

# 内置式热解吸 - 气相色谱联用检测室内空气中 TVOC

贾祥焱, 王园园, 顾永松

(江苏省建筑工程质量检测中心有限公司, 江苏 南京 210028)

**摘要:**采用内置式热解吸 - 气相色谱联用检测室内空气中总挥发性有机物,介绍了内置式热解吸进样的优点。建立了苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、正十一烷等典型有机污染物的外标曲线,各组分相关系数  $R^2$  为 0.999 2~1,考察了方法重复性,6次平行试验的 RSD 为 0.8%~1.4%。

**关键词:**总挥发性有机物;内置式热解吸;气相色谱法;室内空气

**中图分类号:** O657.7<sup>+</sup>1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)05-0046-03

## Total Volatile Organic Compounds Determination in Indoor Air by Built-in Thermal Desorption/GC

JIA Xiang-yan, WANG Yuan-yuan, GU Yong-song

(Jiangsu Testing Center for Quality of Construction Engineering Co. Ltd, Nanjing, Jiangsu 210028, China)

**Abstract:** The GC with built-in thermal desorption was applied for determination of total volatile organic compounds in indoor air. The advantage of built-in thermal desorption injection was described. The standard curves of typical organic pollutants were established such as Benzene, Toluene, Butyl acetate, Ethylbenzene, p-Xylene, m-Xylene, o-Xylene, Styrene and Undecane. The correlation coefficients of compounds  $R^2$  ranged from 0.999 2 to 1. The repeatability of method was observed and RSD of six parallel tests ranged from 0.8% to 1.4%.

**Key words:** TVOC; Built-in thermal desorption; Gas chromatography; Indoor air

现代家居装修引起的室内空气污染日益受到人们关注,而挥发性有机物是室内空气质量的重要污染因素。根据 WHO 定义,沸点在 50—260 之间的有机化合物称为挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds)<sup>[1]</sup>,总挥发性有机物 (TVOC)即空气中挥发性有机物总的质量浓度。在空气检测中,TVOC 的测定非常重要,但其组分较多,检测过程复杂,影响分析结果的因素较多。空气中 TVOC 采集后有热解吸后手工进样和热解吸直接进样两种方法<sup>[2]</sup>,这种外置式热解吸进样方法虽然比较成熟,但实际应用效果欠佳。今采用内置式热解吸装置直接进样,气相色谱法检测空气中 TVOC,结果准确可靠。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890 型气相色谱仪,安捷伦科技公司;

Optic 2 型热解吸仪、Tenax - TA 吸附管,荷兰 ATAS 公司;QC - 1 型大气采样仪、GL - 102 型电子皂膜流量计,北京劳保所。

1.0 g/L、0.1 g/L、0.01 g/L 苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、正十一烷混合标准溶液(以甲醇为溶剂),国家环境保护部标准样品研究所。

#### 1.2 仪器条件

##### 1.2.1 热解吸条件

分流模式;平衡时间 0 min;初始温度 45℃,升温速率 16℃/s,终止温度 280℃;吹扫压力 0.014 MPa,吹扫时间 1 min;解吸压力 0.014 MPa,解吸时间 1 min;转移压力 0.21 MPa,转移时间 2 min;起始压力 0.10 MPa,终止压力 0.14 MPa,终

收稿日期:2009-04-07;修订日期:2009-08-05

作者简介:贾祥焱(1980—),男,江苏泰兴人,工程师,本科,从事室内环境检测工作。

止时间 48 min。

1.2.2 气相色谱条件

SE - 30 型石英毛细管色谱柱 (60 m × 0.32 mm × 1.0 μm, 安捷伦科技公司); 初始柱温 50, 保持 10 min, 以 5 /min 升至 180, 再以 10 /min 升至 250, 保持 5 min; FD 检测器温度 250。

1.3 样品采集

用电子皂膜流量计将大气采样器流量调节至 0.5 L/min, 在现场将吸附管与采样器相连, 设定采样时间为 10 min, 开启开关, 同时记录环境温度和大气压力。采样结束, 取下吸附管, 用密封帽将其两端密封保存、待测。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

按表 1, 用微量注射器将不同体积的标准溶液注入空白 Tenax - TA 吸附管内, 用高纯氮气以 100 mL/min 的流量吹扫 5 min 后取下密封, 配制相应的标准溶液系列。各系列分别测定 6 次, 以质量浓度为横坐标、峰面积均值为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果见表 2。

表 1 标准溶液系列

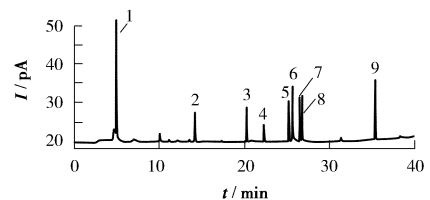
系列	1	2	3	4
标液质量浓度 / (g · L <sup>-1</sup> )	0.01	0.1	0.1	1.0
取液体积 V / μL	5	1	5	1
标液质量 m / μg	0.05	0.1	0.5	1.0

表 2 标准曲线

组分	峰面积				回归方程	R <sup>2</sup>
	系列 1	系列 2	系列 3	系列 4		
苯	40.09	79.06	419.09	805.84	y = 809x + 2.22	0.9995
甲苯	44.31	84.88	446.09	848.23	y = 850x + 5.12	0.9992
乙酸丁酯	20.77	42.38	225.32	436.81	y = 439x + 0.14	0.9996
乙苯	44.74	90.82	469.87	926.84	y = 930x - 0.48	0.9999
对(间)二甲苯	87.45	181.56	938.20	1917.98	y = 1.93 × 10 <sup>3</sup> x - 13.0	0.9999
苯乙烯	47.31	96.52	504.84	992.41	y = 997x - 0.83	0.9999
邻二甲苯	51.60	102.89	550.42	1084.07	y = 1.09 × 10 <sup>3</sup> x - 2.34	0.9999
正十一烷	59.79	114.28	577.75	1140.85	y = 1.14 × 10 <sup>3</sup> x + 2.86	1

2.2 气相色谱分析

采样后将 Tenax - TA 吸附管按一定方向放入全自动热解吸仪直接进样口, 在工作站软件中记录该样品的基本信息及保存路径, 按气相色谱仪面板上的“start”键开始色谱分析, 以保留时间定性, 峰面积定量。标准溶液系列 1 的气相色谱峰见图 1, 6 次进样的峰面积及 RSD 见表 3。



1—甲醇; 2—苯; 3—甲苯; 4—乙酸丁酯; 5—乙苯; 6—对(间)二甲苯; 7—苯乙烯; 8—邻二甲苯; 9—正十一烷。

图 1 标准溶液气相色谱峰

表 3 标准溶液系列 1 的峰面积及 RSD (n = 6)

组分	峰面积						RSD /%	
	1	2	3	4	5	6		平均值
苯	40.49	40.67	40.17	39.93	39.45	39.82	40.09	1.1
甲苯	44.63	44.53	44.33	44.98	43.90	43.48	44.31	1.2
乙酸丁酯	21.00	20.97	20.77	21.05	20.56	20.28	20.77	1.4
乙苯	45.17	45.10	44.94	44.14	44.66	44.44	44.74	0.9
对(间)二甲苯	88.23	88.05	87.59	86.60	87.51	86.70	87.45	0.8
苯乙烯	47.87	47.83	47.51	46.84	47.12	46.68	47.31	1.1
邻二甲苯	52.25	51.96	51.80	51.63	50.92	51.03	51.60	1.0
正十一烷	60.27	60.51	59.81	60.26	58.88	59.02	59.79	1.2

### 2.3 热解析方法比较

外置式热解吸进样方法分为热解吸后手工进样和热解析直接进样两种。前者用热解吸仪将 Tenax-TA 吸附管采集的气样解吸至 100 mL 注射器内,于 60 保持平衡,再取 1 mL 注入气相色谱仪分析。其缺点为: 进样体积只有解吸体积的 1%,灵敏度较低,解吸过程繁琐,重复性差,产生的仪器误差较大; 针筒处于低温,有冷点,会产生不可逆吸附,造成测定值偏低(尤其是高沸点化合物); 储样的注射针筒、针头等密封不严会导致样品泄漏,使测定值偏低,且样品无法长时间保存;

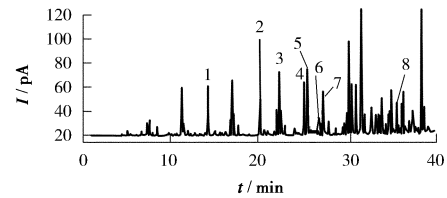
人工进样会导致数据重现性较差,解吸效率欠佳,误差较大。国内有一些厂家推出了不同型号的解吸仪<sup>[3-4]</sup>,但解吸效率均欠佳。后者采用直接进样,虽然能弥补上述缺点,但步骤较多,且管路外置于空气中,解吸后部分样品在进样过程中被空气冷凝,造成解吸效率低,难以得到完整、有代表性的谱图。

该试验采用的内置式热解吸装置与二次热解吸原理<sup>[5]</sup>不同,无需过多繁琐的操作步骤,不需冷阱,热解吸端直接安装于气相色谱仪进样口处。样品采集后,安装 Tenax-TA 吸附管,并连接气相色谱仪毛细管柱,加热,使有机蒸气从吸附剂上解吸,由电脑程序自动控制其随载气转移进入毛细管柱,为一级热解吸结构。该装置具有极高的分辨率,解吸效率高,样品残留少,步骤简便,避免了手工操作产生的误差。

### 2.4 实际样品分析

室内空气样品成分复杂,尤其是装修后,各组份在谱图上难以鉴别。某书店室内空气样品色

谱见图 2,图中各组分分离效果较好,保留时间相近峰的分辨率较高,峰形良好,无明显拖尾现象。



1—苯; 2—甲苯; 3—乙酸丁酯; 4—乙苯; 5—对(间)二甲苯; 6—苯乙烯; 7—邻二甲苯; 8—正十一烷。

图 2 实际样品气相色谱峰

### 3 结语

采用内置式热解吸装置与气相色谱仪联用检测室内空气中 TVOC,省略了手工操作步骤,解吸、进样皆由电脑程序控制,减少了误差,方法精密、准确度良好,适用于室内空气中低浓度挥发性有机物的检测。

#### [参考文献]

- [1] 封跃鹏. 室内空气中 TVOC 的分析测试技术 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(1): 16-18.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中华人民共和国建设部. GB 50325-2001 民用建筑工程室内环境污染控制规范(2006年版) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 谭培功, 于彦斌. 热脱附气相色谱-质谱联用定性定量分析气体中的亚磷酸三甲酯 [J]. 分析化学, 1996, 24(1): 116-118.
- [4] 何大森, 赵雷洪, 许峰. 大气有机物预浓缩用吸附剂富集特性的气相色谱法研究 [J]. 色谱, 1997, 15(4): 274-277.
- [5] 陈云霞, 梁冰, 王国俊. 吸附浓缩-热脱附技术进展 [J]. 分析测试技术与仪器, 1999, 5(1): 9-14.

(上接第 41 页)

- [4] 翟洪艳, 于泳, 孙红文. 壬基酚在海河沉积物中的耗氧和厌氧降解 [J]. 环境化学, 2007, 26(6): 725-729.
- [5] LIU Z H, KANJO Y, MIZUTANI S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review [J]. Science of the Total Environment, 2009 (407): 731-748.
- [6] BRAUN P, MOEDER M, SCHRADER S, et al. Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17[alpha]-ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chro-

matography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 988(1): 41-51.

- [7] 魏黎明, 李菊白, 欧庆瑜, 等. 固相微萃取法在环境监测中的应用 [J]. 分析化学, 2004, 32(12): 1667-1672.
- [8] 宋艳涛, 王正萍, 王琳. 固相微萃取-气相色谱法测定废水中三乙胺和苯胺 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(1): 37-38.
- [9] 李向丽, 林里, 邹世春, 等. 衍生化固相微萃取与气相色谱-质谱联用测定生活垃圾渗滤液中双酚 A [J]. 分析化学, 2006, 34(3): 325-328.