

热脱附 -GCMS 法测定室内空气中总挥发性有机物 (TVOC)

GCMS-409

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 种特征目标化合物标准曲线线性关系良好, 相关系数 R 均在 0.994 以上。平行 6 次测定各组峰面积 RSD 均在 9.0% 以下。空气采样量为 5 L, 22 种特征目标化合物检出限在 0.002~0.031 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间, 定量限为 0.008~0.102 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。该方法可以满足 GB/T 18883-2020 《室内空气质量标准》(征求意见稿) 附录 F 对室内空气中 TVOC 的检测要求。

关键词: 热脱附进样系统 气相色谱质谱联用仪 室内空气 TVOC

挥发性有机物, 常用 VOCs 表示, 根据世界卫生组织 (WHO) 的定义, VOCs 是在常温下沸点在 50°C ~260°C 的各种有机化合物。这些物质按其化学结构可分为烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、酮类、醛类、胺类等。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, 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, 随之而来的室内空气 VOCs 问题也越来越受到人们的重视。室内的 TVOC 主要是由建筑材料, 室内装饰材料及生活和办公用品等散发出来。研究表明, 即使室内空气中单个

VOC 含量较低, 但多种 VOCs 的混合存在及其相互作用会造成危害强度增大, 引起头晕、头痛、嗜睡、胸闷等症状, 严重时可损伤肝脏和造血系统。

为加强对室内空气质量的监控, 国家市场监督管理总局与中国国家标准化委员会联合发布了 GB/T 18883-2020 《室内空气质量标准》(征求意见稿), 其附录 F: 室内空气中总挥发性有机物 (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, 建立了室内空气中 TVOC 的测定方法。该方法满足前述标准对室内空气中 TVOC 的检测要求。

■ 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-5Sil MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温程序: 40°C (15 min) $_{-10^\circ\text{C}/\text{min}}_{-320^\circ\text{C}}$ (7 min)

流速控制方式: 恒流方式

柱流速: 0.8 mL/min

进样方式: 分流进样

分流比: 20:1

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

离子化方式: EI

离子源温度: 240°C

色谱质谱接口温度: 300°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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的含 22 种特征目标化合物标准溶液用甲醇配置成 2.5、5、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准使用液备用。

室内空气采集：利用气体采样泵、Tenax TA 采样管，以 100 mL/min 的抽速，采集空气 50 min，然后将采样管于上述分析条件下分析（采样管在采样前需充分老化）。

■ 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。

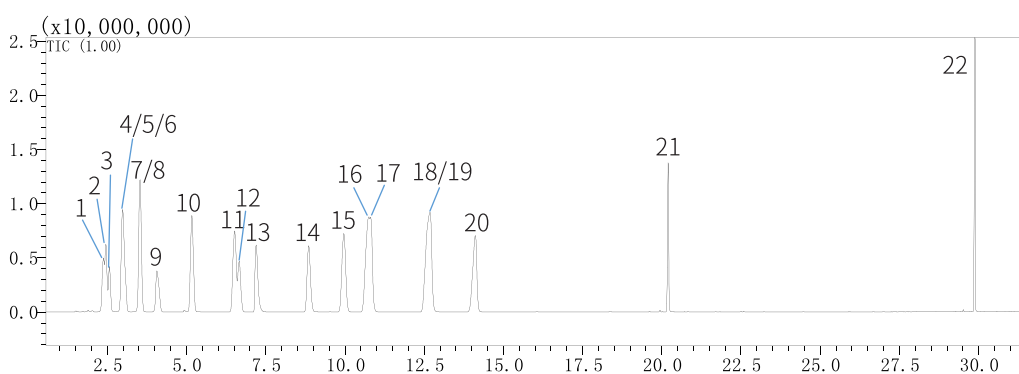


图 1 22 种特征目标化合物标准品色谱图（添加质量：1000 ng）

表 1 22 种特征目标化合物信息

No.	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	正己烷	n-Hexane	110-54-3	2.366	57	41、86
2	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	141-78-6	2.469	43	61、45
3	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	2.568	83	47
4	苯	Benzene	71-43-2	2.967	78	77
5	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	3.008	117	78
6	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	3.009	84	56
7	正庚烷	Heptane	142-82-5	3.52	43	71
8	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	3.526	60	95
9	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	4.042	83	55
10	甲苯	Toluene	108-88-3	5.16	91	92、65
11	正辛烷	Octane	111-65-9	6.482	85	43、57
12	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	6.653	166	129
13	乙酸丁酯	Acetic acid, butyl ester	123-86-4	7.249	56	43
14	氯苯	Benzene, chloro-	108-90-7	8.861	77	112
15	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	9.944	91	106
16	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	10.672	91	106
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	10.774	91	106

18	苯乙烯	Styrene	100-42-5	12.562	104	103
19	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	12.643	91	106
20	正壬烷	Nonane	111-84-2	14.043	43	57
21	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	20.195	146	111
22	正十六烷	n-Hexadecane	544-76-3	29.864	57	71

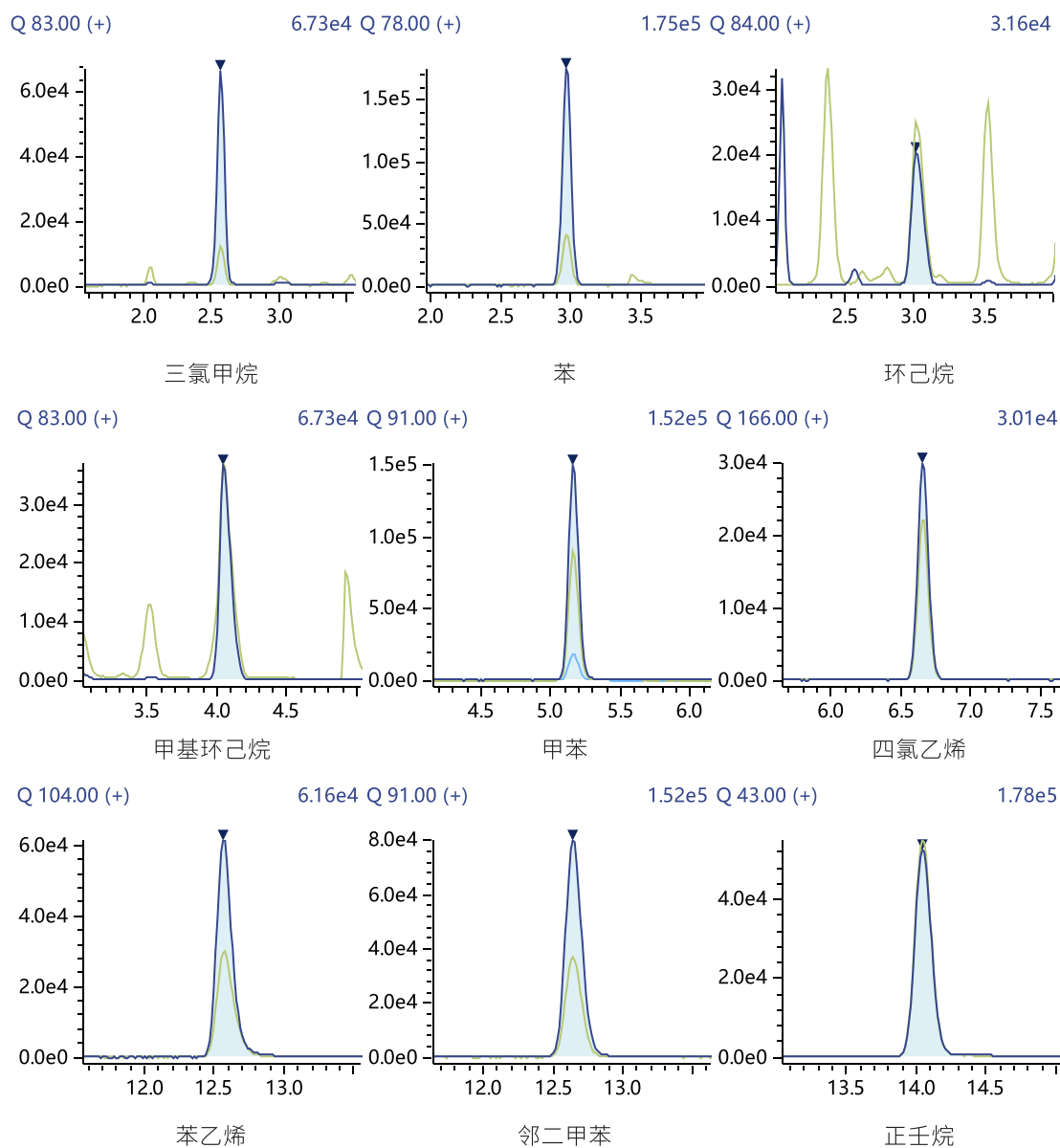


图 2 部分特征目标化合物质量色谱图 (添加质量: 25 ng)

3.2 标准曲线和检出限

在 Tenax TA 采样管中注入 10 μL 上述配置好的各标准溶液，以 100 mL/min 的流量通氮气 10 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，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。

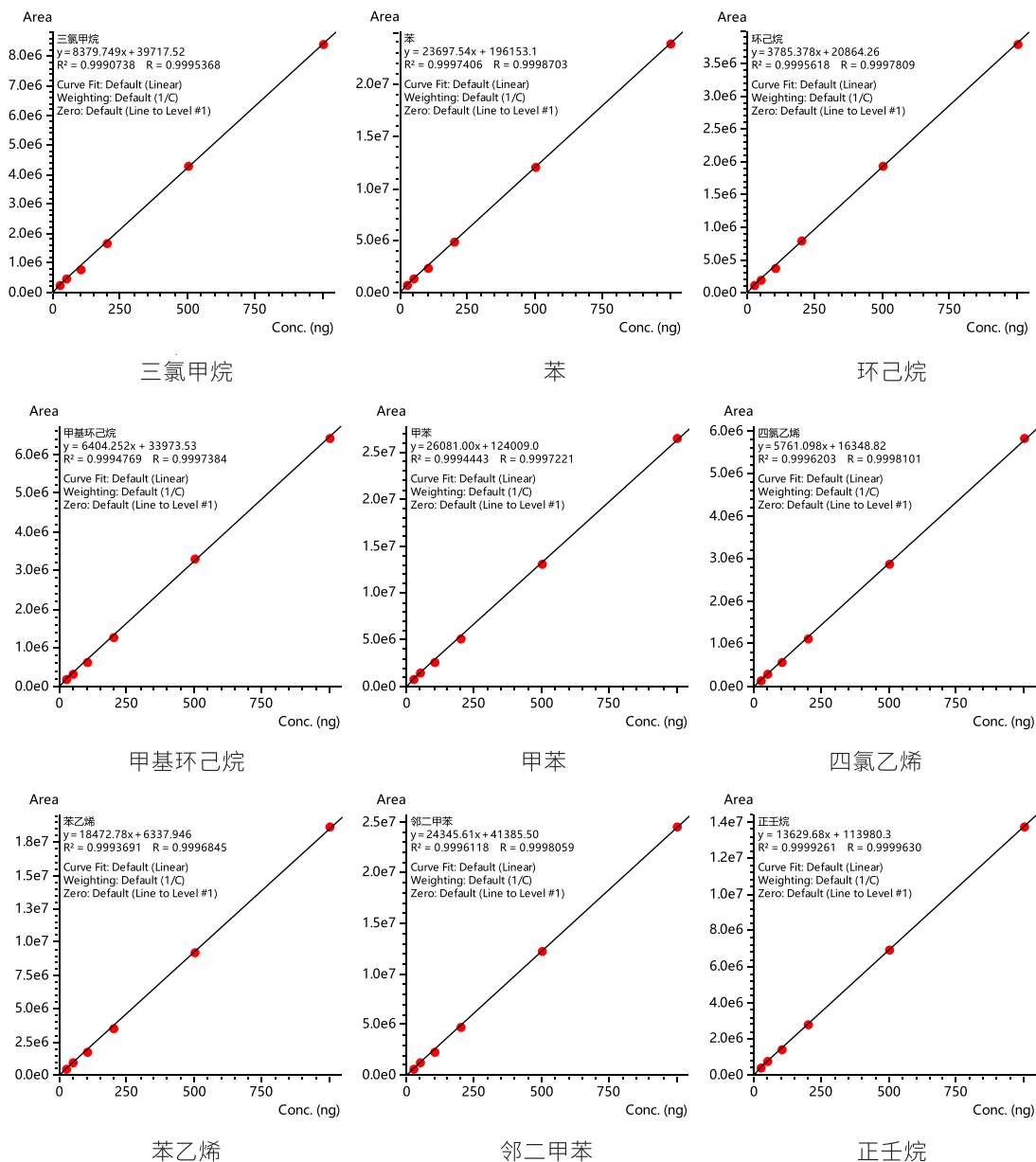


图 3 部分特征目标化合物校准曲线

表 2 各特征目标化合物相关系数、检出限及定量限

No.	化合物名称	相关系数	检出限	定量限
			($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	正己烷	0.9977	0.012	0.039
2	乙酸乙酯	0.9997	0.024	0.079
3	三氯甲烷	0.9995	0.009	0.031
4	苯	0.9999	0.004	0.013

5	四氯化碳	0.9979	0.017	0.057
6	环己烷	0.9998	0.018	0.061
7	正庚烷	0.9999	0.028	0.092
8	三氯乙烯	0.9980	0.031	0.102
9	甲基环己烷	0.9997	0.009	0.030
10	甲苯	0.9997	0.002	0.008
11	正辛烷	0.9997	0.008	0.025
12	四氯乙烯	0.9998	0.009	0.030
13	乙酸丁酯	0.9999	0.014	0.045
14	氯苯	0.9999	0.009	0.031
15	乙苯	0.9997	0.005	0.017
16	间二甲苯	0.9991	0.009	0.030
17	对二甲苯	0.9996	0.010	0.035
18	苯乙烯	0.9997	0.005	0.016
19	邻二甲苯	0.9998	0.008	0.025
20	正壬烷	0.9999	0.016	0.054
21	1,4- 二氯苯	0.9998	0.003	0.009
22	正十六烷	0.9946	0.006	0.020

3.3 重复性实验

在 100 mL/min 的氮气流量下，注入 10 μ L 标准溶液（浓度：10 μ g/mL）于 Tenax TA 采样管中，22 种特征目标化合物质量均为 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.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	正己烷	787476	793489	860424	769489	740598	756345	5.35
2	乙酸乙酯	1545227	1606242	1686733	1558369	1544317	1509255	4.00
3	三氯甲烷	885442	893410	997308	893542	937170	798430	7.27
4	苯	2460892	2538612	2692780	2453552	2468266	2448723	3.79
5	四氯化碳	421203	418784	487429	410915	431061	382589	8.13
6	环己烷	424161	416660	494681	409349	410704	386316	8.74
7	正庚烷	1110326	1129059	1184272	1092878	1084731	1095514	3.30
8	三氯乙烯	220145	227606	238670	224970	221891	218030	3.29
9	甲基环己烷	682355	686710	805994	687355	684133	646637	7.83
10	甲苯	2443786	2577409	2667494	2498230	2443239	2646310	3.89
11	正辛烷	738959	780527	810100	749491	736761	796339	4.07
12	四氯乙烯	523497	559314	574540	536684	526882	574089	4.22
13	乙酸丁酯	760514	815320	843962	785375	765115	838594	4.54
14	氯苯	1023355	1096380	1129743	1046449	1030730	1160135	5.22
15	乙苯	2495645	2661290	2800263	2573533	2553767	2764619	4.62
16	间二甲苯	1950156	2065273	2096747	1994205	2080785	2133306	3.33

17	对二甲苯	2359733	2548251	2690802	2458242	2302935	2625042	6.06
18	苯乙烯	1602238	1706964	1761987	1640630	1608077	1776592	4.56
19	邻二甲苯	2197222	2294749	2380697	2256447	2214116	2376015	3.45
20	正壬烷	1315457	1358665	1431752	1326230	1302158	1475370	5.12
21	1,4- 二氯苯	948922	1014670	1038723	961384	946445	1065998	5.11
22	正十六烷	1791995	1915812	1908343	1811132	1763463	1915851	3.78

3.4 室内空气样品测试

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，样品色谱图见图 4，测试结果见表 4。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。按照 GB/T 18883-2020 《室内空气质量标准》附录 F 的规定，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）。

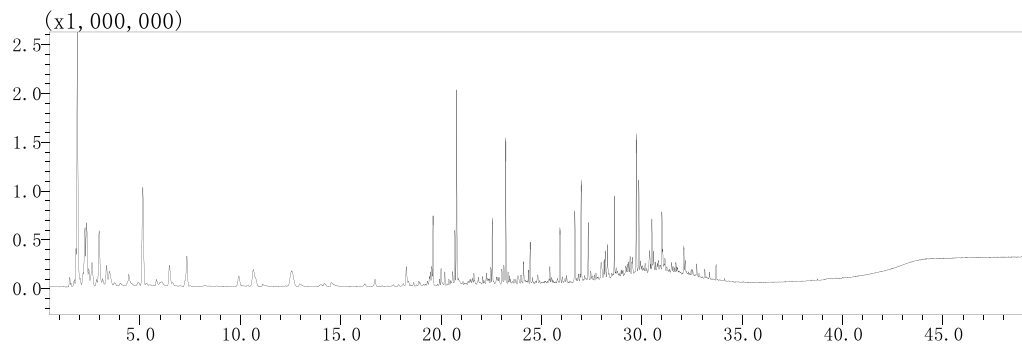


图 4 某室内空气样品色谱图

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

No.	化合物名称	测定结果	No.	化合物名称	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	96
12	四氯乙烯	N.D.	24	TVOC 总量	156

注：1) 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，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 0.994 以上。平行 6 次测定各组分峰面积 RSD 均在 9.0% 以下。空气采样量为 5 L，22 种特征目标化合物检出限在 0.002~0.031 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间，定量限为 0.008~0.102 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间。使用此方法测试某室内空气 TVOC 值为 156 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。该方法可以满足 GB/T 18883-2020 《室内空气质量标准》(征求意见稿) 附录 F 对室内空气中 TVOC 的检测要求。

岛津应用云

