

叶宏 钱骏 陈军辉 等编著

典型工业行业 挥发性有机物污染 特征及控制

DIANXING GONGYE HANGYE
HUIFAXING YOUJIWU WURAN
TEZHENG JI KONGZHI



化学工业出版社

非外借

叶宏 钱骏 陈军辉 等编著

典型工业行业 挥发性有机物污染 特征及控制

DIANXING GONGYE HANGYE
HUIFAXING YOUJIWU WURAN
TEZHENG JI KONGZHI



化学工业出版社

·北京·

本书从我国典型工业行业大气污染现状出发,系统地总结了挥发性有机物的定义、监测方法以及排放标准,通过基于企业的实际调研与实测等手段,对汽车、制鞋、电子、家具、人造板、化工等行业的挥发性有机物排放特征进行深入分析,研究获取了典型行业挥发性有机物排放因子,提出典型行业挥发性有机物治理现状评估方法及案例,综合提出典型行业挥发性有机物污染控制技术。

本书具有较强的技术性和针对性,可供从事大气污染物控制的科研人员和技术人员参考,也可供高等学校环境科学与工程及相关专业师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

典型工业行业挥发性有机物污染特征及控制/叶宏
等编著. —北京:化学工业出版社, 2019. 6

ISBN 978-7-122-34194-5

I. ①典… II. ①叶… III. ①工业企业-挥发性有
机物-有机物污染-污染控制 IV. ①X513. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 056837 号

责任编辑:刘兴春 刘兰妹

文字编辑:刘兰妹

责任校对:张雨彤

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张16 $\frac{3}{4}$ 字数352千字 2019年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 85.00 元

版权所有 违者必究

《典型工业行业挥发性有机物污染特征及控制》

编著人员

编著者：

叶 宏	钱 骏	陈军辉	韩 丽	徐晨曦
李英杰	王 波	王继钦	姜 涛	孙 蜀
杨怡阁	何 敏	冯小琼	李 媛	范武波



自序

挥发性有机物 (VOCs) 是什么? 它从哪儿来? 其怎么与臭氧发生关系? 其又是如何影响空气环境质量? 针对这些问题, 本书的编著者均可给以较为清晰的回答。

近年来, 空气环境污染问题已经成为重点中的焦点, 几乎所有城市的环保及相关部门都被其弄得焦头烂额, 例如冬季的雾霾、夏季的臭氧等, 一年之中难得有几天令人满意, 即使是除夕日还在严防死守烟花爆竹的侵袭, 阳光明媚的夏天还在焦虑臭氧的骚扰。

雾霾与细颗粒物前人讨论的已经很多了, 这里就只是讨论挥发性有机物与臭氧的污染问题。相关研究认为, 臭氧污染主要源于氮氧化物和挥发性有机物的排放, 有些地区主要受控于氮氧化物的排放, 有些地区主要受控于挥发性有机物的排放, 而有些地区受控于两者的排放, 削减氮氧化物和挥发性有机物的排放是防止臭氧的污染的必由之路。

氮氧化物的来源和治理技术领域已经有较多专著, 这里仅就挥发性有机物的来源和治理进行讨论。

挥发性有机物来源广泛, 与我们的生活密切相关。首先说日常生活, 例如我们居住的房屋都需要装修装饰, 装修装饰材料和装修装饰过程就是挥发性有机物的重要来源。如涂饰墙面的涂料要排放挥发性有机物, 装饰墙面的墙纸、墙布可能排放挥发性有机物, 敷设地面的地板有可能排放挥发性有机物, 使用的家具有可能排放挥发性有机物, 烹饪过程中的油炸、煎炒也要排放挥发性有机物。我们生活中每时每刻都在排放挥发性有机物。

再说汽车, 不管是汽油车还是柴油车, 生产环节的喷涂工段要排放挥发性有机物, 使用环节的加油、运行阶段也要排放挥发性有机物, 汽车生产—使用—报废再生整个生命周期各个环节都是挥发性有机物的重要来源。

还有我们所处的自然界, 无时无刻不在排放着挥发性有机物。如植物的生长、开花结果, 散发出的香气、异味等都是挥发性有机物的重要来源。

本书是研究团队集体智慧的结晶, 编著者多为从事挥发性有机物研究和控制的一线技术人员和科研人员, 有效地保证了该书的内容质量和实用性。本书从汽车行业、制鞋行业、电子行业、家具行业、化工行业等着手, 对这些行业的挥发性有机物的排放进行分析, 对治理技术进行研究和介绍, 具有较强的针对性和借鉴意义。相信本书的出版能够给致力于挥发性有机物治理的技术人员提供参考, 为挥发性有机物的减排和臭氧污染防治做出贡献。

叶宏

2019年1月



前言

PREFACE

近年来,我国各区域大气污染问题呈现 $PM_{2.5}$ 和 O_3 双重污染的特点,全面开展挥发性有机物(VOCs)的污染防治是改善空气质量的关键之一。“十二五”期间,国家提出开展VOCs减排,“十三五”期间全面要求开展挥发性有机物的总量控制,如何针对性地开展重点行业挥发性有机物污染防治是现阶段的重点任务。VOCs不仅对 O_3 、 $PM_{2.5}$ 等污染物的生成起着关键的作用,同时也对全球气候变化、人体健康等方面存在重要的影响。VOCs包含多种组分,主要有烃类、醛酮类、酯类、醇类等。不同排放行业对应的组分占比和特征不同,每个组分在大气中反应活性不一。通过了解各行业的源排放组分特征,可以构建基于组分的VOCs排放源清单,能够为精准实现空气质量模式模拟预报提供基础数据,可以掌握行业污染特征,有助于有的放矢地开展VOCs综合防控对策。由于VOCs的排放特征受到地域、排放行业、治理技术水平等的综合影响,因此在不同地区开展相关研究十分必要。

2017~2018年,编著者在四川省生态环保厅、四川省科技厅、成都市评估中心等相关资金项目支持下开展了典型行业挥发性有机物排放特征研究、挥发性有机物控制技术指南、典型行业VOCs治理技术工程示范等专项研究。编著者对以上研究成果进行了提炼总结,形成了本书的主要内容。本书较为系统地总结了目前挥发性有机物(VOCs)的定义、监测方法以及污染排放标准,基于企业的实地调研与现场实测获得的相关数据,对汽车、制鞋、电子、家具、人造板、化工等行业的VOCs排放特征进行了深入的分析,研究获取了典型行业VOCs排放因子,提出典型行业VOCs治理现状评估方法及案例,综合提出典型行业VOCs污染控制技术。本书具有较强的技术性和针对性,可供从事大气污染物控制的科研人员和技术人员参考,也可供高等学校环境科学与工程及相关专业师生参阅。

本书主要由叶宏、钱骏、陈军辉编著;另外,四川省环境科学研究院大气所韩丽、徐晨曦、李英杰、王波、王继钦、姜涛、孙蜀、杨怡阁、何敏、冯小琼、李媛、范武波等参与了部分内容的编著。

限于编著者水平及编著时间,书中不足和疏漏之处在所难免,敬请读者提出修改建议。

编著者
2019年2月

目录

CONTENTS

第 1 章 绪论 1

- 1.1 ▶ 挥发性有机物的定义与分析方法 1
 - 1.1.1 挥发性有机物的定义 1
 - 1.1.2 挥发性有机物监测技术 2
- 1.2 ▶ 挥发性有机物监测标准现状 6
 - 1.2.1 国外挥发性有机物监测方法 6
 - 1.2.2 我国挥发性有机物监测标准 7
- 1.3 ▶ 我国挥发性有机物大气污染排放标准现状 9
 - 1.3.1 我国国家标准体系 9
 - 1.3.2 我国地方标准体系 11
- 1.4 ▶ 本书采用的监测方法 14
 - 1.4.1 采样方法 14
 - 1.4.2 采样频次 14
 - 1.4.3 分析方法 15
 - 1.4.4 质量保证和质量控制 16
 - 1.4.5 NMHC 参数实际监测过程中的发现的几个问题 18

第 2 章 汽车制造行业挥发性有机物监测排放特征 23

- 2.1 ▶ 整车制造企业 23
 - 2.1.1 产排污特点 23
 - 2.1.2 挥发性有机物监测排放分析 24
- 2.2 ▶ 汽车零部件制造 42
 - 2.2.1 产排污特点 42
 - 2.2.2 挥发性有机物监测排放分析 43

第 3 章 制鞋行业挥发性有机物监测排放特征 53

3.1 ▶ 整鞋制造	53
3.1.1 产排污特点	53
3.1.2 挥发性有机物监测排放分析	54
3.2 ▶ 鞋材制造	64
3.2.1 橡胶鞋制造	64
3.2.2 鞋跟制造	82
3.2.3 鞋底制造	87
3.2.4 刀模制造	93

第 4 章 电子行业挥发性有机物监测排放特征 97

4.1 ▶ 显示器件制造行业-TFT-LCD	97
4.1.1 产排污特点	97
4.1.2 挥发性有机物监测排放分析	99
4.2 ▶ 集成电路制造	115
4.2.1 产排污特点	115
4.2.2 挥发性有机物监测排放分析	116
4.3 ▶ 电子终端产品制造行业	124
4.3.1 产排污特点	124
4.3.2 挥发性有机物监测排放分析	124

第 5 章 家具、人造板行业挥发性有机物监测排放特征 130

5.1 ▶ 家具制造行业	130
5.1.1 产排污特点	130
5.1.2 挥发性有机物监测排放分析	131
5.2 ▶ 人造板制造业	148
5.2.1 产排污特点	148
5.2.2 挥发性有机物监测排放分析	148

第 6 章 化工行业挥发性有机物监测排放特征 158

- 6.1 ▶ 合成树脂制造 158
 - 6.1.1 产排污特点 158
 - 6.1.2 挥发性有机物监测排放分析 159
- 6.2 ▶ 涂料制造 169
 - 6.2.1 产排污特点 169
 - 6.2.2 挥发性有机物监测排放分析 169
- 6.3 ▶ 化学试剂及助剂制造 181
 - 6.3.1 产排污特点 181
 - 6.3.2 挥发性有机物监测排放分析 181

第 7 章 典型行业企业挥发性有机物排放量核算方法及排放因子研究 193

- 7.1 ▶ 排放量获取方法 193
 - 7.1.1 物料衡算法 193
 - 7.1.2 实测法 198
 - 7.1.3 系数法 198
 - 7.1.4 源项法 199
- 7.2 ▶ 典型行业排放因子研究 199
 - 7.2.1 汽车制造行业 202
 - 7.2.2 制鞋行业 203
 - 7.2.3 电子制造行业 205
 - 7.2.4 家具、人造板制造行业 207

第 8 章 典型行业挥发性有机物治理现状评估方法及案例 210

- 8.1 ▶ 评估原则及方法 210
 - 8.1.1 评估原则 210
 - 8.1.2 评估方法 211
- 8.2 ▶ 工业园区挥发性有机物治理现状评估案例 213
 - 8.2.1 某汽车工业园区典型企业 VOCs 治理现状评估 213
 - 8.2.2 某家具制造园区典型企业 VOCs 治理现状评估 215

8.2.3	某电子园区典型企业 VOCs 治理现状评估	217
8.2.4	某精细化工园区典型企业 VOCs 治理现状评估	219
8.2.5	某化工园区典型企业 VOCs 治理现状评估	222
8.2.6	某医药园区典型企业 VOCs 治理现状评估	224

第 9 章 典型行业挥发性有机物污染控制技术 227

9.1	▶ 挥发性有机物治理手段	227
9.1.1	末端治理技术	227
9.1.2	预防性控制技术	231
9.2	▶ 典型行业挥发性有机物污染控制技术	236
9.2.1	汽车制造行业挥发性有机物治理技术	237
9.2.2	制鞋行业	242
9.2.3	家具制造行业	245
9.2.4	人造板制造行业	249
9.2.5	电子行业	251
9.2.6	化工制造行业（以制药为例）	254

参考文献 257

第1章

绪论

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 一般指在常温下易挥发的一类有机化合物, 组成十分复杂。根据分析技术、研究目标的不同, 出现了一系列大气相关的概念, 如挥发性有机物 (VOCs)、总挥发性有机物 (TVOC)、非甲烷总烃 (NMHC) 等。但根据其化学组分与结构的不同, 挥发性有机物通常包括烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等烃类化合物, 醛、酮、醚、酯类等含氧有机化合物, 以及卤代烃、含氮有机化合物、含硫有机化合物等几大类。

1.1 挥发性有机物的定义与分析方法

1.1.1 挥发性有机物的定义

1.1.1.1 VOCs 的定义

挥发性有机物 (VOCs) 是一类有机化合物的总称, 不同的组织机构对其定义有所不同。世界卫生组织 (WHO) 主要从挥发性有机物的沸点进行定义: 熔点低于室温而沸点在 $50\sim 260^{\circ}\text{C}$ 之间的挥发性有机化合物的总称。国际标准化组织 (ISO 4618/1—1998) 从物质挥发性来进行定义: 在常温常压下, 任何能自然挥发的有机液体或固体, 一般都视为可挥发性有机物。美国环保署 (EPA) 从物质化学反应性来进行定义: 挥发性有机物是除 CO 、 CO_2 、 H_2CO_3 、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外任何参加大气光化学反应的碳化合物 (定义中附有 7 条补充条款, 并在持续更新中)。

我国在 2015 年以前, 大多数标准中均未对挥发性有机物做出明确的定义。2015 年, 我国颁布了《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570—2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015) 和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572—2015) 三项国家标准, 标准中明确了挥发性有机物的定义: 参与大气光化学反应的有机化合物。我国挥发性有机物相关地方排放标准中, 一些典型地区, 如北京、上海、广东、天津、重庆、四川等地对挥发性有机物进行了明确定义。各地定义较为类似, 综合反映了挥发性有机物的“蒸气压”和“沸点”。例如, 北京地方标准 (DB 11/447—2007) 中将 VOCs 定义为在 20°C 条件下蒸气压大于或等于 0.01kPa , 或特定使用

条件下具有相应挥发性的全部有机化合物的统称；四川省地方标准（DB 51/2377—2017）对 VOCs 的定义是在 293.15K 条件下蒸气压大于或等于 10Pa，或特定条件下具有相应挥发性的除 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2CO_3 、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参与光化学反应的含碳有机化合物。

1.1.1.2 TVOC 的定义

总挥发性有机物（Total Volatile Organic Compound, TVOC）这一指标概念在我国出现的较早。在《室内空气质量》（GB/T 18883—2002）中，TVOC 的定义是利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样，非极性色谱柱（极性指数小于 10）进行分析，保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。广东省地方标准（DB 44/814—2010）规定在 101325Pa 标准大气压下，任何沸点低于或等于 250℃ 的有机化合物，简称 VOCs，并将所有 VOCs 物种浓度的算术加和定义为 TVOCs。2019 年国家出台的《挥发性有机物无组织排放标准》（GB 37822—2019），以及一些行业大气污染物排放标准（GB 37823—2019、GB 37824—2019）提出采用规定的监测方法，对废气中的单项 VOCs 物质进行测量，以单项 VOCs 物质的质量浓度之和计为 TVOC。

1.1.1.3 非甲烷总烃的定义

非甲烷总烃（Non-Methane Hydrocarbon, NMHC）是环境监测领域常用的指标，多用来指示空气和废气中有机污染的综合指标。其测试范围是一大类混合物，而不是某一种具体污染物，并且其组成与当地的污染源类型及气象条件密切相关。根据《大气污染物综合排放标准详解》中定义：指除甲烷以外所有烃类化合物的总称，主要包括烷烃、烯烃、芳香烃和含氧烃等组分。依据其分子量大小和结构形式的差别具有不同的蒸气压，因而大气污染物的非甲烷总烃，实际上是指 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 的烃类物质。《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》（HJ/T 38—2017）中的定义为：在本标准规定的测定条件下，从总烃中扣除甲烷以后其他气态有机化合物的总和。这一定义主要是针对在气相色谱氢火焰离子化检测器有明显响应的除甲烷外烃类化合物总量。

1.1.2 挥发性有机物监测技术

挥发性有机物的监测主要包括环境空气和污染源两大类，对应的监测指标通常包括 TOC、THC、NMHC、TVOC、VOCs 等。由于大气中 VOCs 具有浓度低且浓度范围变化大（体积分数通常为 $10^{-11} \sim 10^{-8}$ 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。大气挥发性有机物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、预处理、分离和检测几个过程。

1.1.2.1 挥发性有机物离线监测技术

(1) 样品采集

气态污染物的样品采集方法有直接采样法、动力采样法和化学衍生采样法3种。

对于挥发性有机物的样品采集,如果被测组分的浓度较高,可以采用直接采样法,一般使用注射器、气袋或者玻璃真空采样瓶、苏玛罐等直接进行样品的采集。玻璃注射器具有操作简单、不需要采样泵、成本低的特点,但采样体积有限、易吸附、易破碎、携带不便。气体采样袋质量轻、不易破碎、易于携带的优点,使其广泛应用于国内各监测领域的气体样品采集与保存,但气袋采样对气袋材质有一定要求,需要气袋渗透率低、气密性好、吸附性小、化学性质稳定,目前市场上主要有铝箔材质气袋和氟聚合物薄膜气袋。玻璃真空采样瓶和苏玛罐是指通过罐内负压自动采集现场气体,罐内壁是经过“SUMMA”电抛光技术和“Silcosteel”钝化处理,减少表面活性区,罐采样分为瞬时采样或限流累积采样;罐采样的优点在于采样方便,一次采样可重复分析,气体样品易于保存,样品中的大多数组分在采样罐中的稳定性较好,衰减较低。罐采样方法适用于相对惰性的烃类化合物、卤代烃以及部分低活性的OVOCs的采样。

如果被测组分浓度很低,可以采用动力采样法。动力采样法是使用抽气泵将空气样品通过吸收介质,并将样品中的待测污染物浓缩在吸收介质中。动力采样的吸收介质通常是液态的吸收液或多孔的固体吸附剂,需要根据采集的目标化合物选择合适的吸附剂,如Tenax系列吸附剂,具有较高的热稳定性(450℃),在常温下可以吸附和浓缩C₆~C₁₄的烃类化合物,而活性炭多用于吸附环境空气或废气中的苯系物、卤代烃。相比空气样品直接采样,吸附剂采样可以采集更大量的空气样品,价格低廉,但吸附剂捕捉目标化合物的能力受环境条件(温度、压力、浓度、湿度等)、吸附剂类型、吸附剂用量、采样速度的影响。往往使用吸附剂采样时,低挥发性及易被吸附的化合物难以解析,容易残留于吸附剂上而影响重复采样使用。

VOCs还有一种化学衍生化采样,其是利用目标化合物与试剂发生化学反应,不可逆地对目标化合物进行采集。如最常用的是将大气通过2,4-二硝基苯阱(DNPH)采集含氧挥发性有机物(OVOCs),反应生成二硝基腙类化合物,然后使用溶剂洗脱样品进入分析仪器进行分析。通常衍生物的化学性质稳定,利于样品的保存和分析。但是该方法采样时间长,检测限较高,对测量环境空气中低浓度的醛酮化合物有一定的局限,目前常用该方法采集环境空气中甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛等13种含氧化合物。

(2) 样品预处理

大气中的VOCs的含量通常很低,一般在痕量级,通常达不到分析仪器的检测限,因此在对采集的VOCs样品进行仪器分析时会对样品进行预处理。VOCs样品的预处理方法通常包括溶剂解吸、热解析、固相微萃取(SPME)、冷阱预浓缩等。

① 溶剂解吸 该法是利用液态溶剂(二氯甲烷、四氯化碳、二硫化碳、乙腈等)将待测污染物从吸附剂上洗脱下来,再对溶液进行分析测试。主要用于吸附性较高的吸

附剂（活性炭）或热稳定性较差的固体吸附剂（XDA 树脂）。溶剂解吸方法多用于监测大气中苯系物、卤代烃、含氧化合物等。

② 热解析 该法是将吸附管迅速加热，从而使待测污染物从吸附剂上脱附，再进入仪器分析测试。热解析预处理灵敏度高，不会引入杂质干扰测定结果，但是对吸附剂和被测污染物热稳定性有一定要求，待测污染物含有受热易分解的物质时不宜采用热解析预处理方法。

③ 固相微萃取（SPME） 其是一种集采样、萃取、浓缩于一体的萃取分离技术，操作简便、快速、无需溶剂，但对萃取涂层的选择性、稳定性有一定要求。SPME 是由加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 于 1989 年首创的一种分离技术，其装置类似一根微量注射器，主要由手柄和萃取头组成，萃取头含有熔融石英纤维，类似于气相色谱的固定相，采样时推动手柄，将石英纤维直接采集空气，VOCs 通过分子扩散作用吸附于纤维涂层上，分析时直接将萃取头插入 GC 进样口，吸附在石英纤维上的样品在进样口加热解吸吸附后随载气进入色谱柱。

④ 冷阱预浓缩 该法是取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中，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。此方法常用液氮冷却或电子制冷。

（3）分析方法

VOCs 的离线分析方法主要包括气相色谱法（GC）、气相色谱质谱法（GC/MS）、高效液相色谱法（HPLC）。

① 气相色谱法（GC） GC 具有分析速度快、灵敏度高、选择性高、使用范围广泛等优点，能对物质进行定量分析。GC 的分离系统即色谱柱可分为填充柱和毛细管柱，现在应用较多的是毛细管色谱柱。常用的 GC 检测器有氢火焰离子化检测器（FID）、电子捕获检测器（ECD）、火焰光度检测器（FPD）、热导检测器（TCD）和光离子检测器（PID）等。不同的检测器对应分析不同的物质，例如，氢火焰离子化检测器（FID）常用来测定可以在氢火焰中电离的 VOCs，如烃类化合物、非甲烷总烃；电子捕获检测器（ECD）适用于测定电子亲和性强同时又不适合用 FID 进行测量的 VOCs，主要用于分析痕量电负性化合物如卤代烃，而对电负性很小的化合物如烃类化合物，对应的输出信号很小或没有；光离子化检测器（PID）对大部分有机物都有响应，它是利用密封的 UV 灯发射的紫外线使色谱柱流出的电离电位低于紫外线能量的分子电离，该检测器多用于便携式 VOCs 监测仪器中使用。

② 气相色谱质谱法（GC/MS） GC/MS 是将气相色谱和质谱联用起来，利用气相色谱对混合物样品进行分离，再将分离的样品组分送入质谱仪进行质谱分析，主要用于分析 VOCs 物种组分。

③ 高效液相色谱法（HPLS） HPLS 主要用于 OVOCs 的分析，如利用 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。C18 柱是 HPLC 常用的固定相, 乙腈水溶液作流动相, 紫外检测器 360nm 波长处检测大气中的醛酮化合物。

1.1.2.2 挥发性有机物在线监测技术

由于各种离线技术在采样、预处理烦琐, 样品输送过程中容易造成样品损失, 且不能实时反映大气或废气中 VOCs 时间变化规律及污染变化过程, 因此近年来一些高效迅速的在线连续自动检测技术得以快速发展。在线监测技术缩短了采样和预浓缩时间, 提高 VOCs 监测的时间分辨率, 可实现自动化实时获取监测数据。常用的在线监测技术主要有在线质子转移反应质谱技术 (PTR-MS、PTR-TOFMS)、在线 GC-MS/FID、在线 GC-TOFMS、在线 GC-FID/PID、傅里叶红外光谱技术、差分吸收光谱技术等。

质子转移质谱法 (PTR-MS) 是一种化学电离源质谱技术, 是 20 世纪 90 年代中期奥斯布鲁克大学 Werner Lindinger 及其课题组成员结合化学电离源技术与流动漂移管模型技术首次提出的, 用于痕量挥发性有机物实时在线检测。该技术利用 H_3O^+ 作化学电离源试剂离子与质子接受体的 VOCs 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。与常规的 GC-MS 检测技术相比较, PTR-MS 具有测量速度快、灵敏度高、无需复杂样品前处理等优点。

在线 GC-MS/FID、在线 GC-TOFMS、在线 GC-FID/PID 与离线分析的不同主要在于样品的采集和预处理。在线 GC-MS/FID、在线 GC-TOFMS、在线 GC-FID/PID 在大气环境监测站中的应用较多, 可以逐时获取空气中的 VOCs 组分浓度。气相色谱-氢火焰离子化监测 (GC-FID) 较常应用于污染源的在线监测, 具有较高的灵敏度、线性范围宽、稳定性强, 气相色谱-光离子化检测 (GC-PID) 常应用于总烃、总挥发性有机物 (TVOCs) 的现场检测, 如室内空气、应急监测、预警气体泄漏等, 光离子化检测器受紫外线能量影响较大, 并不适用于短链烷烃的监测。

在线光谱技术主要有傅里叶红外光谱技术、差分吸收光谱技术及激光光谱技术 (DOAS)。傅里叶红外光谱技术常用于固定污染源 VOCs 的在线监测, 此方法可以同时快速分析多个组分, 但其检测器的灵敏度比气相色谱低, 同时光学仪器部件维护量大并且成本高。差分吸收光谱技术常用于固定污染源苯、甲苯等苯系物在线监测, 一般采用直接进样, 无需进行前处理, 可同时分析多个组分, 分析速度快, 但同红外光谱类似, 其检测器灵敏度比气相色谱更低。激光光谱技术 (DOAS) 原理是基于朗伯比尔定律, 分子对光辐射的特征吸收, 一束光穿过大气样品, 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, 然后与未经过大气样品的光谱进行比较, 即得到大气中相应分子的吸收光谱。该方法不需要预浓缩和色谱分离, 时间分辨率高, 但是检测物种有限, 大气中的颗粒物及水蒸气存在干扰, 主要用于测量大气中的甲醛、单环芳香烃等。

1.2 挥发性有机物监测标准现状

1.2.1 国外挥发性有机物监测方法

西方发达国家对挥发性有机物（VOCs）控制和监测比我国早，方法成熟。以美国为例，美国环保署（EPA）测定 VOCs 的监测方法见表 1-1。环境空气监测方法中的 TO-1、TO-2、TO-17 方法是采用吸附管采样，热脱附后 GC/MS 分析；TO-13、TO-15 采用罐采样的方式，冷阱预浓缩后进行仪器分析。固定污染源废气 VOCs 排放物的采集有用玻璃采样瓶收集、采气袋取样、吸附采样管取样、金属样品罐取样，从现场取样后带回实验室分析测试，如 Method 18、Method 25；也有通过现场直接接口采样在线分析、接口稀释在线分析，如 Method 18，Method 25A，Method 25B。总之，不同的监测方法对应不同的目标污染物，在实际监测过程中应根据待测物质的化学性质选择合适的监测方法。

表 1-1 美国环保署（EPA）测定 VOCs 的监测方法

类别	方法	采样及预处理	测定方法	目标化合物
环境空气	TO-1	Tenax 吸附管采样,热脱附预处理	GC/MS 测定	沸点 80~200℃ 的卤代烃,芳香烃等非极性有机物
	TO-2	碳分子筛吸附采样管-热脱附	GC/MS 测定	沸点 -15~120℃ 的氯代烃、苯、甲苯等非极性有机物
	TO-3	玻璃微珠采样管冷阱捕集-热脱附	FID 或 ECD 测定	沸点 -10~200℃ 的卤代烃、芳烃等非极性有机物
	TO-5~8 TO-11	吸收液采样管	HPLC 测定	醛、酮、碳酸酐、NDMA、酚等特定极性有机物
	TO-12	玻璃微珠采样管冷阱-热气化	FID 测定	非甲烷有机物(NMOC)
	TO-13	SUMMA 采样罐-冷阱捕集-热气化	GC-FID/ECD/PID/NPD/MS 测定	沸点 -158~170℃ 的氟利昂、卤代烃、芳香烃等高挥发性有机物
	TO-15	SUMMA 采样罐-冷阱捕集-热解析	GC-FID/ECD/PID/NPD/MS 测定	沸点 -50~170℃ 的卤代烃、芳香烃、醛、酮、醇、酸、脂类高挥发性有机物
	TO-16	在线监测	傅里叶变换红外光谱仪测定	沸点 80~200℃ 的挥发性有机物
	TO-17	混合吸附剂采样管-热脱附	GC/MS 测定	沸点 -158~200℃ 的高挥发性有机物
固定污染源	Method 18	气袋采样	GC-FID/ECD/PID/ELCD	总气态有机物(TGOC)
	Method 25	罐采样-冷阱捕集	半连续自动非甲烷有机物分析器	总气态非甲烷有机物(TGN-MOC)
	Method 25A	加热采样罐直接进样在线分析	火焰离子化分析(FIA)	总气态有机物(TOC)
	Method 25B	直接进样在线分析	非色散红外仪(NDIR)	总气态有机物(TOC)

1.2.2 我国挥发性有机物监测标准

我国对挥发性有机物 (VOCs) 的控制和监测起步比较晚, 近年来, 相继颁布了一系列 VOCs 检测方法标准规范, 表 1-2 为国内目前现有的 VOCs 监测方法。其中, 《固定污染源污染排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ/T 38—1999) 是最早颁布的有关挥发性有机物的监测方法, 该方法于 2017 年进行了修订, 以非甲烷总烃作为综合指标, 适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的测定。我国目前对 NMHC 的分析测试方法主要包括以下几个分析方法: a. 《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测试 气相色谱法》(HJ 38—2017); b. 《环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法》(HJ 604—2017); c. 《有机污染物的监测总烃及非甲烷总烃气相色谱法》(空气和废气监测分析方法 第四版)。HJ 604—2017 与 HJ 38—2017 检测原理均是将气体样品直接注入具有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪, 分别在总烃柱和甲烷柱上测定总烃和甲烷的含量, 两者之差即为非甲烷总烃的含量。

表 1-2 国内现有 VOCs 监测方法

类别	标准名称	采样及预处理	测定方法	目标化合物
环境空气	《环境空气苯系物的测定 固体吸附热脱附-气相色谱》(HJ 583—2010)	Tenax 吸附管采样, 热解析	GC-FID 测定	环境及室内空气 8 种苯系物
	《环境空气苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱》(HJ 584—2010)	活性炭管吸附采样, 二硫化碳萃取解析	GC-FID 测定	环境及室内空气中 8 种苯系物
	《环境空气挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 644—2013)	Carbopack 吸附管采样, 热解析	GC/MS 测定	环境空气中 26 种卤代烃、9 种芳香烃
	《环境空气挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》(HJ 645—2013)	活性炭管吸附采样, 二硫化碳萃取解析	GC-ECD	环境空气中 20 种卤代烃
	《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》(HJ 683—2014)	填充了 2,4-二硝基苯肼(DNPH) 采样管采集, 乙腈洗脱	HPLC	环境空气中甲醛、乙醛、丙酮等十三种醛酮化合物
	《环境空气挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759—2015)	不锈钢罐采样, 冷阱浓缩、热解析	GC/MS 测定	环境空气中丙烯等 67 种 VOCs
	《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 739—2015)	硅胶采样管采集-二氯甲烷超声解析	GC/MS 测定	环境空气和无组织排放废气种硝基苯类化合物
	《环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法》(HJ 604—2017)	气袋采样法, 直接进样	GC-FID	环境空气非甲烷总烃
	《环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅里叶红外仪法》(HJ 919—2017)	直接进样	便携式的傅里叶红外仪	环境空气中丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯
	《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1010—2018)	直接进样	GC-FID/MS	环境空气中乙烷、乙烯等 57 种 VOCs