

大气环境中挥发性有机化合物的测定

陈洪伟¹, 李攻科¹, 李 核¹, 张展霞¹,
王伯光², 李 拓², 罗海鲲²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2. 广州市环境保护科学研究所, 广东 广州 510260)

摘要: 参考美国环保局大气中挥发性有机化合物 (VOCs) 的标准分析方法 TO14A 和 TO15, 采用预浓缩器与气相色谱联用, 以质谱或氢火焰离子化检测器检测, 建立了 56 种 VOCs (主要是臭氧前体物) 的快速分析方法。该方法在同一台仪器上采用单柱、单检测器, 准确测定了高浓度 CO₂ 下的 VOCs。方法检出限为 0.1 μg·m⁻³, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.57%~9.82%。用该法分析了实际大气样品中的 VOCs, 结果令人满意。

关键词: 挥发性有机化合物; 臭氧前体物; 大气

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2001)06-0544-05

1 前言

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 泛指沸点范围在 50 °C~260 °C 的化合物, 按照美国环保局的分类方法^[1], VOCs 是指 25 °C 下蒸气压为 13.33 Pa~50.66 kPa (0.1 mm Hg~380 mm Hg) 的化合物。大气中 VOCs 的危害性和严重性取决于 VOCs 的性质, 而大气中 VOCs 成分复杂, 含量极微 (体积分数一般为 10⁻⁹~10⁻¹²), 因此建立简单、可靠的采样及测定方法是实现这一研究的必要手段。气相色谱 (GC) 与灵敏的检测器如氢火焰离子化检测器 (FID) 和质谱 (MS) 联用, 已成为大气 VOCs 污染测定中最常用、最有力的手段^[2]。美国环保局的 TO14A, TO15 方法^[1] 的缺点是在高浓度 CO₂ 中, 不能将臭氧前体物中的低碳部分完全分离^[2,3]。由于 C₂~C₁₀ 的碳氢化合物的沸点范围变化很大, 因此若不采用制冷装置冷却炉温, GC 分离系统中只用单柱不能将它们完全分离^[4]。本文采用 3 种不同的色谱柱 (HP-5, HP-VOC 和 HP-PLOT) 在不同的色谱条件下, 分别测定了不同碳数范围的碳氢化合物, 实验结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

美国 Entech 公司的 29-00261 型采样罐、7100 型 VOC 预浓缩仪、4600 型气样稀释仪、3100 型采样罐清洗仪, 美国 Whatman 公司的 76-807-220 空

气发生器, SKC 采样袋 (美国), TWA-300H 低流量个体采样器 (江苏建湖电子仪器二厂), 美国 HP GC5890 II /MS5972A 型色质联用仪、HP-5 (60 m × 0.32 mm i.d. × 1.0 μm), HP-VOC (60 m × 0.32 mm i.d. × 1.8 μm), HP-PLOT (30 m × 0.53 mm i.d. × 15 μm) 毛细管柱。

臭氧前体物标准样品 (TO14A 标准, 56 种化合物, 体积分数为 1 × 10⁻⁶, Restek 公司, 美国), VOCs 内标物标准样品 (4 种化合物, 体积分数为 1 × 10⁻⁶, 美国), 液氮 (广州市东山气体公司)。

2.2 采样

采用抽真空的不锈钢滤毒罐 (6 L) 进行瞬时采样; 采用气袋以及低流量个体采样器进行采样。

2.3 VOCs 气样预处理

系列浓度的臭氧前体物标准样品和 VOCs 内标物标准样品的配制: 用空气发生器、气样稀释仪稀释原标准样品得到, 得到的气样与环境空气匹配。

VOCs 气样的预浓缩: 利用 VOCs 预浓缩器进行预处理。预浓缩器分为 3 部分: 第一级冷阱 (玻璃珠), 第二级冷阱 (Tenax 吸附剂) 和第三级冷阱 (开管柱)。其实验仪器装置如图 1 所示 (其中冷阱采用液氮制冷), 优化的仪器操作参数见表 1。预浓缩过程分为 3 步: 1. 样品与标准样进入第一级冷阱并进行低温预浓缩, 然后升温, 使 VOCs 慢慢解吸流至第二级冷阱, 而 H₂O 被留下; 2. 通过第二级冷阱, 在低温下驱除 CO₂, 再热解吸使 VOCs 流至第三级冷阱; 3. VOCs 通过第三级冷阱浓缩后进样至气相色谱仪。

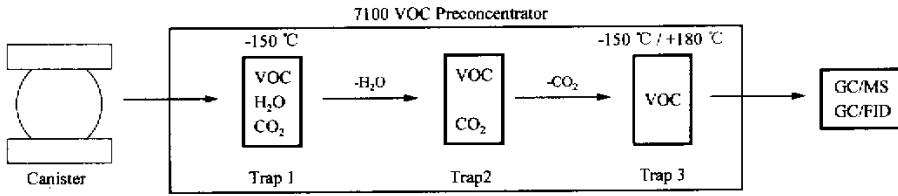


图 1 实验仪器装置示意图

Fig.1 Installation diagram of the equipment

表 1 7100 型 VOCs 预浓缩器操作条件¹⁾Table 1 Operating conditions for Model 7100 VOCs Preconcentrator¹⁾

Capillary column	Trap 1		Trap 2		Trap 3	
	operation	parameter	operation	parameter	operation	parameter
HP-5 ,HP-VOC	trapping	-160 °C	trapping	-20 °C	trapping	-160 °C
	preheating	20 °C	preheating	- ²⁾	injection	8 min
	desorption	20 °C	desorption	180 °C 3.3 min	baking	3 min
	baking	190 °C 5 min	baking	190 °C	end	3 min
				standby	41 min	
HP-PLOT	trapping	-180 °C	trapping	-175 °C	trapping	-180 °C
	preheating	20 °C	preheating	- ²⁾	injection	8 min
	desorption	20 °C	desorption	180 °C 3.3 min	baking	3 min
	baking	190 °C 5 min	baking	190 °C	end	3 min
				standby	41 min	

1) The temperature of tube between preconcentrator and GC is 130 °C ; 2) no preheated step.

2.4 VOCs 的 GC/MS 测定

VOCs (C₄~C₁₀) 的 GC/MS 测定, 采用了两根不同的毛细管柱作对照, 即 HP-5 和 HP-VOC 毛细管色谱柱。它们的 GC/MS 条件如下:

(1) 气相色谱条件: 进样口温度为 150 °C ; 柱温为程序升温, 初温 30 °C, 保持 6 min 后以 8 °C/min 升至 190 °C (HP-5 柱) 或 180 °C (HP-VOC 柱), 保持 3 min。载气为高纯氦气, 流量为 1.38 mL/min (HP-5 柱) 或 3.26 mL/min (HP-VOC 柱)。

(2) 质谱条件: 接口温度, 280 °C ; 质量扫描范围, 在 0~3 min 时采集 $m/z < 50$ 的离子峰数据, 3 min 后采集 $m/z > 35$ 的离子峰数据。

2.5 VOCs 的 GC/FID 测定

VOCs 的 GC/FID 定量测定分别采用 3 根毛细管柱作对照, 即 C₂~C₅ 的 VOCs 用 HP-PLOT 毛细管柱, C₄~C₁₀ 的 VOCs 用 HP-5 和 HP-VOC 毛细管柱, 它们的测定条件如下:

(1) 气相色谱条件: HP-5 毛细管柱和 HP-VOC 毛细管柱的条件与“2.4”节的条件相同。

HP-PLOT 毛细管柱: 进样口温度为 100 °C ; FID 温度为 275 °C ; 柱温为程序升温, 在初温 30 °C 下保持 5 min 后, 以 10 °C/min 升至 180 °C, 保持 25 min, 再以 20 °C/min 升至 190 °C, 保持 20 min。载气为高纯氦气。采用程序升压, 在初压 29.6 kPa 下

保持 0.5 min 后, 以 0.48 kPa/min 升至 36.5 kPa, 保持 2 min, 再以 1.0 kPa/min 升至 41.3 kPa, 然后以 3.4 kPa/min 升至 137.8 kPa, 保持 16.05 min。

(2) FID 条件: 检测器温度为 250 °C ; H₂ 流量为 30.0 mL/min, 辅助气 (N₂) 流量为 30 mL/min, 空气流量为 400 mL/min。

需要说明的是, 由于 HP-PLOT 柱的内径较大, 受 HP MS5972A 仪器条件所限, 不能用 HP-PLOT 柱作 GC/MS 定性和定量。我们参考色谱柱的标准色谱图和基本出峰顺序, 结合几个低碳氢标准样 (甲烷、丙烷等) 对 C₂~C₅ 化合物进行定性, 再用 GC/FID 进行定量。

3 结果与讨论

3.1 VOCs (臭氧前体物, C₂~C₅) 的测定

采用 HP-PLOT 毛细管柱 GC/FID 来测定 VOCs 臭氧前体物 C₂~C₅ 标准样品的色谱图及结果分别见图 2 和表 2。HP-PLOT 柱是 Al₂O₃ 涂层的强极性柱, 非极性的烃类尤其是低碳烃 (C₅ 以下) 很容易出峰。由图 2 可见, 12 种 C₂~C₅ 的低碳烃分离效果令人满意, 干扰少, 定量测定的 RSD 均小于 10% ; 方法的最低检出限 (以 S/N 为 3 计) 为 0.1 μg·m⁻³。实际样品的定性和定量用外标法, 部分实际样品的测定结果见表 3。

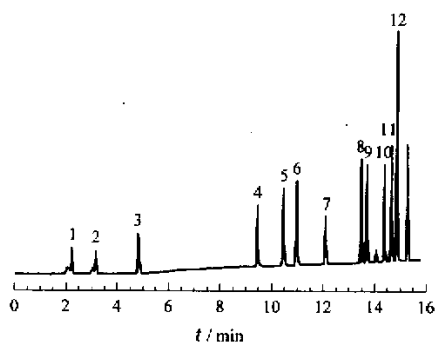


图 2 挥发性有机化合物标准样品(C2~C5)的色谱图

Fig.2 Chromatogram of the standard volatile organic compounds C2-C5

The chromatogram by GC/FID with HP-PLOT column. For peaks, see Table 2.

表 2 挥发性有机化合物标准样品(C2~C5)的分析结果*(n=5)

Table 2 Analytical results of the standard volatile organic compounds(C2-C5)*(n=5)

Peak No. in Fig.2	Compound	t _R (min)	Content (μg·m ⁻³)	RSD (%)
1	ethane	2.096	14.1	9.82
2	ethene	3.130	15.8	9.33
3	propane	4.876	24.4	9.78
4	propene	9.498	26.2	5.24
5	isobutane	10.508	26.7	6.54
6	butane	11.027	26.4	7.68
7	acetylene	12.132	11.1	9.25
8	trans-2-butene	13.509	29.8	8.88
9	1-butene	13.730	25.2	6.14
10	cis-2-butene	14.399	26.8	3.52
11	isopentane	14.678	32.8	8.27
12	pentane	14.891	37.3	6.12

* Concentration under standard conditions.

表 3 实际样品中挥发性有机化合物(C2~C5)的含量测定结果*

Table 3 Concentration determination of the volatile organic compounds(C2-C5) in real samples* μg·m⁻³

No.	Compound	Sample 1	Sample 2	Sample 3
1	ethane	4.3	2.5	30.8
2	ethene	2.5	2.5	15.3
3	propane	3.7	7.3	15.4
4	propene	2.5	2.8	28.4
5	isobutane	3.9	5.4	62.1
6	butane	4.8	6.7	45.9
7	acetylene	9.0	7.8	63.8
8	trans-2-butene	1.0	1.5	70.8
9	1-butene	1.4	1.7	46.7
10	cis-2-butene	1.7	1.9	59.3
11	isopentane	1.0	1.3	59.8
12	pentane	3.2	3.6	93.9

* Concentration under standard conditions.

3.2 VOCs(臭氧前体物 C4~C10)的测定

采用 HP-5 毛细管柱 GC/MS 和 GC/FID 来测定臭氧前体物 C4~C10,标准样品的色谱图及数据分别见图 3 和表 4。

由图 3 及表 4 可看出,除了个别烃类(多是同分异构体)分离困难外,49 种烃类的分离效果与国外的实验结果相差无几,方法的检出限为 0.1 μg·m⁻³ 相对标准偏差(RSD)也符合环境分析的要求。实际样品的定性主要通过 MS 的解谱和保留时间,定量则采用 4 个内标法进行,部分实际样品的测定结果见表 5。

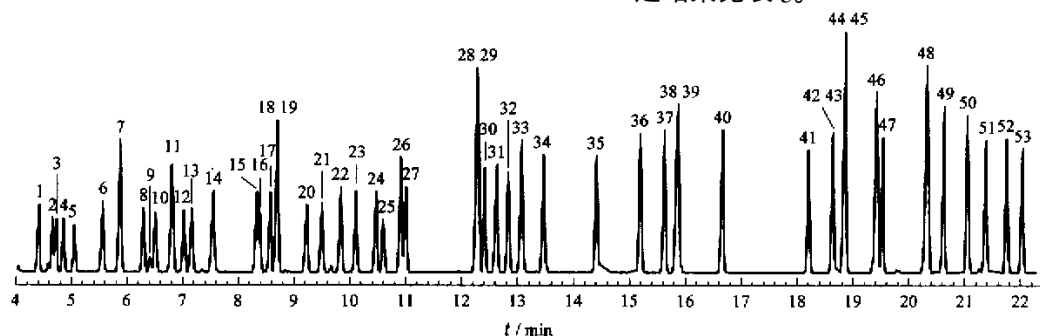


图 3 挥发性有机化合物标准样品(C4~C10)的色谱图

Fig.3 Chromatogram of the standard volatile organic compounds(C4-C10)

The chromatogram by GC/MS with HP-5 Column. For peaks, see Table 4.

3.3 GC/MS 与 GC/FID 测定法的比较

实验表明,MS 的定性能力很强,但定量则远不如 FID。这是因为对于同种物质,FID 的响应值要比 MS 高得多,故灵敏度也高。对于臭氧前体物,在质量浓度为 0.1 μg·m⁻³~1 μg·m⁻³时,FID 仍可准确测定,MS 则在质量浓度大于 1 μg·m⁻³时,才有较好的响应,导致低浓度不能准确测定。这也是表 5 中的环境样品中,浓度较低的化合物未能检出的原

因。因此,VOCs 的定量必须用 FID,而只用 MS 作定性和定量参考。

3.4 采样袋与采样罐采样的测定结果比较

在全量采样方法中,采样袋和采样罐最为常用。较之采样罐,采样袋存在明显的缺点,如不能避光而不利于样品的保存,采样袋易吸附样品而产生污染、难以清洗等。因此,采样袋与采样罐采集的样品测定结果存在一定差别,本文对比了同一地点用两种

方法同时采得的两个样品的分析结果,表明罐采样品测得的 VOCs 浓度要比袋采样品测得的 VOCs 浓

度高,也较准确。说明使用采样袋进行 VOCs 采样不如使用采样罐采样。

表 4 挥发性有机化合物标准样品(C4~C10)的分析结果($n=4$)

Table 4 Analytical results of the standard volatile organic compounds C4-C10($n=4$)

Peak No. in Fig. 3	Compound	Content ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	RSD (%)	Peak No. in Fig. 3	Compound	Content ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	RSD (%)
1	isobutane	26.7	8.12	28	benzene	42.1	7.26
2	1-butene	25.2	7.56	29	2-methyl-hexane	53.6	6.11
3	butane	26.4	9.25	30	2,3-dimethyl-pentane cyclohexane	51.8	5.29
4	trans-2-butene	29.8	6.54	31	3-methyl-hexane	53.1	8.48
5	cis-2-butene	26.8	8.65	32	1,3-difluoro-benzene*	50.9	-
6	3-methyl-1-butene	32.5	6.54	33	2,4-trimethyl-pentane	81.9	5.21
7	isopentane	32.8	5.96	34	heptane	86.1	5.14
8	1-pentene	37.2	7.58	35	methyl-cyclohexane	56.4	4.38
9	pentane	37.3	8.25	36	2,3,4-trimethyl-pentane	94.7	6.25
10	isoprene	34.9	6.63	37	2-methyl-heptane	87.5	7.21
11	trans-2-pentene	36.2	5.48	38	toluene	40.2	3.15
12	cis-2-pentene	35.6	6.18	39	3-methyl-heptane	81.4	4.78
13	2-methyl-2-butene	36.6	5.15	40	octane	96.7	6.19
14	2,2-dimethyl-butane	43.8	4.56	41	chloro-benzene-d5*	52.7	-
15	4-methyl-1-pentene	43.5	5.26	42	ethyl-benzene	57.7	5.26
16	cyclopentene	34.0	6.29	43	o,m-xylene	63.4	7.84
17	2,3-dimethyl-butane	43.4	7.26	44	nonane	68.6	6.35
18	cyclopentane	36.6	5.22	45	styrene	48.3	4.56
19	2-methyl-pentane	45.3	4.82	46	p-xylene	62.0	4.58
20	3-methyl-pentane	45.3	6.32	47	isopropylbenzene	77.1	3.36
21	2-methyl-1-pentene	43.1	4.56	48	1-bromo-3-fluoro-benzene*	78.1	-
22	hexane	45.3	7.59	49	α -pinene	64.8	2.57
23	trans-2-hexene	44.6	6.18	50	n-propyl-benzene	64.3	3.19
24	cis-2-hexene	45.8	5.98	51	1,3,5-trimethyl-benzene	76.1	4.48
25	bromochloro-methane*	57.6	-	52	β -pinene	61.9	5.25
26	2,4-dimethyl-pentane	52.2	4.59	53	1,2,4-trimethyl-benzene	73.4	3.58
27	methyl-cyclopentane	44.2	8.49				

* internal standard compounds

表 5 实际样品中挥发性有机化合物(C4~C10)的含量测定

Table 5 Concentration determination of the volatile organic compounds(C4-C10) in real samples $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

No.	Compound	Sample			
		1	2	3	4
1	ethane	2.5	2.4	1.2	0.9
2	propane	6.0	2.9	0.5	0.4
3	isobutane	2.5	1.1	1.3	1.2
4	butane	3.1	1.6	3.3	2.2
5	isopentane	3.5	1.0	N.D. ¹⁾	1.2
6	pentane	5.2	0.3	0.5	0.5
7	2,2,4-trimethyl-pentane	6.4	N.D.	9.6	N.D.
8	2,3,4-trimethyl-pentane	15.4	N.D.	N.D.	3.4
9	2-methyl-heptane	29.4	N.D.	3.0	1.5
10	octane	18.6	N.D.	6.7	N.D.
11	ethene	23.0	16.0	8.2	3.5
12	propene	12.0	2.0	0.5	0.5
13	trans-2-butene	21.0	N.D.	0.2	0.2
14	1-butene	26.1	0.1 ²⁾	0.2	0.1
15	cis-2-butene	20.1	0.1	0.2	0.1
16	isoprene	3.2	N.D.	2.5	N.D.
17	acetylene	5.0	0.2	0.4	0.9
18	benzene	11.2	N.D.	2.3	2.2
19	toluene	36.8	N.D.	3.6	2.0
20	ethyl-benzene	26.4	N.D.	2.1	1.4
21	m,p-xylene	38.0	N.D.	1.4	N.D.
22	1,2,4-trimethyl-benzene	15.8	N.D.	N.D.	2.1
23	α -pinene	9.4	N.D.	4.5	6.3

1) N.D. not detected; 2) qualitative result when concentration below $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

4 结论

采用 3 种不同的色谱柱(HP-5, HP-VOC 和 HP-PLOT)不同预浓缩条件和不同的色谱条件,测定了不同碳数范围的 56 种碳氢化合物(臭氧前体物): C2~C5(HP-PLOT), C4~C10(HP-5, HP-VOC)。参考美国环保局推荐的用于大气环境中 VOCs 测定的 TO14A 和 TO15 标准分析方法,改进了预处理方法中的条件,在单台仪器只用单柱进行测定,解决了在高浓度 CO_2 下准确测定 VOCs 的问题。方法的检出限为 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 相对标准偏差(RSD)为 2.57%~9.82%。用该法分析了大气实际样品中的 VOCs, 结果令人满意。

参考文献

- [1] Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency (EPA). Compendium Method TO14A/TO15. Cincinnati: EPA, 1997
- [2] McClenny W A, Colon M. J Chromatogr A, 1998, 813

(1):101-111

[4] HP Company. Hewlett Packard Environmental Solution

[3] Entech Instrument Inc. 7100 Preconcentrator manual ,
Section 8. CA(US):Entech Instrument Inc

Catalog. 1995/1996

Determination of Volatile Organic Compounds in Atmospheric Environment

CHEN Hong-wei¹, LI Gong-ke¹, LI He¹, ZHANG Zhan-xia¹,
WANG Bo-guang², LI Tuo², LUO Hai-kun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
2. Guangzhou Research Institute of Environmental Science Protection, Guangzhou 510260, China)

Abstract: It is well known that volatile organic compounds (VOCs) are the main photochemical pollutants and ozone precursors of the photochemical smog. Investigation of photochemical pollution in the ambient air must focus on VOCs, but the concentration of VOCs in ambient air is in a very low level (10^{-9} - 10^{-12} , volume fraction), so there are difficulties in the determination of VOCs. In this work, based on the TO14A and TO15 methods recommended by the Environmental Protection Agency of United States, an improved method for the determination of fifty-six VOCs, mainly O₃ precursors, in atmospheric environment was developed. Operating conditions of VOCs preconcentrator, gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were optimized. Air sample was first frozen by liquid nitrogen, and then H₂O and CO₂ were eliminated in the VOCs preconcentrator. The preconcentrated VOCs sample was injected to GC and detected by MS or hydrogen flame ionization detector (FID). The C₂-C₁₀ hydrocarbons were separated effectively in capillary columns under the high concentration of CO₂. The detection limits were $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and the relative standard deviations were in the range from 2.57% to 9.82%. This method has been used for the determination of VOCs in real samples. The results were satisfactory.

Key words: volatile organic compound; ozone precursor; atmosphere

启 事

敬告作者和读者

Journal of Natural Gas Chemistry(《天然气化学杂志(英文版)》)从 2002 年起改由中国科学院大连化学物理研究所和中国科学院成都有机化学研究所共同主办。联合办刊编辑部设在中国科学院大连化学物理研究所,主编由包信和研究员担任。新的编辑委员会将在 *Journal of Natural Gas Chemistry* 2002 年第 1 期中公告。今后作者来稿请寄中国科学院大连化学物理研究所 *Journal of Natural Gas Chemistry*(《天然气化学杂志(英文版)》)编辑部收,也欢迎广大读者直接同本编辑部联系,办理 2002 年期刊的订阅手续。

编辑部地址:大连市中山路 457 号

邮编:116023

联系人 杨 宏

电话/传真(0411)4665097

E-mail:jngc@dicp.ac.cn

Journal of Natural Gas Chemistry
《天然气化学杂志(英文版)》编辑部