

doi:10.7515/JEE201602003

## 环境中挥发性有机物监测及分析方法

王丽琴<sup>1</sup>, 李博伟<sup>1,2</sup>, 黄宇<sup>1</sup>, 何世恒<sup>1</sup>, 薛永刚<sup>1</sup>, 曹军骥<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球环境研究所 中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室, 西安 710061;  
2. 西安交通大学 人居环境与建筑工程学院 地球环境科学系, 西安 710049)

**摘要:** 挥发性有机物 (VOCs) 是一类重要的环境污染物, 严重威胁着环境和人类健康。随着 VOCs 问题的日趋突出, 关于 VOCs 监测技术的研究也越来越多, 检测技术逐渐完善。本文对大气中 VOCs 的监测技术进行了详细的综述, 重点介绍了气相色谱-质谱、高效液相色谱等离线检测方法和质子转移反应质谱法在线监测方法。此外, 本文分析了各种采样方法及仪器检测技术的优势与不足, 旨在为大气 VOCs 的监测与研究起到一定的指导作用。

**关键词:** VOCs; 离线监测; 在线监测

### The monitoring and analysis methods of volatile organic compounds in the ambient air

WANG Liqin<sup>1</sup>, LI BOWEI<sup>1,2</sup>, HUANG Yu<sup>1</sup>, HO Steven Sai Hang<sup>1</sup>,  
XUE Yonggang<sup>1</sup>, CAO Junji<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 2. Department of Environmental Science and Technology, School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** *Background, aim, scope* Volatile organic compounds (VOCs) are a series of important pollutants which have strong impacts to environment and human health. They are the direct precursors of surface ozone and secondary organic aerosol from photochemical and atmospheric reactions. There is thus an urgent need for accurate and precise measurement of VOCs. This paper reviews and compares those updated VOCs monitoring technologies. Proper parameters and conditions for sample collections and analytical methods for the widely-used off-line and on-line measurements have been discussed and proposed. *Materials and methods* In this study, we reviewed the achievement on VOCs sampling and analysis based on researches published in the recent decades. *Results* Off-line monitoring requires collection of airs into a container (e.g., canister) or onto sampling matrix (i.e., absorbent), which could be divided into non-selective and selective collection. For the non-selective air sampling, stainless steel canister and polymer bags (e.g., Tedlar or Teflon) are widely used. Selective air collection allows the target compounds to be enriched onto the absorbent by either active sampling or passive diffusion. Absorbent tube is typical media which is more convenient to be carried and offers a lower cost than the canister or sampling bag methods. In addition, the tubes can be reused at least 100 times before the absorbent to be replaced. Instrumental analysis is an important sector in the VOCs measurement. Laboratory-based capillary gas chromatography (GC) coupled with

收稿日期: 2015-10-30; 录用日期: 2015-11-26

Received Date: 2015-10-30; Accepted Date: 2015-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41401567, 41573138)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41401567, 41573138)

通信作者: 黄宇, E-mail: huangyu@ieecas.cn

Corresponding Author: HUANG Yu, E-mail: huangyu@ieecas.cn

a mass spectrometry detector (MSD), flame ionization detector (FID), electron capture detector (ECD), or photoionization detector (PID) is a typical instrument to analyze either canister/sampling bag or absorbent tube loaded samples. MSD is able to detect and identify a wide range of VOCs. ECD is more sensitive on detection of halogen and nitro-compounds, while FID is suitable to measure high carbon-fraction compounds such as alkanes and alkenes. PID offers high sensitivity and fast response in characterizations of aromatic compounds (e.g., benzene). **Discussion** Such entire air collection has advantages on reconstructing the whole air compositions in real environment and needless of complicated operation techniques. However, few drawbacks include that the containers are too bulky to be transported and active compounds are easily lost from the inner wall. Compared with the active methods, passive air sampling methods do not require multiple equipments and units (e.g., no electricity supply is needed) and results in a low operation cost. However, the measurement can be highly interfered by external factors such as air velocity. Compare with the off-line monitoring, on-line methods avoid complicated post-sampling procedures. However, current on-line monitoring limit on detection of single or multiple compounds with high abundances only. In addition, the instruments are often costly. **Conclusions** Both off-line and on-line VOCs monitoring technologies have their own advantages and short-comings. Selection of a proper or combination monitoring methods is critical to achieve the goals of researches and sampling campaigns. **Recommendations and perspectives** Cost and operation techniques are considerations as well. All operators and technicians must be well-trained and all of the QA/QC procedures should be followed. In addition, further works on method development and advancements is necessary to obtain a more accurate, precise and sensitive measurement on VOCs.

**Key words:** VOCs; off-line monitoring; on-line monitoring

挥发性有机物 (VOCs) 是一类重要的大气污染物, 长时间摄入会有致癌、致畸、致突变的危害。此外, VOCs 具有较强的光化学反应活性, 可引发城市光化学烟雾, 是大气中二次有机气溶胶的重要前体物 (Wang et al, 2010; Wu et al, 2012; 郭伟等, 2014; 李凌霜和赵景波, 2015)。2013 年第一季度, 我国中东部地区遭受了极其严重和持续的烟雾污染, 影响了约 130 万平方公里国土面积和 8 亿人口生活、生产活动。目前, VOCs 对空气质量以及人体健康的影响已备受关注, 国外对空气中 VOCs 的研究始于上世纪 70 年代末期, 我国对 VOCs 的研究起步较晚, 仅有少数地区意识到控制 VOCs 对治理颗粒物污染的重要性, 目前国内 VOCs 的研究主要集中于交通排放和石化产业, 较少涉及其他行业 (Chow et al, 2012)。研究表明, 到 2020 年 VOCs 的排放量相对于 2005 年将会增加 49% (Klimont et al, 2002)。

我国环境保护部颁布的首部大气污染防治综合性规划—《重点区域大气污染防治“十二五”

规划》明确的指出, 挥发性有机物 (VOCs) 为下一阶段大气污染防治的重点污染物之一。面对当前我国大气 VOCs 污染的日益严重, 开展有效 VOCs 污染的分析及治理研究, 是关乎当前国内经济发展方式、生态文明建设以及人民满意度的国家战略需求, 同时对 VOCs 监测能力提出了更高的要求。只有掌握了空气污染环境中 VOCs 的浓度水平、来源及其对大气污染生成贡献, 才能据此制定科学有效的控制对策 (曹军骥, 2012)。本文总结了大气 VOCs 的采集及分析方法, 总结了目前采用的 VOCs 离线及在线监测技术, 分析了目前 VOCs 监测技术中存在的一些弊端, 并对今后可能的发展方向进行了展望。

目前, 大气 VOCs 的检测手段分为离线检测和在线监测模式, 每个检测模式包括样品采集、样品富集和样品分析三个步骤。离线技术可多点同时采样, 进行 VOCs 区域分布规律的研究, 但是时间分辨率低、受到人为因素影响较大, 采样过程复杂, 难以满足对大气化学变化过程研究的

需要。相比之下，在线技术时间分辨率高，避免了样品的保存运输等带来的干扰，但却受化合物种类的限制。

## 1 离线大气 VOCs 检测方法

### 1.1 离线检测样品采集方法

大气 VOCs 具有浓度低、成分复杂的特点，并且 VOCs 样品采集易受温度、湿度、压力、风速等因素影响。选择 VOCs 采集方法时，需综合考虑目标化合物特性、样品浓度、仪器便携性和经济性等因素 (Menezes et al, 2013)。现行的离线采样方法主要分为全量气体采样法和吸附剂富集采样法两种 (Ras et al, 2009)。

#### 1.1.1 全量气体采样法

全量气体采样法是指使用容器直接采集一定体积的全空气的采样方法，是目前环境大气中 VOCs 的监测最主要的采样方法。全量气体采样常见的采

样容器有：玻璃容器和不锈钢采样罐，聚合物袋（聚氟乙烯 (Tedlar)、聚四氟乙烯 (Teflon)、聚对苯二甲酸酯 (Nalofan) ) (Cariou and Guillot, 2006; Ras et al, 2009; Król et al, 2010)，其中应用最广泛的容器是不锈钢罐和聚合物袋。

罐式采样法。罐式采样主要是通过罐内负压自动采集现场空气，能够完全还原现场空气状况。采样时也可用泵将罐加压到 10—20 倍大气压，不仅可以增大采样体积，而且可以减少由于污染和吸附损失造成的影响 (Guo et al, 2007; Kumar and Viden, 2007)。罐式采样法可避免采样过程中穿透、分解和解析难等问题 (吸附剂采样存在此类问题)，不易受样品渗透或光照引起化学反应的影响。此外，罐式采样能够保持样品的完整性，并且具有可多次分析样品的优点 (表 1)。罐式采样法多适用于非极性化合物的采样，包括丙烷、丁烷等化合物。

表 1 罐采样与吸附管采样的比较 (Woolfenden, 1997; Ras et al, 2009)  
Tab.1 Comparison of different sampling devices (Woolfenden, 1997; Ras et al, 2009)

采样方法 Sampling strategies	应用范围 Scope	分析次数 Analysis	所需前处理流程 Pre-analytical process	优缺点 Advantage and disadvantage
罐采样 Canister-based methods	适用于非极性挥发性有机物 (C <sub>2</sub> —C <sub>10</sub> )，不适于采集气体含量充满变动的样品 Efficient for volatile nonpolar species (C <sub>2</sub> —C <sub>10</sub> ) but less suitable for polar, labile, and active compounds	采集样品量高于进样量，可多次分析 Allows duplicate analyses if the sample volume is larger than analytical required	需要通过吸附剂或低温冷阱对样品进行富集浓缩，以此提高目标化合物浓度 Require cryogenic and absorbent traps to reconcentrate target analytes	可避免采用吸附剂时的穿透、分解和解析，不易受样品渗透或光照引起的化学反应的影响，能够保持样品的完整性；采样罐自身及其运输和储存花费较高，罐的清洗费时费力 No sampling breakthrough; minimal degradation problem due to light effect; high costs on material and storage; inconvenient in transportation; time consuming on cleaning
吸附管采样 Absorbent tubes-based methods	适用于采集碳原子数为 3 以上的极性和非极性挥发性有机物 Compatible with both nonpolar and polar organics compounds (>C <sub>3</sub> )	只能分析一次 Only single analysis can be attempted	需要用溶剂萃取或热脱附方法将吸附管中的样品释放出来 Can be desorbed by solvent extraction or thermal desorption	成本低，采样装置简单，可多次重复利用，易与运输，适用于定点和个体监测，方法检测限较低，有多种吸附能力不同的吸附剂可以选择；存在吸附穿透问题，易受臭氧和湿度的干扰，吸附剂本身也可能是干扰源。 Tubes are low-cost small, and convenient for personal and static monitoring; breakthrough may occur

采样罐在使用前需钝化处理, 以此减少容器的表面反应活性点 (李哲民, 2012), 从而减少样品的损失与污染。目前采样罐的钝化方法主要有两种, 一种为 Summa 钝化, 即在不锈钢罐的表面镀上一层镍镉合金氧化膜。另一种钝化方法是在不锈钢罐表面涂上一层熔融石英 (Fused-silica-lined, FSL) 膜 (Wang and Austin, 2006a)。Batterman et al (1998) 研究了罐式采样器中 7 种醛类化合物和 4 种萘类化合物的稳定性, 研究表明, 湿度对罐式采样效率具有显著影响。在湿度大于 53% 的条件下, 28 天后两种采样罐中的样品回收率均高于 80%。尽管适当的含水量可以提高 Summa 罐中样品的稳定性, 但是, 水分会对后续样品分析产生干扰, 因此在样品分析前, 需用干燥剂、吸附剂、低温冷凝等除去样品中水蒸气 (Wang and Austin, 2006b)。Ochiai et al (2002) 等研究了湿度和凝结水对 VOCs 罐式采样回收率和稳定性的影响, 研究表明 FSL 罐比 Summa 罐更具有惰性。虽然罐采样法可以同时采集多种所需样品, 使用快速方便, 但是该方法也具有以下缺点: 采样装置复杂、罐的清洗费时费力; 随着采样时间的延长, 罐内部与周围空气间的压差降低, 采样流量也会随之减小; 此外, 由于基质效应和管壁效应作用, 可能会造成目标化合物的损失 (Batterman et al, 1998; Kumar and Viden, 2007; Król et al, 2010)。

聚合物袋采样法。聚合物袋简单易用、价廉易得, 采样可变的体积范围可达 0.5—100 L, 经高纯氮或高纯空气吹扫, 在轻微负压环境下将其排空, 便可重复使用。但是, 聚合物袋采样法易受到污染物渗透的影响, 造成的样品污染和损失。用聚氟乙烯 (Tedlar) 袋子保存样品时, 化合物的稳定性较差, 一般需在 48 h 完成样品分析。此外, 聚氟乙烯采样袋易受到湿度的影响, 湿气可通过袋子扩散会影响样品组成。为了消除来自空气湿度的影响, 研究者设计出一种中间夹有干燥剂的双层 Tedlar 袋子来克服水蒸气对样品的污染 (Cariou and Guillot, 2006)。Kim et al (2012) 提出用聚酯铝箔 (PEA) 袋代替 Tedlar 袋的采样方法, 由此克服聚合物袋的污染问题, 研究证明, VOCs 在 PEA 比在 Tedlar 袋中更稳定。因此, 后续研究可以关注用于 VOCs 采集的新型聚合物袋, 如 PEA 袋的开发。

### 1.1.2 吸附剂富集采样法

吸附剂富集采样法是指用固体吸附剂对大气 VOCs 进行吸附浓缩, 是一种将预浓缩与采样 (包括动力采样和无动力采样) 过程结合在一起的方法 (Król et al, 2010)。吸附管采样可获得气体污染物的时间加权平均浓度, 通常若吸附剂选择适当, 采样管中吸附剂的填充量可小于 1 g。吸附剂富集采样法具有价格低廉, 易于运输和清洗, 可重复使用 (至少可用 100 次) 等优点, 此外吸附剂富集采样法适用化合物种类更多, 采集样品体积变化范围更广 (详见表 1), 但该方法不适合采集挥发性极高的化合物 (如  $C_2$  烃类) (Woolfenden, 1997; Watson et al, 2012)。

吸附剂富集采样法常用的吸附剂一般有活性炭、Tenax TA、XAD-2、Carbotrap、Carbopack、CarbosieveSIII 和 Carboxen 569 等。吸附剂吸附性能、亲疏水性、吸附剂自身活性、热稳定性、机械强度等是选择吸附剂时需要考虑的主要因素 (Woolfenden, 2010b)。Tenax TA 属于多孔有机聚合物, 具有热稳定性高、疏水性好、抗氧化强等特点, 但其吸附力较弱, 不适用于挥发性极强的化合物, 常用于挥发性较弱的化合物。Alfeeli et al (2010) 研究发现, Tenax TA 对庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、丙酮、乙醇、甲醇、丙醇具有较高的吸附效率, 均高于 99.5%。在采集高浓度的有机气体, 尤其是非极性化合物时, 通常选择填充了活性炭的吸附管 (Woolfenden, 2010a)。由于每种吸附剂对不同类型的 VOCs 选择性不同, 因此需根据目标分析物的挥发性 (尤其是蒸汽压), 选择多种吸附剂组合在一起观测多种 VOCs (Ras et al, 2009; Królet al, 2010)。选用固体吸附剂采集 VOCs 的方法根据其富集方式分为主动采样和被动采样两种形式。

主动采样。主动采样是指利用真空泵抽取定量空气样品, 通过吸附管完成采样的方法, 对长期和短期采样均适用, 具有富集效率高, 易校准的优点。主动采样法流量通常设定在  $10—1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 采样体积范围为 0.1—150 L。对于长度为 89 mm, 外径为 6 mm 的标准吸附管, 气体流量宜设置为  $10—200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 在此区间采样效率较高 (Woolfenden, 1997; Kumar and Viden, 2007; Ras et al, 2009)。不同采样方法需设定不同采样流量与采样体积, 其中方法 NIOSH 1500 在采集

沸点高于正戊烷且低于正辛烷的化合物时, 采样流量应设定在  $10-200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 采样体积范围为  $2-30 \text{ L}$  (Kim et al, 2014)。类似方法还有 NIOSH 1501、NIOSH 1003。研究发现, 气体流量过低时, 目标化合物会发生扩散; 当所选流量过大时, 目标化合物可能会穿透吸附管, 因此需根据采样目标化合物的性质选择合适的流量。在用吸附管进行动力采样时, 常见的方法是将多种吸附剂串联填充。研究证明, 将不同吸附剂按吸附能力由低到高的顺序装填在吸附管中, 可以检测到更多的 VOCs。吸附剂可以填充在吸附管中(每种吸附剂之间用不锈钢丝网或玻璃棉隔开), 也可以填充在内部连通的吸附管中 (Kumar and Viden, 2007; Ras et al, 2009; Król et al, 2010)。目前活塞泵的运用还可以使采集的样品体积低至数百毫升, 且能够快速获取瞬时样品 (Watson et al, 2012)。

被动采样。被动采样是指在周围环境和吸附剂之间的化学势作用下, 使目标化合物直接进入吸附剂的采样方式 (Ana and Soledad, 2011)。被动采样法经济实用, 不需要供能装置, 也不需要操作者具有很高的操作技能, 还可避免样品在运输储存和富集过程中的分解, 尤其适用于偏远地区及污染物大尺度空间分布的研究 (Zabiegała et al, 2010)。早期被动采样的应用受限于装置的表面气流速度和气流的反向扩散, 近些年发展起来的径向采样器和轴向采样器克服了早期采样器的缺点, 获得了广泛应用。其中径向采样器前处理可以选择溶剂萃取或热脱附方法回收样品, 而轴向采样器前处理只能使用热脱附法 (Woolfenden, 2010a)。Bruno et al (2005) 通过实验室和现场条件下的一系列实验, 运用 Radiello (径向被动采样器) 监测 BTEX (苯、甲苯、乙苯、二甲苯), 研究结果与 BTEX 分析器具有良好的相关性。Marcé et al (2014) 采用被动采样技术对特切夫地区包括 BTEX 在内的空气质量进行了监测, 表明被动采样法可以成功应用于城市化地区。

## 1.2 样品富集

样品富集通常是将空气样品通过低温冷阱, 控制冷阱温度使目标化合物被冷冻而富集, 再进行热解析将挥发性样品在载气吹扫下进入检测器进行分析。目前常用的制冷技术可分为超低温制冷、电子制冷和液氮制冷法。

超低温制冷法将样品快速通过连接头进入自动进样系统, 随后进入多级冷阱预浓缩系统进行浓

缩, 可将近  $100 \text{ mL}$  的样品浓缩至几毫升。由于低温预浓缩技术通常在极低的温度 ( $\leq -150^\circ\text{C}$ ) 下进行, 容易受到水分的干扰, 因此在捕集前加入除水步骤。通常使用多级串联冷阱, 在将目标化合物由前一级冷阱转移至下一级冷阱时缓慢升温一级冷阱以阻止水蒸气的转移。目前常见的多级冷阱有二级冷阱和三级冷阱 (李悦等, 2015)。电子制冷采用电子控温技术, 无需液体制冷剂, 最低温度能达到  $-30^\circ\text{C}$ , 能更有效地快速升温以及降温, 加热速率超过  $100^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , 避免了冰塞问题的出现, 使解析效率更高, 分离效果更好。

## 1.3 离线大气 VOCs 检测方法

### 1.3.1 气相色谱法 (GC)

气相色谱法是现代分析的重要手段之中的一种, 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优点, 尤其对异构体和多组分混合物的定性、定量分析更具有优势。通常与气相色谱联用进行 VOCs 分析的检测器有: 氢火焰离子检测器 (FID)、电子捕获检测器 (ECD)、质谱检测器 (MS) 和光离子化检测器 (PID) (Ras et al, 2009; Menezes et al, 2013)。ECD、FID 和 PID 都属于具有一定选择性的检测器, 仅对某类特征化合物有响应, 而 MSD 是质量型、通用型检测器, 只要化合物能够离子化, 就能获得响应。FID 对烃类具有较高的检测灵敏度, ECD 适于对卤代烃和烷基硝酸盐的检测 (Colman et al, 2001), PID 则对苯系物具有较高的灵敏性, 并且空气样品可采用气密性注射器直接进样进行测定, 而不需要预富集浓缩, 大大简化了空气中苯系物测定的操作步骤, 使得空气中苯系物的现场快速测定成为可能 (刘廷良和陈德义, 1997)。

GC-MSD。自 Holmes and Morrell (1957) 首次实现气相色谱与质谱联用以来, 气质联机技术日臻完善。GC-MSD 检测分析方法结合了气相色谱法对混合物的高效分离能力和质谱法对纯化合物的准确鉴定能力, 因此既可有效地分离化合物, 又可准确鉴定化合物的结构, 对复杂多组分混合物分析的检测限可达  $10^{-11} \text{ g}$  (Lamas et al, 2010; 周变红等, 2010)。气相色谱-质谱法依据化合物碎片离子的质荷比不同, 对离子进行检测并获得相应的质谱图, 改善了气相色谱定性的局限性。质谱可采用多种扫描方式和质量分析技术, 选择检测所需要的目标化合物的特征离子 (如 SIM 模式), 具有专一的选择性, 不仅能排除基质和杂

质峰的干扰,还极大地提高了检测灵敏度。Liu et al (2005) 用 GC-MS 分析了北京 2002—2003 年大气中 108 种 VOCs, 获得了高质量的数据, 所有目标化合物相对标准偏差均在 1.1%—25%, 方法检出限 (MDL) 低于  $0.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 定量分析的结果和理论浓度之间的偏差小于 30%。Ras et al (2009) 利用固体吸附剂进行样品采集, 之后经热脱附 (TD) 装置处理再用 GC-MS 测定了塔拉戈纳市区和工业区的 66 种 VOCs, 该方法标准曲线表现出其良好的相关性, 相关系数  $r^2 > 99.9\%$ , 采样体积为 1200 mL 时, MDL 范围为  $0.01—1.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , 相对标准偏差值在 0.1%—4.0% ( $n=3$ )。此外, 气相色谱与质谱检测器联用具有更高的灵敏度, 因此更适用于环境分析 (Soledad and Dolores, 2009)。

GC-FID。氢火焰离子化检测器 (FID) 是一种通用型检测器, 也是气相色谱中最常用的检测器之一, 具有高灵敏度及宽线性动态范围的优点。但 FID 也有局限性, 如它的响应值与化合物结构及杂原子的存在有极大关系。当化合物含有杂原子时, FID 信号降低。FID 对烃类灵敏度高, 且响应与碳原子数成正比, 检测限可达  $10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ 。目前, GC-FID 多用于分析不高于  $\text{C}_4$ -NMHCs 组分 (Wang et al, 2010)。Liu et al (2008) 参考美国环保局大气中 VOCs 的标准分析方法 TO-14A 和 TO-15, 采用预浓缩器与气相色谱联用, 以 FID 检测器检测分析  $\text{C}_2—\text{C}_4$  烷烃, 烯烃和炔烃, 色谱柱选用  $30 \text{ m}\times 0.32 \text{ mm}\times 3.0 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$  PLOT 柱子。研究表明: 该方法灵敏度、准确度高, 重复性好, 适用于环境空气中  $\text{C}_2—\text{C}_4$  NMHCs 组分的监测分析。

GC-ECD。电子捕获检测器 (ECD) 是放射性离子化检测器的一种, 利用放射性同位素激发的  $\beta$ - 粒子轰击载气, 使其电离为电子与正离子流 (基流), 当载气将有负电性的分析物带进时就会大量地捕获电子形成负离子 (分子)。过氧化物、硝基化合物、卤代烃分子式中带有氯、氧和氮负电性元素, 因此, ECD 对这些物质具有高选择性和高灵敏度, 即使空气浓度在痕量范畴亦可检出, 其检出限比 FID 高出 2—3 个数量级。目前卤代烃和烷基硝酸盐的检测主要采用气相色谱-电子捕获 (GC-ECD) 法。Cloman et al (2001) 建立了一套完整的烷烃、烯烃、炔烃、卤代烃和烷基硝酸盐分析和定量方法, 采用气相色谱与多种检测器 (包括 ECD、FID 和 MSD) 联用的分析系统, 该方法精确度  $> 95\%$ , 绝对准确度  $> 90\%$ 。Zhang et al (2014)

也借助此分析系统, 利用 GC-ECD 分析了珠江三角洲 (PRD) 大气环境中氯氟烃 (CFCs) 和氢氯氟烃 (HCFCs) 在不同季节浓度变化, 证实了这套分析方法的可靠性。

GC-PID。光离子化检测器 (PID) 适用于气相色谱的连续监测, 具有高稳定和高灵敏度的优点, 对有毒化合物的监测范围可从  $10^{-12}$  级到  $10^{-6}$  级, 可使用  $\text{N}_2$  或 He 作载气。PID 对不饱和烃监测灵敏度非常高, 目前, 研究多认为 PID 是苯系物监测首选的检测器。Liu et al (2013) 利用 GC-PID 测定了北京城市空气中 BTEX (苯、甲苯、乙苯和二甲苯)。该方法的相对标准偏差  $< 5\%$ , 相关系数均在 0.995 以上, 最低方法检出限达  $0.66—6.49 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。Liaud et al (2014) 研究发现当 BTEX 的量在 pg 级时, GC-PID 比 GC-FID 和 GC-MS 具更高的灵敏度和低的检出限。

气相色谱在分析性质相近的化合物时较难分离, 保留时间容易重叠。通过色谱串联的方法 (GC $\times$ GC) 能够有效解决一维 GC 分析复杂样品时的色谱峰重叠问题, 是气相色谱技术的一次突破性进展, 具有高分辨率、高灵敏度、高峰容量等优势 (Mondello et al, 2008)。目前, 大多数研究者都选用 GC $\times$ GC-qMS (全二维气相色谱-四级杆质谱法) 和 GC $\times$ GC-TOF-MS (全二维气相色谱-飞行时间质谱法) 分析系统来分析 VOCs (Tranchida et al, 2010; Manzano et al, 2012)。国内将全二维气象色谱法用于大气挥发性有机物 (VOCs) 研究方面才刚刚起步。王瑛等 (2012) 将 GC $\times$ GC 与大气样品热脱附技术和 FID 联用, 建立了我国首套用于大气 VOCs 分析的热脱附-全二维气相色谱-火焰离子化检测系统 (TD-GC $\times$ GC-FID)。并通过对比色谱柱系统的进一步选择搭配和分析参数优化, 建立了大气中  $\text{C}_5—\text{C}_{15}$  有机物的同步分析方法。

### 1.3.2 高效液相色谱法 (HPLC)

高效液相色谱 (HPLC) 是色谱法的一个重要分支, 以液体为流动相, 采用高压输液系统, 将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱, 在柱内各成分被分离后, 进入检测器进行检测, 从而实现对试样的分离与检测。高效液相色谱分析法灵敏度高且选择性好, 是分析空气中醛酮类化合物的较理想方法。采样时, 以涂渍 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的硅胶吸附管采集大气中的醛酮类化合物, 使目标化合物与 2,4-二硝基苯肼反应形成腙

衍生物,再用乙腈进行洗脱,定容后再用滤膜过滤。以水和乙腈作为流动相,在一定波长的色谱条件下对醛、酮类有机污染物进行分析测定。Norgaard et al (2014) 采用 2,4-DNPH 吸收采样, HPLC-UV 分析大气中 C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> 醛酮类化合物, 研究结果显示: 在所测定的浓度范围内, 仪器具有很好的线性响

应, 相关系数  $R^2 > 0.99$ 。采样体积为 60 L 时, 甲醛和乙醛检出限可达到  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。Yao et al (2015) 也采用 2,4-DNPH 二硝基苯肼吸收液 - 高效液相色谱 (HPLC) 法分析了北京柴油车尾气中 13 种醛酮类化合物, 结果显示醛酮类化合物占测试的柴油汽车尾气排放总 VOCs 的 42.7%—69.2%。

表2 大气 VOCs 常用分析方法

Tab.2 Comparison of common analytical methods for VOCs measurement

方法 Method	原理 Principle	优点 Advantages	缺点 Disadvantages	适用分析物 Target analytes	参考文献 Reference
气相色谱法 Gas chromatography (GC)	利用样品在色谱柱中气相和固定相分配系数的不同, 经过反复多次分配从而实现分离 Volatile to semi-volatile organics are gasified and separated with a chromatographic column based on different partition coefficient	高效能、高选择性、高灵敏度、高分辨率、样品用量少、分析速度快 Offers high separation efficiency, peak capacity, and sensitivity for environmental analyses	不善于鉴定低挥发性和热稳定性不好的物质 Not suitable to analyze non-volatile and thermal unstable compounds	容易气化、热稳定性好、低残留、低分子量的物质 Volatile, good thermal stable, low residue or low molecular weight compounds	Allwooda and Goodacrea, 2010
高效液相色谱法 High performance liquid chromatography (HPLC)	在高压条件下溶质在固定相和流动相之间进行的一种连续多次交换的过程, 他借溶质在两相间分配系数、亲和力、吸附力或分子大小不同引起排阻作用的差别使不同溶质得以分离 Organics are separated based on different partition coefficient between mobile and stationary phases	分离效率高, 选择性好, 检测灵敏度高, 操作自动化, 应用范围广; 与气相色谱相比: 不受试样的挥发性和热稳定性限制, 应用范围广; 流动相种类多, 可通过流动相的优化达到高的分离效率; 一般在室温下分析即可, 不需高柱温 Provides high sensitivity and good selectivity for compounds with a wide ranges of mass and polarity	分析成本高, 液相色谱仪价格及日常维护费用贵, 分析时间一般比气相长 Mobile phase (solvent) is costly and wasteful; time consuming in sample preparation and analytical procedures	不容易气化或热稳定性不好, 在不同检测器下有良好响应的物质 Non-volatile, thermal unstable, or high molecular weight compounds	Kimura and Rodriguez-Amaya, 2002; Allwooda and Goodacre, 2010
质子转移反应质谱 Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS)	通常采用 $\text{H}_3\text{O}^+$ 作为初始反应离子, 通过与有机物分子 M 的质子转移反应生成准分子离子 $\text{MH}^+$ , 并采用质谱检测产物离子的强度来定量确定有机物 M 的绝对浓度 Organic molecules (M) are ionized to form $\text{M}^+$ through proton-transfer reaction by a discharge ion source ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ions) in a drift-tube reactor, which is detected by a quadrupole mass spectrometer	无需对样品进行预处理, 可直接测定有机物的绝对浓度, 并具有高灵敏度、快响应速度、低裂解度以及不受空气中常规组分干扰等优点 No sample treatment is required; allows the analysis of polar organic such as oxygenated VOCs; offers high-sensitivity and fast-response online measurement	测量仅限于质子亲和力比水大的物质, 难于区分同分异构体有机分子 Isomers cannot be distinguished; complicate mass spectra resulted from the formation of cluster ions and fragmentation of product ions	痕量气体在线监测 High abundant and non-isomer trace gas	Gouw and Warneke, 2007; Misztal et al, 2012

## 2 在线监测大气 VOCs 方法

### 2.1 质子转移反应质谱

大气中活性较高的 VOCs, 从样品采集到仪器分析都存在诸多干扰因素。在线分析技术可避免来自衍生化或其他过程的干扰, 使测量结果更为准确。质子转移反应质谱 (PTR-MS) 是一种快速的在线测量大气中痕量挥发性有机物的分析技术, 具有灵敏度高、分析时间快等其他分析方法不能达到的优点, 且在线采样, 无需浓缩。

PTR-MS 分析系统主要由离子源、漂流管和离子检测系统三部分组成, 测量前, 首先要对 VOCs 分子离子化, 即利用母体离子 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 与 VOCs 反应, 把 VOCs 分子转换成离子。测量的一般过程为: 离子源产生母体离子  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 进入充满空气的漂流管, 与空气中的 VOCs 发生离子-分子反应, 将 VOCs 离子化为唯一的 (VOCs)  $\text{H}^+$  离子, 产生的离子进入漂流管末端的质谱检测器进行检测 (Gouw and Warneke, 2007; Blake et al, 2009)。Seco et al (2013) 采用 PTR-M 方法测定了伊比利亚半岛大气 VOCs 浓度, 其中城市地区的样品采用四级质谱检测器, 乡村地区的采用飞行时间质谱检测器进行检测。Filella and Penuelas (2006) 采用 PTR-MS 检测巴塞罗那近郊 VOCs 随日、周和季节的变化规律。检测到的 VOCs 包括甲醛、乙醛、甲醇和异戊二烯等。2010 年, 在用飞机对墨西哥湾的深水地平线石油泄漏地区上空的大气环境进行监测时, Yuan et al (2014) 采用 PTR-MS 分析其中的 VOCs, 并采用 PTR-MS 与气相色谱联用的技术识别原油样品中出现的主要质量信号。

## 3 结论

目前各种采样方法在采集大气 VOCs 的过程中都存在一定的优缺点。全量气体采样法方便简单, 采样过程中没有富集, 因此, 样品在分析前通常需与吸附剂预浓缩技术或者低温预浓缩技术联用; 吸附剂富集采样法适用于采集高挥发性物质, 低挥发性以及易被吸附的化合物难以解析, 易残存在吸附剂上。目前, 主动式采样已由单一吸附剂发展到多级层吸附剂, 极大地扩展了其应用范围, 但因需要采样动力, 不适用于长期个体暴露监测及偏远地区多点采样; 而被动式采样可

弥补这一缺点, 具有巨大的应用前景, 但被动式采样易受环境条件变化的影响。VOCs 的检测方法已基本成熟, 主要是利用 GC/MS 进行定性和定量分析。但是该方法在取样、运输与储存过程中容易造成样品损失以及各成分间的交叉污染, 导致检测结果产生偏差。电子轰击电离有时会形成多种离子碎片, 质谱复杂、分析难度大, 尤其是离线分析具有明显的滞后性, 难以满足实时、自动、连续监测的需要。质子转移反应质谱技术出现十多年来, 在环境监测方面得到了广泛应用, 在快速测量痕量 VOCs 方面有着成功的应用和广阔的前景。但 PTR-MS 也存在着问题和局限性, PTR-MS 质谱扫描只能通过核质比来区分子, 因此较难区分有机分子的同分异构体。有学者试图以 GC 和 PTR-MS 或 PTR-MS 与离子阱联用的方法消除同分异构体的影响。但这些技术仍处于起步阶段, 尚不成熟, 因此迫切需要建立一套完善 VOCs 的监测技术, 加强监测过程中的质量保证与质量控制。

### 参考文献

- 曹军骥. 2012. 我国  $\text{PM}_{2.5}$  污染现状与控制对策 [J]. *地球环境学报*, 3(5): 1030-1036. [Cao J J. 2012. Pollution status and control strategies of  $\text{PM}_{2.5}$  in China [J]. *Journal of Earth Environment*, 3(5): 1030-1036.]
- Chow J C, 曹军骥, 李顺诚, 等. 2012.  $\text{PM}_{2.5}$  及其测量与影响研究简史 [J]. *地球环境学报*, 3(5): 1019-1029. [Chow J C, Cao J J, Li S C, et al. 2012. A brief history of  $\text{PM}_{2.5}$ , its measurement and adverse effects [J]. *Journal of Earth Environment*, 3(5): 1019-1029.]
- 郭伟, 程艳, 樊巍, 等. 2014. 西安市大气污染物浓度特征及影响因素分析 [J]. *地球环境学报*, 5(4): 235-242. [Guo W, Cheng Y, Fan W, et al. 2014. Characteristics and affecting factors of atmospheric pollutants in Xi'an [J]. *Journal of Earth Environment*, 5(4): 235-242.]
- 李凌霜, 赵景波. 2015. 西安市雁塔区 10 月  $\text{O}_3$  时空变化规律 [J]. *地球环境学报*, 6(5): 299-306. [Li L X, Zhao J B. 2015. Vertical and temporal variation of  $\text{O}_3$  in October in the Yanta District of Xi'an [J]. *Journal of Earth Environment*, 6(5): 299-306.]
- 李悦, 邵敏, 陆思华. 2015. 城市大气中挥发性有机化合物监测技术进展 [J]. *中国环境监测*, 4(31): 1-7. [Li Y, Shao M, Lu S H. 2015. Review on technologies of ambient volatile organic compounds measurement [J].

- Environmental Monitoring in China*, 4(31): 1–7.]
- 李哲民. 2012. 环境空气中挥发性有机物的测定方法探讨 [J]. *环境保护与循环经济*, 7: 54–58. [Li Z M. 2012. Discussion on the determination of volatile organic compounds in ambient air [J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 7: 54–58.]
- 刘廷良, 陈德义. 1997. 光离子化检测器便携式气相色谱仪快速测定水中苯系物 [J]. *中国环境监测*, 13(2): 17–19. [Liu T L, Chen D Y. 1997. The fast determination of aromatic hydrocarbons in water by head space method using portable gas chromatograph with photoionization detector [J]. *Environmental Monitoring in China*, 13(2): 17–19.]
- 王 瑛, 徐晓斌, 毛 婷, 等. 2012. 大气有机物热脱附-全二维气相色谱-火焰离子化分析方法 [J]. *中国科学: 化学*, 42(2): 164–174. [Wang Y, Xu X B, Mao T, et al. 2012. Using thermal-two-dimensional gas chromatography-flame ionization methods to analyze atmospheric organic compounds [J]. *China Science: Chemistry*, 42(2): 164–174.]
- 周变红, 李建军, 王格慧, 等. 2010. 西安冬季 PM<sub>10</sub> 中正构烷烃昼夜变化特征 [J]. *地球环境学报*, 1(1): 60–65. [Zhou B H, Li J J, Wang G H, et al. 2010. Diurnal variation of *n*-Alkanes in atmospheric PM<sub>10</sub> during winter in Xi'an [J]. *Journal of Earth Environment*, 1(1): 60–65.]
- Alfeeli B, Taylor L T, Agah M. 2010. Evaluation of Tenax TA thin films as adsorbent material for micro preconcentration applications [J]. *Microchemical Journal*, 95(2): 259–267.
- Allwooda J M, Goodacrea R. 2010. An introduction to Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Instrumentation applied in plant metabolomic analyses [J]. *Phytochemical Analysis*, 21(1): 33–47.
- Ana B G, Soledad R. 2011. Recent advances in environmental analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 83(12): 4579–4613.
- Batterman S A, Zhang G, Zbaumann M. 1998. Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters [J]. *Atmospheric Environment*, 32(10): 1647–1655.
- Blake R S, Monks P S, Ellis A M. 2009. Proton-transfer reaction mass spectrometry [J]. *Chemical Reviews*, 109: 861–896.
- Bruno P, Caputi M, Caselli M, et al. 2005. Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: Field measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 39(7): 1347–1355.
- Cariou S, Guillot J M. 2006. Double-layer Tedlar bags: A means to limit humidity evolution of air samples and to dry humid air samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384(2): 468–474.
- Colman J J, Swanson A L, Meinardi S, et al. 2001. Description of the analysis of a wide range of volatile organic compounds in whole air samples collected during PEM-tropics A and B [J]. *Analytical Chemistry*, 73(15): 3723–3731.
- Filella I, Penuelas J. 2006. Daily, weekly and seasonal relationships among VOCs, NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> in a semi-urban area near Barcelona [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 54(2): 189–201.
- Gouw J, Warneke C. 2007. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 26(2): 223–257.
- Guo H, So K, Simpson I, et al. 2007. C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub> volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment [J]. *Atmospheric Environment*, 41(7): 1456–1472.
- Holmes J, Morrell F. 1957. Oscillographic mass spectrometric monitoring of gas chromatography [J]. *Applied Spectroscopy*, 11(2): 86–87.
- Kim K H, Lee M H, Szulejko J E. 2014. Simulation of the breakthrough behavior of volatile organic compounds against sorbent tube sampler as a function of concentration level and sampling volume [J]. *Analytica Chimica Acta*, 835: 46–55.
- Kim Y H, Kim K H, Jo S H, et al. 2012. Comparison of storage stability of odorous VOCs in polyester aluminum and polyvinyl fluoride Tedlar® bags [J]. *Analytica Chimica Acta*, 712: 162–167.
- Kimura M, Rodriguez-Amaya D B. 2002. A scheme for obtaining standards and HPLC quantification of leafy vegetable carotenoids [J]. *Food Chemistry*, 78(3): 389–398.
- Klimont Z, Streets D G, Gupta S, et al. 2002. Anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds in China [J]. *Atmospheric Environment*, 36(8): 1309–1322.
- Król S, Zabiegała B, Namieśnik J. 2010. Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(9): 1101–1112.

- Kumar A, Viden I. 2007. Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131(1/2/3): 301–321.
- Lamas J P, Sanchez-Prado L, Lores M, et al. 2010. Sorbent trapping solid-phase microextraction of fragrance allergens in indoor air [J]. *Journal of Chromatography A*, 1217(33): 5307–5316.
- Liaud C, Nguyen N T, Nasreddine R, et al. 2014. Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air [J]. *Talanta*, 127: 33–42.
- Liu K, Quan J, Mu Y, et al. 2013. Aircraft measurements of BTEX compounds around Beijing city [J]. *Atmospheric Environment*, 73: 11–15.
- Liu Y, Shao M, Lu S, et al. 2008. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in the Pearl River Delta, China: Part II [J]. *Atmospheric Environment*, 42(25): 6261–6274.
- Liu Y, Shao M, Zhang J, et al. 2005. Distributions and source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing city, China [J]. *Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 40(10): 1843–1860.
- Manzano C, Hoh E, Simonich S L. 2012. Improved separation of complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures using novel column combinations in GC×GC/ToF-MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(14): 7677–7684.
- Marć M, Zabiegała B, Namieśnik J. 2014. Application of passive sampling technique in monitoring research on quality of atmospheric air in the area of Tzew, Poland [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(2): 151–167.
- Menezes H C, Amorim L C, Cardeal Z L. 2013. Sampling and analytical methods for determining VOC in air by biomonitoring human exposure [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(1): 1–39.
- Misztal P K, Heal M R, Nemitza E, et al. 2012. Development of PTR-MS selectivity for structural isomers: Monoterpenes as a case study [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 310: 10–19.
- Mondello L, Tranchida P Q, Dugo P, et al. 2008. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: A review [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 27(2): 101–124.
- Norgaard A W, Kudal J D, Kofoed-Sorensen V, et al. 2014. Ozone-initiated VOC and particle emissions from a cleaning agent and an air freshener: Risk assessment of acute airway effects [J]. *Environment International*, 68: 209–218.
- Ochiai N, Tsuji A, Nakamura N, et al. 2002. Stabilities of 58 volatile organic compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6): 879–889.
- Ras M R, Borrull F, Marcé R M. 2009. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(3): 347–361.
- Soledad R, Dolores P B. 2009. Recent advances in environmental analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 81: 4601–4622.
- Seco R, Peñuelas J, Filella I, et al. 2013. Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: Urban and rural winter measurements during the DAURE campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(8): 4291–4306.
- Tranchida P Q, Shellie R A, Purcaro G, et al. 2010. Analysis of fresh and aged tea tree essential oils by using GC×GC-Qms [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 48: 262–266.
- Wang B, Shao M, Lu S H, et al. 2010. Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13): 5911–5923.
- Wang D, Austin C. 2006a. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: An overview [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(4): 1089–1098.
- Wang D, Austin C. 2006b. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: Canister methodology [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(4): 1099–1120.
- Watson N, Davies S, Wevill D. 2012. Air monitoring: New advances in sampling and detection [J]. *The Scientific World Journal*, 11: 2582–2598.