

## 环境空气中 35 种挥发性有机物的检测

**摘要：**本文针对环境保护标准 HJ 644-2013，采用 JX-5 热解析仪与我公司 GC-MS-3100 联用，制定了环境空气中 35 种挥发性有机物含量检测的解决方案。该方法在(5.0~100.0)  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内线性关系良好，回收率在(70.0~132.0)%之间，精密度良好，检出限完全满足检测分析要求。

**关键词：**HJ 644-2013；GC-MS-3100；环境空气；35 种挥发性有机物

挥发性有机物 (VOCs)，一般是指在标准状态下饱和蒸汽压较高(标准状态下不小于 13.33Pa)，沸点较低，分子量小，常温状态下易挥发的有机化合物。大气中的 VOCs 不仅是生成光化学烟雾污染物的主要前体物，同时也是大气细粒子中有毒有害有机组分的重要来源，对形成灰霾有重要贡献，且一些 VOCs 本身具有毒性和致癌性。随着我国大气污染控制的不断深化，VOCs 成为继颗粒物、二氧化硫、氮氧化物之后，我国大气污染控制中又一新的关注点。

目前，国内环境保护标准 HJ 644-2013 和 HJ 734-2014 是综合参考美国 EPA 的现行标准摸索出的适合在国内推广的检测方法，两环境标准均采用热脱附-气相色谱/质谱联用仪检测环境空气中的痕量挥发性有机物 VOCs。本文针对环境保护标准 HJ 644-2013，采用 JX-5 热解析仪与我公司 GC-MS-3100 联用，制定了环境空气中 35 种挥发性有机物含量检测的解决方案。

### 1 实验原理

采用固体吸附剂富集环境空气中的挥发性有机物，将吸附管至于热脱附仪中，经气相色谱分离后用质谱进行检测。通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间进行定性，外标法定量。

### 2 实验部分

#### 2.1 主要设备与试剂

GC-MS 3100 气质联用仪、JX-5 热解析仪、复合吸附管、采样泵、35 种 VOCs 标准储备液、甲醇 (色谱纯)。

#### 2.2 样品采集

将老化过的吸附管连接到采样泵上，按照吸附管上表明的气流方向进行采样，采样流量 200ml/min，采集时间 10min，采集体积为 2L。采样结束后立即取下吸附管，密封两端，用铝箔纸包裹，运回实验室进行分析。

#### 2.3 仪器条件

##### 2.3.1 热脱附仪条件

样品温度：300℃；传输线温度：120℃；阀箱温度：120℃；吹扫气(氮气)流量：50mL/min；标定时间：2min；富集时间：3min；脱附时间：3min；闪蒸：3.1s。

### 2.3.2 气相色谱仪条件

色谱柱：VF-624ms (30m×0.25mm×1.4μm) 石英毛细管柱；载气流量(氮气)：1ml/min；

柱箱升温程序：35℃(4min)→8℃/min(20min)→10℃/min(2.5min)→220℃(5min)；

汽化室：220℃；柱前压：40kPa；进样方式：分流进样；分流比：10:1。

### 2.3.3 质谱仪条件

离子源：EI源；离子源温度：200℃；接口温度：230℃；溶剂延迟：3min；

扫描方式：全扫描定性，扫描范围：(35~270)u；选择离子扫描定量，监测离子见表1。

表1 35种目标物的定量离子和辅助离子

序号	名称	CAS No.	定量离子	辅助离子
1	1,1-二氯乙烯	75-35-4	61	96,63
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	76-13-1	151	101,103
3	氯丙烯	107-05-1	41	39,76
4	二氯甲烷	75-09-2	49	84,86
5	1,1-二氯乙烷	75-34-3	63	65
6	1,2-二氯乙烯(Z)	156-59-2	61	96,98
7	三氯甲烷	67-66-3	83	85,47
8	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	97	99,61
9	四氯化碳	56-23-5	117	119
10	苯	71-43-2	78	77,50
11	1,2-二氯乙烷	107-06-2	62	64

12	三氯乙烯	79-01-6	130	132,95
13	1,2-二氯丙烷	78-87-5	63	41,62
14	顺-1,3-二氯丙烯	542-75-6	75	39,77
15	甲苯	108-88-3	91	92
16	反-1,3-二氯丙烯	10061026	75	39,77
17	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	97	83,61
18	四氯乙烯	127-18-4	166	164,131
19	1,2-二溴乙烷	106-93-4	107	109
20	氯苯	108-90-7	112	77,114
21	乙苯	100-41-4	91	106
22	1,1,1,2-四氯乙烷	630-20-6	131	133
23	间对二甲苯	106-42-3/10 8-38-3	91	106
24	邻二甲苯	95-47-6	91	106
25	苯乙烯	100-42-5	104	78,103
26	4-乙基甲苯	622-96-8	105	120
27	1,3,5-三甲基苯	108-67-8	105	120
28	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	105	120
29	1,3-二氯苯	541-73-1	146	148,111
30	1,4-二氯苯	106-46-7	146	148,111
31	苄基氯	100-44-7	91	126
32	1,2-二氯苯	95-50-1	146	148,111

33	1,2,4-三氯苯	120-82-1	180	182,184
34	六氯丁二烯	87-68-3	225	227,223

### 3 实验结果

#### 3.1 标样谱图

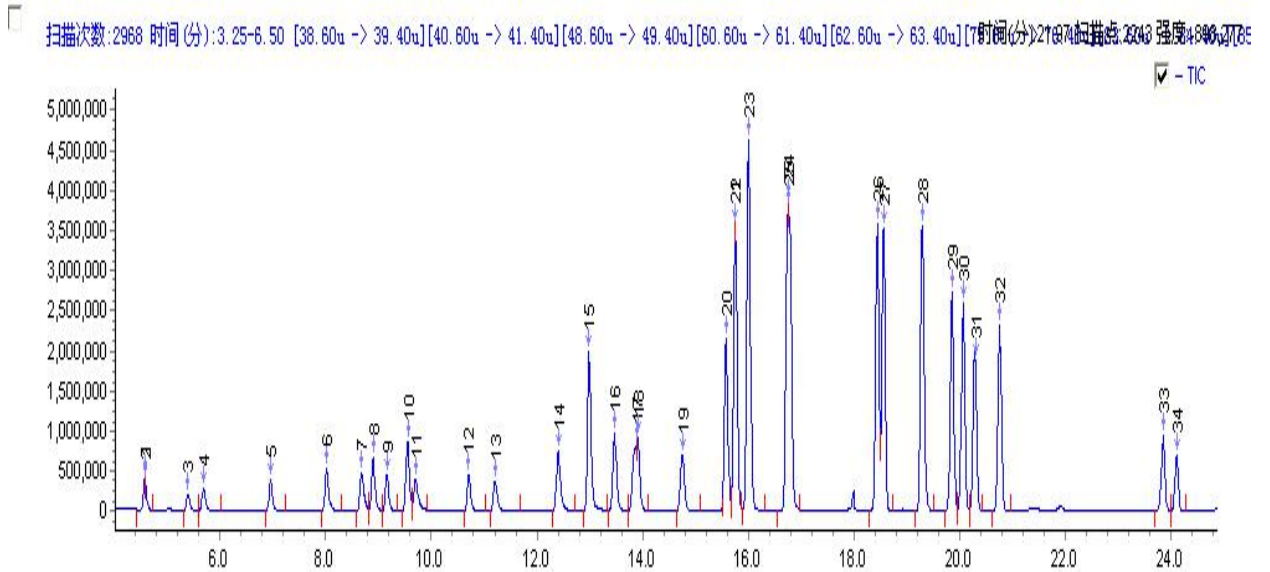


图 1 目标化合物的总离子流色谱图

#### 3.2 标准曲线的绘制

准确移取一定量的 35 种混合标准储备液于 10mL 容量瓶中,用甲醇(色谱纯)定容,配置浓度为 5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的系列标准溶液。用微量注射器吸取 1 $\mu\text{L}$  注入热解析仪 按照上述仪器条件从低浓度到高浓度进行测定,绘制标准曲线,见表 2。

表 2 35 种目标物的线性方程和线性相关系数

序号	名称	保留时间 /min	线性方程	相关系数 RSD
1	1,1-二氯乙烯	4.50	$y=0.0007x+0.849454$	0.996
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	4.50	$Y=0.000094+1.531913$	0.999
3	氯丙烯	5.25	$Y=0.000092+3.198377$	0.999

4	二氯甲烷	5.65	$Y=0.000089+1.258317$	0.998
5	1,1-二氯乙烷	6.80	$Y=0.000045+2.858714$	0.996
6	1,2-二氯乙烯(Z)	8.02	$Y=0.000055+3.421314$	0.997
7	三氯甲烷	8.68	$Y=0.000034+2.224039$	0.996
8	1,1,1-三氯乙烷	8.90	$Y=0.000042+2.351784$	0.996
9	四氯化碳	9.17	$Y=0.00005+2.60926$	0.996
10	苯	9.55	$Y=0.000016+0.066941$	0.999
11	1,2-二氯乙烷	9.71	$Y=0.000042+2.239582$	0.996
12	三氯乙烯	10.71	$Y=0.000045+2.943329$	0.995
13	1,2-二氯丙烷	11.21	$Y=0.000055+2.37754$	0.996
14	顺-1,3-二氯丙烯	12.40	$Y=0.000024+0.992338$	0.996
15	甲苯	12.99	$Y=0.00001-.005218$	0.996
16	反-1,3-二氯丙烯	13.47	$Y=0.00002+1.185006$	0.996
17	1,1,2-三氯乙烷	13.85	$Y=0.000031+0.638253$	0.994
18	四氯乙烯	13.90	$Y=0.000036+1.194069$	0.997
19	1,2-二溴乙烷	14.85	$Y=0.000029+1.483516$	0.996
20	氯苯	15.57	$Y=0.00001+2.357409$	0.998
21	乙苯	15.60	$Y=0.000007-.229401$	0.997
22	1,1,1,2-四氯乙烷	15.76	$Y=0.000029-.810749$	0.998
23	间对二甲苯	16.00	$Y=0.000005-1.34145$	0.997
24	邻二甲苯	16.74	$Y=0.000008-1.465455$	0.997
25	苯乙烯	16.77	$Y=0.000009-4.703653$	0.995

26	4-乙基甲苯	18.20	Y=0.000005-1.498335	0.997
27	1,3,5-三甲基苯	18.50	Y=0.000006-1.4068	0.995
28	1,2,4-三甲基苯	19.29	Y=0.000006-7.835523	0.996
29	1,3-二氯苯	19.75	Y=0.00001-1.481413	0.997
30	1,4-二氯苯	19.96	Y=0.00001-1.978356	0.997
31	苄基氯	20.28	Y=0.000008-1.483952	0.996
32	1,2-二氯苯	20.75	Y=0.000012-1.899809	0.996
33	1,2,4-三氯苯	23.85	Y=0.00003-0.531441	0.997
34	六氯丁二烯	24.10	Y=0.00004-0.925096	0.996

### 3.3 实际样品分析

按照 2.2 样品采集方法，分别对某实验室，某装修新房和某车间进行室内空气采集，并用热脱附-气相色谱/质谱联用仪进行检测，谱图和检测结果如下。

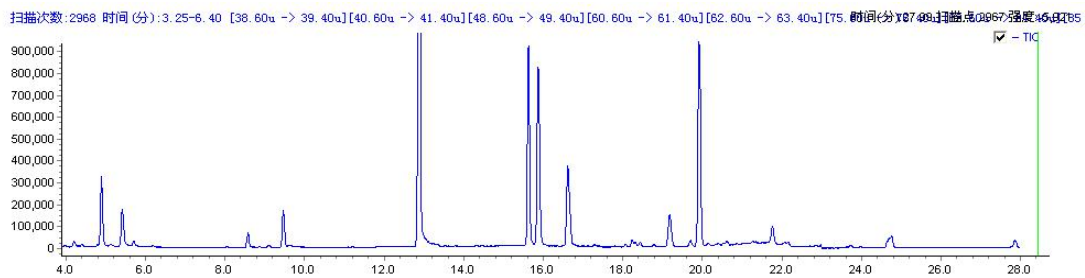


图 2 某实验室空气的总离子流色谱图

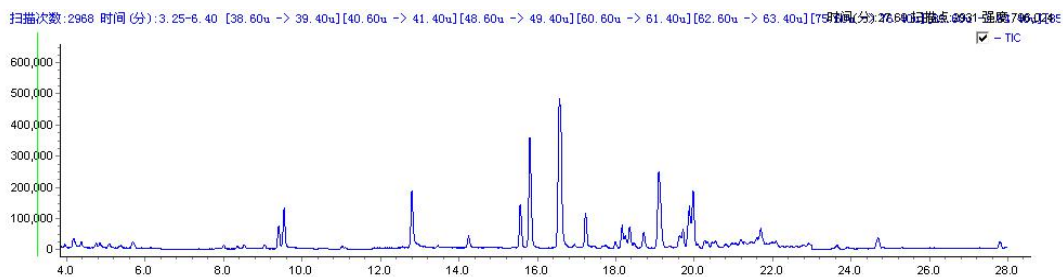


图 3 某装修新房空气的总离子流色谱图

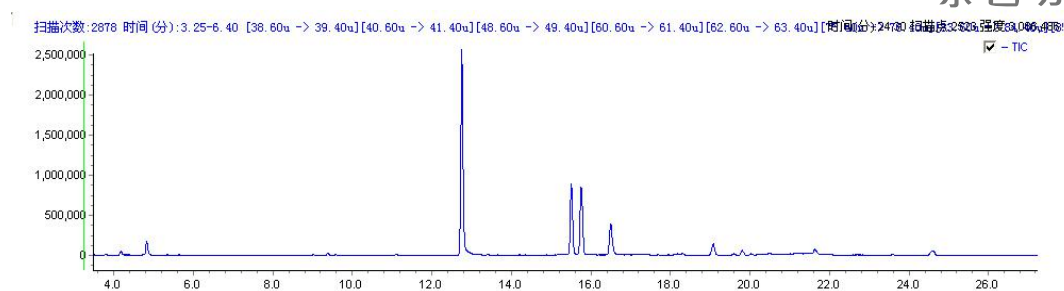


图 4 某车间空气的总离子流色谱图

表 3 实际样品检测结果

序号	名称	检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
		某实验室	某装修新房	某车间
1	1,1-二氯乙烯	N.D	N.D	N.D
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	N.D	N.D	N.D
3	氯丙烯	N.D	3.3	N.D
4	二氯甲烷	1.6	0.9	N.D
5	1,1-二氯乙烷	N.D	N.D	N.D
6	1,2-二氯乙烯(Z)	2.2	4.0	N.D
7	三氯甲烷	5.5	1.7	N.D
8	1,1,1-三氯乙烷	0	N.D	N.D
9	四氯化碳	1.7	N.D	1.7
10	苯	7.8	2.9	4.4
11	1,2-二氯乙烷	N.D	12.1	N.D
12	三氯乙烯	N.D	N.D	N.D
13	1,2-二氯丙烷	N.D	1.8	N.D
14	顺-1,3-二氯丙烯	N.D	N.D	N.D
15	甲苯	53.5	4.8	61.2

16	反-1,3-二氯丙烯	N.D	N.D	N.D
17	1,1,2-三氯乙烷	N.D	N.D	N.D
18	四氯乙烯	N.D	N.D	N.D
19	1,2-二溴乙烷	N.D	N.D	N.D
20	氯苯	N.D	N.D	N.D
21	乙苯	14.9	1.8	15.7
22	1,1,1,2-四氯乙烷	N.D	N.D	N.D
23	间对二甲苯	8.7	3.1	8.7
24	邻二甲苯	5.6	6.1	5.9
25	苯乙烯	0.3	4.1	0.2
26	4-乙基甲苯	N.D	N.D	N.D
27	1,3,5-三甲基苯	N.D	0.3	N.D
28	1,2,4-三甲基苯	0.6	2.4	N.D
29	1,3-二氯苯	N.D	N.D	N.D
30	1,4-二氯苯	20.3	0.5	N.D
31	苜基氯	N.D	N.D	N.D
32	1,2-二氯苯	N.D	N.D	N.D
33	1,2,4-三氯苯	N.D	N.D	N.D
34	六氯丁二烯	N.D	N.D	1.9

注：N.D 表示未检出，其中 23 间对二甲苯为间二甲苯和对二甲苯的浓度和

### 3.4 精密度和准确度

对加标量相当于  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$  环境空气加标样品进行测定，平行采样三次并依次进行测定，加标回收率为(70.0~132.0)%，精密度为(0.3~13.1)%，见表 4。



表 4 35 种 VOCs 的回收率、精密度和检出限

序号	名称	回收率 (%)	精密度 (n=3)(%)	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	1,1-二氯乙烯	118.0	6.6	0.3	1.2
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	106.5	7.7	0.2	0.8
3	氯丙烯	119.5	1.2	0.2	0.8
4	二氯甲烷	120.0	1.5	0.6	2.4
5	1,1-二氯乙烷	109.5	4.3	0.2	0.8
6	1,2-二氯乙烯(Z)	122.0	12.6	0.3	1.2
7	三氯甲烷	88.0	4.9	0.3	1.2
8	1,1,1-三氯乙烷	111.5	3.2	0.3	1.2
9	四氯化碳	119.0	4.0	0.3	1.2
10	苯	111.0	10.2	0.2	0.8
11	1,2-二氯乙烷	106.0	10.0	0.5	1.0
12	三氯乙烯	91.0	3.0	0.1	0.4
13	1,2-二氯丙烷	101.5	5.1	0.4	1.6
14	顺-1,3-二氯丙烯	86.5	6.0	0.3	1.2
15	甲苯	97.5	2.2	0.2	0.8
16	反-1,3-二氯丙烯	86.0	7.8	0.2	0.8
17	1,1,2-三氯乙烷	89.5	9.3	0.2	0.8
18	四氯乙烯	93.0	6.4	0.1	0.4
19	1,2-二溴乙烷	91.5	13.1	0.2	0.8

20	氯苯	95.5	10.3	0.1	0.4
21	乙苯	83.0	6.9	0.1	0.4
22	1,1,1,2-四氯乙烷	89	11.1	0.1	0.4
23	间对二甲苯	87.0	7.3	0.1	0.4
24	邻二甲苯	89.5	7.9	0.1	0.4
25	苯乙烯	70.0	6.3	0.1	0.4
26	4-乙基甲苯	95.0	9.1	0.1	0.4
27	1,3,5-三甲基苯	98.5	7.2	0.2	0.8
28	1,2,4-三甲基苯	104.0	3.8	0.1	0.4
29	1,3-二氯苯	110.0	1.5	0.1	0.4
30	1,4-二氯苯	132.0	1.1	0.1	0.4
31	苜基氯	118.5	1.5	0.2	0.8
32	1,2-二氯苯	130.5	7.1	0.1	0.4
33	1,2,4-三氯苯	107.0	1.0	0.1	0.4
34	六氯丁二烯	112.5	0.3	0.1	0.4

### 3.5 检出限

采用标准溶液逐级稀释的方法确定检测限，在该方法下，当采样体积为 2L 时，35 种 VOCs 的方法检出限为(0.1~0.6) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为(0.4~2.4) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (见表 4)，完全满足标准检测要求。

## 4 结论

本文采用热脱附-气质联用法(TD-GC/MS)测定环境空气中的 35 种挥发性有机物。该方法在(5.0~100.0) $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内线性关系良好，精密度好，灵敏度高，能够满足环境空气中痕量 VOCs 的分析检测。