

# 环境空气中 VOC<sub>s</sub> 的监测技术新进展

郑小萍

(广东省环境保护监测中心站, 广东 广州 510045)

**摘要:** 大气中的挥发性有机物(VOC<sub>s</sub>)严重威胁着人类的健康, 目前对它的监测技术的研究越来越多。文章综述了近年来国内外在 VOC<sub>s</sub> 的采样及测试技术上的进展, 重点介绍了固相微萃取、罐取样、吸附法等采样技术以及以气相色谱法为主的分析方法, 并对一些非色谱法的分析技术进行了简单介绍。

**关键词:** VOC<sub>s</sub>; 监测技术; 综述

中图分类号: X-831

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2001)03-0015-03

## The Review of Development of Monitoring Techniques for VOC<sub>s</sub> in Air

ZHENG Xiaoping

(Guangdong Provincial Environmental Monitoring Center, Guangzhou, Guangdong 510045, China)

**Abstract:** Volatile organic compounds (VOC<sub>s</sub>) in air do a great harm to human health. More and more works has been done about its monitoring. This paper reviewed the development of monitoring techniques for VOC<sub>s</sub> in recent years. We focus on three sampling techniques, solid-phase microextraction, canister, absorption and an analysis method- gas chromatography. Simple discussion is also given about some non-GC methods.

**Key words:** VOC<sub>s</sub>; Monitoring technique; Review

大气中对环境影响最为严重的有机污染物是挥发性有机物(VOC<sub>s</sub>)。这类化合物常温下可以蒸气的形式存在于空气中, 易被皮肤、粘膜等吸收, 对人体产生急性损害。VOC<sub>s</sub> 中的许多物质有致癌、致畸、致突变性, 这些物质干扰人体内分泌系统, 具有遗传毒性及引起“雌性化”的严重后果, 对环境安全和人类生存繁衍构成威胁。

大气中的 VOC<sub>s</sub> 包括: 苯系物、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸、石油烃化合物等, 可以说是种类繁多且成分复杂。因此开发灵敏度高且易推广应用的分析仪器, 研究大气中 VOC<sub>s</sub> 的实用监测技术是目前环境监测中的一个热点。

### 1 VOC<sub>s</sub> 的采样及预处理技术

#### 1.1 固相微萃取法

固相微萃取(SPME)具有选择性高、操作简便的特点, 在 VOC<sub>s</sub> 的监测中正得到越来越广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。由于 SPME 是一个动态平衡过程, 必须进行校正, 因此 Gorlo 等<sup>[3]</sup> 针对 SPME-GC 技术分析

大气中的 VOC<sub>s</sub> 提出了一个校正程序, 即按照样品分析的全过程来处理标准样, 为保证该程序可适用于不同的空气样品(大气、室内及车间空气), 作者采用渗透发生器来产生标准气; 但对于一些大分子量的化合物, 用 SPME 采样时不易达到平衡, 为解决这一问题, Bartelt 等<sup>[4]</sup> 研究了非平衡状态下 SPME 的定量方法, 即通过对涂层材料、涂层厚度、采样温度、空气流速及采样管直径等影响因素的讨论, 推导出一个简单的动力学方程式, 通过该方程可直接计算被测物的含量而无需考虑是否达到平衡。

#### 1.2 罐取样技术

罐取样技术目前在国外应用较多, 其中 Summa 罐(经过电抛光处理的不锈钢罐)取样技术为 USEPA 所采用的标准方法(TO-14、TO-15), TO-14 多用于非极性有机物的分析, 而 TO-15 则用于极性有机物的分析。该方法的技术原理是

收稿日期: 2000-09-04; 修订日期: 2001-02-12

作者简介: 郑小萍(1971-), 女, 安徽省东至县人, 工程师, 博士, 曾发表论文 10 余篇, 现从事环境监测工作。

采用预先抽真空的 Summa 罐采集空气样品,再以冷凝增浓法使得样品富集,最后以 GC-MS 进行定性、定量分析,方法检出限可达 5 pg/L~10 pg/L。罐取样技术的优点在于可避免采用吸附剂时的穿漏、分解及解吸,且可同时分析同一样品中的多种成分,但必须保证罐中样品的稳定性,样品的回收率需接近 100%。Batterman 等<sup>[5]</sup>考察了经过电抛光的罐采样器中 7 种醛类化合物及 4 种萜类化合物的稳定性,结果表明样品保存在罐中是需要一定湿度的,在不同的介质中,其半衰期分别为:湿空气罐中为 18 d,湿的 N<sub>2</sub> 气罐中为 24 d,而在干燥的空气罐中仅为 6 d;Castellnou 等<sup>[6]</sup>则对于罐、冷固相吸附阱、常温固相吸附阱现场采样技术进行了比较,结果发现 Summa 罐、冷固相吸附阱采集到的 VOCs 浓度更高。罐取样技术由于前期投入较大,因此目前在国内应用较少。

### 1.3 吸附法

吸附解吸可以说是目前应用最为广泛的采样及预处理方法。它的适用范围非常广。Tenax 为目前国际通用的吸附剂,但价格昂贵,吸附容量低,因此,徐东群等<sup>[7]</sup>推荐活性炭纤维(ACF)作为吸附剂,ACF 是一种高效吸附材料,微孔丰富,吸附容量大,且易解吸。该方法以 ACF 吸附/热解吸/毛细管电泳(CE)GC 法测定了苯、甲苯、对-二甲苯、四氯乙烯及苯乙烯;张莘民等<sup>[8]</sup>以活性炭吸附/二硫化碳解吸/CEGC 分析了空气中的卤代烃。

甲醛是一种重要的光化学产物,对它的准确测定十分必要。目前常用的方法为 2,4-二硝基苯肼(DNPH)管采样分析。Kleindienst 等<sup>[9]</sup>研究了涂有 2,4-DNPH 的硅胶柱和 C<sub>18</sub> 柱对甲醛的采集,在无臭氧存在时,二者的分析结果具有相关性:  $[HCHO]_{C_{18}} = 0.84[HCHO]_{SiO_2}$ ;臭氧会对硅胶柱产生负干扰,但对 C<sub>18</sub> 柱则产生正干扰,因此,当没有臭氧消除装置时,同时用硅胶柱和 C<sub>18</sub> 柱采样可补偿一定的误差。Possanzini 和 Di Palo<sup>[10]</sup>使用涂有 2-联苯-乙酰-1,3-2,3-二氢 1,3-二酮-1-脞(DAIH)的硅胶柱对甲醛乙醛进行了分析监测,与 DNPH 方法相比,该方法具有更高的灵敏度。

McClenney 及 Colon<sup>[11]</sup>讨论了 USEPA 标准方法 TO-17 的操作标准,包括方法检出限、精密度、准确度等,该方法是采用多层吸附管主动式采样法

测定大气中的 VOCs,多层吸附管的优点在于可按分子量的大小顺序来吸附被测物,分子量大的物质先被吸附,其保留时间短,而分子量小的化合物则需用较强的吸附剂才可被吸附,这样有助于提高吸附效率。

除以上几种应用较广的采样方法外,管式扩散采样器和玻璃碰撞采样器也有应用;另外,关于采样过程中臭氧的消除技术也有报道。

## 2 分析方法

### 2.1 气相色谱法

由于 VOCs 在环境中含量极微,因此一般采用分辨率高、分析速度快、进样量少的气相色谱法进行分析<sup>[12,13]</sup>。针对目前无法测定样品中极性有机物的问题,Andreas 等<sup>[14]</sup>提出了一种新型的萃取体系——二乙酯+甲醇固相萃取体系——富集样品,样品中的弱极性有机物被萃取,在以甲醇洗脱后,分别用酯化试剂及环己烷处理,然后以 GC-MS 分析;强极性的有机物可通过萃取管,在以环己烷萃取后同样用 GC-MS 进行分析,被测物的回收率为 60%~100%,其中长碳链被测物的回收率偏低。

羧酸是醛类及其他碳氢类有机物的氧化产物,对它的监测有助于了解大气中发生的复杂的光化学反应。Chien 等<sup>[15]</sup>以五氟溴苯衍生物(PFBBR)结合 GC-MS 对未知样中的羧酸进行了分析,并提出采用五氟苯酯(PFBOH)及甲醇作为 MS 化学离子阱试剂有助于确认被测物的分子量,作者采用这种方法分析了异戊二烯氧化产生的羧酸、异丁烯酸和丙烯酸。Yu 等<sup>[16]</sup>则以类似的方法对  $\alpha$ -蒎烯和  $\Delta^3$ -蒎烯的氧化产物中的羰基、羧基、羟基类化合物进行了分析,其中羰基类采用 O-(2,3,4,5,6-五氟苯)羟胺(PFBHA)衍生化,而羧基和羟基类采用 N,O-双(三甲基硅)-三氟乙酰胺(BSTFA)衍生化,其特征质谱峰为:羰基 m/z181,羧基 m/z73,羟基 m/z75。

除 MS 外,其他类型检测器的应用也是比较多的,包括火焰离子化检测器 FID<sup>[17]</sup>、电子捕获检测器 ECD<sup>[18]</sup>、光离子化检测器 PID<sup>[19]</sup>、基于与臭氧起光化学反应的检测器<sup>[20]</sup>等。

### 2.2 其他分析方法

随着分析技术的发展,一些非 GC 的分析方法也逐渐应用于 VOCs 的分析。主要包括:傅里叶变

换红外光谱法( FTIR)<sup>[21]</sup>、HPLC<sup>[22, 23]</sup>、荧光光谱法<sup>[10]</sup>、离子色谱法( IC)<sup>[24]</sup>、反射干涉光谱法<sup>[25]</sup>等。

### 3 发展趋势

(1) 发展高灵敏度、操作简便、经济实用且维护较为简单的分析仪器, 是推广 VOCs 监测技术的主要研究方向。

(2) 继续探索更新的采样方法及分析技术; 推广和发展 VOCs 的在线连续自动分析也是今后的一个发展方向。

(3) 由于我国对 VOCs 的监测分析开展较晚及投入不足, 因此与国外相比, 目前还存在一定的差距, 主要表现在监测项目较少, 许多 VOCs 的监测缺乏先进的分析方法, 而只能采用国外的方法和技术; 控制标准亦很少, 远不能满足环境保护的需要, 因此, 应尽快建立相关的成套监测技术, 并制定相关的标准, 以控制 VOCs 的排放。

### 参考文献

- [1] Veikonja Boka S, Zupancic-Kralj L, Marsel J. Gas chromatographic determination of formaldehyde in air using solid-phase microextraction sampling[J]. *Chromatographia*, 1998, 48(1/2): 95.
- [2] 吴迪清, 江桂斌, 杨克武. 固相微萃取-气相色谱火焰离子化测定挥发性有机物 BT EX[J]. *中国环境监测*, 2000, 特刊: 54.
- [3] Gordo D, Wolska L, Zygmunt B, *et al.* Calibration procedure for solid phase microextraction gas chromatographic analysis of organic vapours in air[J]. *Talanta*, 1997, 44(9): 1543.
- [4] Bartelt RJ, Zilkowski BW. Nonequilibrium quantitation of volatiles in air streams by solid-phase microextraction[J]. *Anal Chem*, 1999, 71(1): 92.
- [5] Batterman SA, Zhang GZ, Baumann M. Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters[J]. *Atmos Environ*, 1998, 32(10): 1647.
- [6] Castellnou A, Gonzalez-Flexca N, Grimalt JO. Refrigerated multibed absorption in sampling and analysis of atmospheric light hydrocarbons at ppb(v/v) and sub-ppb(v/v) concentrations[J]. *J Chromatogr A*, 1997, 778(1+2): 269.
- [7] 徐东群, 崔九思. 活性炭纤维吸附/热解吸/毛细管气相色谱法测定低浓度 VOCs 的方法[J]. *环境化学*, 1999, 18(6): 566.
- [8] 张莘民, 徐朝, 李爱强. 气相色谱法测定环境空气中的卤代烃[J]. *中国环境监测*, 2000, 特刊: 60.
- [9] Kleindienst T, Corse EW, Vlanchar FT, *et al.* Evaluation of the performance of DNPH coated silica gel and C<sub>18</sub> cartridges in the measurement of formaldehyde in the presence and absence of ozone[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(1): 124.
- [10] Possanzini M, Di Palo V. Determination of formaldehyde and acetaldehyde in air by HPLC with fluorescence detection[J]. *Chromatographia*, 1997, 46(5/6): 235.
- [11] McClenny WA, Colon MJ. Measurement of volatile organic compounds by the US environmental protection agency compendium method TO-17 evaluation of performance criteria[J]. *Chromatogr A*, 1998, 813(1): 101.
- [12] 简颖涛, 刘刚, 叶兆贤. 广东省南海市主干道大气中挥发性有机物(VOCs)研究[J]. *中国环境监测*, 2000, 特刊: 63.
- [13] 罗丽红, 吴建勋, 何文杰. 某乡镇大气中毒害挥发性有机物的研究[J]. *中国环境监测*, 2000, 特刊: 86.
- [14] Andreas L. A GC-MS method for the determination of polar organic compounds in atmospheric samples[J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 1999, 73(4): 329.
- [15] Chien Cj, Charles J, Sexton K, *et al.* Analysis of airborne carboxylic acids and phenols as their pentafluorobenzyl derivatives: gas chromatography/ion trap mass spectrometry with a novel chemical ionization reagent, PFBOH[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(2): 299.
- [16] Yu J, Flagan RC, Seinfeld JH. Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(16): 2357.
- [17] 孔玉梅, 刘杨, 王平, 等. 气相色谱法测定空气中低分子量醛酮的方法研究[J]. *中国环境监测*, 2000, 特刊: 69.
- [18] Bassford M, Simmonds P, Nickless G. An automated system for near-real-time monitoring of trace atmospheric halocarbons[J]. *Anal Chem*, 1998, 70(5): 958.
- [19] 景士廉, 王荣荣, 牟玉静, 等. GC-PID 联用直接测定大气中痕量烃类化合物[J]. *中国环境监测*, 2000, 16(2): 2.
- [20] Marley NS, Gaffney JS. A comparison of flame ionization and ozone chemiluminescence for the determination of atmospheric hydrocarbons[J]. *Atmos Environ*, 1998, 32(8): 1435.
- [21] Koehler FW, Small GW, Combs RJ. Calibration transfer in the automated detection of acetone by passive fourier-transform infra-red spectrometry[J]. *Appl Spectrosc*, 2000, 54(5): 706.
- [22] Dimashki M, Harrad S, Harison RM. Measurement of nitro-PAH in the atmosphere of two city[J]. *Atmos Environ*, 2000, 34(15): 2459.
- [23] 于彦彬, 谭培功, 刘赞, 等. 高效液相色谱三元梯度分离法测定大气中 11 种醛酮类化合物分析方法的研究[J]. *中国环境监测*, 2000, 特刊: 69.
- [24] Suzuki Y. Automated analysis of low-molecular weight organic acids in ambient air by a microporous tube diffusion scrubber system coupled to ion chromatography[J]. *Anal Chim Acta*, 1997, 353(2-3): 227.
- [25] Reichl D, Kraye R, Kummel C, *et al.* Sensing of volatile organic compounds using a simplified reflectometric interference spectroscopy setup[J]. *Appl Spectrosc*, 2000, 54(4): 583.