

# TD-GCMS 法测定环境空气中挥发性有机物含量

## GCMS-314

**摘要：**本文建立了热脱附 + 气相色谱 - 质谱联用仪测定环境空气中 35 种挥发性有机物含量的分析方法。结果表明：在 5~100 ng 的浓度范围内，各有机化合物的线性相关系数  $r$  均在 0.999 以上，线性关系良好。取 35 种挥发性有机物（浓度 5 ng）标准溶液重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在 10% 以下（1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 RSD 为 15.5%），精密度良好。实际样品在浓度 25 ng 的加标水平下，35 种化合物的加标回收率在 75~110% 之间。本方法参照标准 HJ 644-2013，操作简单方便，可为环境空气中有机化合物的测定提供参考。

**关键词：**热脱附 气相色谱 - 质谱联用仪 环境空气 挥发性有机物

随着生活水平的提高，人们对环境污染越来越重视，特别是与人们息息相关的大气污染。为了扼制环境继续恶化，早在 2013 年国务院就推出了大气十条加大大气污染防治工作。

大气污染的一个重要来源就是有机挥发物，包括卤代烃、苯系物、烃类等化合物。有机挥发物对人的中枢神经系统可以造成不可逆的损害，甚至有致癌和致畸的影响。对动植物，对空气能见度、对气候都有不可估量的负面作用。所以准确的检测手段和有效的

控制尤为重要。

岛津 2017 年推出了最新款热脱附仪 TD-30 系列，可以用于大气中有机挥发物的脱附和富集进样。TD-30 系列产品可以实现重叠进样、条形码读取、样品再回收、内标添加等功能，提高分析效率，极大的方便客户。

本文参考 HJ 644-2013《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样 - 热脱附 / 气相色谱 - 质谱仪》进行实验，实现环境空气中 35 种 VOCs 的定量检测。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

热脱附：TD-30R

气相色谱 - 质谱联用仪：GCMS-QP2020

### 1.2 分析条件

热脱附参数

加热炉温度：300°C

平衡温度：8 min

传输线温度：300°C

接口温度：300°C

气相质谱参数

色谱柱：Rtx-624Sil MS，(60 m×0.32 mm×1.8 μm)

柱温程序：40°C (1 min)\_11°C /min\_200°C (10 min)

载气控制方式：恒线速度 (27.9 cm/sec)

进样方式：分流进样（分流比为 5:1）

离子源温度：200°C

阀温：300°C

冷阱冷却温度：-20°C

冷阱加热温度：300°C

接口温度：260°C

检测器电压：调谐电压

采集方式：FASST

### 1.3 样品前处理

使用采样泵抽取环境空气 2 L 至 Tenax TA 采样管中，抽样速度为 100 mL/min。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品图谱

采用 10  $\mu$ L 进样针吸取 35 种挥发性有机物混合标准溶液 (100 ng) 1  $\mu$ L 直接注入 Tenax TA 采样管中，根据 1.2 中分析条件上机分析，得到 35 种挥发性有机物色谱图见图 1，相关化合物信息见表 1，部分质量色谱图如图 2 所示。

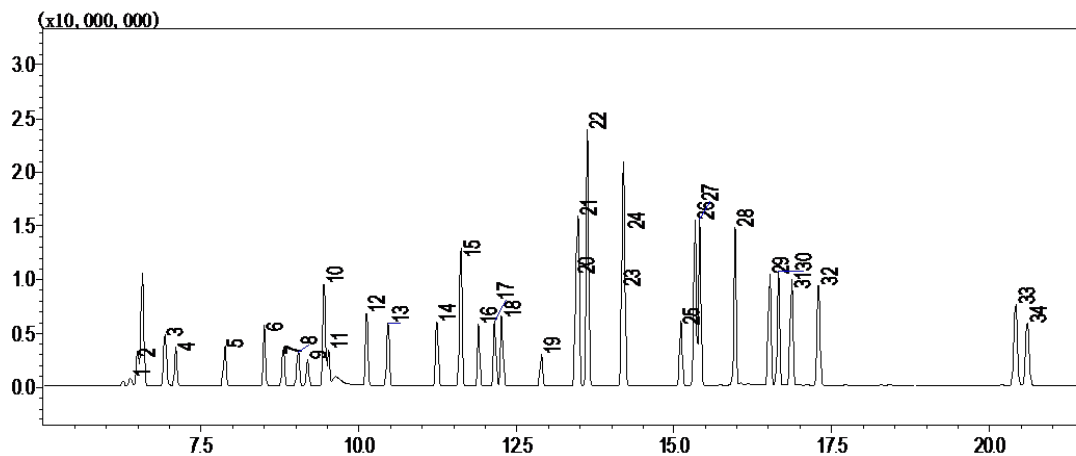
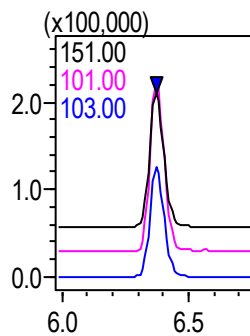


图 1 35 种 VOCs 标准品色谱图 (100 ng)

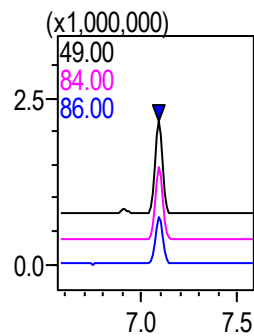
表 1 35 种 VOCs 化合物信息

No.	名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷	6.36	76-13-1	151.00	101.00-103.00
2	1,1- 二氯乙烯	6.485	75-35-4	61.00	96.00-63.00
3	氯丙烯	6.91	107-05-1	41.00	39.00-76.00
4	二氯甲烷	7.08	75-09-2	49.00	84.00-86.00
5	1,1- 二氯乙烷	7.85	75-34-3	63.00	65.00-83.00
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	8.485	156-59-2	61.00	96.00-98.00
7	三氯甲烷	8.785	67-66-3	83.00	85.00-47.00
8	1,1,1- 三氯乙烷	9.02	71-55-6	97.00	99.00-61.00
9	四氯化碳	9.17	56-23-5	117.00	119.00-121.00
10	苯	9.43	71-43-2	78.00	77.00-50.00
11	1,2- 二氯乙烷	9.505	107-06-2	62.00	64.00-49.00
12	三氯乙烯	10.105	79-01-6	130.00	132.00-95.00
13	1,2- 二氯丙烷	10.445	78-87-5	63.00	62.00-41.00
14	顺式 -1,3- 二氯丙烯	11.22	542-75-6	75.00	39.00-77.00
15	甲苯	11.6	108-88-3	91.00	92.00-65.00
16	反式 -1,3- 二氯丙烯	11.88	542-75-6	75.00	39.00-77.00
17	1,1,2- 三氯乙烷	12.135	79-00-5	97.00	83.00-61.00

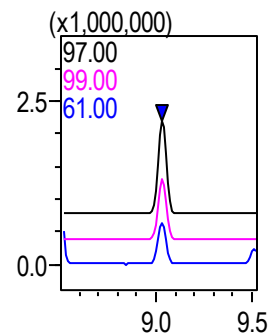
18	四氯乙烯	12.25	127-18-4	166.00	164.00-131.00
19	1,2-二溴乙烷	12.875	106-93-4	107.00	109.00-108.00
20	氯苯	13.42	108-90-7	112.00	77.00-114.00
21	乙苯	13.46	100-41-4	91.00	106
22	间 & 对 - 二甲苯	13.617	108-38-3 106-42-3	106.00	91.00-105.00
23	邻二甲苯	14.15	95-47-6	91.00	106.00-105.00
24	苯乙烯	14.21	100-42-5	104.00	103.00-78.00
25	1,1,2,2-四氯乙烯	15.09	79-34-5	83.00	85.00-95.00
26	4-乙基甲苯	15.315	622-96-8	105.00	120.00-91.00
27	1,3,5-三甲基苯	15.39	108-67-8	105.00	120.00-119.00
28	1,2,4-三甲基苯	15.945	95-63-6	105.00	120.00-119.00
29	1,3-二氯苯	16.495	541-73-1	146.00	148.00-111.00
30	1,4-二氯苯	16.635	106-46-7	146.00	148.00-111.00
31	苜基苯	16.84	100-44-7	91.00	126.00-65.00
32	1,2-二氯苯	17.27	95-50-1	146.00	148.00-111.00
33	1,2,4-三氯苯	20.39	120-82-1	180.00	182.00-184.00
34	六氯丁二烯	20.575	87-68-3	225.00	227.00-223.00



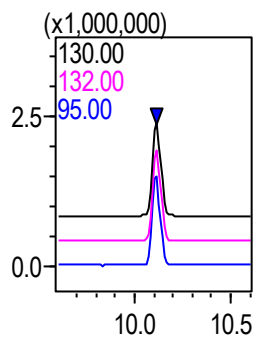
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷



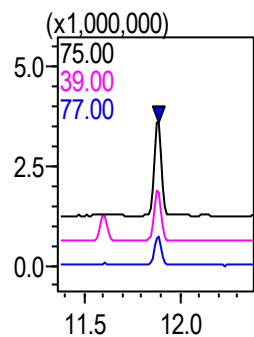
二氯甲烷



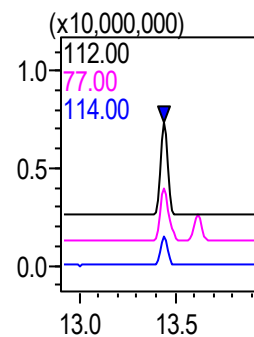
1,1,1-三氯乙烷



三氯乙烯



反式-1,3-二氯丙烯



氯苯

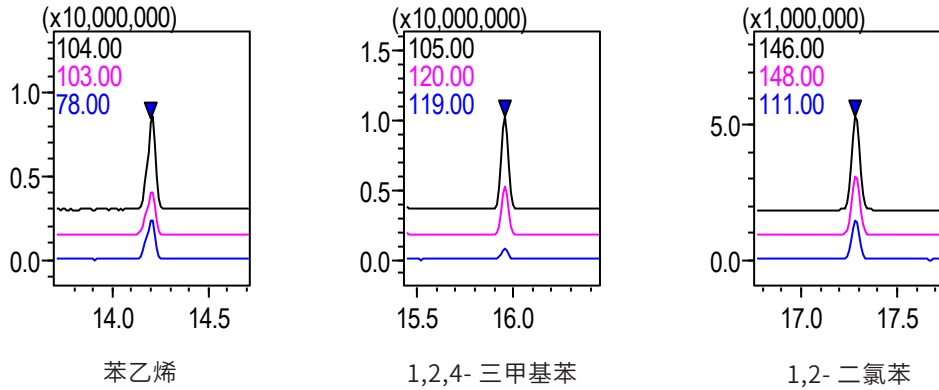
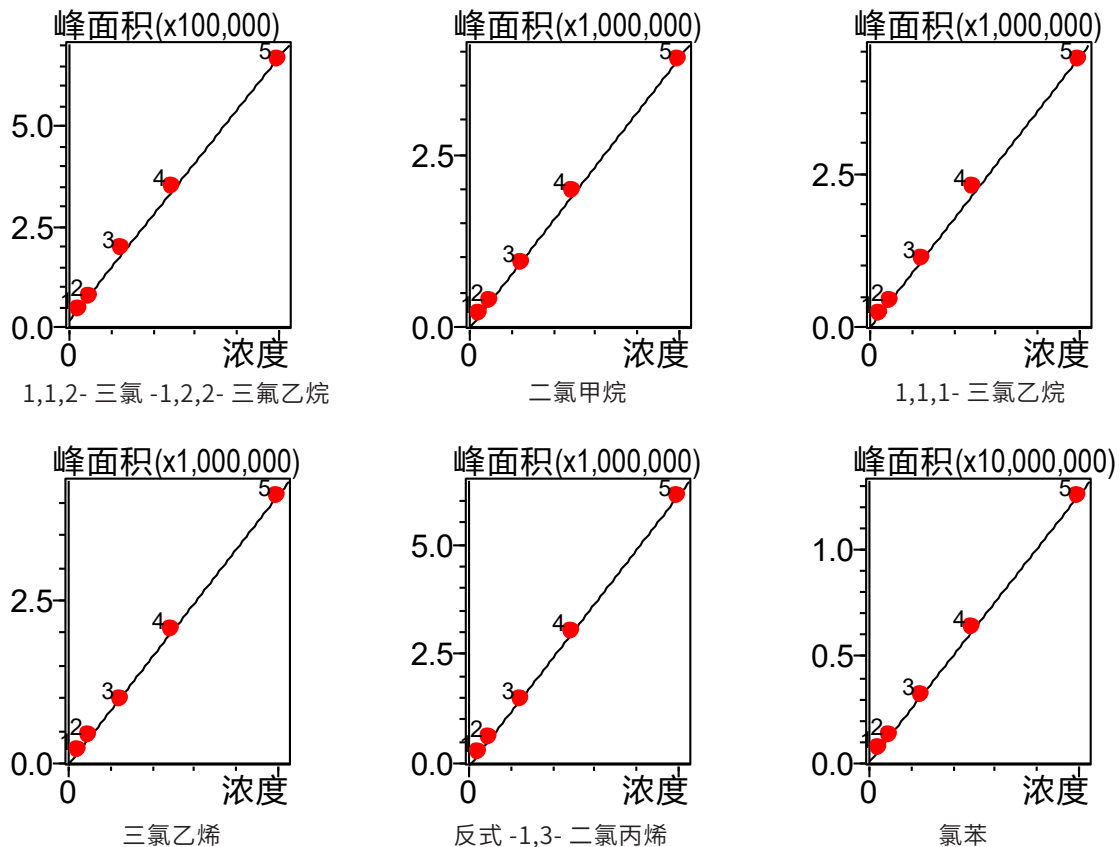


图 2 部分 VOCs 标准品 (25ng) 质量色谱图

## 2.2 标准曲线与检出限

配制 5 个不同浓度的标准品溶液，制作校准曲线，含量分别为 5、10、25、50 和 100 ng。以目标组分含量为横坐标，目标组分峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，见图 3。线性相关系数和检出限见表 2。



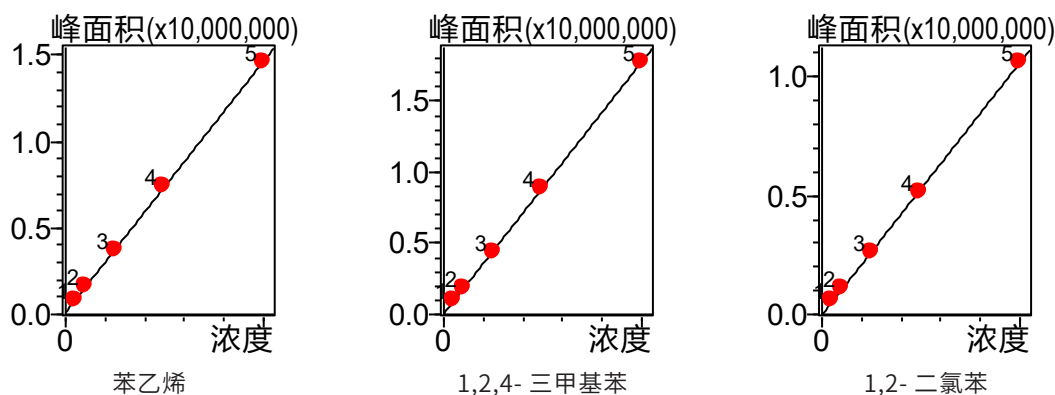


图3 部分 VOCs 化合物校准曲线

表 2 35 种 VOCs 线性相关系数和检出限 (ng)

No.	化合物名称	相关系数 r	检出限	No.	化合物名称	相关系数 r	检出限
1	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氯乙烷	0.9992	0.051	18	四氯乙烯	0.9999	0.005
2	1,1- 二氯乙烯	0.9994	0.019	19	1,2- 二溴乙烷	0.9999	0.008
3	氯丙烯	0.9992	0.013	20	氯苯	0.9999	0.004
4	二氯甲烷	0.9998	0.021	21	乙苯	0.9999	0.004
5	1,1- 二氯乙烷	0.9998	0.003	22	间 & 对 - 二甲苯	0.9998	0.003
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	0.9999	0.008	23	邻二甲苯	0.9999	0.003
7	三氯甲烷	0.9999	0.010	24	苯乙烯	0.9999	0.004
8	1,1,1- 三氯乙烷	0.9997	0.026	25	1,1,2,2- 四氯乙烯	0.9999	0.012
9	四氯化碳	0.9999	0.022	26	4- 乙基甲苯	0.9999	0.004
10	苯	0.9999	0.003	27	1,3,5- 三甲基苯	0.9999	0.004
11	1,2- 二氯乙烷	0.9999	0.101	28	1,2,4- 三甲基苯	0.9999	0.009
12	三氯乙烯	0.9999	0.005	29	1,3- 二氯苯	0.9999	0.003
13	1,2- 二氯丙烷	0.9999	0.018	30	1,4- 二氯苯	0.9998	0.007
14	顺式 -1,3- 二氯丙烯	0.9998	0.004	31	苄基苯	0.9994	0.011
15	甲苯	0.9999	0.005	32	1,2- 二氯苯	0.9998	0.003
16	反式 -1,3- 二氯丙烯	0.9999	0.015	33	1,2,4- 三氯苯	0.9992	0.007
17	1,1,2- 三氯乙烷	0.9999	0.012	34	六氯丁二烯	0.9996	0.019

### 2.3. 重复性结果

取浓度为 5 ng 的 35 种 VOCs 标准样品，重复进样 6 次，各组分浓度及 RSD% 见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷	33613	33079	39339	37190	29932	45920	15.51
2	1,1- 二氯乙烯	160243	156642	161761	149140	143111	165126	5.35
3	氯丙烯	320534	312216	324348	320786	285970	286924	5.68
4	二氯甲烷	159000	157936	162999	152093	142292	159380	4.77
5	1,1- 二氯乙烷	314274	325158	333194	320305	286766	323036	5.08
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	252580	263059	267121	258948	233859	259661	4.62
7	三氯甲烷	190482	198497	202467	195315	175138	198537	5.07
8	1,1,1- 三氯乙烷	177903	179490	187803	178516	167071	184494	3.96
9	四氯化碳	114652	113781	117255	111662	102257	118192	5.09
10	苯	740456	715144	729884	757701	701755	737197	2.70
11	1,2- 二氯乙烷	198918	206073	207512	200542	189024	211256	3.91
12	三氯乙烯	166170	172984	174083	168426	180916	176107	3.07
13	1,2- 二氯丙烷	214753	224823	229412	222038	209128	220377	3.29
14	顺式 -1,3- 二氯丙烯	285068	295576	301396	292428	270965	279873	3.87
15	甲苯	809135	836714	844430	863004	801226	835258	2.75
16	反式 -1,3- 二氯丙烯	251727	258879	264473	256469	230826	241780	4.94
17	1,1,2- 三氯乙烷	185216	194699	197614	192696	180430	189104	3.35
18	四氯乙烯	157092	163161	165489	160134	153845	161494	2.63
19	1,2- 二溴乙烷	168066	176296	179064	173408	163251	172245	3.31
20	氯苯	543356	567184	570473	553359	530186	549503	2.72
21	乙苯	903238	934421	944553	926951	882899	918251	2.44
22	间 & 对 - 二甲苯	771248	798088	799045	782388	749169	770129	2.44
23	邻二甲苯	747050	775614	792819	756198	725567	742731	3.19
24	苯乙烯	706404	727557	733013	704561	680033	660521	3.95
25	1,1,2,2- 四氯乙烷	256811	268507	267062	271788	207869	247600	9.46
26	4- 乙基甲苯	943916	976888	975583	949707	903752	929898	2.95
27	1,3,5- 三甲基苯	761696	796505	786367	765913	742530	753799	2.63
28	1,2,4- 三甲基苯	797860	825808	815401	803032	770210	780595	2.61
29	1,3- 二氯苯	457054	484201	474782	471594	444707	449885	3.34
30	1,4- 二氯苯	464735	488659	485828	478102	451332	458344	3.24
31	苜基苯	725444	729177	726916	719041	577808	642414	9.16
32	1,2- 二氯苯	435247	456946	448627	448764	424423	427118	3.00
33	1,2,4- 三氯苯	293178	307825	300384	300611	291960	281827	3.04
34	六氯丁二烯	117939	125472	124567	124670	114729	114836	4.24

## 2.4. 样品测试结果及回收率

抽取环境空气 2 L 至 Tenax TA 管中做为样品，并另抽取同样体积的空气，添加混标，做为加标样品，加标浓度为 25 ng，平行处理 3 份，样品测定结果以及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品测试结果及加标 (25 ng) 回收率

No.	化合物名称	样品浓度 (ng)	加标后回读值 (ng)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氯乙烷	ND	13.842	16.592	26.513	75.93
2	1,1- 二氯乙烯	ND	20.485	19.467	22.897	83.80
3	氯丙烯	ND	22.083	22.23	26.172	93.98
4	二氯甲烷	8.291	31.759	28.331	30.8	88.02
5	1,1- 二氯乙烷	0.743	23.61	23.954	25.272	94.14
6	顺式 -1,2- 二氯乙烯	ND	23.51	24.143	25.054	96.94
7	三氯甲烷	ND	23.99	24.611	25.477	98.77
8	1,1,1- 三氯乙烷	ND	21.684	22.501	25.207	92.52
9	四氯化碳	1.463	24.718	24.324	27.564	96.29
10	苯	1.556	25.697	26.146	27.297	99.30
11	1,2- 二氯乙烷	3.437	25.864	26.369	27.995	93.22
12	三氯乙烯	1.569	24.593	25.134	26.37	95.19
13	1,2- 二氯丙烷	2.686	26.777	27.431	28.95	100.13
14	顺式 -1,3- 二氯丙烯	0	25.245	25.559	26.541	103.13
15	甲苯	8.162	33.287	34.141	35.915	105.14
16	反式 -1,3- 二氯丙烯	ND	26.049	26.217	27.056	105.76
17	1,1,2- 三氯乙烷	ND	23.695	24.705	25.182	98.11
18	四氯乙烯	1.133	25.451	25.899	26.87	99.76
19	1,2- 二溴乙烷	ND	25.022	25.626	26.265	102.55
20	氯苯	ND	25.472	25.829	26.387	103.58
21	乙苯	1.483	26.742	27.379	27.612	103.05
22	间 & 对 - 二甲苯	1.676	56.131	56.8	57.514	110.28
23	邻二甲苯	0.734	26.249	26.996	27.132	104.23
24	苯乙烯	0.289	27.137	27.567	27.912	109.00
25	1,1,2,2- 四氯乙烷	ND	24.794	25.996	25.14	101.24
26	4- 乙基甲苯	ND	27.066	26.901	26.802	107.69
27	1,3,5- 三甲基苯	ND	25.53	27.249	27.047	106.43
28	1,2,4- 三甲基苯	0.21	26.489	27.236	26.867	106.62
29	1,3- 二氯苯	0.119	24.635	25.864	25.305	100.60
30	1,4- 二氯苯	1.435	25.872	27.115	26.212	99.86
31	苄基苯	2.073	27.1	27.393	26.672	99.93

32	1,2- 二氯苯	0.298	24.678	26.031	25.198	100.02
33	1,2,4- 三氯苯	0.431	23.925	25.958	24.142	96.98
34	六氯丁二烯	0.502	23.287	25.166	24.433	95.17

注：N.D 为未检出

## ■ 结论

采用岛津公司热脱附 (TD-30R) 和气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2020) 分析环境空气中的挥发性有机物, 在 5~100 ng 浓度范围内, 相关系数  $r$  均在 0.999 以上, 取浓度为 5 ng 的 35 种 VOCs 标准品连续进样 6 次, 各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 10% 在以下 (1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷 RSD 为 15.5%), 在浓度为 25 ng 的加标水平下, 各组分的加标回收率分别在 75~110%, 此方法参考 HJ 644-2013, 操作简单方便, 可以为环境空气中有机物的测定提供一定参考。