

室内空气中总挥发性有机物的测定

陈卿卿

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

摘要: 采用吸附管采集室内空气中的挥发性有机物, 将吸附管置于热解吸仪中解吸, 经气相色谱分离后, 用质谱检测器进行检测。以保留时间和特征离子, 结合标准质谱图比较进行定性, 外标法定量 (除甲苯外其他 21 个组分用特征离子峰面积进行定量、甲苯及其他未知峰用全扫峰面积定量)。各组分线性相关系数均大于 0.99。

关键词: 气相色谱-质谱法; 室内空气; 挥发性有机物

1 参考标准

参照《GB/T 18883-2022 室内空气质量标准》征求意见稿

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 氦气 (He): 99.999 %。

2.1.2 氮气 (N₂): 99.999 %。

2.1.3 甲醇 (CH₃OH): 色谱纯。

2.1.4 标准储备溶液 ($\rho = 1000 \text{ mg/L}$): 市售有证标准物质, 也可用标准物质配制, 用甲醇稀释至所需质量浓度。

2.1.5 吸附管: 不锈钢或玻璃材质, 外径 6.3 mm, 内径 5 mm, 长 90 mm (或 180 mm), 填充至少 200 mg 粒径为 0.18 mm ~ 0.25 mm (60 目 ~ 80 目) 的 Tenax TA 吸附剂。

2.2 仪器设备

2.2.1 热解吸仪(TDA): 能对吸附管进行二次热解吸, 并将解吸气用惰性气体载带进入气相色谱仪。解吸温度、时间和载气流速是可调的。冷阱可将解吸样品进行浓缩。

2.2.2 气相色谱-质谱仪: S900 GC-MSD。(EI 电离源)

2.2.3 色谱柱: DB-5MS 30m*0.25mm*0.25 μm , 或其他等效非极性石英毛细管柱。

2.2.4 老化装置: 老化装置的最高温度应能达到 350 °C 以上, 最大载气流量至少能达到 100 mL/min。

2.2.5 采样泵: 恒流空气个体采样泵, 流量范围 0.02 L/min ~ 0.5 L/min, 流量误差应小于 5%。

2.2.6 皂膜流量校准：能在 10 mL/min ~ 500 mL/min 内精确测定流量，流量精度 2 %。

2.2.7 微量注射器：10 μ L。

2.2.8 标定平台

3 溶液配制

3.1 标准溶液配制

分别吸取不同体积的标准储备溶液，用甲醇定容，配制质量浓度分别为 2.5 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的标准系列溶液。

用微量注射器移取 10 μ L 标准系列溶液注入到液体外标法制备标准系列的注射装置中，连接上老化好的吸附管，以 100 mL/min 的流量通氮气 10 min 后取下，密封吸附管两端。制备成特征目标化合物含量分别为 25 ng、50 ng、100 ng、200 ng、500 ng 和 1000 ng 的标准系列管。

3.2 样品采集

将活化好的吸附管与采样泵用硅橡胶管连接。采样流量：100 mL/min；采样时间：45 min。

4 测定

4.1 热解吸参考条件

一次解吸温度：300 $^{\circ}$ C；解吸时间：15min；冷阱温度：初始温度-15 $^{\circ}$ C；二次解吸温度：300 $^{\circ}$ C，升温速率 3000 $^{\circ}$ C/min，解吸时间 3min，载气：氦气；吸附管脱附流速：30mL/min；传输线温度：300 $^{\circ}$ C

4.2 色谱条件

4.2.1 色谱柱：DB-5MS 石英毛细管柱，柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μ m

4.2.2 色谱柱温度：初温 40 $^{\circ}$ C，保持 15 min，以 10 $^{\circ}$ C/min 升到 280 $^{\circ}$ C，保持 2 min

4.2.3 检测器温度：250 $^{\circ}$ C

4.2.4 进样口温度：290 $^{\circ}$ C

4.2.5 载气流量（He）：0.8 mL/min

4.2.6 分流比：15:1

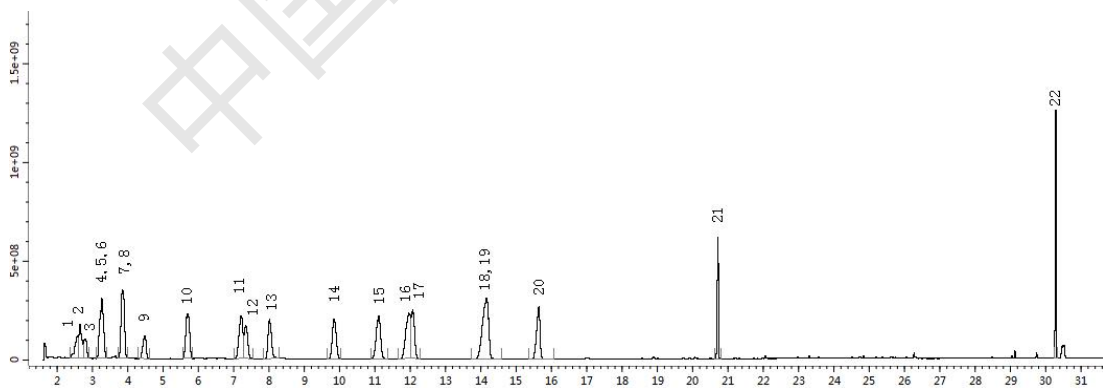
4.3 质谱条件

电子轰击离子源（EI⁺）；电子能量：70 eV；离子源温度：250 $^{\circ}$ C；传输线温度：250 $^{\circ}$ C；全扫描/选择离子扫描模式，质谱 40 amu 至 300 amu。特征目标化合物测定参考参数见下表。

表 1 22 种挥发性有机物 (TVOC) 测定参考参数

序号	化合物	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
1	正己烷	41,86	57
2	乙酸乙酯	45,43	61
3	三氯甲烷	47	83
4	苯	77	78
5	四氯化碳	78	117
6	环己烷	56	84
7	正庚烷	71	43
8	三氯乙烯	95	60
9	甲基环己烷	55	83
10	甲苯	76	91
11	正辛烷	43	85
12	四氯乙烯	129	166
13	乙酸丁酯	43	56
14	氯苯	112	77
15	乙苯	106	91
16	间/对二甲苯	106	91
17	苯乙烯	91	104
18	邻二甲苯	106	91
19	正壬烷	57	43
20	1,4-二氯苯	111	146
21	正十六烷	71	57

4.4 典型谱图



1.正己烷; 2.乙酸乙酯; 3.三氯甲烷; 4.苯; 5.四氯化碳; 6.环己烷; 7.正庚烷; 8.三氯乙烯; 9.甲基环己烷;
 10.甲苯; 11.正辛烷; 12.四氯乙烯; 13.乙酸丁酯; 14.氯苯; 15.乙苯; 16.间二甲苯; 17.对二甲苯; 18.苯乙
 烯; 19.邻二甲苯; 20.正壬烷; 21.1,4-二氯苯; 22.正十六烷

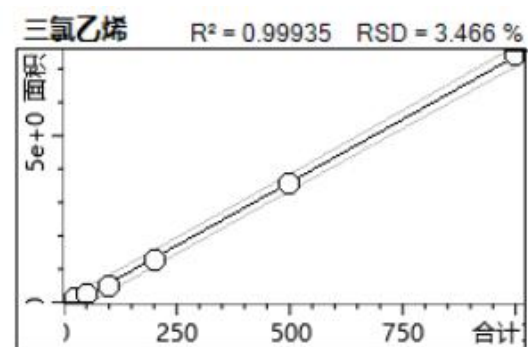
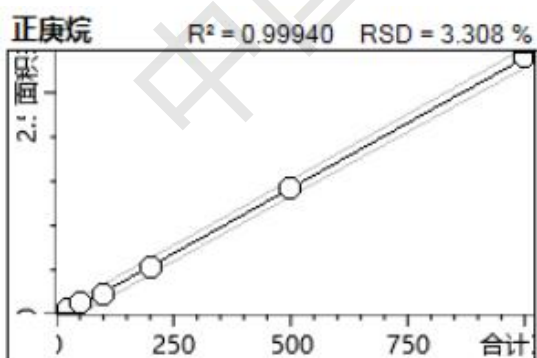
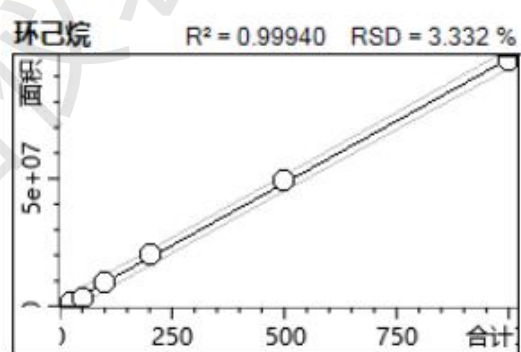
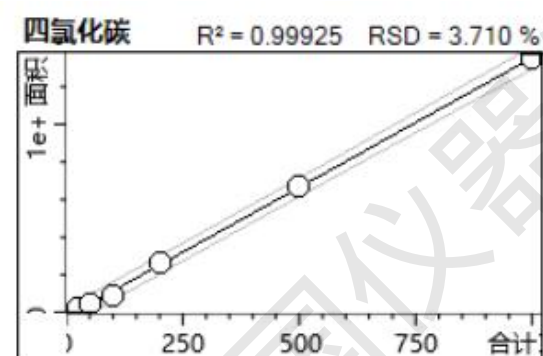
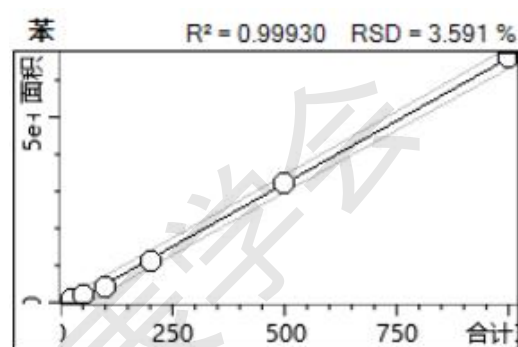
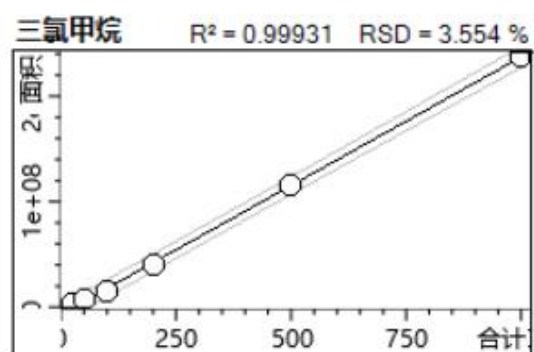
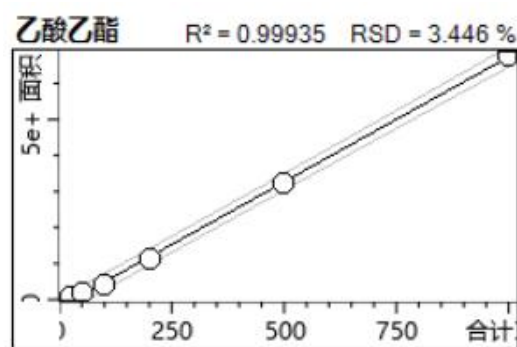
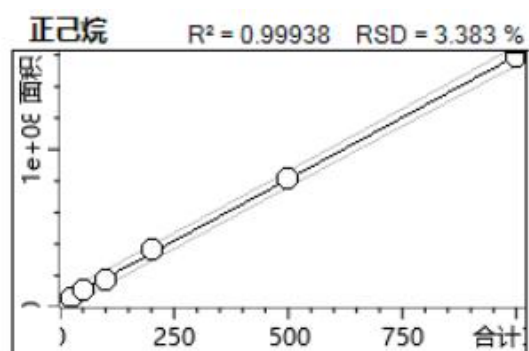
图 1 22 种挥发性有机物 (TVOC) 全扫典型色谱图 (浓度 1000ng)

4.5 重复性实验

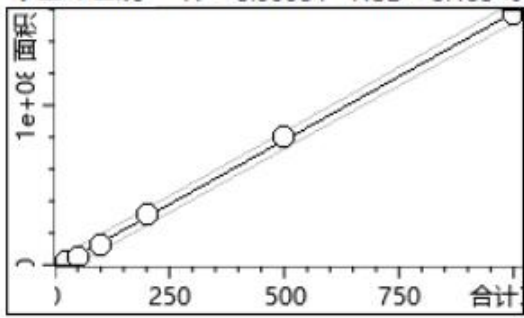
表 2 22 种挥发性有机物 (TVOC) 重复性数据 (浓度 500 ng)

目标物名称	面积 RSD%
正己烷	10.324
乙酸乙酯	8.820
三氯甲烷	12.698
苯	8.286
四氯化碳	10.292
环己烷	10.139
正庚烷	9.211
三氯乙烯	6.505
甲基环己烷	10.253
甲苯	6.460
正辛烷	6.791
四氯乙烯	5.417
乙酸丁酯	6.599
氯苯	6.546
乙苯	6.412
间/对二甲苯	5.783
苯乙烯	6.191
邻二甲苯	6.089
正壬烷	6.345
1,4-二氯苯	5.243
正十六烷	6.017

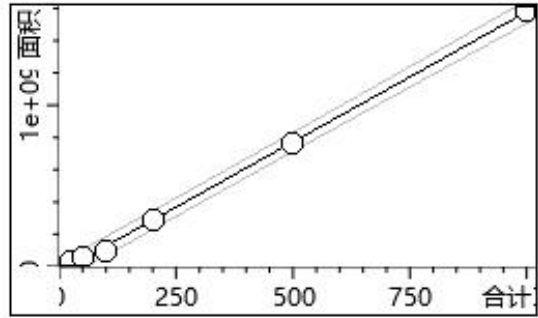
4.6 标准曲线



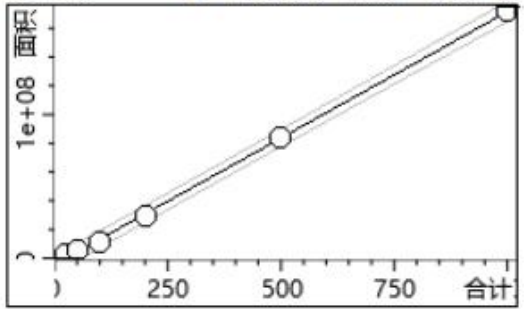
甲基环己烷 $R^2 = 0.99934$ RSD = 3.485 %



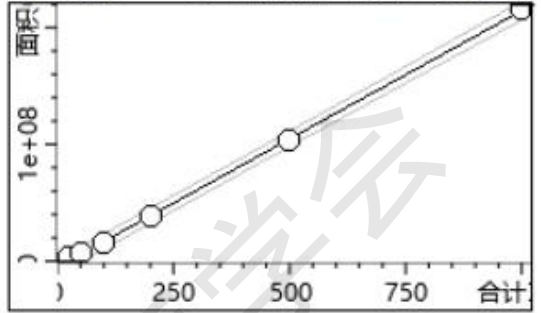
甲苯 $R^2 = 0.99922$ RSD = 3.778 %



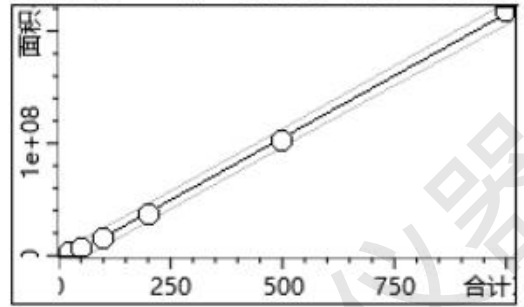
正辛烷 $R^2 = 0.99933$ RSD = 3.507 %



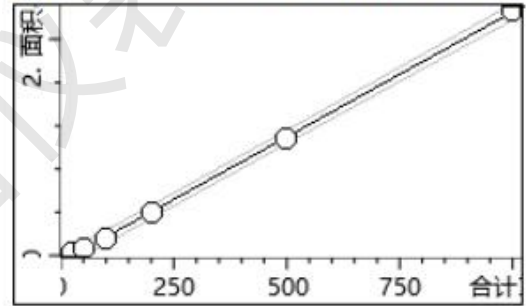
四氯乙烯 $R^2 = 0.99947$ RSD = 3.131 %



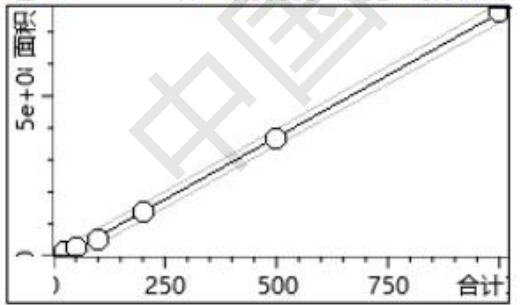
乙酸丁酯 $R^2 = 0.99920$ RSD = 3.832 %



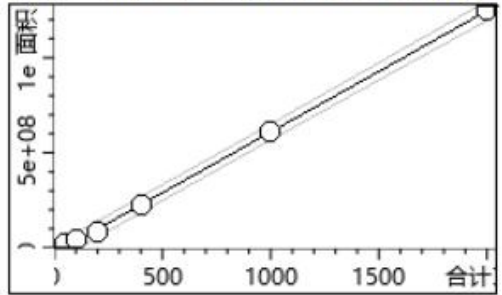
氯苯 $R^2 = 0.99959$ RSD = 2.757 %

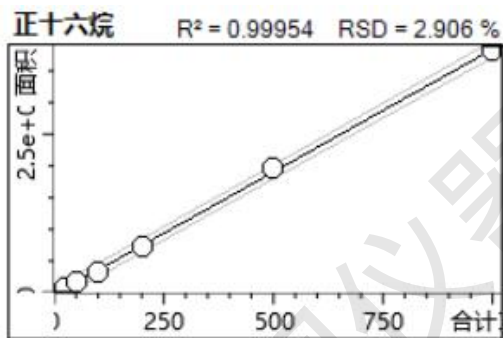
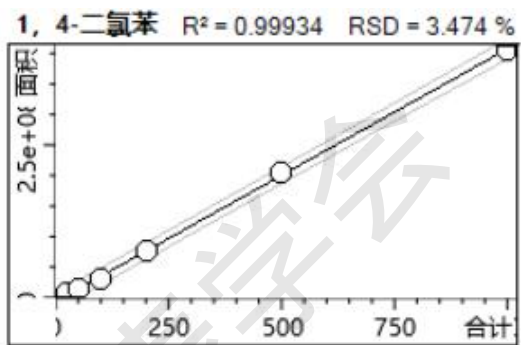
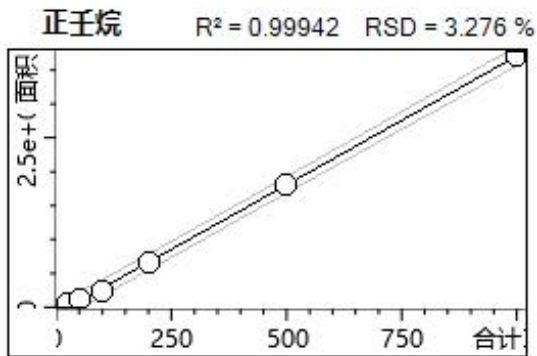
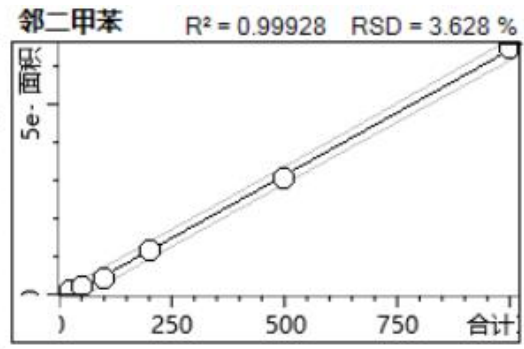
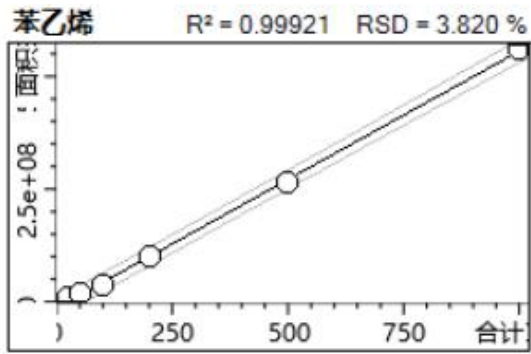


乙苯 $R^2 = 0.99935$ RSD = 3.444 %



间/对二甲苯 $R^2 = 0.99936$ RSD = 3.441 %





4.7 检出限

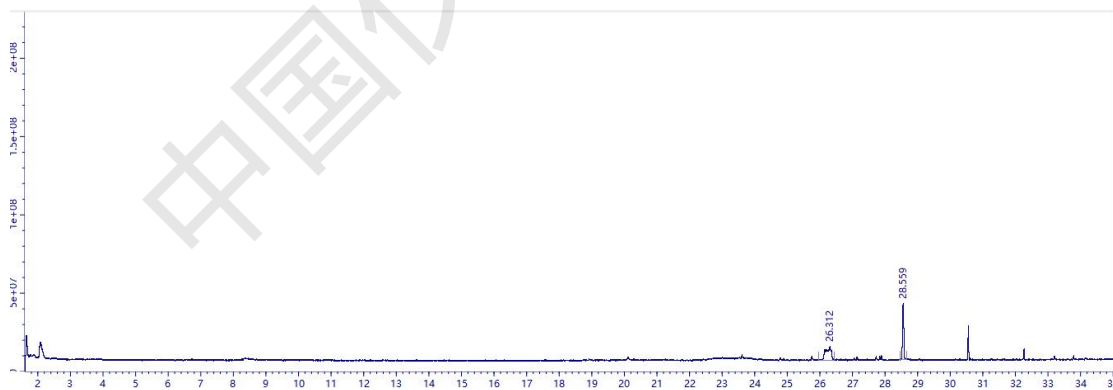
以采集样品 4.5L 计，本方法的检出限、定量限如下表所示：

组分名	含量	含量	含量	含量	含量	含量	含量	检出限 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	定量限 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	GB/T 1888-2022 检出限[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]	[ng]			
正己烷	5.03	5.47	5.16	4.70	4.92	4.98	4.74	0.18	0.74	0.3
乙酸乙酯	3.83	4.90	4.59	4.86	5.58	5.40	5.84	0.47	1.90	0.5
三氯甲烷	4.04	4.81	5.43	4.88	5.43	5.29	5.12	0.34	1.37	0.4
苯	4.13	4.76	5.30	5.15	5.16	5.21	5.30	0.30	1.19	0.3
四氯化碳	4.61	4.86	4.96	4.51	4.53	5.98	5.55	0.39	1.57	0.5
环己烷	4.14	5.63	4.53	4.56	4.91	5.25	5.97	0.46	1.82	0.5

正庚烷	4.82	5.67	5.74	4.51	4.82	5.02	4.44	0.36	1.45	0.4
三氯乙烯	4.80	5.03	5.40	5.41	4.51	4.96	4.89	0.23	0.91	0.4
甲基环己烷	3.91	5.36	5.18	4.80	5.09	5.22	5.43	0.36	1.45	0.6
甲苯	4.47	4.83	4.70	4.73	3.98	6.80	5.50	0.64	2.55	0.7
正辛烷	3.99	6.21	5.28	5.34	4.85	5.52	3.81	0.60	2.40	0.6
四氯乙烯	3.27	5.53	5.14	5.63	5.55	5.30	4.57	0.59	2.35	0.6
乙酸丁酯	2.93	5.59	4.71	4.67	5.35	5.90	5.85	0.73	2.91	0.8
氯苯	3.14	6.04	5.15	5.43	5.34	4.98	4.92	0.63	2.52	0.7
乙苯	3.62	5.05	4.78	4.83	4.66	6.10	5.97	0.59	2.34	0.7
间/对二甲苯	3.74	5.11	4.68	4.75	4.63	6.00	6.10	0.58	2.32	0.6
苯乙烯	3.50	5.15	4.95	5.00	4.97	5.98	5.44	0.53	2.11	0.9
邻二甲苯	3.46	5.19	4.92	4.84	4.72	5.93	5.95	0.59	2.37	0.6
正壬烷	3.63	6.07	5.47	5.17	5.13	5.25	4.29	0.56	2.25	0.7
1,4-二氯苯	2.78	5.41	5.32	5.30	5.26	5.62	5.31	0.69	2.76	0.8
正十六烷	3.39	5.09	5.05	5.05	4.96	6.23	5.22	0.58	2.33	1.0

表 4 22 种挥发性有机物 (TVOC) 最低检出限

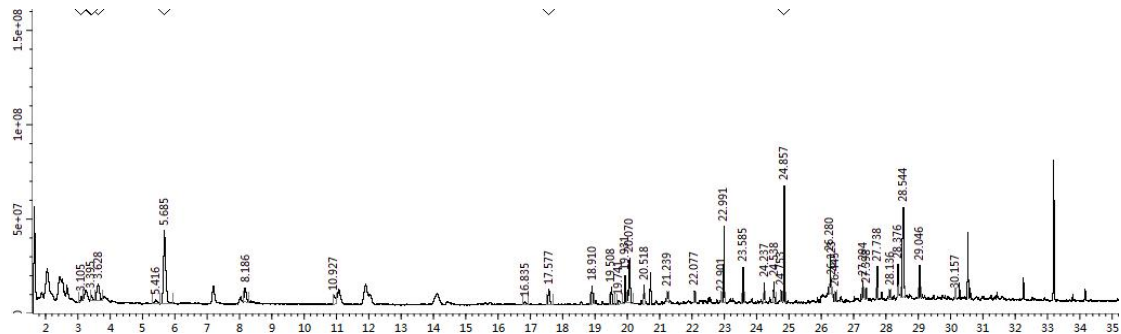
4.8 空白全扫谱图及分析结果



Group	Σ Concentration / (μg/m ³)	Name	Ret. time, min	Area	Heigh	Concentration/(μg/m ³)
其他未知峰	22.99	其他未知峰1	26.31	97520584.01	8900309.10	13.14
		其他未知峰1	28.56	73115948.44	35982611.87	9.85
合计	22.99					22.99

图 2 空白谱图及结果

4.9 样品 1 典型全扫谱图及分析结果

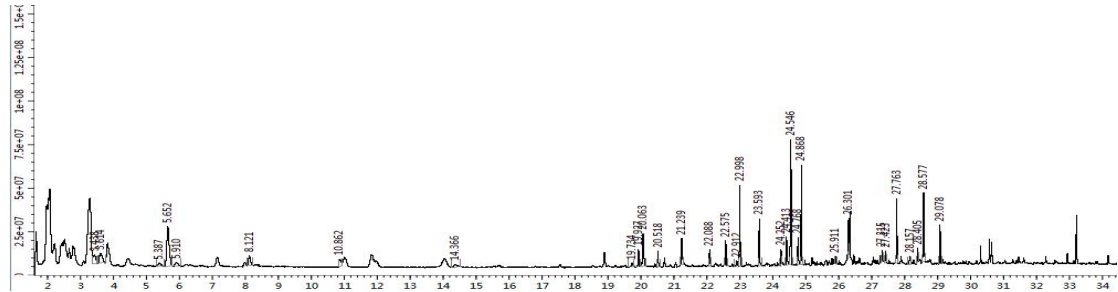


Group	Σ Concentration / (μg/m ³)	Name	Ret. time, min	Area	Height	Concentration/(μg/m ³)
正己烷	4.16	正己烷	2.54	3064817.80	503756.18	4.16
乙酸乙酯	6.99	乙酸乙酯	2.66	2116883.96	579350.55	6.99
三氯甲烷	1.17	三氯甲烷	2.78	1296365.95	252905.82	1.17
苯	3.09	苯	3.21	9405561.67	1884068.32	3.09
四氯化碳	3.05	四氯化碳	3.28	1849920.94	296172.53	3.05
环己烷	1.56	环己烷	3.29	682056.96	103876.76	1.56
正庚烷	1.63	正庚烷	3.83	2172720.16	454105.43	1.63
三氯乙烯	0.52	三氯乙烯	3.84	174141.73	45668.81	0.52
甲基环己烷	0.54	甲基环己烷	4.47	386156.57	62890.44	0.54
甲苯	25.78	甲苯	5.68	191303091.17	38811026.25	25.78
正辛烷	0.62	正辛烷	7.18	513089.18	100008.66	0.62
四氯乙烯	0.75	四氯乙烯	7.35	735476.26	147315.66	0.75
乙酸丁酯	3.20	乙酸丁酯	8.02	3187927.12	648089.03	3.20
氯苯	0.17	氯苯	9.84	221656.65	42430.03	0.17
乙苯	5.35	乙苯	11.07	18873229.80	3175272.03	5.35
二甲苯	18.50	间/对二甲苯	11.89	39573169.35	4029344.30	13.75
		邻二甲苯	14.14	13986209.05	1864538.56	4.75
苯乙烯	2.28	苯乙烯	14.07	5898565.40	761941.16	2.28
正壬烷	0.40	正壬烷	15.60	709159.86	167056.43	0.40
1, 4-二氯苯	5.38	1, 4-二氯苯	20.72	9848810.32	4596533.21	5.38
正十六烷	1.23	正十六烷	30.27	2034217.97	1593078.90	1.23
其他未知峰	122.07	其他未知峰1	3.10	7292987.90	2483575.96	0.98
		其他未知峰2	3.40	12513221.54	3526416.79	1.69
		其他未知峰3	3.63	48185797.34	8453733.13	6.49
		其他未知峰4	5.42	11199729.65	1998341.62	1.51
		其他未知峰5	8.19	34849851.71	7600776.16	4.70
		其他未知峰6	10.93	19222364.33	4570445.00	2.59
		其他未知峰7	16.84	7000074.46	1690374.51	0.94
		其他未知峰8	17.58	29804380.77	8160240.10	4.02
		其他未知峰9	18.91	27318490.74	9663022.63	3.68
		其他未知峰10	19.51	25091299.09	8850681.48	3.38
		其他未知峰11	19.74	8176318.68	2133405.49	1.10
		其他未知峰12	19.93	30889194.29	14595371.49	4.16
		其他未知峰13	20.07	69395875.86	23832376.78	9.35
		其他未知峰14	20.52	18262778.68	9747103.42	2.46
		其他未知峰15	21.24	12771704.45	5184187.88	1.72
		其他未知峰16	22.08	10502367.21	6189254.69	1.42
		其他未知峰17	22.90	4670667.69	2803728.15	0.63
		其他未知峰18	22.99	63307793.93	40438616.29	8.53
		其他未知峰19	23.59	28807255.07	19106694.88	3.88
		其他未知峰20	24.24	15040704.68	10429872.77	2.03
		其他未知峰21	24.54	19835558.26	11073147.39	2.67
		其他未知峰22	24.75	9176065.27	5960061.08	1.24
		其他未知峰23	24.86	88632197.25	61698827.67	11.94
		其他未知峰24	26.28	26370402.59	19371410.40	3.55
		其他未知峰25	26.32	9585904.09	7501292.88	1.29
		其他未知峰26	26.44	6818248.42	4762453.86	0.92
		其他未知峰27	27.29	11672633.73	8834800.27	1.57
		其他未知峰28	27.40	7352453.40	5361714.79	0.99
		其他未知峰29	27.74	25123435.99	16916138.30	3.39
		其他未知峰30	28.14	9192999.42	4554106.28	1.24
		其他未知峰31	28.38	23978059.75	17143353.28	3.23
		其他未知峰32	28.54	155733909.18	47723637.62	20.98
		其他未知峰33	29.05	24372172.50	17148816.63	3.28
		其他未知峰34	30.16	3830694.97	2544373.67	0.52
合计	208.45					208.45

图 3 样品 1 谱图及结果

该样品含有：苯：3.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、甲苯：25.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、二甲苯：18.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、总 TVOC：185.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （扣除空白）均低于标准限值。

4.10 样品 2 典型全扫谱图及分析结果



Group	Σ Concentration / ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Name	Ret. time, min	Area	Height	Concentration/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
正己烷	9.91	正己烷	2.54	7307403.59	1257309.02	9.91
乙酸乙酯	7.49	乙酸乙酯	2.66	2268297.67	633944.81	7.49
三氯甲烷	18.46	三氯甲烷	2.77	20406009.44	4087034.59	18.46
苯	3.34	苯	3.21	10148382.97	2065628.45	3.34
四氯化碳	96.67	四氯化碳	3.27	58707447.82	9634064.53	96.67
环己烷	27.02	环己烷	3.29	11843750.15	1909029.98	27.02
正庚烷	10.25	正庚烷	3.81	13636235.41	2577142.91	10.25
三氯乙烯	1.44		3.83	482861.29	131958.67	1.44
甲基环己烷	8.36	甲基环己烷	4.45	5934556.26	913308.37	8.36
甲苯	16.39	甲苯	5.65	121636335.44	22780698.20	16.39
正辛烷	1.25	正辛烷	7.14	1026450.22	189877.90	1.25
四氯乙烯	0.79	四氯乙烯	7.29	771687.76	161129.59	0.79
乙酸丁酯	2.11	乙酸丁酯	7.99	2097120.94	442296.67	2.11
氯苯	0.15	氯苯	9.79	193361.16	36044.13	0.15
乙苯	3.86	乙苯	11.03	13628577.67	2135415.59	3.86
二甲苯	13.79	间/对二甲苯	11.97	27326168.58	1470605.27	9.49
		邻二甲苯	14.05	12646689.86	1729856.74	4.30
苯乙烯	1.62	苯乙烯	13.98	4194176.10	597299.73	1.62
正壬烷	0.32	正壬烷	15.57	569337.47	135476.27	0.32
1,4-二氯苯	1.65	1,4-二氯苯	20.72	3024360.26	1366848.32	1.65
正十六烷	1.41	正十六烷	30.30	2319276.40	1738316.22	1.41
其他未知峰	126.58	其他未知峰1	3.44	29293337.94	4923588.02	3.95
		其他未知峰2	3.61	34615053.76	5339273.76	4.66
		其他未知峰3	5.39	10201235.28	1660871.88	1.37
		其他未知峰4	5.91	12735749.92	2057848.12	1.72
		其他未知峰5	8.12	23999301.36	5551264.50	3.23
		其他未知峰6	10.86	19173872.42	4332477.13	2.58
		其他未知峰7	14.37	12162903.96	1598707.25	1.64
		其他未知峰8	19.73	7091871.11	2178403.81	0.96
		其他未知峰9	19.93	20861667.68	9950237.20	2.81
		其他未知峰10	20.06	48180804.09	18742839.14	6.49
		其他未知峰11	20.52	17163938.40	8985345.59	2.31
		其他未知峰12	21.24	31374594.09	14876506.69	4.23
		其他未知峰13	22.09	15822574.69	9042246.49	2.13
		其他未知峰14	22.57	24647389.07	14259793.48	3.32
		其他未知峰15	22.91	7350663.52	3046191.05	0.99
		其他未知峰16	23.00	73747364.57	46403292.88	9.94
		其他未知峰17	23.59	39759574.50	27073741.85	5.36
		其他未知峰18	24.25	12865173.79	8822507.07	1.73
		其他未知峰19	24.41	33635186.32	16352297.50	4.53
		其他未知峰20	24.55	128117020.89	71950310.05	17.26
		其他未知峰21	24.77	25146719.18	15611766.28	3.39
		其他未知峰22	24.87	82362375.90	57125001.28	11.10
		其他未知峰23	25.91	8001607.49	4267548.60	1.08
		其他未知峰24	26.30	25473316.62	20432536.01	3.43
		其他未知峰25	27.32	8432972.64	6340015.70	1.14
		其他未知峰26	27.42	7567740.32	6097296.27	1.02
		其他未知峰27	27.76	53454808.54	36855917.47	7.20
		其他未知峰28	28.16	9484386.05	4512525.58	1.28
		其他未知峰29	28.40	10728612.08	7558960.89	1.45
		其他未知峰30	28.58	73051222.48	39213670.25	9.84
		其他未知峰31	29.08	32932654.43	22190434.37	4.44
合计	352.86					352.86

图 4 样品 2 谱图及结果

该样品含有：苯：3.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、甲苯：16.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、二甲苯：13.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、总 TVOC：329.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （扣除空白）均低于标准限值。

5 方法评价

组分名	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	线性相关系数
正己烷	10.32	0.18	0.74	0.999
乙酸乙酯	8.82	0.47	1.90	0.999
三氯甲烷	12.70	0.34	1.37	0.999
苯	8.29	0.30	1.19	0.999
四氯化碳	10.29	0.39	1.57	0.999
环己烷	10.14	0.46	1.82	0.999
正庚烷	9.21	0.36	1.45	0.999
三氯乙烯	6.50	0.23	0.91	0.999
甲基环己烷	10.25	0.36	1.45	0.999
甲苯	6.46	0.64	2.55	0.999
正辛烷	6.79	0.60	2.40	0.999
四氯乙烯	5.42	0.59	2.35	0.999
乙酸丁酯	6.60	0.73	2.91	0.999
氯苯	6.55	0.63	2.52	0.999
乙苯	6.41	0.59	2.34	0.999
间/对二甲苯	5.78	0.58	2.32	0.999
苯乙烯	6.19	0.53	2.11	0.999
邻二甲苯	6.09	0.59	2.37	0.999
正壬烷	6.34	0.56	2.25	0.999
1,4-二氯苯	5.24	0.69	2.76	0.999
正十六烷	6.02	0.58	2.33	0.999

6 说明

6.1 本方案采用定量离子对 22 种挥发性有机物（除甲苯外）进行外标法定量。用定量离子

进行定量时,可有效的排除其他组分或者杂质对待测组分的干扰,因此测得的含量更加准确。

6.2 GB/T 18883-2020 中规定 TVOC 浓度应为保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机物总和,且要求除了 22 种特征目标化合物外,其他浓度大于 $2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的未校正的挥发性有机化合物的浓度按甲苯校正曲线进行计算。由于不同物质的特征离子不同,若直接用甲苯的特征离子峰面积进行校正,TVOC 的含量偏差会较大。因此本方案采用甲苯的全扫离子峰面积进行未知组分峰面积的定量。

6.3 甲苯含量可以采用特征离子峰面积或全扫离子峰面积进行定量。但若采用特征离子峰面积进行定量时,需要建立以特征离子峰面积和全扫离子峰面积为定量基础的两条标准曲线,相对较复杂。因此本方案中甲苯以全扫离子峰面积定量。

6.4 GB/T 18883-2020 标准中采样的参比状态为大气温度 298.15K,大气压力为 101.325kPa。TVOC 的最终浓度需要转化为参比状态下的校正浓度。校正浓度计算方法为:将采样体积按下式换算成参比状态下的体积,并计算最终的污染物浓度。

$$V_r = V \frac{T_r P}{T P_r}$$

式中:

V_r ——换算成参比状态下的采样体积, L

V ——实际采样体积, L

T_r ——参比状态的绝对温度, 298.15K

T ——采样时采样点的绝对温度, K

P_r ——参比状态下的大气压力, 101.325kPa

P ——采样时采样点的大气压力, kPa。