

# 热脱附/GC-MS 联用技术测定空气中挥发性有机物

原红蕾<sup>1</sup> 谭杰<sup>2</sup>

(1. 武汉仲联诚鉴检测技术有限公司 430000; 2. 武汉海关技术中心 430050)

**摘要:** 目的 探究热脱附/气相色谱质谱联用技术 (GC-MS) 测定空气中挥发性有机物。方法 通过吸附管吸附环境中挥发性有机物, 再加热解析直接进入气质联用仪分析, 外标法定量。结果 配置好甲醇标准混合溶液处于分析条件下进样, 经热脱附, 总计获取 35 种挥发性有机物。各物质在 5~100ng 范围内呈现出良好的线性关系 ( $r > 0.996$ ); 加标回收率试验回收率为 87.2%~113%, 相对标准偏差在 0.8%~8.7%, 准确度加标回收率的相对标准偏差均符合标准范围。结论 热脱附/GC-MS 测定空气挥发性有机物, 具有检出限低、精密度和准确度好优点, 被用于环境空气中挥发性有机物测定效果良好。

**关键词:** 热脱附; 气相色谱质谱联用技术; 空气; 挥发性有机物

挥发有机物是指常压下沸点在 50~260℃之间, 常温下饱和蒸气压大于 133.32Pa 的有机化合物。化合物中含有有机物种类繁多, 挥发性强, 毒性大并成为空气中重要的污染物<sup>[1-3]</sup>。当前大多数挥发性有机体会对人体造成伤害, 具有神经毒性、肾脏及肝脏毒性, 部分物质甚至具有致癌、致畸和致突变性<sup>[3-4]</sup>。同时, 部分挥发性有机物参与光化学反应形成臭氧, 为形成光化学烟雾的前体物。为此有关挥发性有机物研究具有紧迫性、重要性。当前环境空气中挥发性有机物含量偏低, 需富集前处理才可进行仪器分析, 目前多采取固体吸附溶剂解析法、固体吸附热脱附法等, 固体吸附热脱附法具有操作简单、携带方便及检出限低等优点, 采取气相色谱法、气相色谱质谱法测定, 可检测挥发性有机物<sup>[5-6]</sup>。文章就热脱附/气相色谱质谱联用技术 (GC-MS) 测定空气中挥发性有机物效果如下分析, 现报道如下。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂材料与仪器设备

35 种挥发性有机物标准溶液 (甲醇中), 浓度 2000 μg/mL, 北京坛墨质检科技有限公司。甲醇 (色谱级)。吸附管: 不锈钢材质, 内径 5mm, 内装 Carboxen 1000、Carboxen B、Carboxen 1000, 长度为 13mm。氦气: 纯度 ≥ 99.999%。氩气: 纯度 ≥ 99.999%。仪器设备: GCMS-QP2010SE, 电子轰击 (EI) 电离源; 色谱柱 (0.25mm × 1.40um × 60m, TG-VRX 毛细管色谱柱); 热脱附仪 (MARKES TD100-3-XR); 标样加载平台; 老化装置 (BCT

TECHNOLOGY, 北京博赛德科技有限公司); 微量注射器 (10.0、50.0、100、1000ul); 智能吸附管法 VOCs 采样仪 (崂应 3038 型, 10~200ml/min); 一般实验室常用仪器和设备。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 智能吸附管法 VOCs 采样仪条件

流量: 200ml/min, 时间: 50min, 按照设定采样时间、采样体积并完成采样后, 立即密封帽密封两端吸附管, 4℃避光保存, 7 天内分析。

#### 1.2.2 热脱附仪条件

吸附管初始温度: 室温。聚焦冷阱初始温度: 室温。干吹流量: 50ml/min, 干吹时间: 0.5min。吸附管脱附温度: 250℃。吸附采样管脱附时间: 6.0min。脱附流量: 50ml/min, 聚焦冷阱温度: -3℃。聚焦冷阱脱附温度: 250℃, 冷阱脱附时间: 3.0min。传输线温度: 150℃, 分流比: 5:1。

#### 1.2.3 毛细管柱气相色谱仪条件

进样口温度: 200℃, 柱流量 (恒流模式): 1.5ml/min, 升温程序: 初始温度 35℃, 维持 3.2min, 维持 5℃速度升温至 200℃, 并维持 2min。

#### 1.2.4 质谱仪条件

全扫描, 范围 35~270amu, 离子化能量: 70eV, 传输线温度: 280℃, 离子源温度: 250℃。

### 1.3 标准曲线绘制

#### 1.3.1 标准系列配制

选择 2000mg/L 的标准溶液, 选择甲醇定容, 选择系列稀释法配置 5.00、10.0、25.0、50.0、100mg/L 一系列不同浓度的混合标准溶液。

#### 1.3.2 标样加载

老化吸附管装到热脱附标样的机载平台, 选择微量注射器 1.0ul 混合液标准溶液注入空白吸附管, 选择 50ml/min 氮气出扫吸附管 5min, 迅速取下吸附管, 选择密封帽将吸附管两端密封, 可得到含量为 5.00、10.0、25.0、50.0、100ng 的校准系列吸附管。

## 2 结果

### 2.1 标准曲线和相关系数

配置好甲醇标准混合溶液处于分析条件下进样, 经热脱附, 总计获取 22 种挥发性有机物。各物质在 25~200ng 范围内呈现出良好的线性关系 ( $r > 0.996$ )。其中 1,1,2-三氯-1,2,2-三氯乙烷、1,1-二氯乙烯、氯丙烯及二氯甲烷, 四氯化碳、苯以及 1,4-二氯苯等物质未分离, 可通过各物质的特征离子和辅助离子对其进行定性, 无法实现分离, 故将其视为一种物质进行分析, 其他物质可完全分离, 见表 1。

### 2.2 准确度和精密度的测定

老化后吸附采样管装置到热脱附液体标样加载平台上, 选择微量注射器分别取 1.0ul 的 10.0mg/L、1.0ul、50.0mg/L 标准使用液注入空白吸附管, 选择 50ml/min 的 N2 吹扫吸附管 2min, 迅速取下吸附管, 密封帽并密封两端吸附管, 得到含量为 10.0ng、50.0ng 的混合标准溶液。依据仪器参考条件, 并分析样品 TD-GC-MS, 两种浓度分别同时对 6 个空白加标回收率测试。10.0ng 加标回收率试验回收率为 61.5%~120.5%, 精密密度在 1.92%~15.78%; 50.0ng 加标回收率试验回收率在 104.3%~118.5%, 精密密度为 2.38%~12.3%, 准确度加标回收率的相对标准偏差均符合标准范围, 见表 1。

### 2.3 实际样品的测定

本次研究方法对某工业区附近的环境空气做测试。采集样品采取锡纸包好运回实验室马上分析, 分析结果中含有个别化合物检出, 详见表 2。

表 1 标准曲线、方法检出限、回收率

化合物	线性回归方程	相关系数 r	方法检出限 (ug/m <sup>3</sup> )	加标量 10.0ng		加标量 50.0ng	
				平均回收量 (ng)	回收率 (%)	平均回收量 (ng)	回收率 (%)
1,1-二氯乙烯	$Y=5.255e^7-2.985e^6$	0.998	0.0012	10.17	101.7	52.13	104.3
四氯化碳	$Y=3.269e^7-2.966e^6$	0.999	0.0026	6.67	66.7	56.92	103.6
1,1,2-三氯-1,2,2-三氯乙烷	$Y=1.249e^7-1.8e^6$	0.999	0.0045	8.49	84.9	55.12	102.26
六氯丁二烯	$Y=1.08e^7-3.424e^5$	0.999	0.0012	6.55	65.5	54.12	104.63
苯	$y=7.472e^7-2.707e^6$	0.999	0.0002	6.71	67.1	51.56	101.26
3-戊酮	$y=7.588e^7-2.458e^6$	0.999	0.002	6.59	65.9	52.96	104.26
乙酸丁酯	$y=1.649e^7-1.465e^5$	0.999	0.004	6.58	65.8	54.26	104.11
氯丙烯	$Y=5.866e^7-1.59e^5$	0.996	0.004	61.5	61.5	52.11	102.26
乙苯	$y=6.271e^7+5.972e^5$	0.999	0.0042	7.59	75.9	52.58	103.26
对/间二甲苯	$y=3.759e^7+3.058e^6$	0.999	0.0012	76.9	76.9	54.11	104.96
2-庚酮	$y=3.456e^7+3.125e^6$	0.997	0.011	9.12	91.2	51.45	102.36
苯乙烯	$y=3.732e^7+6.996e^5$	0.998	0.0013	8.26	8.26	52.69	103.56
邻二甲苯	$y=4.323e^7+1.700e^6$	0.996	0.0032	7.91	79.1	54.11	104.96
苯甲醛	$Y=3.293e^7+5.707e^6$	0.998	0.0012	9.25	92.5	52.15	102.26
苯基苯	$Y=3.293e^7+5.707e^6$	0.999	0.0024	10.11	101.1	54.11	104.96
1,2-二溴乙烷	$Y=1.104e^7+2.411e^6$	0.999	0.0022	85.2	85.2	52.15	104.15
1,4-二氯苯	$Y=2.539e^7+1.07e^6$	0.997	0.0012	79.2	79.2	54.89	104.59
二氯甲烷	$Y=5.302e^7+1.998e^5$	0.996	0.0022	8.65	86.5	51.15	104.58

表 2 实际气样测定结果 (ng/m<sup>3</sup>)

化合物	乙酸乙酯	甲苯	乙苯	对/间二甲苯	苯乙烯	邻二甲苯	苯甲醛
浓度	0.117	0.015	0.006	0.012	0.008	0.004	0.009

3 讨论

近年来随着国内城市化进程推进，挥发性有机物排放量日益增大，随之而来而大气污染日益加重<sup>[7-8]</sup>。挥发性有机物与 PM2.5 和臭氧污染关系紧密，由于其具有相对较强光化学反应性，为形成臭氧及二次有机气溶胶的重要前体物<sup>[9-10]</sup>。当挥发性有机物与呼吸道、皮肤接触并侵入人体，会引起头晕、头痛、恶心及呕吐等症状，危害人体健康<sup>[11-12]</sup>。为此，快速测定环境中挥发性有机物具体组分和含量，对分析大气污染物及协同控制提供重要决策依据及数据支持。

本次研究中采取热脱附/GC-MS 测定空气挥发性有机物，依据检出限、精密度和精密度等指标验证指出，采取热脱附/GC-MS 可对环境空气中 22 种挥发性有机物进行监测。对上述挥发性有机物线性方程相关系数均为 0.996 以上。以空白样品为基体，开展加标回收率试验，结果指出：10.0ng 加标回收率试验回收率为 61.5%~120.5%，精密度在 1.92%~15.78%；50.0ng 加标回收率试验回收率在 104.3%~118.5%，精密密度为 2.38%~12.3%，准确度加标回收率的相对标准偏差均符合标准范围。上述方式下可满足环境空气中痕量挥发性有机物快速检测，为环境状况及环境质量控制提供技术支持。

综上所述，热脱附/GC-MS 测定空气挥发性有机物，具有检出限低、精密度和准确度好优点，被用于环境空气中挥发性有机物测定效果良好。

参考文献

[1]程伟. 热脱附-冷阱捕集-气相色谱-质谱法测定室内空气中 16 种挥发性有机物[J]. 化学分析计量,2021,30(4):45-49.  
 [2]曲晶明,叶能胜,元学奎,等. 热脱附/气相色谱-质谱法测定环境空气中的挥发性有机物[J]. 分析仪器,2021(4):58-65.

[3]聂灵波,柳立志,杨娇娥,等. 气袋采样 ■ 热脱附气相色谱 ■ 质谱联用法测定汽车内饰 VOC 散发量的不确定度评定[J]. 化学分析计量,2021,30(7):84-88.

[4]冯孙林,万哲慧,夏建东,等. 热脱附-气相色谱质谱法测定环境空气中 22 种挥发性有机物[J]. 四川环境,2021,40(3):64-70.

[5]曹莉,聂绍丽,邓耀军,等. 热脱附-气相色谱法同时测定跑道中总挥发性有机化合物和二硫化碳释放量[J]. 江西化工,2021,37(5):37-40.

[6]马晓平,马慧莲,朱秀华,等. 热脱附-气相色谱-质谱法测定环境空气中 67 种挥发性有机物[J]. 色谱,2019,37(11):1228-1234.

[7]冯丽萍,邓立群,吴香姣. 热脱附-气相色谱-质谱法测定环境空气中挥发性有机物[J]. 仪器仪表与分析监测,2020(4):36-41.

[8]李晶,刘欣,倪朝敏,等. 极性搅拌棒吸附萃取-热脱附-气相色谱/质谱法测定主流烟气捕集液中 4 种酚类物质[J]. 分析科学学报,2018,34(2):181-185.

[9]崔连喜,王艳丽. "吸附管采样-热脱附-气相色谱-质谱法"测定环境空气中 5 种有机硫化物[J]. 化工环保,2021,41(4):518-523.

[10]吴丽. 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定 废气中挥发性有机物的方法研究[J]. 干旱环境监测,2019,33(2):59-66.

[11]黄璐璐,覃仁港,莫达松,等. 热脱附/冷阱捕集-气相色谱法同时测定空气中多种挥发性有机物[J]. 化学分析计量,2018,27(3):48-51.

[12]潘扬昌,黄璐璐,梁勇,等. 活性炭吸附 ■ 热脱附 ■ 气相色谱法测定室内空气中 5 种挥发性卤代烃[J]. 化学分析计量,2018,27(4):21-24.

原红蕾, 1992.06.28, 女, 本科, 初级, 研究方向: 热脱附-气质, 测气中 VOC 和 TVOC

武汉仲联诚鉴检测技术有限公司