

空气中挥发性有机物的光谱学在线监测技术

杜振辉, 翟雅琼, 李金义, 胡 波

天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072

摘要 挥发性有机物(VOCs)是一类危害极为严重的空气污染物, 其在线监测技术对于环境保护具有重要的意义。迄今为止, 没有任何一种技术能够满足对所有 VOCs 进行监测的需求。分析了非色散红外方法、傅里叶变换红外光谱、光学差分吸收光谱、激光光谱等可以对 VOCs 进行在线监测的光谱学方法的特点和现状, 并与 VOCs 的标准检测方法进行了比较, 重点分析了调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术的发展现状及趋势。

关键词 挥发性有机物; 在线监测; 光谱学; 调谐激光光谱

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3199-05

引言

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是一类易挥发有机化合物的总称, 代表 300 多种不同的化合物^[1]。VOCs 广泛存在于空气、水、土壤和食物中, 其来源极为广泛^[2], 包括石油化工生产、污水/垃圾处理厂、汽油发动机废气、加油站泄漏、烧煤、家庭装修、半导体工业、冶金工业、动植物等, VOCs 已经成为继粉尘之后的第二大类量大面广的大气污染物^[3]。VOCs 具有较宽的极性和浓度范围, 在一定的浓度下对动植物有直接毒性, 对人体有致癌、致畸、致突变以及引发白血病的危险, 对生态环境系统和人类健康具有严重的危害^[4]。VOCs 在臭氧(O_3)形成过程中扮演重要角色, 在太阳光作用下产生光化学烟雾, 造成严重的二次污染, 是大气复合污染的关键前体物之一^[4]。目前已有多个国家在其环境监测中都增列了 VOCs, 因此, 对 VOCs 进行在线式自动化连续监测控制有毒 VOCs 的排放, 具有重要的意义^[5, 6]。

目前 VOCs 的定量分析以气相色谱(GC)^[7] 和色谱-质谱(GC-MS)方法^[8]为主, GC 和 GC-MS 的检测过程为: 采集气体样品、进行预处理、富集、气相层析分离, 再以适宜的检测器(FID、PID、MS 等)进行检测。这种方法对于被检测物组分的定性与定量分析较为准确(ppb 量级), 是痕量物质检测的标准方法^[7, 8]。但是该方法在取样、运输与储存过程中的样品损失以及成分间的交叉污染会引起检测结果的偏差; 复杂样品的预处理耗时费力、消耗溶剂, 增加样品的检测费

用, 而且检测样品的数目也受到限制; 尤其是实验室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。

我国的 VOCs 污染及监控方面面临着极为严峻的形势, 在 2009 年 3 月份国家“863”计划资环办主办的“第二届环境保护高技术论坛”上, 大气和水中的 VOCs 污染及其监控受到了与会专家们的极大关注。一方面, 近年来世界上的主要石化、化工企业纷纷来我国建立生产基地, 加上冶金、污水/垃圾处理等企业的粗放型生产模式, 从国家统计局发布的数据看, 工业废气排放总量不仅极为巨大(2007 年的排放总量 38.8 万亿标立方米), 而且呈现出逐年上升的趋势。另一方面, VOCs 具有极为广泛的来源、种类和浓度范围, 目前没有任何一种技术方法能够适应于对所有 VOCs 进行监测的需求。对于特定领域的需求, 如何甄选一种技术或方法对工业废气中的 VOCs 排放进行在线连续监测, 或者对大气中特定的 VOCs 污染状况进行监测, 就显得特别重要。

近年来, 光谱学方法在环境监测领域获得了长足的发展和应用, 尤其是对于气体污染物的测量具有灵敏度高、选择性好、快速等特点。本文就 VOCs 的现场或在线连续监测问题, 分析了目前常用光谱学方法的特点和研究进展, 并重点分析了调谐激光吸收光谱(TDLAS)方法中存在的问题和发展趋势。

1 光谱学测量方法的现状

光谱分析方法是基于与物质结构和组成相关的特征信息, 只要能够选择适宜的波段范围和方法, 就具有很高的灵

敏度和好的选择性，且无需样品准备，具有快速、非破坏、高效、动态等优点，适用于现场快速检测和实时在线分析，可以避免采样方式的繁琐过程以及采样过程带来干扰的可能，使测量结果更为准确。目前可应用于气体在线分析的方

法主要有：非色散红外分析、傅里叶变换光谱、光学差分吸收光谱和激光光谱等。这些方法有着各自不同的优势、特点和应用领域，表 1 是这些方法与国家标准方法的比较简表。

Table 1 Comparison of VOCs detection methods

技术类型	光谱范围 / μm	光谱分辨率	可检测的气体种类(举例)	检测极限 (体积比)	特点	适用范围	价格
GC-MS	—	—	大部分 VOCs	$10^{-11} \sim 10^{-8}$	需取样、预处理、富集、解吸附等处理、响应慢	实验室标准分析方法	很高
离子化检测器	—	—	大部分 VOCs	$10^{-9} \sim 10^{-7}$	响应快、受环境条件影响大，需频繁校准	便携式仪器，现场检查	中低
NDIR	红外	—	CO ₂ , CO, SO ₂ , NO, CH ₄ 等气体；大部分 VOCs	$10^{-7} \sim 10^{-5}$	响应快、系统简单、受环境条件影响小；选择性差	便携式或在线仪器，对特定气体的原位或在线监测	低
FTIR	2.5~15	0.05~2 cm ⁻¹	SO ₂ , CO, CO ₂ , NO ₂ , NH ₃ 等气体；全部 TOC(VOC)	$10^{-8} \sim 10^{-6}$	多种成分同时检测、响应较快、体积大、有运动部件对环境振动敏感	实验室或现场测试仪器，大气质量监测、复杂气体的定性和定量分析	高
DOAS	0.2~0.68	0.04~1 nm	SO ₂ , NO ₂ , O ₃ , NO, NH ₃ 等气体；苯，甲苯，乙苯等少数 VOCs	$10^{-7} \sim 10^{-5}$	响应快、多种成分同时检测、适用于长路径远程监测	现场测试仪器，高浓度污染物的在线监测	高
激光拉曼光谱	红外	4 cm ⁻¹	CO ₂ , CH ₄ , CO 等气体；苯，乙炔，乙烯等少数 VOCs	$10^{-7} \sim 10^{-5}$	响应快、灵敏度高、系统复杂、对散射敏感	实验室仪器或现场测试仪器	高
光声光谱	1~19.2	0.03~2 cm ⁻¹	CO ₂ , CH ₄ , HF ₂ , SO ₂ 等气体；苯，乙烯，丁二烯等少数 VOCs	$10^{-8} \sim 10^{-5}$	高选择性、响应快、对散射光不敏感、易受环境噪声以及气流、窗口吸收等干扰	便携式仪器，对特定气体的单一成分原位检测	中
激光诱导荧光光谱	—	—	SO ₂ 等气体；苯等少数 VOCs	$10^{-7} \sim 10^{-5}$	检测时间短，样品用量少，可在线检测，主要在高频光谱区的测量中采用	实验室仪器或现场测试仪器	高
差分激光雷达	0.2~11	—	NO ₂ , O ₃ , SO ₂ , CL ₂ , CO, 等气体；苯，甲苯，乙烯等少数 VOCs	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	高的距离分辨率，大范围实时测量、系统复杂	大尺度环境气体污染物探测	很高
TDLAS	0.2~12	0.001 nm	CO ₂ , CH ₄ , NO ₂ , NH ₃ 等气体；乙炔，乙烯，苯等少数 VOCs	$10^{-10} \sim 10^{-7}$	选择性高、分辨率灵敏度高，不能同时测量多种气体	在线或便携式仪器，对特定气体成分的原位或在线监测	中

1.1 非色散红外分析

基于在红外波段的特定吸收可以进行气体的成分和浓度检测，获取特定波长红外光的方法有：采用棱镜(或光栅)色散和以滤光片的非色散方法 (non dispersive infrared, NDIR)。NDIR 得到的红外光的波长范围宽、无机械运动部件、受环境条件的影响小，特别适合于便携式仪器和现场类仪器。目前多应用于 CO₂, CO, CH₄、苯等的原位检测^[9-11]。

近年来 NDIR 技术的发展方向之一是利用微制作工艺，集成多个微透镜实现多种气体成分的同时检测和仪器的小型化。Fonollosa 等^[12]在同一个硅基底上制造了 4 个菲涅尔衍射透镜，分别透过波长为 10.6, 9.7, 3.5 和 3.9 μm 的红外光，对乙烯、氨气、乙醇进行监测，提高了水果存储中气体检测的灵敏度。NDIR 技术的另一个发展方向是利用新发展的固体光源^[13]，如红外发光二极管或激光器具有的窄带特性，可以不用滤光片，从而提高仪器的稳定性和现场适应能力，用于气体安全探测和流程分析。

NDIR 方法由于测量谱的范围宽，故此选择性差，测量

结果易于受到共存干扰物的影响，不适合复杂气体的高分辨分析以及多参数或痕量分析。

1.2 傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 分析技术，利用迈克尔逊干涉仪通过傅里叶变换将干涉图转换成红外光谱图，得到气体成分的光谱信息，对吸收光谱与参考光谱的拟合实现对多种成分的同时定性和定量分析。FTIR 技术是大气污染物监测领域应用最广泛的技术之一，具有测量速度快、精度高、分辨率高、测定波段宽、光通量大、杂散光低等优点，适合于同时对多种气体污染物的在线自动测量，尤其是大气中的挥发性有机物，如丙烯醛、苯、甲醇和氯仿等^[14]，是美国环保署推荐的 VOCs 在线测量方法^[15]。

Cantu 等曾采用 FTIR 检测空气中的 VOCs，在实验室中的测量分辨率达到了 ppb 量级^[16]；密歇根理工大学的 Wang 比较过了开放式傅里叶红外光谱仪 (Open-Path FTIR) 与采样 GC/MS 方法测量 VOCs 的结果^[17]，二者测量精度相当。

Demirgian 等^[18]报道的一种 FTIR 与取样系统和控制软件结合, 实验室及现场检测结果表明, 适于对烟囱等固定污染源排放的大部分 VOCs 进行在线监测。Raimo 等^[19]用一套热解析装置作为 FTIR 的前处理实现了同分异构体的区分, 并可以保持原 FTIR 系统的灵敏度, 但只能间断测量。基于 open-path FTIR 可以测量光路中随时间变化气体的平均浓度, Lin 等^[20]使用 open-path FTIR 在油漆厂的空气中连续监测到了甲苯、m-甲苯、p-二甲苯、苯乙烯、甲醇、丙酮、2-丁酮等七种 VOCs; 在复杂的工业区检测并分辨出了八种 VOCs 的来源, 其优势在于同时连续监测多种成分, 而且长光程比单点监测的信息更为全面。

FTIR 技术的应用发展很快, 已经有多家国内外公司可提供现场 FTIR 仪器。但是 FTIR 仪器的计算耗时较长, 存在相位误差、机械振动等的影响, 且价格高、体积大、探测系统大都需要冷却, 加上该仪器对使用者的操作技能和基础知识要求较高, 从而限制了 FTIR 原位在线监测的广泛应用。

1.3 差分光学吸收光谱

差分光学吸收光谱法 (differential optical absorption spectroscopy, DOAS) 是基于气体分子在紫外和可见波段的特征吸收的分析技术, 分子吸收引起的光学厚度变化是随波长的快速变化(即所谓的“高频成分”); 而光源的波动、仪器漂移、散射等引起的光学厚度变化是随波长的缓慢变化(“低频成分”), 将吸收光谱中的“高频成分”和“低频成分”进行分离, 可以消除仪器和测量条件对测量结果的影响。该方法既可定性也可以做定量分析。该技术主要以大气中的痕量污染气体为目标, 适用于在紫外和可见波段有特征吸收的气体分子, 如 NO₂, SO₂, NO, O₃ 和芳香族有机物苯、甲苯、间, 邻, 对-二甲苯、甲醛等^[21]。

紫外波段的光学吸收光谱法与长光程吸收技术相结合, 可以应用于空气质量监测; 也可以构成便携式现场分析仪对气体泄漏、无组织排放现场的苯系物、丁二烯、甲醛等多种气体进行高灵敏度的同时监测。

从理论上讲, DOAS 方法对消光过程不敏感, 能够有效地克服瑞利散射、米散射及其他造成的光强减弱的影响。但是这种方法只适用于具有“窄带”吸收结构的痕量气体, 当一种气体在很长的波长范围内有连续吸收时, 这种方法可能将其作为慢变化除掉。

1.4 激光光谱

调谐二极管激光吸收光谱(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)技术利用 LD 可调谐、窄线宽特性, 通过控制 LD 的温度或者注入电流, 激光输出波长在气体的线吸收波长附近调制, 通过锁相放大器检测光谱吸收的谐波, 实现对被测物质浓度的快速检测。德国 Fraunhofer 研究所在 TDLAS 领域开展了很多卓有成效的工作, 最早通过调制技术和长光程相结合测量痕量气体达到 ppb 量级^[22]; Kormann 等^[23]以 3 个 LD 构成的 TDLAS 系统在线监测大气中甲醛等痕量气体, 实验室和现场实验结果具有很好的一致性; Hanoune 等^[24]应用 TDLAS 监测法国东部一所大学图书馆内的甲醛气体, 与其他检测方法对比表明该方法具有更好

的准确性。国内在这方面也进行了广泛的研究, 取得了很多的成果。中科院安徽光机所长期以来从事大气环境污染的光谱学研究, 研制了基于 TDLAS 的瓦斯监测系统^[25]、道边实时监测机动车尾气仪等^[26]; 杭州聚光科技有限公司开发的现场在线气体分析仪较好地解决了背景气体、粉尘和视窗污染等对测量的干扰问题, 已成功应用于钢铁冶金、石油化工和水泥生产等领域中甲烷、烯烃、炔烃等气体的在线分析, 取得了较好的效果^[27]。

TDLAS 具有灵敏度高、选择性好、实时、动态等特点, 其灵敏度比 FTIR 可以提高 100 倍以上^[28]。TDLAS 的“单线光谱”测量技术最大限度地减少了粉尘、水及其他共存干扰物的影响, 可用于高温、高压、高粉尘及强腐蚀场合, 具有价格低、维护费用低、便于操作等特点。TDLAS 是目前最有发展前途的气体污染物在线监测技术之一。

2 TDLAS 技术目前存在的问题

2.1 波段的选择问题

红外光谱区间($2.5\sim25\text{ }\mu\text{m}$)包括了几乎所有重要气体分子的吸收带, 具有非常丰富的分子吸收特性, 被称为分子的指纹区, 十分有利于光谱测量, 但是中红外波段的激光器、检测器及光学元件价格昂贵, 大部分激光器和检测器需要低温(液氮)下工作, 且环境适应性较差。

在近红外波段($0.8\sim2.5\text{ }\mu\text{m}$), 半导体激光器技术成熟、辐射效率高、价格便宜、无须专门的制冷装置, 检测器具有更高的灵敏度、响应速度和较低的噪声, 光学元件也更为稳定、受工作环境影响小。但是分子在近红外波段的吸收是基频的高次谐波或合频, 吸收强度比中红外波段低 1~3 个数量级, 其检测灵敏度较低。

2.2 激光器调谐范围小

目前在 TDLAS 系统中使用的半导体激光器的调谐范围较小, 对于常用的近红外 DFB 激光器, 直接注入电流的调谐范围(在阈值电流和最大工作电流之间)只有 0.2 nm 左右, 而温度调谐范围也只有 1~3 nm。因此, 以现有技术还只限于检测 H₂O, O₂, CO, CO₂, HF, HCl 以及 CH₄、氨、甲醇、乙醇、甲醛等低分子量物质; 而大部分危害较大的痕量 VOCs 由于在红外波段没有线吸收特性, 对于这些 VOCs 的选择性监测存在很大的困难。

2.3 温度控制精度要求高

半导体激光器的辐射波长具有较高的温度系数, 通常为 $0.1\sim0.2\text{ nm}\cdot\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 现有技术中为保证测量中激光波长的重现性以及测量的准确性, 需要对 LD 做高精度的温度控制(优于 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}$), 使得控制系统复杂, 成本提高。

3 发展趋势

VOCs 的在线定性和定量分析是具有挑战性的工作, 光谱学方法具有灵敏度高、选择性好、快速等特点, 到目前为止, 尚没有任何一种技术能够满足对环境中 VOCs 监测的各种需求。就测量的准确性而言, 对于具有线吸收特征的低分

子量气体, TDLAS 在线检测的精度已经与 GC-MS 方法相当, 但是对于大分子量气体的在线监测方面, TDLAS 方法尚有一定的差距。然而这种方法可以清晰的分辨出组分含量及浓度梯度, 该方法无需取样、预处理、送实验室等过程, 就可以给出气体成分的含量结果, 其值可以正确的反映出气体成分含量所在的级别范围, 这对于环境监测中的预警是有重要意义的。

近年来, 激光光谱技术在环境监测应用领域的研究十分

活跃, 尤其是半导体激光器具有高强度、可调谐、窄频宽、相干性、方向性、体积小、便于操作等优点^[29], 为研制新一代小型、高灵敏度、价格便宜、通用的光谱学传感器奠定了基础。相继发展起来的多种激光光谱分析方法, 如调谐激光吸收光谱、激光拉曼光谱、超快激光光谱、激光光声光谱、激光诱导荧光光谱、差分激光雷达、腔内衰荡光谱技术等, 极大地提高了检测灵敏度和选择性, 使得痕量 VOCs 的实时、快速在线监测成为可能。

参 考 文 献

- [1] World Health Organization EB/OL. Air pollution. World Health Organization Fact Sheet No. 187, 2000.
- [2] Yu Chuck, Crump Derrick. Building and Environment, 1998, 33(6): 357.
- [3] Sources of Indoor Air Pollution—Organic Gases (VOCs). <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>.
- [4] Rathbun R E. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2000, 30(2): 129.
- [5] Law on Prevention of Air Pollution of the People's Republic of China(中华人民共和国大气污染防治法). <http://www.envir.gov.cn/law/air.htm>.
- [6] Sexton Ken, Adgate John L, Mongin Steven J, et al. Environmental Science and Technology, 2004, 38(9): 2593.
- [7] Compendium Method TO-14A: Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography. 2th Edition. <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>.
- [8] Compendium Method TO-15: Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). 2th Edition. <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>.
- [9] LIU Min, TANG Zhen-an, ZHANG Hong-quan(刘 敏, 唐祯安, 张洪泉). Instrument Technique and Sensor(仪表技术与传感器), 2007, 8: 18.
- [10] WANG Hai-tang, HUANG Qi-lan, LIU Shang(王海堂, 黄琪兰, 刘 尚). Journal of Tianjin Polytechnic University(天津工业大学学报), 2006, 25(6): 48.
- [11] LIU Qiang, YAO De-zhong, LI Xin-sheng, et al(刘 强, 尧德中, 李新胜, 等). Chinese Medical Equipment Journal(医疗卫生装备), 2005, 26(7): 26.
- [12] Fonollosa J, Rubio R, Hartwig S, et al. Sensors and Actuators, B: Chemical, 2008, 132(2): 498.
- [13] Shinari J, Shinari R. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(13): 133001.
- [14] Ren Y B, Li Y, Yu B H, et al. Instrumentation Science & Technology, 2007, 35(1): 1.
- [15] Compendium Method TO-16: Long-Path Open-Path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric Gases. 2th Edition. <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-16r.pdf>.
- [16] Cantu A, Pophal G, Hall S, et al. Appl. Phys., 1998, B67: 493.
- [17] Wang W L, Gardner D J. Forest Products Journal, 1999, 49(3): 65.
- [18] Mao Zhuoxiong, Demirgian Jack, Mathew Alex. Waste Management, 1995, 15(8): 567.
- [19] Ketola Raimo A, Kiuru Jari T, Tarkiainen Virpi. Analytical Chimica Acta, 2006, 562(2): 245.
- [20] Lin Chitsan, Liou Naiwei, Sun Endy. Journal of the Air and Waste Management Association, 2008, 58(6): 821.
- [21] Ahilleas N Maurellis, Rudiger Lang. Geophysical Research Letters, 2000, 27(24): 4069.
- [22] Schilling T, Lubken F-J, Wienhold F G, et al. Geophysical Research Letters, 1999, 26(3): 303.
- [23] Kormann R, Konigstedt R, Parchatka U, et al. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(7): 075102.
- [24] Hanoune B, LeBris T, Allou L, et al. Atmospheric Environment, 2006, 40(30): 5768.
- [25] CHEN Dong, LIU Wen-qing, KAN Rui-feng, et al(陈 东, 刘文清, 阚瑞峰, 等). Optical Technology(光学技术), 2006, 32(4): 598.
- [26] DONG Feng-zhong, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, et al(董凤忠, 刘文清, 刘建国, 等). Journal of Test and Measurement Technology(测试技术学报), 2005, 19(2): 119.
- [27] WANG Xin, CHEN Ren, WAN Li-jun, et al(王 欣, 陈 人, 宛立君, 等). Modern Instruments(现代仪器), 2004, (5): 284.
- [28] Frish Michael B, Kessler William J. Simplified Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) Trace Gas Analyzer for On-Line Process Measurement and Control. ISA TECH/EXPO Technology Update Conference Proceedings, 2000, 400: 197.
- [29] Werle P, Mazzinghi P, D'Amato F, et al. Spectrochimica Acta, 2004, A60: 1685.

Techniques of On-Line Monitoring Volatile Organic Compounds in Ambient Air with Optical Spectroscopy

DU Zhen-hui, ZHAI Ya-qiong, LI Jin-yi, HU Bo

State Key Lab of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract Volatile organic compounds (VOCs) are harmful gaseous pollutants in the ambient air. The techniques of on-line monitoring VOCs are very significant for environment protection. Until now, there is no single technology that can meet all the needs of monitoring various VOCs. The characteristics and present situation of several optical methods, which can be applied to on-line monitoring VOCs, including non dispersive infrared (NDIR), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential optical absorption spectroscopy (DOAS), and laser spectroscopy were reviewed. Comparison was completed between the national standard methods and spectroscopic method for measuring VOCs. The main analysis was focused on the status and trends of tuning diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology.

Keywords Volatile organic compounds; On-line monitoring; Optical spectroscopy; Tunable diode laser absorption spectrometry

(Received May 6, 2009; accepted Aug. 8, 2009)