

# 利用 Agilent 8890 GC/5977B MSD 和热脱附进样器测定汽车车厢中的挥发性有机化合物

## 作者

Youjuan Zhang  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

采用 HJ/T 400-2007<sup>[1]</sup> 方法测定车厢中挥发性有机化合物 (VOCs) 的浓度。本应用简报介绍使用 Agilent 8890 GC/5977B MSD 和 Markes 的 TD 100-xr 自动热脱附 (TD) 系统的分析方法。

## 前言

过去 20 年来，是否长期暴露在车内 VOCs 中引起了越来越多人的重视，使相关法规更加严格。确保 VOC 浓度低于限值也是行业面临的一个巨大压力。车辆的 VOC 检测方法包括整车检测以及零件和材料检测。ISO 12219-1:2012<sup>[2]</sup> 由国际标准化组织发布，其中介绍并规定了测定车厢空气中 VOC 和醛酮类物质所需的车辆检测室、气体采样组件以及检测条件。中国环境保护部发布的 HJ/T 400-2007 方法对整车检测进行了规定。对于零部件和材料中释放的 VOC 检测，通常会采取不同的采样方法，如使用微型检测室、采样管、小型室和采样袋。ISO 12219-3<sup>[3]</sup> 规定了对车辆内饰物释放的气相 VOCs 进行定性和半定量的快速筛选方法。此方法使用微型检测室，在模拟实际使用条件下进行。德国汽车工业协会 (VDA) 发布了一系列评估汽车装饰部件所释放 VOC 的方法。VDA 方法 278<sup>[4]</sup> 规定了使用采样管直接通过 TD/GCMSD 进行 VOC 分析的方法。ISO 12219-4<sup>[5]</sup> 规定了使用小型室测定车辆内部零件和材料所释放 VOC 的方法。ISO 12219-2<sup>[6]</sup> 规定了采样袋检测方法，用于测量可能从车辆内部零件扩散到车内空气中的 VOCs、甲醛和其他醛酮类物质。

一些国家和地区已经实施或采用了法规或非强制性标准，规定了新车内允许的 VOCs 浓度水平。2011 年，中国环境保护部和国家检疫总局发布了非强制性国家标准 GB/T 27630-2011<sup>[7]</sup> 《乘用车内空气质量评价指南》。此后，该标准修订为强制性国家标准，并对苯系物的标准限值进行了更严格的要求。

TD 是强大而通用的 GC 样品引入技术，可用于监测空气中的挥发性有机化合物。与传统溶剂萃取相比，TD 能够将 95% 或更多的被分析物转移至气相色谱系统。TD 耗费的时间也少于溶剂萃取，几乎不

需要手动样品前处理。本研究表明，使用配备 TD 进样器的 8890 GC/5977B MSD 系统可轻松满足 HJ/T 400-2007 标准中规定的性能指标。

## 实验部分

本研究使用 Agilent 8890 GC 和带 EI 的 Agilent 5977B 单四极杆 GC/MS。TD 通过在惰性气流中加热样品的方法，从吸附剂或材料中萃取 VOCs，然后将萃取的分析物通过载气转移到 GC/MSD 系统。

表 1 和表 2 展示了实验使用的 TD/GC/MSD 系统。

表 1. TD 100-xr 进样器条件

TD	
冷阱	通用冷阱 (部件号 MKI-U-T11GPC-2S)
吸附管	Tenax TA (部件号 C-TBP1TC)
参数	值
通用	
待机分流流速	20 mL/min
流路温度	150 °C
气相色谱循环时间	30 min
最低载气压力	5 psi
预脱附	
预吹扫时间	1 min
冷阱流速 (冷阱在流路中)	50 mL/min
吸附管脱附	
脱附时间	10 min
脱附温度	250 °C
冷阱流速	50 mL/min
分流流速	50 mL/min
冷阱设置	
冷阱吹扫时间	1 min
冷阱吹扫流速	50 mL/min
冷阱低温	25 °C
冷阱加热速率	MAX
冷阱高温	300 °C
冷阱脱附时间	5 min
分流流速	50 mL/min

## 化学品、标准品和样品

将纯溶剂（纯度 > 98%，安谱公司）溶于甲醇中（纯度 99.9%，J&K），制得包含 9 个化合物的 VOCs 储备液。将不同体积的储备标准品加入甲醇中，制得 5 个校准浓度。从 5 个浓度的溶液中各取 1  $\mu$ L，使用校准标样加样装置 (CSLR, Markes International) 在载气流中分别进样至 Tenax TA 吸附管。吸附管上样品量分别为 10、40、100、400 和 1000 ng。

如 HJ/T 400-2007 方法所述进行样品采集，将来自车内的 3 L 空气以 50 mL/min 的速度泵至装有 Tenax TA 的吸附管上。采集样品后，将吸附管密封并送至实验室，按照表 1 和表 2 的条件进行 TD/GC/MSD 分析。

## 结果与讨论

在 SCAN 模式下采集 MSD 数据，并通过 Agilent MassHunter 10.0 软件进行分析。图 1 显示了 9 种目标化合物在吸附管上浓度为 400 ng 时的典型色谱图。除沸点相近的苯乙烯和邻二甲苯外，大多数化合物在 HP-5 ms 色谱柱上均得到了良好分离。MSD 可以为这两种化合物选择不同的定量离子，因此定量分析不受共流出的影响。间二甲苯和对二甲苯这两种化合物由于共洗脱，定量为一个峰。如需实现苯乙烯和二甲苯的基线分离，可使用 DB-WAX 等极性色谱柱。

表 2. 仪器条件

Agilent 8890 GC	
进样口	不分流, 999.99 分钟时吹扫分流出口
色谱柱	Agilent HP-5 ms, 30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 $\mu$ m (部件号 19091S-433)
载气	氮气, 1.5 mL/min, 恒流
柱温箱	40 $^{\circ}$ C (5 min), 然后以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C
传输线温度	250 $^{\circ}$ C
Agilent 5977B MSD	
离子化类型	EI
离子源温度	230 $^{\circ}$ C
四极杆温度	150 $^{\circ}$ C
拉出极	3 mm
调谐文件	Atune.u
采集类型	SCAN
溶剂延迟	0 min
增益因子	1

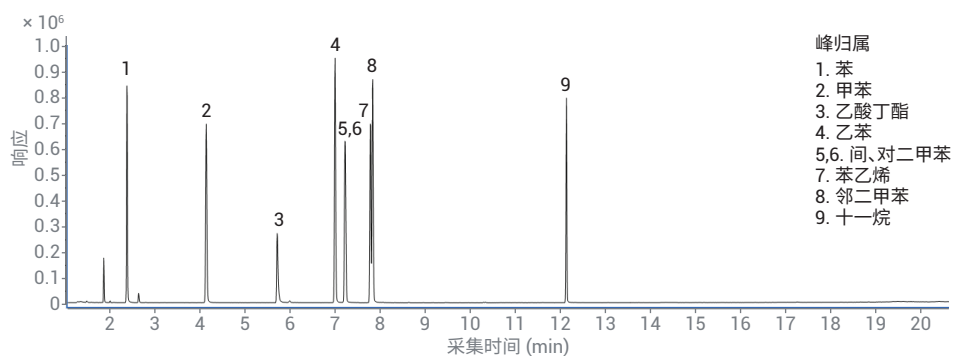


图 1. 目标化合物的总离子色谱图 (吸附管上样品量为 400 ng)

图 2 显示了 5 个校准浓度的叠加色谱图，展示了出色的校准线性和色谱一致性。表 3 展示了详细的重现性和线性结果。

9 种化合物的校准曲线在 10–1000 ng 的吸附管上浓度范围内表现出优异的线性。表 3 显示了每种组分的校准系数 ( $R^2$ )。所有化合物的  $R^2$  值均高于 0.9996。图 3A 和图 3B 显示了甲苯和十一烷的校准曲线。

表 3 还显示了每个标准样品在吸附管上浓度为 10 ng 和 40 ng 下的 8 次连续进样结果。所有化合物的峰面积 %RSD 均低于 4%，保留时间 %RSD 小于 0.05%。

检测限 (LOD) 的计算遵循 EPA 模型，由采用 99% 置信区间下 t 值的重复进样构建得出<sup>[8]</sup>。本研究分析了 10 ng 低浓度下的 8 次 VOCs 重复进样，用于计算 LOD。HJ/T 400-2007 方法表明，泵入吸附管中的空气体积需要整合到 MDL 测定中。考虑到泵入的空气体积为 3 L，吸附管上样品量为 10 ng 时浓度相当于  $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。结果如表 3 所示。

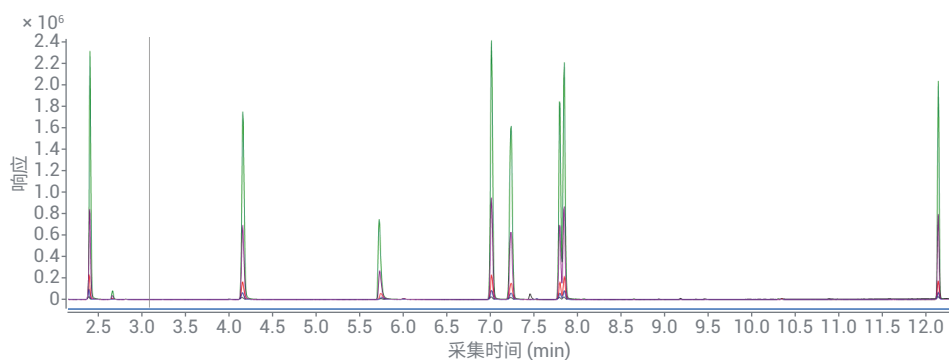


图 2. 5 个校准浓度的叠加色谱图

表 3. 9 种化合物的线性、RSD 和 MDL 结果

序号	名称	保留时间	$m/z$	$CF R^2$	%RSD (n = 8)			LOD (ng)	MDL ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
					保留时间	10 ng	40 ng		
1	苯	2.398	78.1	0.9998	0.014	3	1.8	1.9	0.6
2	甲苯	4.166	91.1	0.9999	0.05	2.1	1.8	1.4	0.5
3	乙酸丁酯	5.733	43.1	0.9996	0.037	3.7	2.3	3	1
4	乙苯	7.025	91.1	0.9999	0.03	1.9	1.4	1.4	0.5
5,6	间二甲苯、对二甲苯	7.251	91.1	0.9999	0.033	2.3	1.6	1.7	0.6
7	苯乙烯	7.806	104.1	0.9999	0.027	2.5	2.3	1.8	0.6
8	邻二甲苯	7.86	91.1	0.9999	0.027	2.3	1.2	1.6	0.5
9	十一烷	12.152	57.1	0.9998	0.002	2.9	2	2.3	0.8

## 结论

本应用简报表明，Agilent 8890 GC/5977 MSD 和 TD 100-xr 进样器系统能够依照 HJ/T 400-2007 方法分析车厢中的 VOCs 含量。结果显示了出色的灵敏度、重现性和线性，满足 HJ/T 400-2007 方法的性能指标。加入自动热脱附系统，使其成为车辆中 VOCs 分析的实用工具。

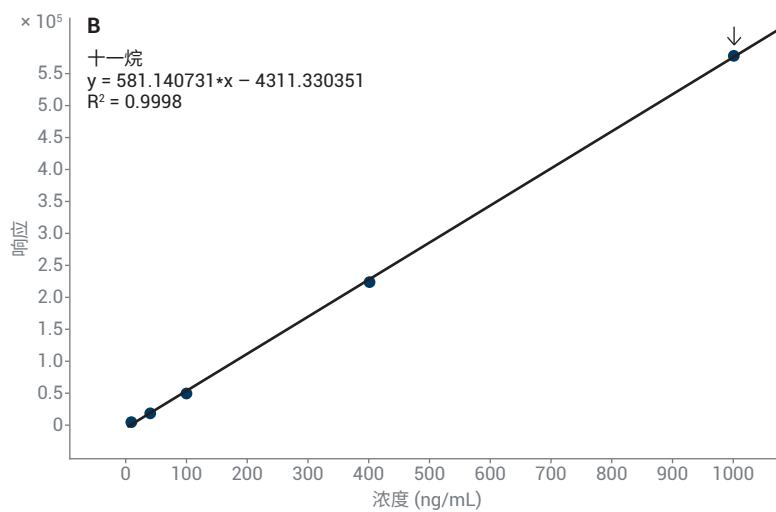
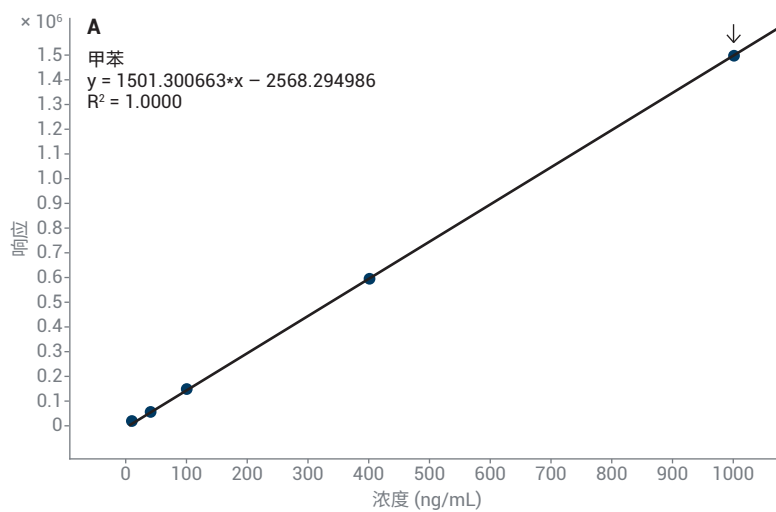


图 3. (A) 甲苯校准曲线。(B) 十一烷校准曲线

## 参考文献

1. Determination of Volatile Organic Compounds and Carbonyl Compounds in Cabin of Vehicles. HJ/T 400-2007
2. ISO 12219-1:2012 Interior Air of Road Vehicles—Part 1: Whole Vehicle Test Chamber—Specification and Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Cabin Interiors
3. ISO 12219-3: 2012 Interior Air of Road Vehicles—Part 3: Screening Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials—Micro-Scale Chamber Method
4. VDA 278: Thermal Desorption Analysis of Organic Emissions for the Characterization of Non-Metallic Materials for Automobiles, Verband Der Automobilindustrie, 2011
5. ISO 12219-4: 2013 Interior Air of Road Vehicles—Part 4: Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials—Small Chamber Method
6. ISO 12219-2:2012 Interior Air of Road Vehicles—Part 2: Screening Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials—Bag Method
7. GB/T 27630-2011 Guideline for Air Quality Assessment of Passenger Car
8. Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Revision 2. *United States Environmental Protection Agency*, 2016

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

仅限研究使用。不可用于诊断目的。

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2019  
2019年12月5日，中国出版  
5994-1463ZH-CN  
DE.4873032407

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

