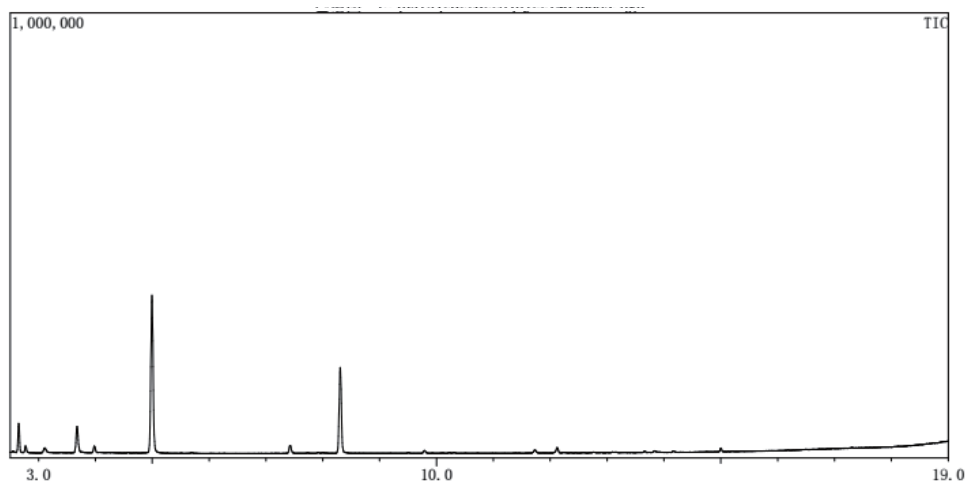


图 3 某环境空气样品色谱图

表 3 样品测试结果 (μg/m³)

No.	化合物名称	空白样品	1# 样品	2# 样品
1	1,1- 二氯乙烯	N.D.	N.D.	N.D.
2	二氯甲烷	N.D.	N.D.	N.D.
3	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷	N.D.	N.D.	0.4
4	氯丙烯	N.D.	N.D.	3.9

5	1,1- 二氯乙烷	N.D.	N.D.	N.D.
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	N.D.	N.D.	N.D.
7	三氯甲烷	N.D.	N.D.	0.6
8	1,2- 二氯乙烷	N.D.	N.D.	N.D.
9	1,1,1,- 三氯乙烷	N.D.	N.D.	N.D.
10	四氯甲烷	N.D.	5.5	13.3
11	苯	N.D.	N.D.	N.D.
12	1,2- 二氯丙烷	N.D.	N.D.	N.D.
13	三氯乙烯	N.D.	N.D.	N.D.
14	顺 -1,3- 二氯丙烯	N.D.	N.D.	N.D.
15	反 -1,3- 二氯丙烯	N.D.	N.D.	N.D.
16	1,1,2- 三氯乙烷	N.D.	N.D.	N.D.
17	甲苯	N.D.	N.D.	N.D.
18	1,2- 二溴乙烷	N.D.	2.0	3.4
19	四氯乙烯	N.D.	N.D.	N.D.
20	氯苯	N.D.	N.D.	N.D.
21	乙苯	N.D.	N.D.	N.D.
22	对间二甲苯	N.D.	N.D.	N.D.
23	苯乙烯	N.D.	N.D.	N.D.
24	邻二甲苯	N.D.	N.D.	N.D.
25	4- 乙基甲苯	N.D.	N.D.	N.D.
26	1,3,5- 三甲苯	N.D.	N.D.	N.D.
27	1,2,4- 三甲苯	N.D.	N.D.	N.D.
28	1,3- 二氯苯	N.D.	N.D.	N.D.
29	苄基氯	N.D.	N.D.	N.D.
30	1,1,1,2- 四氯乙烷	N.D.	N.D.	N.D.
31	1,4- 二氯苯	N.D.	N.D.	N.D.
32	1,2- 二氯苯	N.D.	N.D.	N.D.
33	1,2,4- 三氯苯	N.D.	N.D.	N.D.
34	六氯丁二烯	N.D.	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出

使用空白样品进行加标回收率试验，加标浓度为 10 mg/L，加标回收率结果见表 4。

表 4 回收率结果

No.	化合物名称	测定浓度 (mg/L)	回收率 (%)	No.	化合物名称	测定浓度 (mg/L)	回收率 (%)
1	1,1- 二氯乙烷	7.51	75.1	18	1,2- 二溴乙烷	11.6	116.0
2	二氯甲烷	9.70	97.0	19	四氯乙烯	9.56	95.6
3	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷	9.11	91.1	20	氯苯	8.76	87.6
4	氯丙烯	8.41	84.1	21	乙苯	11.5	115.0
5	1,1- 二氯乙烷	11.1	111.0	22	对间二甲苯	24.6	123.0

6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	12.3	123.0	23	苯乙烯	10.9	109.0
7	三氯甲烷	11.6	116.0	24	邻二甲苯	11.2	112.0
8	1,2- 二氯乙烷	10.5	105.0	25	4- 乙基甲苯	9.29	92.9
9	1,1,1,- 三氯乙烷	10.8	108.0	26	1,3,5- 三甲苯	8.26	82.6
10	四氯甲烷	11.8	118.0	27	1,2,4- 三甲苯	9.55	95.5
11	苯	11.1	111.0	28	1,3- 二氯苯	12.3	123.0
12	1,2- 二氯丙烷	10.4	104.0	29	苜基氯	10.2	102.0
13	三氯乙烯	8.91	89.1	30	1,1,2,2- 四氯乙烷	8.75	87.5
14	顺 -1,3- 二氯丙烯	8.94	89.4	31	1,4- 二氯苯	12.4	124.0
15	反 -1,3- 二氯丙烯	7.82	78.2	32	1,2- 二氯苯	11.2	112.0
16	1,1,2- 三氯乙烷	11.3	113.0	33	1,2,4- 三氯苯	11.5	115.0
17	甲苯	11.3	113.0	34	六氯丁二烯	7.60	76.0

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪和北京踏实德研全自动热脱附仪 AutoTDS-V1 型，参考 HJ644-2013《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样 - 热脱附 / 气相 - 质谱法》，建立了环境空气中挥发性有机物的检测方法。结果表明，在 2.0-50 mg/L 标准曲线浓度范围内，各化合物的线性良好，相关系数均在 0.997 以上。在空白样品中进行加标回收率试验，加标浓度为 10 mg/L，各组分的加标回收率均在 75-124% 之间。本方法可为环境空气中挥发性有机物的测定提供参考。

岛津应用云

