

使用热脱附 GC-MS 系统分析室内空气中的挥发性有机化合物

 北野理基¹、Elgin Ting²、Cynthia Lahey²

1. 株式会社岛津制作所、2. Shimadzu (Asia Pacific) Pte Ltd

方案优势

- ◆ 使用热脱附 GC-MS 系统对 VOCs 进行高灵敏度和高精度的分析。
- ◆ 通过 FASST 方法 (SCAN/SIM 同时测定) 一次完成定量和定性分析。
- ◆ 通过测定室内空气中的 VOCs, 可以获取周围环境的信息。

前言

室内空气中的挥发性有机化合物 (VOCs) 主要来源于涂料和家庭用品挥发出的污染物质, 也有从外部入侵的情况¹⁾。VOCs 会对人体造成严重的健康危害, 例如眼睛和鼻子的炎症、肝脏和中枢神经系统受损¹⁾。室内是人们长期活动的区域, 因此, 对室内空气中的 VOCs 进行监测非常重要。

室内空气中的 VOCs 可以使用热脱附 GC-MS (TD-GCMS) 进行分析。国际标准化组织 (ISO) 16000-6-2011 中使用 TD-GCMS 对 VOCs 进行检测, 定量方法为全扫描 (SCAN) 或选择离子监测 (SIM)。但是 SIM 只能用于定量, 无法对未知组分定性, 而 SCAN 的灵敏度相对较差。理想的方法是利用 SIM 做定量同时使用 SCAN 做定性。

本方案采用 TD-GCMS 分析室内空气中 VOCs。通过 SCAN/SIM 同时测定 (FASST, Fast Automated SCAN/SIM Type) 可同时进行目标化合物的高灵敏度定量和目标组分外 VOCs 的定性。

实验方法

标准曲线绘制及分析条件

以甲醇为溶剂配制浓度为 2.5、5、10、25、50 ng/μL 的标准溶液系列, 各取 1 μL 标准溶液分别注入 5 根装填有 Tenax TA 填料的吸附管中, 作为创建标准曲线的标准样品。5 个样品管中, VOCs 的绝对含量分别为 2.5、5、10、25、50 ng。分析条件如表 1 所示。

表 1 分析条件

[仪器]	
GC-MS:	GCMS-QP2020 NX
热脱附装置:	TD-30
色谱柱:	SH-Rxi™-624Sil MS (60 m x 0.32 mm I.D., df = 1.80 μm) (SGLC、P/N 221-75963-60)
[TD-30]	
解吸温度:	250 °C
解析时间:	10 min
解吸流量:	70 mL/min
冷阱温度:	-25 °C
冷阱解析温度:	250 °C (2 min)
接头温度:	75 °C
阀温度:	185 °C
传输线温度:	220 °C
[GC]	
控制模式:	压力
压力:	200 kPa
载气:	氮气
进样方式:	分流
分流比:	10: 1
柱温箱温度:	35 °C (5 min) – (5 °C/min) – 280 °C (5 min) (以 -10°C/min 的速度降温至 100 °C)
[MS]	
离子源温度:	230 °C
接口温度:	200 °C
测量模式:	FASST
扫描范围:	m/z 20-600
SIM 离子:	参考表 2

表 2 组分信息表

编号	化合物	目标离子	参考离子
1	氯仿	83	85, 47
2	苯	78	77, 50
3	1,2- 二氯乙烷	62	64, 27
4	丙烯酸乙酯	55	73
5	甲基异丁基甲酮	43	58, 100
6	甲苯	91	92
7	乙苯	91	106
8	间二甲苯和对二甲苯	91	106
9	邻二甲苯	91	106
10	1,2- 二氯苯	146	111, 148
11	十六烷	57	71, 85

样品采集

将装有 TenaxTMTA 的 TD 采样管 (P/N: 223-57102-91) 连接到流量可控的采样泵 (GL Sciences, P/N:2702-17576) 上, 如图 1 所示, 进行样品采集。以 66.7mL/min 的流量, 连续采样 1 小时, 采样体积为 4L。

样品采集自三个不同的地点 (Room A, B, C)。Room A 与分析实验室相邻, Room B 远离实验室。Room C 远离实验室且经过翻修。

对 Room B 在墙面粉刷前后进行样品采集, 粉刷前样品标记为 Room B1, 粉刷后样品标记为 Room B2。Room A、B1、C 三个样品采集于同一天。

样品采集完成后, 先测定标准样品, 然后测定各样品。Room B2 样品采集后, 重新绘制标准曲线进行样品的定量。结果以 ng/L 和体积 ppb (ppbv) 表示。

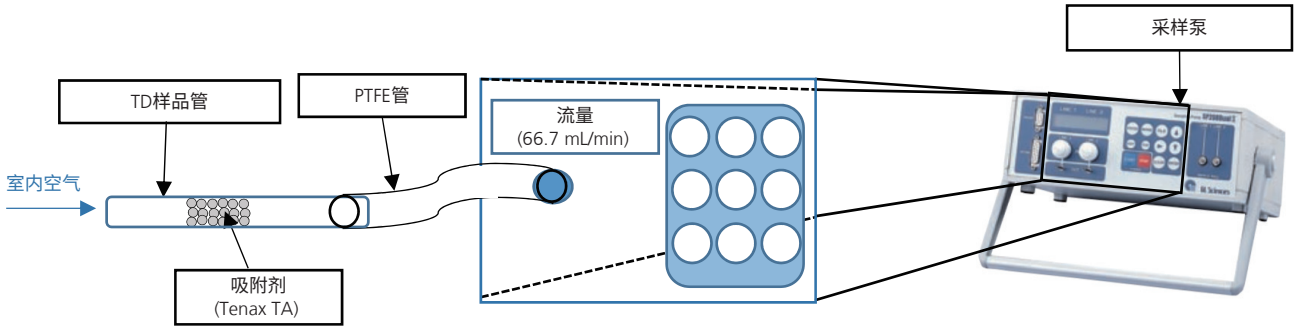


图 1 采样泵和空气收集装置

■ 结果和分析

重复性实验

本方案对 ISO-16000-6 和 Compendium Method TO-17 中相关组分, 进行定量分析^{2),3)}。图 2 为总离子流图 (TIC)。由于无法分离间二甲苯和对二甲苯 (谱峰 8), 因此合并定量。

对 2.5 ng 标准物质平行分析 5 次, 峰面积重现性 RSD% 见表 3。除甲苯和 1,2- 二氯甲苯外, 化合物的 RSD (n=5) 均小于 5.0%, 重复性良好, 甲苯 RSD 为 6.1%, 1,2- 二氯甲苯为 5.0%, 这是因为 TD-30 的短传输线降低了活性化合物的损失。此外, 样品全流路没有冷点, 即使是半挥发有机物 (SVOC) 十六烷, 也获得了良好的重复性, RSD (n=5) 小于 4%。

在本应用中, 将 S/N 大于等于 10 的量作为定量下限。2.5 ng 标准样品的测定结果显示, 该浓度下大部分化合物的 S/N 大于 100, 最低为 47。2.5 ng 是标准曲线的最低浓度, 将其作为定量下限是合适的。

表 3 峰面积重现性以及平均 S/N(n=5, SIM)

编号	化合物	保留时间 (min)	% RSD	S/N 比
1	氯仿	13.285	2.6	241
2	苯	14.655	3.3	477
3	1,2- 二氯乙烷	14.801	4.2	47
4	丙烯酸乙酯	16.648	4.0	314
5	甲基异丁基甲酮	19.442	4.5	731
6	甲苯	20.017	6.1	1255
7	乙苯	24.485	4.2	2605
8	间二甲苯 / 对二甲苯	24.891	4.3	1537
9	邻二甲苯	26.068	4.3	538
10	1,2- 二氯苯	32.700	5.0	576
11	十六烷	48.780	3.9	361

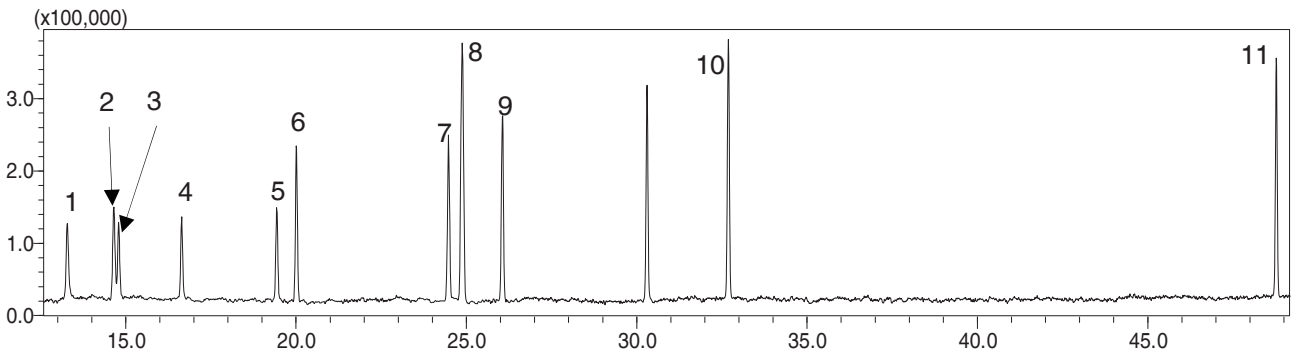


图 2 目标化合物的 TIC(扫描、50 ng 标准样品)

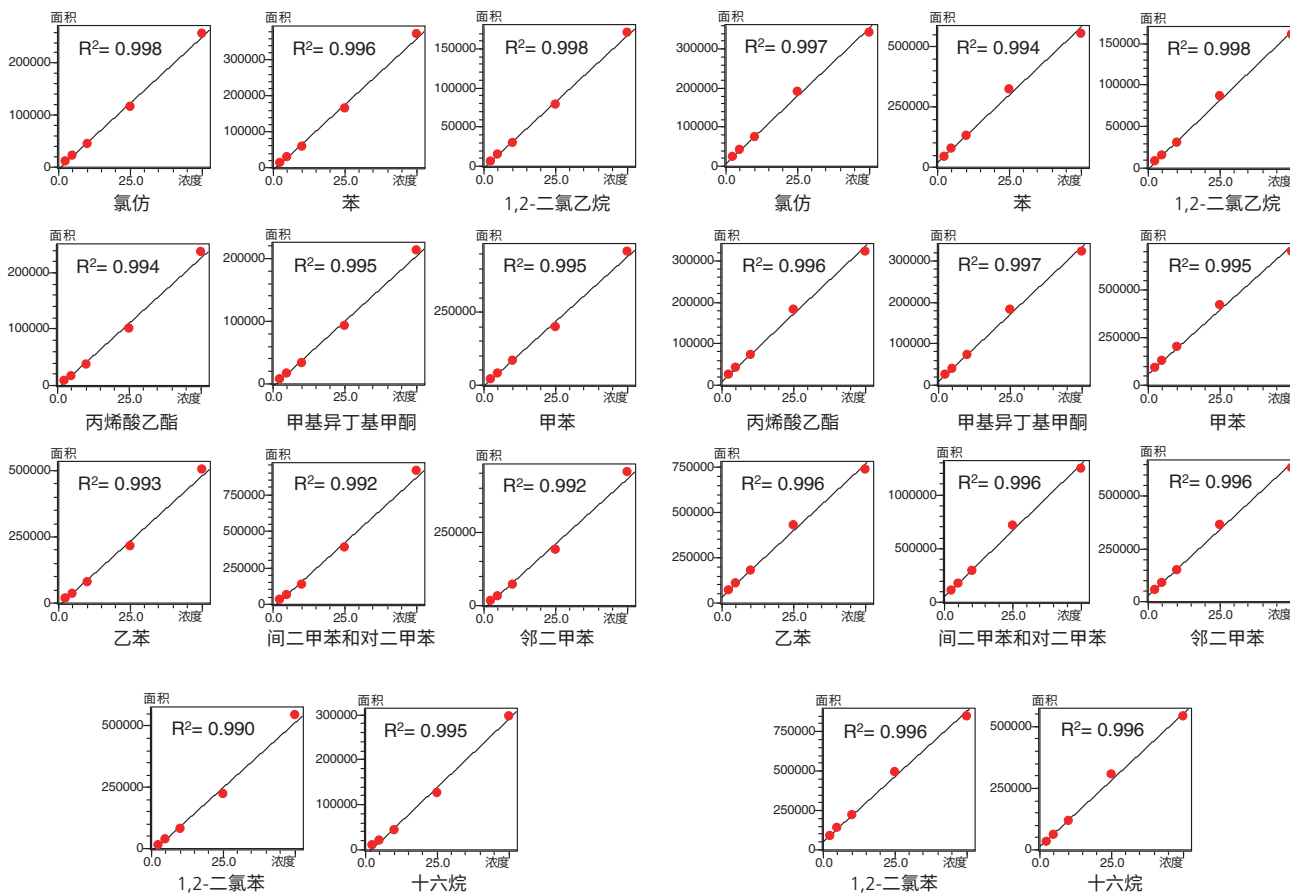


图3 目标化合物的标准曲线 (用于 Room A、B1、C)

图4 目标化合物的标准曲线 (用于 Room B2)

实际样品分析

5 点标准曲线的结果如图 3、4 所示，通过标准曲线计算得到吸附管中样品的绝对量 (ng)，结合采样体积 (L) 进行结果计算，结果以 ng/L 表示，同时以 ppbv 为单位表示计算结果 (公式 (1))。

采样温度为 25 °C，采样处海拔为 0 m，因此采样压力设置为 101325 Pa。

$$ppbv = \frac{ug}{m^3} \times \frac{\text{分子体积 (公升)}}{\text{分子量}} \quad (1)$$

式中:

$$\text{分子体积 (公升)} = 22.41 \times \frac{\text{采样温度 (K)}}{273.15} \times \frac{101325}{\text{采样压力 (Pa)}}$$

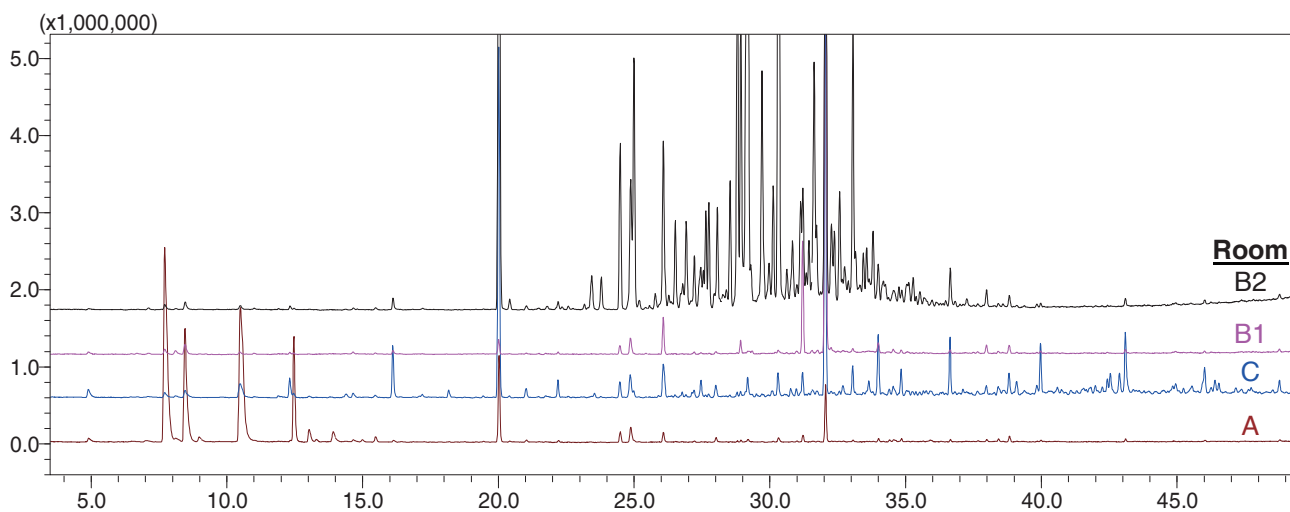


图5 各样品的 TIC 图 (黑色: Room B2、粉色: Room B1、蓝色: Room C、棕色: Room A)

表 4 各样品的定量结果 (ng/L, ppbv)

化合物名称	浓度 (ng/L)				浓度 (ppbv)			
	房间 A	房间 B1	房间 B2	房间 C	房间 A	房间 B1	房间 B2	房间 C
氯仿	5.053	0.453	0.042	1.028	1.035	<LOQ	<LOQ	0.211
苯	3.705	2.844	1.366	7.547	1.160	0.891	0.428	2.364
1,2- 二氯乙烷	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ
丙烯酸乙酯	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
甲基异丁基甲酮	1.310	0.762	0.310	2.816	0.320	0.186	0.076	0.688
甲苯	76.871	11.922	707.54*	322.171	20.398	3.165	187.86*	85.538
乙苯	8.379	6.533	85.889	11.455	1.930	1.505	19.790	2.639
间二甲苯和对二甲苯	6.916	7.307	40.292	9.445	1.593	1.684	9.285	2.177
邻二甲苯	5.035	5.241	48.027	7.737	1.160	1.208	11.067	1.783
1,2- 二氯苯	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ
十六烷	1.255	1.808	0.871	5.114	0.136	0.195	0.094	0.553

* 在 Room B2 中，甲苯的定量离子已饱和，因此使用未饱和的离子进行了定量计算。

比较 Room B1 与其他测定结果，结果显示 Room B1 中大部分 VOCs 的浓度较低（图 5、表 4），产生这一结果的可能原因为 Room B1 很久没有翻修过，并且距离实验室较远。

虽然 Room A 最近未进行翻修，但 VOCs 浓度也高于 Room B1（表 4）。这可能是由于 Room A 位于实验室旁边且两个房间之间没有完全分隔导致。根据 Scan 数据（图 5），与 Room B1 相比，Room A 在 TIC 的前半部分检测到了一些杂质峰，根据相似度检索结果推断这些物质分别为丙酮（7.713 min）、乙腈（8.462 min）、正己烷（10.489 min）、乙酸乙酯（12.468 min），四种物质均为在相邻实验室中使用的有机溶剂，该结果显示这些物质已扩散到 Room A。

粉刷后一周对 Room B2 进行采样，结果显示其 VOCs 含量最高（表 4）。在保留时间 24 min 至 26 min 之间观察到许多峰，并检测出高浓度的甲苯（20.017 min）、均三甲苯（30.321 min）、脂肪烃（24 到 36 min 之间），这些化合物通常用于涂料稀释剂、添加剂和粘合剂中。其中甲苯的目标离子在检测器中饱和，因此，Room B2 中的甲苯的定量离子更换为其他未饱和的离子。

Room C 于两个月前翻修完成，因此 VOC 浓度不像 Room B2 那么高（表 4），这是因为很多 VOCs 已经散去。但是，甲苯浓度依然很高。另外，通过 SCAN 检测到了较高的丁醇（16.107 min），可能来源于翻修中使用的防水水泥（4），这一检测结果也佐证了 Room C 翻修时间不长。

总结

在本应用中，使用 TD-GCMS 的 FASST 方法对室内空气中的 VOCs 进行检测。通过 SIM 实现了高灵敏度分析并获得良好的重现性，通过 Scan 分析确认是否存在目标物以外的有毒 VOCs，同时实现了高灵敏度定量和未知物定性。

参考文献

- 1) United States Environmental Protection Agency. Introduction to Indoor Air Quality. Retrieved From the Environmental Protection Agency website: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/introductionindoor-air-quality>
- 2) International Organization for Standardization 16000-6- 2011. Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID, 2011
- 3) Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, 1999
- 4) Kozicki et al., Emission of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Dispersion and Cementitious Waterproofing Products. *Sustainability*. 10, 2178 (2018)

岛津应用云



GCMS-QP 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。
Rxi 是 Restek Corporation 在美国及其他国家的商标或注册商标。
Tenax 是 Buchem B.V. 的注册商标。
本文是 SHIMADZU (Asia Pacific) Pte. Ltd 在 2020 年发布的内容 (AD-0233)。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2020 年 12 月