

钢罐采样 - GC/MS 法测定隧道空气中 VOCs

吴迺名, 戴军升, 周亚康
(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 使用 PAMS 和 TO-15 混合标准气体, 采用钢罐采样 - 气相色谱 - 质谱法监测上海市某越江隧道空气中挥发性有机物, 介绍了采样和测定方法, 试验共检出 78 种化合物, 查明了隧道空气中挥发性有机物的种类和组成。

关键词: 挥发性有机物; 气相色谱 - 质谱法; 隧道; 空气

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)02-0035-03

Determination of the VOCs in the Tunnel Air by Canister Sampling - GC/MS

WU Ya-ming DAI Jun-sheng ZHOU Ya-kang
(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030 China)

Abstract The PAMS and mixed standard gases of TO-15 method were used to detect the VOCs in the air of Shanghai tunnel under the Huangpu river by canister sampling - GC/MS. The method of sampling and detection was to find 78 chemicals were found to show the composition of volatile organic compounds in the tunnel air.

Key words VOCs; GC/MS; Tunnel Air

钢罐采样 - 气相色谱 - 质谱法 (GC/MS) 即美国 EPA TO-15 方法^[1], 是目前监测环境空气中痕量挥发性有机物 (VOCs) 的理想方法。应用于 EPA 机动车排放光化学烟雾前致物监测站 (PAMS) 项目^[2]和城区空气有毒有害污染物 (UAT) 项目^[3]的两种混合标准气体, 即 PAMS 和 TO-15 混合标准气体, 可用于 102 种 VOCs 定量。今应用该方法和混合标准气体, 在车流大、拥堵时监测上海市某越江隧道 (单管双车道、长 2 700 多 m) 空气中 VOCs, 获得气体样品中各 VOCs 组分百分比, 为查明城市道路机动车尾气排放的 VOCs 种类和组成提供参考。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 5890GC/5971 network MSD 色质联用仪; ENTECH 7100 预冷浓缩仪; ENTECH 7016CA 自动进样器; ENTECH 3100 钢罐清洗系统; ENTECH 6100 标准气体稀释仪; 400 mL 采样钢罐; Agilent 19091z-215 色谱柱 (50 m × 0.32 mm ×

1.05 μm)。

PAMS 混合标准气体, C2~C12 共 57 种, 质量浓度为 1.2 mg/m³ ~ 7.1 mg/m³, 美国 Spetra Gas 公司; TO-15 混合标准气体, 共 63 种, 质量浓度为 1.9 mg/m³ ~ 11.9 mg/m³, 美国 Spetra Gas 公司; 内标混合标气 1,4-二氟苯 - d4 氯苯 - d5 质量浓度分别为 6.7 mg/m³、5.3 mg/m³。

1.2 仪器条件

1.2.1 预冷浓缩仪

预冷浓缩仪三级冷阱的仪器参数参照美国 EPA TO-15 方法^[1], 进样体积为 600 mL。气体样品经前两级冷阱吸附捕集和脱附, 去除 N₂、O₂、CO₂、H₂O 等干扰物后, 在第三级冷阱冷聚焦后瞬时加热, 进入色谱。

1.2.2 GC/MS 仪

载气氦气; 进样口温度 100 °C; 分流进样, 分流比 20:1; 柱温 - 45 °C (保持 3 min), 以 7.5 °C/min

收稿日期: 2007-08-09 修订日期: 2008-01-25

作者简介: 吴迺名 (1976-), 男, 上海人, 工程师, 本科, 从事大
气环境监测与研究。

升至 180 °C (保持 3 min); 柱流量 2.5 mL/min; 界面传输线温度 250 °C; 质谱扫描范围 24~280 四级杆温度 150 °C; 离子源温度 230 °C。

1.3 试验步骤

1.3.1 采样

使用 400 mL 采样钢罐, 采样前使用钢罐清洗系统反复充填高纯氮气、稳定和抽真空, 重复清洗 10 次, 最后抽高真空, 直至钢罐内真空度达到 6.7 Pa。

采样分两次完成, 每次在隧道内 4 个五等分点处各采集一个样品, 使用瞬时采样方式, 两次共采集 8 个样品。两次采样隧道内车流情况相似, 均为上午上班高峰时间。隧道内一个方向拥堵, 平均车速约 15 km/h, 另一个方向较通畅, 平均车速约 30 km/h, 行驶的车辆中大型工交柴油车约占 3 成多, 其他为各类小型社会车辆。

1.3.2 实验室分析

样品采集后在实验室先以高纯氮气加压稀释,

使罐内空气压力为采样后的 2 倍。由自动进样器进样, 进样体积为 600 mL, 经预冷浓缩仪处理后进入 GC/MS 分析并采集数据, 分别用 PAMS 和 TO-15 混合标准气体绘制的两组标准曲线定量各目标 VOCs 质量浓度。

2 结果

两次采集的 8 个样品分析结果显示, 各样品中检出的化合物种类非常接近, 只有 2 种化合物不是全部样品都检出; 各检出化合物的质量浓度水平也较一致, 将每个样品中检出的各种污染物质量浓度求和, 得到 8 个总检出 VOCs 质量浓度的相对标准偏差为 14.0%。

计算 8 个样品中各 VOCs 的平均值, 并对其求和, 获得每个化合物占总检出 VOCs 质量浓度的百分比。超过 0.1% 的 VOCs 名称、方法检出限与百分比见表 1, 隧道样品质谱总离子流见图 1。

表 1 检出 VOCs 的名称、检出限与百分比

序号	化学文摘号	化合物名称	检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	百分比 /%	序号	化学文摘号	化合物名称	检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	百分比 /%
1	74-85-1	乙烯	0.1	7.80	25	108-08-7	2,4-二甲基戊烷	0.3	1.11
2	74-86-2	乙炔	0.2	7.53	26	71-43-2	苯	0.2	1.05
3	74-84-0	乙烷	0.3	5.99	27	110-82-7	环己烷	0.2	1.00
4	115-07-1	丙烯	0.1	5.32	28	31394-54-4	2-甲基己烷	0.4	0.93
5	74-98-6	丙烷	0.3	5.17	29	565-59-3	2,3-二甲基戊烷	0.3	0.91
6	75-28-5	异丁烷	0.4	4.81	30	589-34-4	3-甲基己烷	0.3	0.90
7	106-98-9	1-丁烯	0.2	4.76	31	540-84-1	2,2,4-三甲基戊烷	0.4	0.89
8	106-97-8	n-丁烷	0.3	3.76	32	412-82-5	n-庚烷	0.4	0.86
9	624-64-6	反-2-丁烯	0.2	3.39	33	108-87-2	甲基环己烷	0.4	0.83
10	590-18-1	顺-2-丁烯	0.3	2.86	34	565-75-3	2,3,4-三甲基戊烷	0.2	0.82
11	78-78-4	异戊烷	0.2	2.54	35	108-88-3	甲苯	0.4	0.82
12	109-67-1	1-戊烯	0.4	2.45	36	592-27-8	2-甲基庚烷	0.2	0.76
13	109-66-0	n-戊烷	0.4	2.41	37	598-81-1	3-甲基庚烷	0.2	0.75
14	78-79-5	异戊二烯	0.3	2.38	38	111-65-9	n-辛烷	0.4	0.72
15	646-04-8	反-2-戊烯	0.5	2.09	39	100-41-4	乙苯	0.3	0.66
16	627-20-3	顺-2-戊烯	0.4	1.95	40	108-38-3	间二甲苯	0.4	0.66 ^①
17	75-83-2	2,2-二甲基丁烷	0.2	1.92	41	106-42-3	对二甲苯	0.4	
18	287-92-3	环戊烷	0.3	1.87	42	103-65-7	n-丙烯苯	0.4	0.64
19	79-29-8	2,3-二甲基丁烷	0.3	1.75	43	111-65-9	n-辛烷	0.4	0.62
20	107-83-5	2-甲基戊烷	0.4	1.67	44	598-81-1	3-甲基庚烷	0.4	0.58
21	96-14-0	3-甲基戊烷	0.3	1.40	45	526-73-8	1,2,3-三甲苯	0.4	0.56
22	763-29-1	1-己烯	0.2	1.39	46	78-93-3	甲基乙基酮	0.2	0.53
23	110-54-3	n-己烷	0.2	1.39	47	79-29-8	2,3-二甲基丁烷	0.3	0.52
24	96-37-7	甲基环戊烷	0.2	1.17	48	763-29-1	1-己烯	0.3	0.52

续表

序号	化学文摘号	化合物名称	检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	百分比 %	序号	化学文摘号	化合物名称	检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	百分比 %
49	78-79-5	异戊二烯	0.2	0.45	58	108-08-7	2,4-二甲基戊烷	0.3	0.20
50	287-92-3	环戊烷	0.2	0.40	59	75-71-8	二氯二氟甲烷	0.4	0.17
51	540-84-1	2,2,4-三甲基戊烷	0.4	0.36	60	141-78-6	乙酸乙酯	0.3	0.16
52	105-05-5	对-二乙苯	0.5	0.32	61	112-40-3	n-十二烷	0.4	0.15
53	565-59-3	2,3-二甲基戊烷	0.3	0.31	62	109-99-9	四氢呋喃	0.2	0.13
54	110-82-7	环己烷	0.3	0.29	63	75-83-2	2,2-二甲基丁烷	0.3	0.13
55	1120-21-4	n-十一烷	0.5	0.29	64	565-75-3	2,3,4-三甲基戊烷	0.4	0.12
56	98-82-8	异丙苯	0.4	0.25	65	79-01-6	三氯乙烯	0.4	0.11
57	108-10-1	甲基异丁基酮	0.3	0.22					

① 间二甲苯与对二甲苯出峰重叠, 0.66% 为两者百分比之和。

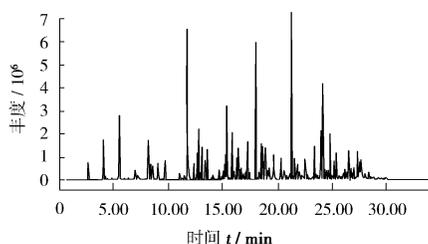


图 1 隧道样品质谱总离子流

百分比低于 0.1% 的 13 种 VOCs 按百分比从大到小顺序依次为间-二乙苯、1,4-二氯苯、三氯氟甲烷、二氯甲烷、氯苯、1,2-二氯乙烷、三氯三氟乙烷、二硫化碳、顺-1,2-二氯乙烯、氯仿、溴甲烷、1,3-二氯苯和氯乙烯。

该次试验共检出 78 种 VOCs, 其中 PAMS 混合标准气体中 C2~C12 的 57 种化合物 (各种直链、支链的烷烃、烯烃、芳香烃和环烃) 均有检出, 其质量浓度之和占总检出质量浓度的 90.89%。

对样品质谱总离子流中每个峰逐一检查, 发现所有峰面积较大的出峰都属于可定量的目标化合物。未知峰有二十多个, 全部为烃类化合物, 其出峰面积较小, 经粗略估计, 占有出峰面积总和的 1%~2%。

3 讨论

机动车排气污染已成为城市大气污染的主要来源之一^[4]。研究表明, 机动车尾气排放已逐渐成为上海市大气中非甲烷烃的主要贡献者^[5],

VOCs 是机动车排放的主要污染物之一。研究城市道路机动车排放 VOCs 的种类和组成, 隧道试验是一种较理想的方法。隧道内的污染物扩散条件差, 污染物浓度稳定。该次试验两次在隧道内不同测点采集的各个样品检出的 VOCs 种类和浓度有很好的-一致性, 说明车流量高峰时段整条隧道内部空气中 VOCs 浓度稳定。

该试验应用了两种混合标准气体, 共百余种 VOCs 标准, 在样品中检出了 78 种化合物。对样品质谱总离子流中未知峰的检查表明, 其面积占出峰总面积的比例很小, 即该次试验未能定量的 VOCs 只占样品中所有 VOCs 的小部分。因此, 试验结果可为城市拥堵道路上机动车排放 VOCs 组成的相关研究如排放清单统计、机动车排放模型、城市道路环境健康风险评估等提供参考。

[参考文献]

- [1] EPA TO-15, Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air [S].
- [2] U. S. Environmental Protection Agency. Photochemical assessment monitoring stations (PAMS) performance evaluation program final report [R]. U. S. EPA, 1996.
- [3] U. S. Environmental Protection Agency. 1997 urban air toxics monitoring program (UATMP) [R]. U. S. EPA, 1999.
- [4] 刘继明. 南京市机动车排气污染控制和管理对策 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(2): 14-17.
- [5] 修光利, 张大年. 上海市大气中非甲烷烃与机动车尾气排放研究 [J]. 上海环境科学, 1998, 17(11): 33-35.