

CHENGSHI DAQI HUIFAXING
YOUJI HUAHEWU (VOCs)
CELIANG JISHU

城市大气挥发性 有机化合物 (VOCs) 测量技术



陆思华 邵敏 王鸣 主编



中国环境科学出版社

城市大气挥发性有机化合物 (VOCs) 测量技术

陆思华 邵 敏 王 鸣 主编

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

城市大气挥发性有机化合物(VOCs)测量技术/陆思华, 邵敏, 王鸣主编. —北京: 中国环境科学出版社, 2012.8
ISBN 978-7-5111-1052-7

I. ①城… II. ①陆… ②邵… ③王… III. ①大气
污染物—挥发性有机物—大气监测 IV. ①X831

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 138522 号

责任编辑 曲 婷
责任校对 尹 芳
封面设计 马 晓

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)
印装质量热线: 010-67113404

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2012 年 8 月第 1 版
印 次 2012 年 8 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 7.25
字 数 170 千字
定 价 20.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

随着经济的飞速增长,我国城市大气污染特征正在发生变化,大气污染呈现复合污染的特征。大气中臭氧污染和细粒子都以很高的浓度水平存在。目前的研究显示,城市大气臭氧的生成基本上是大 气挥发性有机化合物(VOCs)控制的化学过程,而细粒子中的有机物的高含量也与大气 VOCs 有密切的关系,大气 VOCs 已经成为城市和区域的一类重要污染物。国外对于 VOCs 的研究已有比较完整的方法体系,随着研究的深入,VOCs 的监测方法在不断完善和改进,更有一些时间分辨率高、灵敏度好的方法不断出现。国内关于大气中 VOCs 的研究起步较晚,对于 VOCs 测量的仪器条件、技术方法、质量保证等方面研究相对比较薄弱。开展对 VOCs 规范的监测,获得准确可靠的数据,是支持科学研究和相关控制政策建立的基础工作。

《大气挥发性有机化合物(VOCs)测量技术》是在本研究组的研究基础上,针对我国城市大气 VOCs 常规监测的科学技术需求,提出城市大气 VOCs 监测技术的原理、技术方法,建立符合国际比对要求的相应方法的质量保证、质量控制方案,为国内开展大气 VOCs 常规监测进行技术探索,提供技术支撑。本书共分为六章。第一章总结了目前国际上有关 VOCs 的监测分析方法的研究进展,介绍了美国、欧洲等在 VOCs 监测方面的标准方法体系以及 VOCs 监测过程中的质量保证和质量控制。第二章至第六章分别介绍了目前 VOCs 监测领域最常用的离线罐采样-GC/MS、衍生化-LC 监测方法和近年来发展非常迅速的在线 GC/FID、在线 GC/MS 和在线 PTR/MS 监测技术。本书的研究成果可为相关研究领域人员提供参考。

本书由陆思华、邵敏、王鸣主编,参加编写的还有袁斌、张骞、陈文泰、王琴、付琳琳、刘莹。全书由陆思华、邵敏统稿。

由于编者水平有限,书中内容难免存在疏漏和错误,敬请各位读者批评指正。

编 者

2012 年 1 月

目 录

1	概述	1
1.1	VOCs 研究的意义和目标化合物	1
1.2	大气挥发性有机物的监测技术	3
1.3	质量保证和质量控制 (QA/QC)	22
2	罐采样-气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器 (GC-MS/FID) 测定方法	32
2.1	样品采集	32
2.2	标准气体配制	36
2.3	样品预浓缩	41
2.4	样品分析	44
2.5	分析过程中的质量保证与质量控制 (QA/QC)	51
3	DNPH 衍生化-高效液相色谱 (DNPH-HPLC) 测定方法	57
3.1	样品采集	57
3.2	样品前处理	58
3.3	仪器工作原理及性能指标	59
3.4	分析条件的选择和优化	60
3.5	定性和定量分析	61
3.6	分析过程中的质量保证与质量控制 (QA/QC)	62
4	在线-气相色谱-氢火焰离子化/光离子化检测器 (Online-GC/FID/PID) 测定方法	66
4.1	仪器工作原理和流程	66
4.2	仪器分析条件的选择和参数优化	70
4.3	分析过程中的质量保证与质量控制 (QA/QC)	76
4.4	仪器维护	80
5	在线-气相色谱-质谱/氢火焰离子化检测器 (Online-GC-MS/FID) 测定方法	81
5.1	仪器的系统组成和工作原理	81
5.2	开机和关机	83
5.3	样品采集	84
5.4	样品冷冻捕集和热解析	86
5.5	分析条件的选择和优化	86

5.6	分析过程的质量保证和质量控制	90
5.7	仪器维护	96
6	在线-质子转移反应质谱 (PTR/MS) 测定方法	97
6.1	仪器工作原理及性能指标	97
6.2	开机和关机	98
6.3	样品采集	99
6.4	分析测定	99
6.5	标定	103
6.6	数据处理	105
6.7	检测限的计算	106
6.8	质量保证与质量控制	106
6.9	常见维护保养操作	107
6.10	PTR-MS 的应用和前沿发展	108

1 概述

挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 是大气中普遍存在的一类化合物, 一般是指在标准状态下饱和蒸汽压较高 (标准状态下大于 13.33 Pa)、沸点较低、分子量小、常温状态下易挥发的有机化合物。大气挥发性有机物组成非常复杂, 由于分析技术以及研究目标的不同, 出现了很多和大气挥发性有机物相关的概念, 如非甲烷碳氢化合物 (NMHCs)、非甲烷有机气体 (NMOG)、活性有机气体 (ROG)、总有机气体 (TOG) 等, 但根据碳链上取代基的不同, 挥发性有机化合物通常可分为包括烷烃、烯烃、芳香烃、炔烃的 C2~C12 非甲烷碳氢化合物 (Nonmethane hydrocarbons, NMHCs); 包括醛、酮、醇、醚、酯等 C1~C10 含氧有机物 (Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs); 卤代烃 (Halogenated hydrocarbons); 含氮化合物 (Organic nitrates)、含硫化合物 (Organic sulfur) 等几大类化合物。

1.1 VOCs 研究的意义和目标化合物

挥发性有机物是大气对流层非常重要的痕量组分, 在大气化学过程中扮演极其重要的角色, 对二次有机污染形成、大气的氧化能力、人体健康等方面都有重要影响。自 1940 年美国洛杉矶光化学烟雾污染引发人们对大气挥发性有机物的关注, VOCs 的研究已经历半个多世纪。1952 年, A. J. Haagen-Smit 最先阐述了光化学烟雾的生成机理, 即在阳光作用下, 大气中的挥发性有机化合物和氮氧化物发生光化学反应生成 O₃、过氧乙酰硝酸酯、高活性自由基 (OH、RO₂、HO₂)、醛类、酮类、有机硝酸盐等二次污染物, 形成高氧化性的混合气团, 即光化学烟雾。VOCs 反应所生成的氧化态的反应产物, 其饱和蒸气压通常要比还原态的低得多, 因此还可以进一步的通过氧化、成核、凝结等过程形成二次有机气溶胶 (Secondary organic aerosols, SOA)。因此城市地区高浓度的臭氧和二次细颗粒物的形成都围绕着 VOCs 的光化学过程。此外研究已证实 VOCs 除了参与大气化学反应过程外, 一些 VOCs 化合物如苯系物、1,3-丁二烯、醛类等具有刺激性、毒性和致癌作用。而 VOCs 反应所生成的 O₃、硝酸脂类等多种二次污染物, 在逆温或不利于扩散的气象条件时, 使人眼和呼吸道受刺激或诱发各种呼吸道炎症, 危害人体健康。通过大量 VOCs 生物毒理和人群暴露方面的研究结果, 美国国家环境保护局 (United States Environmental Protection Agency, US EPA) 在清洁空气法修正案 (Clean Air Act Amendments, CAAA) 中颁布了 189 种优先控制的有毒空气污染物 (HAPs) 的名单, 其中有毒有机物有 166 种, 而易挥发性有机物占了 83 种。

关于对流层 VOCs 化学过程的研究是从 NMHCs 开始的, NMHCs 也是研究最为广泛和深入的一类化合物。一方面这些化合物在大气中的浓度相对较高, 另一方面其中的许多

物质具有较高的光化学反应活性,是光化学反应重要的前体物。如烷烃可与 OH 、 NO_3 、 Cl 等发生 H 摘取反应,生成 R 自由基,并进一步发生氧化反应进而参与到光化学反应循环过程中。烯烃和芳香烃反应活性要高于烷烃,也可与 OH 、 NO_3 等自由基发生加成等反应,氧化后生成各种其他的活性自由基。 O_3 是光化学烟雾中最重要的组分,光化学过程是对流层 O_3 的重要来源,许多研究均是以此为出发点。从 20 世纪 80 年代开始,欧美国家广泛开展了大量外场观测实验,探讨不同 NMHCs 物种在光化学反应中生成 O_3 能力的差异。如美国的 SCAQS (The Southern California Air Quality Study 1987, 1997)、ROSE (The Rural Oxidants in the Southern Environment)、NARE (North Atlantic Regional Experiment, 1993, 1997)、NEAQS (New England Air Quality Study, 2002),德国的 BERLIOZ (Berlin Ozone Experiment) 等项目都对影响所研究地区空气质量的臭氧以及有关的污染物 (NMHCs) 进行了大规模的观测。在 1990 年美国国会通过的清洁空气法修订案中,美国环保局要求各州或地方在臭氧问题严重地区开始建立光化学评估监测站 (Photochemical Assessment Monitoring Stations, PAMS),该项目即是以 56 种对臭氧生成具有影响的 NMHCs 为研究目标化合物进行监测,环保局也针对项目制定了相应的技术规范。

VOCs 中的含氧有机物也是研究非常关注的一类化合物。大气中的 OVOCs 不仅有源的一次排放,在大气化学过程中,一些 OVOCs 也是 NMHCs 经过一系列光化学反应过程形成的中间产物。这些化合物又能够作为反应物与大气中的 OH 、 NO_3 、 O_3 或在光的作用下进一步发生其他许多复杂反应,成为大气中许多活性自由基的重要来源。如低碳的羰基化合物甲醛、乙醛和醇类化合物甲醇、乙醇等,氧化光解后可以产生 HO_2 、 CH_3O 、 CH_3O_2 、 CH_3CO 等自由基。一些化合物特别是丙酮的光化学反应是对流层上层大气 NO_x 自由基最主要的来源,其对 NO_x 自由基生成的贡献可以占到其他各类来源的 20%~40%,成为影响对流层臭氧收支平衡的重要化合物。在植被比较丰富的地区,异戊二烯氧化后产生的两种含氧有机物:甲基乙烯基酮 (MVK) 和 2-甲基丙烯醛 (MACR),它们的进一步氧化成为一些地区臭氧的最主要贡献者。这些活性自由基在城市或偏远地区参与二氧化氮光化学循环,生成了高浓度的臭氧以及 PAN 等氧化剂,它们的转化速度不仅影响了 NMHCs 的氧化过程,还控制了大气中氧化剂的生成速度和效率,从而对大气的氧化性起到了重要影响。OVOCs 还能进一步氧化生成有机酸造成对酸雨的贡献或者形成二次有机气溶胶。研究大气含氧有机物的组成和转化特征,其与前体物和产生的臭氧等氧化剂之间的相互关系,特别是在光化学作用较为活跃的季节,如夏季等,可以给出大气光化学氧化过程的重要信息,对于各类物种之间的光化学转化机理及对大气的氧化性研究等方面具有重要的指示作用。

卤代烃类化合物是 VOCs 中大气寿命较长的一类化合物,城市中主要来自于工业的排放。一些氟氯烃类化合物不仅是温室气体,其浓度的增加也会造成平流层臭氧的破坏。通过对大气中卤代烃的测定可以了解人为污染源的排放特征以及远距离传输和化学转化过程。而卤代烃中的一些化合物如氯甲烷、溴甲烷,还可以作为生物质燃烧的示踪物。大气中的一些含氮化合物如烷基硝酸酯,除来自于海洋排放外,还是碳氢化合物光化学氧化的产物,可作为光化学反应的示踪物。由于其相对比较稳定,因此也可作为 NO_x 长距离传输的贮库。因此近年来一些观测研究,如在北太平洋地区的 TRACE-P (Transport and Chemical Evolution over the Pacific)、在美国新英格兰地区的 NEAQS (New England Air Quality Study, 2002) 等项目都对烷基硝酸酯进行了测定,以更清楚了解光化学反应过程的机制。

VOCs 测量中的目标化合物应根据研究的目的是来进行选择。关注 VOCs 环境效应, 如近地面臭氧生成、传输和化学转化过程, 应调查研究区域内的 VOCs 源排放特征, 获得 VOCs 的来源构成、主要排放源的 VOCs 的源成分组成等信息。根据所研究地区的 VOCs 排放特征, 选择排放量高、活性强、在光化学反应过程中起到重要作用的物种进行测量, 选择较长寿命物种探讨局地排放和区域传输对光化学污染的作用等。关注人体健康效应, 可根据 VOCs 的毒性、致癌性等特征筛选。此外还需考虑到测量仪器和方法的限制, 通常是结合多种测量技术, 实现目标化合物最全面的测量。

1.2 大气挥发性有机物的监测技术

1.2.1 大气挥发性有机物的主要监测技术

准确、可靠的采样及测定方法是大气 VOCs 研究重要的前提保障。由于大气 VOCs 具有浓度低且浓度范围变化大 (体积分数通常为 10^{-11} 至 10^{-8} 量级)、高活性、挥发性强、易受人为污染、成分复杂等特点, 因此要求采样和预处理技术必须步骤简单快捷、高效和无污染。近年来, VOCs 测量技术一直处于不断发展和完善的过程中。各种技术通过固定监测点长期观测和大规模的野外观测实验, 对于大气中 VOCs 的化学反应机理、浓度水平和时空分布有了较深入的了解。并对大气中 VOCs 的来源、组成和在光化学反应中生成臭氧的能力进行了分析。

大气 VOCs 的监测方法主要包括离线技术和在线技术, 这些技术通常包括采样、预浓缩、分离和检测几个过程。空气中 VOCs 的采样方式可分为直接采样、有动力采样和被动式采样。样品预处理方法有溶剂解析法、固相微萃取法、低温预浓缩-热解析法等。分析 VOCs 的方法有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法以及最新发展的质子转移反应质谱法技术等。

1.2.1.1 大气挥发性有机物的离线分析方法

1.2.1.1.1 采样方法

大气 VOCs 应用较多的离线采样技术有吸附管采样、气袋采样、不锈钢罐采样以及固相微萃取方法等。针对极性较强的 OVOCs 的离线采样方法还有化学衍生化试剂吸附法等。

吸附管采样是利用大气中 VOCs 组分与吸附剂之间的物理吸附效应, 它要求吸附剂具有吸附容积大、收集效率高、化学性质稳定、容易脱附等特点。常用的固体吸附剂有碳吸附剂和聚合物吸附剂。碳吸附剂主要有活性炭和石墨炭黑等, 聚合物吸附剂主要有 Tenax 类、Chromosorb 类和 Amberlite 类等聚合物, 近年来也有将碳吸附剂和聚合物吸附剂混合使用的研究 (如活性炭和 Tenax-TA 混合)。吸附剂采样分为主动式和被动式采样, 主动式采样即在吸附管后连接流量控制和采样泵等抽取一定量的大气样品, 使目标化合物在通过吸附管时被吸附剂吸附。被动式采样是将吸附剂直接暴露于被测环境中, 目标化合物通过分子扩散到吸附剂表面。吸附剂采样具有以下优点: 体积小、重量轻、便于携带; 吸附剂有较大范围的选择性, 可以匹配不同的目标物等特点。但由于 VOCs 大气化学反应活性差

别较大,不同吸附剂对于不同的化合物吸附效率不同,因此没有一种单一的吸附剂适用于采集所有挥发性和极性范围的 VOCs。此外,吸附管采样通常时间较长,在样品采集过程中还可能会引入人为污染或是由于化学反应而带来的采样损失。

不锈钢罐采样技术是美国 EPA 推荐的标准方法 (TO-14A、TO-15),也是目前采集大气中 VOCs 组分应用较为广泛的方法。不锈钢罐内壁是经过“SUMMA”电抛光技术和“Silcosteel”钝化处理技术以减少表面活性区。不锈钢罐采样前经过高纯氮清洗,抽成真空后可采集全空气样品。采样的方式可分为瞬时采样或是限流累积采样。罐采样的优点在于采样方便,一次采样可重复分析或是采用多种分析方法反复分析,样品易于保存,且样品中的大多数组分在采样罐中的稳定性较好,衰减较低。由于其采样方法简单,可多点同时采样,因此应用于区域环境大气中 VOCs 空间变化的研究具有一定优势。但在环境大气中的一些较高活性组分如 OVOCs,由于具有高极性、较高的反应活性和水溶性等特点,所以利用不锈钢采样罐采集 OVOCs 样品的稳定性仍需要通过实验进一步验证。不锈钢罐采样由于采集的是全空气样品,因此在分析前通常需要对样品进行低温冷冻浓缩。低温冷冻浓缩法的原理是,一定量的环境大气样品首先通过吸水聚合物或者一定低温的除水阱去除其中的水蒸气,然后在一定的低温条件下(如 -150°C)通过捕集冷阱,沸点高于此温度的化合物被冷冻富集在冷阱内,沸点低于此温度的化合物随气流通过。然后加热解析,使被捕集化合物迅速气化进入分析监测系统。此方法中一般使用液氮、液氧等作为制冷剂,在使用过程中需定期补充,使用成本较高。

固相微萃取 (SPME) 采样法是由加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 于 1989 年首创的一种集采样、萃取、浓缩于一体的萃取分离技术,操作简便、快速、无需溶剂。SPME 装置类似一根微量注射器,主要由手柄和萃取头两部分组成,萃取头上的熔融石英纤维涂有类似气相色谱固定相的有机物。采样时推动手柄,将石英纤维直接暴露于空气中,挥发性有机物通过分子扩散作用吸附于纤维的涂层上,采样结束后用手柄缩回萃取头。分析时将萃取头插入 GC 进样口,吸附在石英纤维上的样品在进样口加热解吸附后随载气进入色谱柱,即可进行定性定量分析。该方法优点是使用简单,解析方式是热解析,不使用有机溶剂,但对于萃取涂层的选择性、稳定性等仍需进一步研究。

化学衍生法是测量空气中极性较强的甲醛和其他醛酮类物质的一种采样方法,该方法利用衍生化试剂与目标物中活性羰基的专一性反应,来降低目标物的极性和反应活性,生成较稳定、低极性的衍生产物,再经色谱分析定量。目前应用广泛的衍生化试剂主要有 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 和五氟化苯肼 (PFPH)。DNPH 衍生化法为美国 EPA 的推荐的测量环境大气中甲醛的标准方法 (TO-11)。目前已经有商品化的采集大气中醛酮类化合物的 DNPH 硅胶柱,方法是在硅胶表层涂布 DNPH 涂层,然后用真空泵抽取空气进入硅胶柱与 DNPH 发生反应,使用溶剂洗脱样品进入分析仪器进行分析。衍生化法可以减少目标化合物的极性,衍生产物的化学性质稳定,利于样品的保存和分析。但该方法的采样时间长,检测限较高,对测量大气中低浓度醛酮类化合物有一定的局限,样品采集过程中可能会引入人为污染,如果没有标准样品就无法辨别未知物结构,一些结构近似的化合物会出现“共溢出”现象。

1.2.1.1.2 分析方法

气相色谱法 (GC)、气相色谱质谱联用 (GC/MS)、高效液相色谱法 (HPLC),是目

前常用的 VOCs 分析方法。

气相色谱法是目前应用范围十分广泛的一种分离分析方法。它具有高效能、高选择性、高灵敏度、分析速度快和应用范围广等特点。气相色谱的分离系统即色谱柱可分为填充柱和毛细管柱两种，现在应用较多的是毛细管色谱柱。一般用于气相色谱分析的检测器有：氢火焰离子化检测器（FID）、电子捕获检测器（ECD）、光离子检测器（PID）和火焰电离检测器（FPD）等。气相色谱法可与上述所有的采样预处理方法结合用于分析大气中的 VOCs。如吸附剂采样热解析-气相色谱法、衍生化-气相色谱法等。

大气中的 VOCs 组成复杂，浓度低，在分析过程中容易有干扰。质谱技术由于具有能够识别单个化合物的结构；辨别所有分离出的化合物，定性能力强；可分辨“共溢出”化合物；检测限低（体积分数为 10^{-12} 量级）等特点，因此已成为国外 VOCs 分析中应用相对较多的测量手段。同样 GC/MS 法也可以和上述各种采样预处理方法联合用于大气中 VOCs 的检测分析。

高效液相色谱法主要应用于 OVOCs 的分析检测。利用 DNPH 衍生化试剂采集 OVOCs 后使用有机溶剂洗脱，然后通过 HPLC 系统分离。18 烷基（C18）柱是 HPLC 中经常用到的一种固定相，在用于分析醛酮-DNPH 样品中多采用乙腈水溶液作流动相，分离出来的样品在紫外检测器 360 nm 波长处进行检测。该方法检测限相对较高，对测量大气中低浓度的醛酮类化合物有一定的局限性，且如果没有标准品就无法确定未知物的结构。

1.2.1.2 大气挥发性有机物的在线分析方法

由于各种离线技术时间分辨率较低，对于大气 VOCs 时间变化规律及大气污染变化过程方面的研究不具有优势，因此近年来一些高效快速的分析方法特别是在线连续自动监测技术的研究进展迅速。在线分析缩短了采样和预处理时间，提高了 VOCs 监测的时间分辨率；自动化技术可获得连续的监测数据；可以减少人为带来的干扰。因此在线方法对更好反映大气中 VOCs 组分的大气化学过程提供了技术支持，也成为今后 VOCs 分析测试技术发展的主要方向。常用的在线分析方法有在线 GC-FID/PID、在线 GC-MS/FID、质子转移质谱（PTR-MS）、还原气体检测器（GC-RGD）、激光光谱技术（DOAS）等。

在线气相色谱即将样品的采集预处理过程和分析过程联合，使样品从采集到分析过程自动化。Sanchez J. M. 等人使用混合吸附管采样热解析与 GC 系统在线联用，分析了含有 37 种 VOCs 组分的干湿混合气体。其热解析系统能在 1 s 内从 25℃ 升至 200℃，缩短了采样时间，使样品迅速进入分析系统，使用 FID 检测器检测。将分析结果与其他方法对比后发现，在线系统避免了在分析过程中的一些人为误差的影响，加热传输对不稳定化合物在热解析过程中有一定的影响，能够保证其稳定性。Syntech Spectras GC955 在线气相色谱系统采用双色谱柱、双检测器分析大气中包括烷烃、烯烃和芳香烃在内的 40 余种组分。该系统低碳部分检测采用 FID 和 PID 双检测器以提高其灵敏度和选择性，高碳部分采用 PID 检测器检测，时间分辨率为 0.5 h。由于使用的为 FID 和 PID 检测器，因此该技术只能测定 NMHCs 物种，对化合物定性的能力也较弱。

美国 Apel, E. C 等人使用快速在线 GC-MS 系统航测大气中 C2~C4 的醛酮化合物以及甲醇。在该系统中使用液氮作为制冷剂，其特点是使用液氮罐顶空氮气作为循环气在冷

阱外部的制冷管中循环,在经过液氮罐内部时与液氮进行热量交换,从而达到为除水管、捕集阱和聚焦阱致冷的目的。其时间分辨率为 5 min,方法检测限可达 $5 \times 10^{-12} \sim 7.5 \times 10^{-11}$ (体积分数)。美国 NOAA 的 Goldan 和 Kuster 等在低温采样的基础上,充分考虑到影响 NMHCs 和 OVOCs 测量的许多因素,针对两类物种特性采用不同的低温预浓缩等前处理技术,不同于 DNPH-HPLC 通过衍生化反应来降低 OVOCs 物种的极性,在线 GC-MS 系统采用中极性毛细管柱 (DB-624) 直接来分离 C1~C5 醇、C2~C9 的醛和酮、C1~C7 的硝酸酯等 OVOCs 物种、DMS、乙腈以及 C4~C12 的 NMHCs,用四极杆质谱检测器 (MSD) 定量,降低了分析检测限,测量时间分辨率为 0.5 h,且实现了 OVOCs 与 NMHCs 的同步监测,可获得比较完整的大气 VOCs 数据,有利于研究大气光化学氧化的过程。该系统的不足之处是无法测量甲醛,冷却系统需要使用液氮,在使用过程中需定期补充,使用成本较高,对于野外观测会带来一定困难。

质子转移反应质谱 (PTR-MS) 是由奥地利因斯布鲁克大学 Lindinger 等开发的一种快速在线测量大气中痕量挥发性有机物的分析技术,具有高灵敏度、高时间分辨率等特点。该系统由离子源、漂移管和离子检测器组成。质子转移反应电离技术主要利用不同 VOCs 的质子亲和性,以 H_3O^+ 作为质子源, VOCs 样品分子在离子漂移反应管中与 H_3O^+ 发生质子转移反应,生成质子化的 VOCs 离子,然后进入质谱被检测。PTR-MS 具备如下优点:不需要样品预浓缩和色谱分析,大大缩短分析时间,时间分辨率可达到 s 级至 min 级 (随测量物种的数量和仪器设置的变化而变化);检测限低 (可达体积分数 10^{-11} 量级);对 VOCs 物种有较宽范围的响应。该系统主要局限性在于:只能检测质子亲和力大于 H_2O 的物种,测量物种较少;不能区分异构体物种。针对 PTR-MS 在应用中不能有效鉴定同分异构体的问题, Lindinger 等人开发了 GC 与 PTR-MS 和 EI-MS 联用技术,很好地解决了这一问题。并对 PTR-MS 系统中漂流管中的核心部件进行了更换,达到了缩短解析时间,降低背景噪声的目的。测量结果表明, PTR-MS 和 EI-MS 对同一化合物的保留时间基本一致,且二者的线性响应和检测限基本相同。

还原气体检测器 (RGD) 是 Ostrander, C. R. 于 1983 年研制的一项用于 GC 的检测器,其原理是在高于 200°C 的温度下,目标化合物与 HgO 发生还原反应生成 Hg 蒸汽,然后使用辐射波长为 254 nm 的紫外检测器检测。醛酮类、醇类、CO 和 H_2 都能通过上面的反应产生可用 RGD 分析的 Hg 蒸汽。RGD 对于羰基类化合物的选择性和灵敏度较好,在分析丙酮和乙醛时, RGD 的灵敏度比 FID 要高出 20 倍至 30 倍,在实时测量中可以在 10~15 min 完成一次分析。与其他 GC 的检测器类似, RGD 也无法测量甲醛。

差分吸收光谱技术 (DOAS) 基本原理是基于朗伯比尔定律,即利用分子对光辐射的特征吸收,一束光穿过大气,光线会被大气中的分子选择性吸收,使其在强度和光谱结构上发生变化,与原来未经过大气的光谱进行比较,即可得出大气中相应分子的吸收光谱。通过分析特征吸收光谱,不仅可定性确定某些组分的存在,还可以准确定量分析该组分在大气中的含量。DOAS 可以测量的气体组分很多,在测量 VOCs 领域主要用于测量大气中的甲醛、单环芳香烃等。

一些常用分析方法的优缺点见表 1-1。

表 1-1 一些常用分析方法的优缺点比较

方法名	优点	缺点
吸附管采样	体积小，重量轻，便于携带；吸附剂选择范围大，可以匹配不同的目标物	易受人为污染；采样过程中与目标化合物发生反应造成采集损失
不锈钢罐采样	可采集全空气样品；采样和分析方便；一次采样可重复分析；样品易于保存	极性较高化合物在储存过程中会发生衰减
化学衍生化	可降低化合物的极性；衍生产物化学性质稳定；便于样品储存和分析	检测限高；采样时间长；操作过程易受污染；目标化合物局限于醛酮类化合物
在线气相色谱	选择性好；灵敏度高；分析速度快；测量物种丰富	需要使用标准化合物定性
气相色谱—还原气体检测器	检测限低、灵敏度高；对醛酮类化合物选择性好；时间分辨率高	测量物种有限；不能测量甲醛
在线气相色谱—质谱/氢火焰离子化检测器	检测限低；时间分辨率较高；测量物种全面	极性较强化合物测量易受壁效应影响；不能测量甲醛；运行和维护成本较高
质子转移反应质谱	无需分离，时间分辨率非常高；样品可直接进样；灵敏度高、检测限低	不能区分同分异构体；测量物种有限
差分吸收光谱	不需预浓缩和色谱分离；时间分辨率高	检测物种有限；大气中的颗粒物、水蒸气存在干扰

随着对 VOCs 研究的不断深入，随之研发的离线、在线监测方法也得到了较快的发展。但到目前为止，还没有一套成熟的体系确认能够全面准确地分析大气中 VOCs。因此在实际工作中，应针对不同种类的 VOCs 组分选择合适的分析方法，尽可能对更多的有机物种进行定量分析，同时还要考虑方法的可操作性和经济性。

1.2.2 监测的标准方法和监测技术指南

从 20 世纪 70—80 年代开始，美国、欧洲、日本等国家相继开展了相应的工作，研究主要是围绕 VOCs 在大气化学过程中的作用、来源和对人体健康产生的影响等方面展开。随着研究的开展，研制开发了相应的测量分析方法和仪器，并随着研究的深入，监测技术也在不断地完善。从 20 世纪 80 年代开始逐步形成了以美国环保局针对环境空气中不同种类有毒有机物的监测推荐的 17 个标准（TO-1~TO-17）的方法体系，其中与挥发性有机物的采样和分析方法有关的有 10 个。除美国外，其他一些国家和地区也根据 VOCs 研究的需要，推荐了相应的 VOCs 的监测方法指南。如欧盟环保署（European Environmental Agency, EEA）制定的监测技术指南 Technical Guidance Note (TGN) M8 和 M16 是分别针对环境大气和工业排放的大气污染物的监测指南。我国台湾地区环境主管部门在 2010 年也制定了不锈钢罐采样-质谱法测定大气中 87 种挥发性有机物的标准方法。

1.2.2.1 TO 系列标准方法简介

1.2.2.1.1 TO-1: Tenex 吸附剂 GC/MS 方法测定环境空气中的挥发性有机物

该方法的目标化合物是沸点约在 80~200℃的非极性化合物，但并不是所有沸点在该

范围的化合物都可以检测。环境空气经过装有 1~2 g Tenax 的吸附管, 特测定挥发性有机物会被吸附, 然后将吸附管运回实验室进行分析。将采样管置于加热炉内加热, 用惰性气体将挥发性有机物吹扫至冷阱 (约 -70°C) 进行提纯和再富集, 然后加热解析, 载气将目标化合物送入色谱柱, 程序升温将其分离, 然后利用质谱检测器 (MSD) 进行定性和定量。电子捕获检测器 (ECD) 和氢火焰离子化检测器 (FID) 可以替代质谱检测器实现对某些特定化合物的测量。方法的检测范围为 $10^{-11}\sim 10^{-7}$ (体积分数)。方法的优点是检测限低; 可大体积采样; 测定的化合物范围宽; 携带方便, 适合野外应用。缺点是一些高挥发性和极性化合物不能被捕集; 存在吸附剂易污染; 不能重复分析。

1.2.2.1.2 TO-2: 碳分子筛做吸附剂 GC/MS 方法测定环境空气中的挥发性有机物

与 TO-1 方法基本一致, 只是吸附剂的不同。该方法的目标化合物是沸点约在 $-15\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的非极性和非活性化合物, 但并不是所有沸点在该范围的化合物都可以检测。采样: 环境空气经过装有约 0.4 g 碳分子筛 (CMS) 的吸附管, 特定挥发性有机物会被吸附, 然后将吸附管运回实验室进行分析; 除湿: 用 2~3 L 的纯净的干空气吹扫吸附管 (吹扫气流方向与采样方向一致) 以去除吸附的湿气; 解析: 将采样管置于加热炉内加热 ($350\sim 400^{\circ}\text{C}$), 用高纯氮气将挥发性有机物吹扫至特定的冷阱 (约 -70°C) 进行提纯和再富集, 然后加热解析, 载气将目标化合物送入气质联用系统, 程序升温将目标化合物在色谱柱上进行分离, 然后利用质谱检测器 (MSD) 进行定性和定量。方法的检测范围为 $10^{-10}\sim 2\times 10^{-7}$ (体积分数), 当采样体积达到 20 L 时, 方法最低检测限可达到 $10^{-11}\sim 10^{-9}$ (体积分数)。方法的优点是对高挥发性和极性化合物有较好的捕集效率, 应用方便。主要缺点是水分易造成吸附效率的降低; 异构体存在干扰; 一些化合物热解析困难。

1.2.2.1.3 TO-3: 低温预浓缩技术 GC-FID 和 GC-ECD 方法测定环境空气中的挥发性有机物

该方法的目标化合物是沸点约在 $-10\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的非极性挥发性有机化合物。利用浸入液氧或液氮 (考虑到液氧的安全隐患, 推荐有条件的实验室利用液氮作为致冷剂) 中的捕集阱实现对目标化合物的富集。采样时, 采样阀打开, 一定体积的环境空气通过捕集阱, 目标化合物被富集, 同时色谱柱箱的温度被降至室温以下 (-50°C); 采样过程完成后, 采样阀进行切换, 载气吹扫冷阱中残余的气体, 同时, 致冷剂被移除, 加热冷阱使目标化合物转移至色谱柱, 程序升温进行分离后, 目标化合物的峰利用氢火焰离子化检测器 (FID) 或电子捕获检测器 (ECD) 进行定性和定量测定。可以依据所测量化合物的性质选择其他检测器进行定量, 如光离子化检测器 (PID)。方法的检测范围为 0.1~200 ppbv。方法的优点是测定的化合物范围宽, 低背景, 回收率重现性好。缺点是环境空气中的水分易在低温冷阱中捕集, 野外使用不方便等。

1.2.2.1.4 TO-5: HPLC 方法测定环境空气中的醛类和酮类化合物

该方法的目标化合物是单官能团的醛类和酮类化合物。采样: 环境空气通过装有 10 mL 2 mol/L HCl/0.05% DNPH (2,4-二硝基苯肼) 溶液和 10 mL 异辛烷的微小撞击器, 醛酮类化合物会与 DNPH 形成稳定的衍生物。该微型撞击器的溶液被置于用密封的小瓶中运回实验室进行分析。预处理: 利用 10 mL 体积混合比为 7:3 的乙烷-氯甲烷萃取溶液中的有机层, 而去除水溶层。利用高纯氮气吹扫有机层, 将剩余部分利用甲醇溶解。分析: 醛酮 DNPH 衍生物利用反向 HPLC 进行分离, 然后利用紫外吸收检测器在 370 nm 下进行测定。方法

的检测范围为 $10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8}$ (体积分数)。方法的优点是衍生化效率高；检测限低。缺点是灵敏度受试剂纯度影响；采样时间长，易造成挥发损失。

1.2.2.1.5 TO-11A: 吸附采样管采样 HPLC 方法测定环境空气中的甲醛

该方法的目标化合物是甲醛和其他醛酮类羰基化合物，利用涂层后的固相吸附剂结合 HPLC 对目标化合物进行采样和测定。采样：利用已经商品化的 DNPH 涂层吸附小柱以 $100 \sim 2\,000 \text{ mL/min}$ 的流量采集一定体积的环境样品，采样流量和采样时间要根据大气中羰基化合物的浓度来确定。采样完成后，将采样吸附柱和空白柱密封，贴上标签，低温 (4°C) 运回实验室，分析前将采样柱冷藏于冰箱中。预处理：用 5 mL 乙腈洗脱采样柱，将洗脱液收集于塑料小瓶中，冷藏。分析：若仅测量甲醛，等度洗脱反相 HPLC 在 360 nm 利用紫外吸收检测器进行测定；若要定量甲醛和其他 14 种羰基化合物，HPLC 系统要利用线性梯度洗脱模式。空白柱要与采样柱按照同样的方式进行运输、预处理和分析，在定量目标化合物的浓度时要将空白柱的羰基化合物浓度作为背景扣掉。方法的检测范围为 $5 \times 10^{-10} \sim 10^{-7}$ (体积分数)。方法的衍生化效率高，但也存在臭氧等的干扰。该方法测定的目标化合物见表 1-2。

表 1-2 TO-11 方法的目标化合物

序号	CAS No.	英文名	中文名	序号	CAS No.	英文名	中文名
1	50-00-0	Formaldehyde	甲醛	9	66-25-1	Hexanaldehyde	己醛
2	75-07-0	Acetaldehyde	乙醛	10	100-52-7	Benzaldehyde	苯甲醛
3	67-64-1	Acetone	丙酮	11	529-20-4	<i>o</i> -Tolualdehyde	邻-甲基苯甲醛
4	123-38-6	Propionaldehyde	丙醛	12	620-23-5	<i>m</i> -Tolualdehyde	间-甲基苯甲醛
5	123-72-8	Butyraldehyde	丁醛	13	104-87-0	<i>p</i> -Tolualdehyde	对-甲基苯甲醛
6	110-62-3	Valeraldehyde	戊醛	14	5779-94-2	2,5-Dimethylbenzaldehyde	2,5-二甲基苯甲醛
7	590-86-3	Isovaleraldehyde	异戊醛	15	78-93-3	Methyl ethyl ketone	甲基乙基酮
8	123-73-9	Crotonaldehyde	丁烯醛				

1.2.2.1.6 TO-12: 低温冷凝-直接火焰离子化检测 (PDFID) 方法测定环境空气中的非甲烷有机化合物 (NMOC)

该方法的目标化合物是非甲烷有机物。采样：直接在线采集环境空气或者离线用不锈钢罐采集全空气样品。预浓缩：一定量的全空气样品以低流量通过玻璃珠填充的冷阱 (-186°C)，样品中的 NMOC 会在冷阱中被冷凝或者吸附，而甲烷、氮气和氧气不会被捕集。解析：预浓缩过程结束后，高纯氦气会按照与样品捕集相反的方向通过捕集阱，将冷阱中残留的气体吹出，待 FID 基线稳定后，移除致冷剂，将捕集阱加热到约 90°C ，目标化合物被气化进入气相色谱系统。分析：目标化合物经过色谱柱后利用 FID 检测器进行测定。NMOC 的单位通常是百万分之一 C，即每个化合物的体积浓度 (10^{-6}) 乘以该化合物的碳数。方法的检测范围为 $10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ C}$ 。方法的优点是低背景；分析速度快；回收率稳定。缺点是环境空气中的水分易在低温冷阱中被冷冻；化合物不能分类测定。

1.2.2.1.7 TO-14: 不锈钢采样罐 (Canister) 采样 GC 法测定环境空气中的挥发性有机物

采样：利用已经用高纯氮洗净并抽成真空的不锈钢采样罐采集全空气样品。采样方式有两种：一种是直接将真空的采样罐的罐阀打开，环境空气进入罐内至罐内压力约等于外

界大气压为止, 另外一种采样方式需要一个附加的泵, 使采样罐内的空气样品压力大于一个大气压, 通常是控制采样流量采集一定的时间。采样完成后将罐阀关闭, 贴好标签后将样品送回实验室尽快进行分析 (最好在一个月内完成)。预浓缩及分析: 将采样罐连接至分析系统, 利用 Nafion 去除水蒸气, VOCs 通过低温阱捕集, 捕集完成后移除致冷剂, 加热捕集阱使 VOCs 气化进入 GC 系统, 利用单检测器或多检测器进行定性和定量。检测器可使用 FID、ECD、PID、NPD、MS 等。方法的检测范围为 $2 \times 10^{-10} \sim 2.5 \times 10^{-8}$ (体积分数)。方法的优点是可采集全空气样品; 方法成熟, 灵敏度高。缺点是除水过程对非极性化合物有一定影响; 壁吸附影响等。表 1-3 给出了方法测定的目标化合物。

表 1-3 TO-14 方法的目标化合物

序号	CAS No.	英文名	中文名	序号	CAS No.	英文名	中文名
1	75-71-8	Freon 12	二氯二氟 甲烷	22	79-00-5	1,1,2-Trichloroethane	1,1,2- 三 氯乙烷
2	74-87-3	Methyl chloride	氯甲烷	23	108-88-3	Toluene	甲苯
3	76-14-2	Freon114	二氯四氟 乙烷	24	106-93-4	1,2-Dibromoethane	1,2- 二 溴 乙烷
4	75-01-4	Vinyl Chloride	氯乙烯	25	127-18-4	Tetrachloroethylene	四氯乙烯
5	74-83-9	Methyl bromide	溴甲烷	26	108-90-7	Chlorobenzene	氯苯
6	75-00-3	Ethyl chloride	氯乙烷	27	100-41-4	Ethylbenzene	乙苯
7	75-69-4	Freon 11	三氯一氟 甲烷	28	108-38-3	<i>m</i> -Xylene	间二甲苯
8	75-35-4	Vinylidene chloride	1,1- 二 氯 乙烯	29	106-42-3	<i>p</i> -Xylene	对二甲苯
9	75-09-2	Dichloromethane	二氯甲烷	30	100-42-5	Styrene	苯乙烯
10	76-13-1	Freon113	三氯三氟 乙烷	31	79-34-5	1,1,2,2-Tetrachloroethane	1,1,2,2- 四 氯乙烷
11	75-34-3	1,1-Dichloroethane	1,1- 二 氯 乙烷	32	95-47-6	<i>o</i> -Xylene	邻二甲苯
12	156-59-2	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	顺-1,2- 二 氯乙烯	33	622-96-8	4-Ethyltoluene	对乙基甲 苯
13	67-66-3	Chloroform	氯仿	34	108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzene	1,3,5- 三 甲苯
14	107-06-2	1,2-Dichloroethane	1,2- 二 氯 乙烷	35	95-63-6	1,2,4-Trimethylbenzene	1,2,4- 三 甲苯
15	71-55-6	Methyl chloroform	三氯乙烷	36	541-73-1	1,3-Dichlorobenzene	1,3- 二 氯 苯
16	71-43-2	Benzene	苯	37	100-44-7	Benzyl chloride	氯甲基苯
17	56-23-5	Carbon Tetrachloride	四氯化碳	38	106-46-7	<i>p</i> -Dichlorobenzene	1,4- 二 氯 苯
18	78-87-5	1,2-Dichloropropane	1,2- 二 氯 丙烷	39	95-50-1	<i>o</i> -Dichlorobenzene	1,2- 二 氯 苯
19	79-01-6	Trichloroethene	三氯乙烯	40	120-82-1	1,2,4-Trichlorobenzene	1,2,4- 三 氯苯
20	542-75-6	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	顺-1,3- 二 氯丙烯	41	87-68-3	Hexachlorobutadiene	六氯-1,3- 丁二烯
21	542-75-6	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	反-1,3- 二 氯丙烯				

1.2.2.1.8 TO-15: 不锈钢采样罐采样 GC-MS 法测定环境空气中的挥发性有机物

采样: 同 TO-14。预浓缩及分析: 一定体积的全空气样品直接通入多吸附剂的浓缩系统, 水气在多级预浓缩的过程中得以部分去除, 脱水和预浓缩过程完成后, VOCs 被加热气化, 被载气带入体积更小、温度更低的冷阱进行聚焦, 最后 VOCs 再次被加热气化, 并被带入色谱柱进行分离, 利用质谱检测器 (MSD) 对 VOCs 定量和定性。若 MSD 检测器为四极杆系统, 则可以在全扫描 (SCAN) 和选择离子 (SIM) 两种模式下进行操作。若 MSD 为离子阱, 推荐用 SCAN 模式。GC/MS 结合化合物质量碎片和化合物在色谱上的保留时间进行定量, 与其他气相色谱检测器相比, 其定性能力更强。方法的检测范围为 $2 \times 10^{-10} \sim 2.5 \times 10^{-8}$ (体积分数)。方法的优点是可采集全空气样品; 预浓缩过程可采用多种吸附剂, 测定的化合物种类更广泛。缺点是设备价格较昂贵; 对操作人员要求较高。表 1-4 给出了方法测定的目标化合物。

表 1-4 TO-15 方法的目标化合物

序号	CAS No.	英文名	中文名	序号	CAS No.	英文名	中文名
1	74-87-3	Methyl chloride	氯甲烷	58	108-90-7	Chlorobenzene	氯苯
2	463-58-1	Carbonyl sulfide	羰基硫	59	100-41-4	Ethyl Benzene	乙苯
3	74-87-3	Methyl chloride	氯甲烷	60	108-38-3	<i>m</i> -Xylene	间二甲苯
4	334-88-3	Diazomethane	重氮甲烷	61	95-47-6	<i>o</i> -Xylene	邻二甲苯
5	50-00-0	Formaldehyde	甲醛	62	106-42-3	<i>p</i> -Xylene	对二甲苯
6	106-99-0	1,3-Butadiene	1,3-丁二烯	63	100-42-5	Styrene	苯乙烯
7	74-83-9	Methyl bromide	溴甲烷	64	108-10-1	Methyl isobutyl ketone	甲基异丁基酮
8	75-44-5	Phosgene	碳酰氯	65	75-25-2	Bromoform	溴仿
9	593-60-2	Vinyl bromide	溴乙烯	66	79-34-5	1,1,2,2-Tetrachloroethane	1,1,2,2-四氯乙烷
10	75-21-8	Ethylene oxide	环氧乙烷	67	79-44-7	Dimethylcarbamyl chloride	二甲氨基甲酰氯
11	75-00-3	Ethyl chloride	氯乙烷	68	62-75-9	<i>N</i> -Nitrosodimethylamine	<i>N</i> -亚硝胺
12	75-07-0	Acetaldehyde	乙醛	69	57-57-8	Beta-Propiolactone	β -丙内酯
13	75-35-4	Vinylidene chloride	1,1-二氯乙烯	70	98-82-8	<i>iso</i> -Propylbenzene	异丙苯
14	75-56-9	Propylene oxide	甲基环氧乙烷	71	79-10-7	Acrylic acid	丙烯酸
15	74-88-4	Methyl iodide	碘甲烷	72	68-12-2	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺
16	75-09-2	Methylene chloride	二氯甲烷	73	1120-71-4	1,3-Propane sultone	1,3-丙烷磺内酯
17	624-83-9	Methyl isocyanate	异氰酸甲酯	74	98-86-2	Acetophenone	苯乙酮
18	107-05-1	Allyl chloride	3-氯丙烯	75	77-78-1	Dimethyl sulfate	硫酸二甲酯