

热解吸直接进样气相色谱法分析室内空气中的总挥发性有机化合物

彭清涛 王 力 张光友

(总装备部后勤部防疫大队,北京 100101)

摘要 建立室内空气中总挥发性有机化合物的热解吸直接进样气相色谱分析方法。采集的空气样品吸附于 Tenax 吸附管中,将吸附管置于热解吸仪上,解吸气体直接由进样阀快速进入气相色谱仪进行分析,采用非极性石英毛细管柱,氢火焰离子化检测器检测。8种组分的线性范围为 0.01~11.04 μg ,检测限为 0.001~0.006 μg ,测定结果的相对标准偏差 $\text{RSD} \leq 4.8\%$ 。该方法符合室内空气中总挥发性有机化合物分析的要求。

关键词 总挥发性有机化合物 热解吸 气相色谱 直接进样

挥发性有机物是指沸点小于 260℃ 的有特殊气味、有毒的有机物(VOC),是室内重要的污染物之一,主要存在于建筑材料、地毯、家具、粘合剂、油漆、清洗剂等中,部分挥发性有机物已被列为致癌物,如氯乙烯、苯、多环芳烃等^[1]。因此建立室内空气中挥发性有机物的分析方法是非常必要的,对于保障人们的身体健康意义重大。分析总挥发性有机物(TVOC)时,一般利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样,采用热解吸进样技术,即将吸附有待测物质的采样管置于热解吸装置中,该装置与气相色谱仪直接相连,当热解吸装置加热升温时,挥发性有机物从吸附剂中释放出来,随载气进入气相色谱仪进行分离分析。最初的热解吸仪大多是一个独立的高温解吸炉,将吸附管置于其内,与 100 mL 注射器相连进行解吸,取 1 mL 平衡后的气体,手动注入气相色谱仪进行分析。近年来,随着分析仪器的快速发展及对分析准确性要求的不断提高,直接进样热解吸仪逐渐问世。采用热解吸直接进样气相色谱法与热解吸后手工进样气相色谱法相比,简化了操作步骤,降低了系统误差,从而可大大提高方法的灵敏度。

笔者利用非极性石英毛细管柱(固定相为 AT. SE 30),采用直接进样热解吸仪、氢火焰离子化检测器,建立了室内空气中 TVOC 的气相色谱分析测定方法,外标法定量,各组分分离良好。该法操作简便快速、灵敏度高、测定结果准确可靠,在实际检测中应用良好。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱仪:Agilent 6890N 型,配有 FID 检测器,化学工作站,美国安捷伦公司;

直接进样热解吸仪:HJ-III 型,北京中科慧杰

分析科技有限公司;

Tenax 吸附管:北京中科慧杰分析科技有限公司;

活化仪:HJ-10 型,北京中科慧杰分析科技有限公司;

大气采样器:QT-2A 型,北京联谊兴通仪器仪表有限公司;

数字皂膜流量计:GL-102 型,北京捷思达仪分析仪器研发中心;

TVOC 混合标准溶液:由苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯和十一烷共 8 种组分的系列标准溶液混合而成,各组分分别有 5 个浓度,溶剂为二硫化碳,兰州化物所提供。

1.2 色谱条件

色谱柱:AT. SE 30 石英毛细管柱(50 m \times 0.32 mm i. d., 1.0 μm);载气:氦气;柱流速:2.1 mL/min,恒压;进样口温度:250℃;柱温:初始温度 50℃,保持 10 min,以 5℃/min 升温至 250℃,保持 10 min;检测器温度:250℃;氢气流速:40 mL/min;空气流速:350 mL/min;尾气流速:30 mL/min;分流比 5:1。

1.3 热解吸条件

解吸温度:300℃;解吸时间:5 min;进样时间:1 min;反吹时间:30 min;传输线温度:70℃。

1.4 采样及分析

Tenax 吸附管在使用前应通氮气加热活化,活化时间不少于 30 min,活化至无杂质峰。将 Tenax 吸附管带至采样现场,与空气采样器入气口垂直连接,调节流量在 0.1~0.4 L/min,用皂膜流量计校准

收稿日期:2007-04-12

采样系统的流量,采集约 1~5 L 的空气,记录采样时间、采样流量、温度和大气压。在采集室内空气样品的同时,采集室外空气为空白样品。采样后,取下吸附管,密封吸附管的两端,做好标记。将采样后的吸附管置于热解吸仪上,在 1.3 所述的热解吸条件下进行热解吸,热解吸完成后,解吸气体直接由进样阀快速进入气相色谱仪,进行色谱分析,以保留时间定性,峰面积定量。

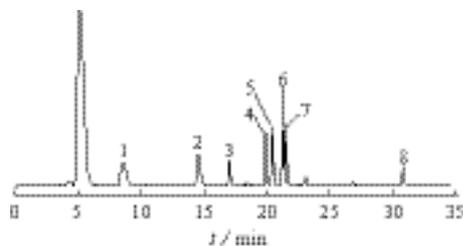
2 结果与讨论

2.1 进样方式及色谱条件的选择

本实验所选用的色谱柱由兰州化物所生产,其固定相为 AT. SE 30,是非极性固定相,在 1.2 色谱条件下,对于挥发性有机物有很好的分离效果。由于 GB 50325-2001《民用建筑工程室内环境污染控制规范》已于 2006 年 4 月对室内空气中总挥发性有机化合物的测定方法进行了修改,尤其指出了对于热解吸直接进样气相色谱法和热解吸后手工进样气相色谱法两种热解吸气相色谱法,当分析结果发生争议时,以热解吸直接进样气相色谱法为准^[2]。为此,选用了 HJ-III 型直接进样热解吸仪,经过优化试验,确定了 1.2 和 1.3 中的色谱条件及热解析条件。

2.2 标准溶液色谱图

将 1 μL TVOC 混合标准溶液注入到 Tenax 吸附管中,置于热解吸仪上进行解吸,然后进样于气相色谱系统进行分析。TVOC 混合标准溶液的色谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,各组分分离良好。苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯和十一烷 8 种组分的保留时间分别为 8.468、14.482、16.951、19.842、20.341、21.219、21.469、30.772 min。



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—十一烷

图 1 TVOC 混合标准溶液色谱图

2.3 标准曲线

分别将不同浓度的 TVOC 混合标准溶液 1 μL 注入到已活化后的不同的 Tenax 吸附管中,将吸附

管置于热解吸仪上按 1.3 中的条件进行解吸,然后按 1.2 中的色谱条件进行色谱分析。以色谱峰面积为纵坐标,各组分浓度为横坐标,分别绘制标准曲线,得到线性回归方程以及检出限(以 3 倍仪器噪声计算),结果列于表 1。由表 1 可知,在浓度范围 0.01~11.04 μg 内,8 种组分的线性相关系数均不小于 0.996 3,线性良好。将 8 种组分的检出限相加,得到总挥发性有机物的检出限为 0.025 μg 。

表 1 TVOC 各组分线性回归方程和检出限

组分	回归方程	r	线性范围/ μg	检出限/ μg
苯	$Y = 5375.1X + 142.3$	0.9999	0.01~10.26	0.001
甲苯	$Y = 4717.8X + 764.9$	0.9986	0.01~10.07	0.003
乙酸丁酯	$Y = 2304.9X + 32.4$	0.9999	0.01~10.70	0.006
乙苯	$Y = 3581.3X + 62.9$	0.9999	0.01~10.24	0.003
对(间)二甲苯	$Y = 3593.6X + 71.6$	0.9999	0.01~10.30	0.004
苯乙烯	$Y = 1350.8X + 108.1$	0.9999	0.01~11.04	0.005
邻二甲苯	$Y = 2362.3X + 111.8$	0.9999	0.01~10.78	0.002
十一烷	$Y = 7813.9X + 238.0$	0.9963	0.01~9.95	0.003

2.4 精密度试验

在吸附管中加入各组分浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 TVOC 混合标准溶液,重复测定 5 次,测定其中的 8 种组分的峰面积,8 种组分峰面积测定结果的相对标准偏差 $\text{RSD} \leq 4.8\%$,表明本法具有较好的精密度,可满足定量分析的要求。

2.5 准确度试验

利用本方法对国家标准物质研究中心制备的总挥发性有机物标准溶液(GBW 3516)进行分析。将一定浓度的标准溶液 1 μL 注入到已活化后的 Tenax 吸附管中,将吸附管置于热解吸仪上按 1.3 中的条件进行解吸,然后按 1.2 中的色谱条件进行色谱分析,分析结果列于表 2。将测定值与标准值进行比较可知,各个组分测定结果的相对误差均不大于 6.4%,说明该法测定结果准确可靠。

表 2 准确度试验结果

组分	标准值/ μg	测定值/ μg	相对误差/%
苯	0.10	0.096	4.0
甲苯	0.10	0.102	2.0
乙酸丁酯	0.11	0.103	6.4
乙苯	0.10	0.105	5.0
对(间)二甲苯	0.19	0.178	6.3
苯乙烯	0.11	0.116	5.4
邻二甲苯	0.10	0.097	3.0
十一烷	0.09	0.093	3.3

2.6 样品分析

用本方法对 3 份实际空气样品进行了测定,测定结果列于表 3。其中,各样品中 8 种组分的含量

相加便得到总挥发性有机化合物的含量,对于未识别峰,可按甲苯计算。由表3可知,3份空气样品均符合Ⅱ类民用建筑工程室内环境国家标准值(0.6 mg/m^3)的要求。

表3 空气样品分析结果

样品编号	8种组分及未识别组分的总含量/ μg	标准状态下的采样体积/L	总挥发性有机化合物含量/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$
1	1.58	4.6	0.34
2	1.26	4.2	0.30
3	2.19	3.9	0.56

2.7 应用 Tenax 吸附管的注意事项

因为不同厂家生产的 Tenax 吸附剂,其吸附、解吸、空白、寿命等性能均存在明显差异。所以,应用于绘制标准曲线的标准吸附管和采样吸附管必须采用同一生产厂家的同一规格的产品。此外,重复使用的吸附管应有足够长的活化时间和活化温度。为

保证测试的低空白值,活化后的吸附管应抽检其热解吸空白值。若空白值过高,则应适当延长活化时间。采集样品后的吸附管两端密封后,应储存在密封的容器内,并应尽快分析。

3 结论

采用热解吸直接进样气相色谱法分析室内空气中的总挥发性有机化合物,与热解吸后手工进样气相色谱法相比,简化了操作步骤,降低了系统误差,具有较高的灵敏度、准确度和精密度,能满足室内空气中总挥发性有机化合物的分析检测要求,同时也更加适应了新的国家标准的要求。

参考文献

- 1 周中平,赵寿堂,朱立,等.室内污染检测与控制[M].北京:化学工业出版社,2002:112.
- 2 GB 50325-2001 民用建筑工程室内环境污染控制规范(2006年版),附录 E[S].

DETERMINATION OF TOTAL VOLATILE ORGANIC COMPOUND IN INDOOR AIR BY THERMAL DESORPTION GAS CHROMATOGRAPHY WITH DIRECT INJECTION

Peng Qingtao, Wangli, Zhang Guangyou

(Epidemic Prevention Brigade, Headquarters of General Equipment, Beijing 100101, China)

ABSTRACT A determination method of total volatile organic compound in indoor air by thermal desorption gas chromatography with direct injection was established. The air samples were adsorbed in Tenax adsorption tubes, and the desorption gas was injected into the gas chromatograph directly. The non-polar capillary column was used for the gas chromatography equipped with FID detector. The linearity of the eight compounds were in the range of $0.01 - 11.04 \mu\text{g}$, the detection limits were in the range of $0.001 - 0.006 \mu\text{g}$ with $\text{RSD} \leq 4.8\%$. The method was suitable to determine total volatile organic compound in indoor air.

KEYWORDS total volatile organic compound, thermal desorption, gas chromatography, direct injection

无锡自来水受污染 政府紧急部署6项措施

不久前,江苏省无锡市城区大批市民家中自来水水质突然伴有难闻的气味。

今年入夏以来,无锡市区域内的太湖水位出现50年以来最低值,加上天气连续高温少雨,4月份平均水温为近25年中最高,达到了摄氏19度,为藻类生长提供了适宜条件,导致蓝藻提前暴发,污染了自来水水源地水质。

据悉,早在今年太湖蓝藻第一次大暴发时,无锡市自来水公司就停用了牵龙口水厂的水源,而此时,无锡仅有的主要水源是太湖边南泉水厂水源,现在该水源也受到蓝藻暴发的破坏。无锡市自来水总公司的人员说:“本次水源污染是个突发事件,之前就已经预计到了,因为太湖的水受污染已经不是一两天的事情了,只是今年藻类暴发得非常厉害,现有普通的净水工艺很难达到净化标准,指标现在是几十倍地往上走,加净水器、活性炭、强氧化剂都没有效果。”

事发后,无锡市委、市政府连续召开紧急会议,启动应急预案,就自来水水质问题进行研究,并连夜部署了加大从长江调水力度,改善太湖水质;强化自来水处理;加强水质监测;加大蓝藻打捞力度;组织净水采购;实施人工增雨6项紧

急措施。并通过地方媒体及时向公众披露消息,避免市民过度恐慌,加大市场成品饮用水供应量。

(李)

检测禽流感病毒的仪器问世

不久前,美国科学家研发出一种新仪器“T5000”,短时间内就可以检测出92种不同的病毒。

T5000是一大型的质谱仪仪器,由加州“艾希斯药厂”的生化科学部门“艾比斯”与多个医疗机构合作打造,它也能在大医院使用,预防其他抗药性强的病菌感染疫情暴发。

流感病毒利用一般的点滴试验不但无法查出病毒株为何,实验室也须先花上数个礼拜培养病毒,再进行测试,相当难以控制。相比之下,T5000检测不但准确,时间也快得多,只要短短4h就能验出病毒株。

艾比斯表示:“我们检测出92种哺乳类动物及禽类流感分离株,找出30种不同的H及N型病毒,包括29种禽流感H5N1分离株。”据了解,T5000仪器检验了从1999年到2006年656起病例的禽流感病毒株,准确率高达97%。利用这种仪器检验病毒或细菌时,首先利用聚合酶链锁反应(PCR)放大病菌内的基因因子,然后再以先进质谱仪技术找出正确的检体。

(李)