

罐采样 - 预浓缩/气相色谱 - 质谱联用测定 污染源废气中 118 种挥发性有机物

李光辉^{1,2}, 蒋斌^{1,2}, 王思行¹, 李成^{1,2}, 袁斌^{1,2},
王伯光^{1,2}, 张展毅^{1,2*}

(1. 暨南大学 环境与气候研究院, 广东 广州 511443; 2. 粤港澳环境质量协同创新联合实验室, 广东 广州 511443)

摘要: 该文采用预浓缩/气相色谱 - 质谱联用仪(配 FID 检测器)结合 Dean Switch 中心切割和冷柱箱技术, 建立了一针进样同时测定污染源废气中 118 种挥发性有机物(VOCs)的分析方法。废气样品采用苏玛罐收集, 稀释后进系统分析, 其中 C₂ ~ C₃ 组分在 FID 上测定, 外标法定量; 其他目标物在质谱(MS)上测定, 内标法定量。结果显示, 118 种 VOCs 在 0.5 ~ 30 nmol/mol 浓度范围内线性良好, 相关系数(r^2)为 0.995 3 ~ 0.999 9, 方法检出限为 0.01 ~ 0.38 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 定量下限为 0.03 ~ 1.51 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; 在低、中、高 3 个加标水平下的回收率为 76.4% ~ 110%, 相对标准偏差(RSD, $n=7$)为 0.30% ~ 6.0%。将其应用于移动污染源(叉车)及固定污染源(制鞋厂、家具厂、印刷厂、塑料厂、造船厂)废气样品中 VOCs 的测定, 均有不同程度的检出, 其中叉车尾气中总 VOCs(TVOC)含量为 33.50 ~ 35.25 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 固定污染源废气中 TVOC 为 44.54 ~ 211.71 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。该方法简便快速、稳定灵敏、准确度高, 适用于移动污染源和固定污染源废气中 VOCs 的定性定量分析。

关键词: 挥发性有机物; 预浓缩; 气相色谱 - 质谱联用; 源排放; 苏玛罐

中图分类号: O657.71 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2020)12-1441-10

Determination of 118 Volatile Organic Compounds in Source Emission by Canister Sampling - Preconcentration/Gas Chromatography - Mass Spectrometry

LI Guang-hui^{1,2}, JIANG Bin^{1,2}, WANG Si-hang¹, LI Cheng^{1,2}, YUAN Bin^{1,2},
WANG Bo-guang^{1,2}, ZHANG Zhan-yi^{1,2*}

(1. Institute for Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 2. Guangdong - Hongkong - Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Guangzhou 511443, China)

Abstract: An analytical method was established for the determination of 118 volatile organic compounds(VOCs) in source emission by preconcentration/gas chromatography - mass spectrometry with FID detector, in combination with Deans Switch and cold oven technique. Samples were collected with a summa canister, and diluted before analysis. C₂ - C₃ compounds were determined with FID, and quantified by external standard method. The remaining compounds were determined by mass spectrometry(MS), and quantified by internal standard method. Results showed that the calibration curves for 118 VOCs exhibited good linearity in the concentration range of 0.5 - 30 nmol/mol, with the correlation coefficients(r^2) of 0.995 3 - 0.999 9. The limits of detection and the limits of quantification were in the ranges of 0.01 - 0.38 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ and 0.03 - 1.51 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. The average recoveries at low, medium and high spiked levels ranged from 76.4% to 110% with the relative standard deviations(RSDs, $n=7$) of 0.30% - 6.0%. The method was applied to the determination of VOCs in the exhaust gases of mobile source(forklift) and stationary sources(shoe factory, furniture factory, printery, plastic factory and shipyard). Different degrees of VOCs pollution were detected, in which concentrations of total VOCs(TVOC) in exhaust gases from the forklift and stationary sources were 33.50 - 35.25 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ and 44.54 - 211.71 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively. The

收稿日期: 2020-06-29; 修回日期: 2020-08-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0213904); 2019年广东省科技创新战略专项资金项目(2019B121205004)

* 通讯作者: 张展毅, 硕士, 教授级高级工程师, 研究方向: 环境科学, E-mail: zy Zhang@jnu.edu.cn

method was simple, rapid, stable, sensitive and accurate, and was suitable for the determination of VOCs in mobile and stationary source emissions.

Key words: volatile organic compounds; preconcentration; gas chromatography – mass spectrometry; source emission; summa canister

挥发性有机物(VOCs)是大气中广泛存在的一类重要痕量有机化合物,其成分复杂,主要包括非甲烷碳氢化合物、卤代烃、含氧有机化合物、含氮有机化合物、含硫有机化合物等^[1]。VOCs是二次有机气溶胶及臭氧的重要前体物^[2],对区域大气复合污染有重要影响^[3];此外部分VOCs为有毒有害气体,可刺激人体感觉器官、增加患癌风险等^[4-5]。城市大气中VOCs主要来源于人为源排放(包括固定污染源和移动污染源^[6])。目前我国针对固定污染源废气中VOCs的检测已制定了一系列的标准方法^[7-11],其中多种类化合物分析以HJ734-2014^[7]为主,但该方法分析的VOCs组分较少,对低沸点、高光化学活性的VOCs难以准确测定,并且废气中酸、碱、氧化剂等对采样管吸附剂的破坏不可逆^[12];而对于移动污染源废气中VOCs的检测,目前尚未见相关标准方法。为了探索移动污染源废气中VOCs的检测方法,同时准确分析固定污染源废气中更多的VOCs种类及组分,本研究借鉴环境空气中VOCs检测方法的最新研究成果^[13-15],以苏玛罐采样,采用预浓缩/气相色谱-质谱联用系统(配FID检测器),并结合Dean Switch中心切割和冷柱箱技术,建立了适用于固定污染源和移动污染源废气样品中VOCs的检测方法,该法具有检出限低、稳定性好、精密度高、定量准确等特点,可满足污染源废气中VOCs的检测需求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B/5977 气相色谱-质谱联用仪(配备FID检测器、冷柱箱、Deans Switch中心切割装置);Entech 7200 预浓缩仪、Entech 4700 静态稀释仪、Entech 3100 苏玛罐清洗仪(Entech公司);Restek 苏玛罐(3.2、6、15 L, Restek公司)。

标准气:65种有毒害挥发性有机物(TO-15)、57种臭氧前体物(PAMS)及13种醛酮类化合物标准气体;内标气:一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-D₅及4-溴氟苯(同为调谐气),均购于美国Linde公司,浓度均为1 μmol/mol;高纯氮气、高纯氦气、高纯氢气、干净空气、液氮纯度均大于99.999%;超纯水:电阻率18.25 MΩ·cm。

1.2 标准品的配制

使用静态稀释仪,用高纯氮气将内标气稀释成20 nmol/mol的内标使用气;将TO-15、PAMS及13种醛酮类化合物标准气混合(重合17种,共计118种VOCs),用超纯水加湿稀释至20 nmol/mol(重合的17种VOCs浓度为40 nmol/mol),制成混合标准使用气,平衡过夜后再使用,保质期30 d。

1.3 样品采集与前处理

采样前使用苏玛罐清洗仪,用高纯氮气、超纯水加湿加热清洗苏玛罐,循环清洗8次;清洗完毕后,将苏玛罐内压抽至6.7 Pa,待用。

采样参考HJ732-2014^[16]、GB14762-2008^[17]方法,使用苏玛罐收集废气样品,污染源采样系统分为固定污染源(工厂,图1A)和移动污染源(叉车,图1B)采样系统,具体流程如下:打开采样阀恒流采样,在设定流量下达到采样时间后,关闭阀门,卸下苏玛罐并用密封帽密封;采样过程中记录采样时间、地点、温度、湿度等数据。常温下保存样品,在20 d内分析完毕。

废气样品的浓度、湿度及CO₂含量一般偏高,为避免对仪器及目标物的测定造成不良影响^[18],应减少进样体积或氮气加压稀释后再分析。经测试,本研究中工厂样品稀释9倍、进样体积为100 mL时效果最佳,叉车样品稀释40倍、进样体积为400 mL时效果最佳。

样品采集、运输、储存及分析过程中的质控措施按HJ759-2015^[13]要求严格执行。

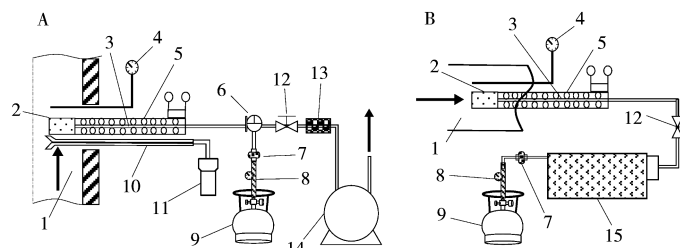


图1 固定(A)和移动(B)污染源样品采样系统

Fig. 1 Schematic diagram of sampling systems for stationary(A) and mobile(B) sources

1. exhaust pipe; 2. glass wool filter; 3. teflon junction tube; 4. hygrothermograph; 5. heating sample tube; 6. triple valves;
7. sampling filter(0.22 μm); 8. sampling flow controller; 9. canister(3.2 L); 10. pitot tube; 11. manometer; 12. valve;
13. active carbon filter; 14. sucking pump; 15. full-flow dilution sampling system

1.4 仪器条件

样品经冷阱浓缩后, 进气相色谱, 经 DB-1 色谱柱分离; 再通过 Deans Switch 将 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ 组分(乙烯、乙烷、乙炔、丙烯、丙烷)切割至 HP-Plot Q 色谱柱上进行二次分离, 并在 FID 检测器上测定, 其他组分经毛细管空柱进入 MS 测定, 详情见文献^[14]。

1.4.1 预浓缩系统条件 一级冷阱(硅烷化空冷阱, M_1)捕集温度: $-40\text{ }^\circ\text{C}$, 捕集速率: 60 mL/min , 解析温度: $12\text{ }^\circ\text{C}$, 阀温: $90\text{ }^\circ\text{C}$, 烘烤温度: $120\text{ }^\circ\text{C}$; 二级冷阱(Tenax TA 填料冷阱, M_2)捕集温度: $-70\text{ }^\circ\text{C}$, 捕集速率: 10 mL/min , 捕集体积: 50 mL , 解析温度: $230\text{ }^\circ\text{C}$, 解析时间: 2.5 min , 烘烤温度: $230\text{ }^\circ\text{C}$; 三级冷阱(聚焦冷阱, M_3)聚焦温度: $-180\text{ }^\circ\text{C}$, 解析温度: $80\text{ }^\circ\text{C}$, 解析时间: 1.5 min , 烘烤温度: $90\text{ }^\circ\text{C}$; 传输线温度: $100\text{ }^\circ\text{C}$, 基准进样体积: 400 mL 。

1.4.2 色谱条件 进样口温度: $200\text{ }^\circ\text{C}$, 载气: 高纯氮气, 分流比 $20:1$; 色谱柱 1: Agilent DB-1 ($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 1.0\text{ }\mu\text{m}$), 恒流: 1.0 mL/min ; 色谱柱 2: Agilent HP-Plot Q ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 20\text{ }\mu\text{m}$), 恒流: 2.2 mL/min ; 阻尼柱: 毛细管空柱 ($3.45\text{ m} \times 0.15\text{ mm} \times 0\text{ }\mu\text{m}$); 升温程序: 初始温度 $5\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 6 min ; 以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $170\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 5 min ; 再以 $15\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $190\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 6 min ; FID 检测器温度: $300\text{ }^\circ\text{C}$, 氢气流量: 30 mL/min , 空气流量: 400 mL/min , 尾吹气(高纯氮气)流量: 25 mL/min ; Dean Switch 两次切割时间段分别为 $0.01 \sim 9.9$ 、 $10.22 \sim 10.64\text{ min}$; 后运行时间: 3 min , 后运行温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4.3 质谱条件 离子源: EI 源; 调谐文件: BFB 调谐; 溶剂延迟时间: 8.5 min ; 接口温度: $230\text{ }^\circ\text{C}$; 离子源温度: $230\text{ }^\circ\text{C}$; 四极杆温度: $150\text{ }^\circ\text{C}$; 传输线温度: $230\text{ }^\circ\text{C}$; 采集方式: 定性分析采用全扫描(SCAN), 扫描范围: $25 \sim 300\text{ amu}$; 定量采用选择性扫描(SIM), 扫描参数见表 1。

表1 118种 VOCs 的保留时间及定量定性离子

Table 1 Retention time and mass spectrometry parameters of 118 VOCs

Compound	t_R/min	Ions	Compound	t_R/min	Ions
Determined by FID			Cyclohexane(环己烷)	26.20	84^* , 41, 56
Ethylene(乙烯)	13.64	-	2-Methylhexane(2-甲基己烷)	26.35	43^* , 42, 85
Ethane(乙烷)	14.19	-	2,3-Dimethylpentane(2,3-二甲基戊烷)	26.52	56^* , 71, 57
Acetylene(乙炔)	14.69	-	Pentanal(戊醛)	26.80	58^* , 71, 41
Propylene(丙烯)	21.45	-	3-Methylhexane(3-甲基己烷)	27.28	71^* , 56, 70
Propane(丙烷)	22.10	-	1, 2-Dichloropropane(1,2-二氯丙烷)	27.30	63^* , 76, 62
Determined by MS			Bromodichloromethane(一溴二氯甲烷)	27.51	83^* , 88, 85
Formaldehyde(甲醛)	10.14	29^* , 30	1,4-Dioxane(1,4-二氧六环)	27.62	88^* , 29, 28
Dichlorodifluoromethane (二氟二氯甲烷)	10.76	85^* , 87	Trichloroethylene(三氯乙烯)	27.67	130^* , 95, 132
Chloromethane(一氯甲烷)	11.50	50^* , 52	2,2,4-Trimethylpentane (2,2,4-三甲基戊烷)	27.90	57^* , 56
Acetaldehyde(乙醛)	11.98	29^* , 42	Methyl methacrylate(甲基丙烯酸甲酯)	28.29	69^* , 100, 41
iso-Butane(异丁烷)	11.99	43^* , 41, 42	n-Heptane(正庚烷)	28.57	43^* , 57, 41
1,2-Dichlorotetrafluoroethane (1,2-二氯四氟乙烷)	12.01	135^* , 85	trans-1,3-Dichloropropene (反式-1,3-二氯-1-丙烯)	29.16	75^* , 110, 77
Vinyl chloride(氯乙烯)	12.46	62^* , 64	Methyl isobutyl ketone(4-甲基-2-戊酮)	29.21	43^* , 85, 58
1-Butene(正丁烯)	12.86	41^* , 55, 56	Methylcyclohexane(甲基环己烷)	29.70	83^* , 41, 55

(续表 1)

Compound	t_R /min	Ions	Compound	t_R /min	Ions
1,3-Butadiene(1,3-丁二烯)	13.01	54*, 53, 39	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	30.08	75*, 110, 77
<i>n</i> -Butane(正丁烷)	13.16	43*, 58, 29	(顺式-1,3-二氯-1-丙烯)		
<i>trans</i> -2-Butene(反式-2-丁烯)	13.59	41*, 39, 56	2,3,4-Trimethylpentane	30.41	71*, 55, 43
Bromomethane(一溴甲烷)	14.00	94*, 93, 96	(2,3,4-三甲基戊烷)		
<i>cis</i> -2-Butene(顺式-2-丁烯)	14.18	41*, 39, 56	1,1,2-Trichloroethane(1,1,2-三氯乙烷)	30.45	97*, 99, 83
Chloroethane(氯乙烷)	14.63	64*, 49, 66	Toluene(甲苯)	30.86	91*, 92
Acrolein(丙烯醛)	16.41	56*, 55	2-Methylheptane(2-甲基庚烷)	30.93	57*, 70, 43
Acetone(丙酮)	16.73	58*, 43	2-Hexanone(2-己酮)	31.31	58*, 57, 43
<i>iso</i> -Pentane(异戊烷)	16.87	57*, 56, 43	3-Methylheptane(3-甲基庚烷)	31.76	85*, 57, 43
Propanal(丙醛)	17.10	58*, 29	Dibromochloromethane(二溴一氯甲烷)	31.80	129*, 131, 127
Trichlorofluoromethane	17.18	101*, 103	Hexaldehyde(己醛)	31.95	44*, 56, 41
(一氟三氯甲烷)			1,2-Dibromoethane(1,2-二溴乙烷)	32.21	107*, 109
Ethanol(乙醇)	17.19	31*, 45	<i>n</i> -Octane(正辛烷)	32.39	43*, 71, 85
2-Propanol(异丙醇)	17.71	45*, 43	Tetrachloroethylene(四氯乙烯)	32.93	166*, 129, 164
1-Pentene(1-戊烯)	17.72	42*, 41, 70	Chlorobenzene(氯苯)	34.32	112*, 77
<i>n</i> -Pentane(正戊烷)	18.04	43*, 42, 41	Ethylbenzene(乙苯)	34.98	91*, 106
Isoprene(2-甲基-1,3-丁二烯)	18.15	67*, 53, 68	<i>m</i> -/ <i>p</i> -Xylene(间/对二甲苯)	35.32	91*, 106
<i>trans</i> -2-Pentene(反式-2-戊烯)	18.45	55*, 42, 39	Bromoform(三溴甲烷)	35.68	173*, 175, 171
1,1-Dichloroethene(1,1-二氯乙烯)	18.56	61*, 98, 96	Styrene(苯乙烯)	36.10	104*, 78, 103
<i>cis</i> -2-Pentene(顺式-2-戊烯)	18.89	55*, 42	1,1,2,2-Tetrachloroethane(四氯乙烷)	36.32	83*, 95, 85
Methylene chloride(二氯甲烷)	19.12	84*, 86, 49	<i>o</i> -Xylene(邻二甲苯)	36.41	91*, 105, 106
Carbon disulfide(二硫化碳)	19.26	76*, 78, 44	<i>n</i> -Nonane(正壬烷)	36.47	57*, 43, 85
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	19.34	151*, 153, 101	Isopropylbenzene(异丙苯)	37.53	105*, 77, 120
(1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷)			Benzaldehyde(苯甲醛)	38.69	106*, 51, 105
2,2-Dimethylbutane	19.58	71*, 56, 57	<i>n</i> -Propylbenzene(正丙苯)	38.75	91*, 92, 120
(2,2-二甲基丁烷)			<i>m</i> -Ethyltoluene(间乙基甲苯)	38.92	105*, 120
Methacrolein(甲基丙烯醛)	20.77	41*, 70	<i>p</i> -Ethyltoluene(对乙基甲苯)	39.02	105*, 120
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	21.14	61*, 98, 96	1,3,5-Trimethylbenzene	39.20	105*, 120
(反式-1,2-二氯乙烯)			(1,3,5-三甲苯)		
1,1-Dichloroethane(1,1-二氯乙烷)	21.14	63*, 83, 65	<i>o</i> -Ethyltoluene(邻乙基甲苯)	39.71	105*, 120
Cyclopentane(环戊烷)	21.16	55*, 42	<i>n</i> -Decane(正癸烷)	40.27	57*, 71, 43
Methyl tert-butyl ether	21.20	73*, 55, 41	1,2,4-Trimethylbenzene	40.27	105*, 77, 120
(甲基叔丁基醚)			(1,2,4-三甲苯)		
Vinyl acetate(乙酸乙烯酯)	21.35	43*, 42, 86	Benzyl chloride(氯代甲苯)	40.77	91*, 126
2,3-Dimethylbutane(2,3-二甲基丁烷)	21.83	43*, 42	1,4-Dichlorobenzene(对二氯苯)	40.77	146*, 111, 148
2-Methylpentane(2-甲基戊烷)	22.10	43*, 41, 42	1,3-Dichlorobenzene(间二氯苯)	40.97	146*, 148
Butyraldehyde(正丁醛)	22.13	44*, 43, 57	1,2,3-Trimethylbenzene	41.49	105*, 120
2-Butanone(2-丁酮)	22.16	43*, 29, 57	(1,2,3-三甲苯)		
3-Methylpentane(3-甲基戊烷)	22.42	56*, 29, 57	1,2-Dichlorobenzene(邻二氯苯)	42.00	146*, 111, 148
1-Hexene(1-己烯)	22.82	56*, 84, 55	<i>m</i> -Diethylbenzene(1,3-二乙基苯)	42.35	119*, 134, 105
<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	22.82	96*, 98, 61	<i>m</i> -Tolualdehyde(间甲基苯甲醛)	42.66	119*, 91, 120
(顺式-1,2-二氯乙烯)			<i>p</i> -Diethylbenzene(对二乙基苯)	43.20	105*, 91, 119
<i>n</i> -Hexane(正己烷)	22.96	57*, 86, 56	<i>n</i> -Undecane(正十一烷)	44.30	57*, 43, 71
Ethyl acetate(乙酸乙酯)	23.38	43*, 61	1,2,4-Trichlorobenzene	47.98	180*, 184, 182
Chloroform(三氯甲烷)	23.88	83*, 85	(1,2,4-三氯苯)		
Tetrahydrofuran(四氢呋喃)	24.48	42*, 41, 72	<i>n</i> -Dodecane(正十二烷)	48.22	57*, 43, 71
Crotonaldehyde(丁烯醛)	24.51	41*, 69	Naphthalene(萘)	48.52	128*, 129, 127
1,2-Dichloroethane(1,2-二氯乙烷)	24.67	62*, 64	Hexachloro-1,3-butadiene	49.91	225*, 223, 227
Methylcyclopentane(甲基环戊烷)	25.02	56*, 55, 69	(六氯-1,3-丁二烯)		
2,4-Dimethylpentane	25.12	43*, 57, 41	Internal standards		
(2,4-二甲基戊烷)			Bromochloromethane	23.14	130*, 49, 128
1,1,1-Trichloroethane	25.27	97*, 61, 99	(一溴一氯甲烷)		
(1,1,1-三氯乙烷)			1,4-Difluorobenzene(二氟苯)	26.46	114*, 88
Benzene(苯)	25.84	78*, 77	Chlorobenzene-D ₅ (氯苯-D ₅)	34.25	117*, 119, 82
Carbon tetrachloride(四氯化碳)	26.06	117*, 121, 119	4-Bromofluorobenzene(对溴氟苯)	37.36	174*, 75, 95

- : not detected; * : quantitative ion, others are qualitative ions

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-质谱条件的优化

已有研究表明,冷柱温进样方式下各目标物在弱极性色谱柱 DB-1 上均有较好的分离度和峰形^[19]。C₂ 组分由于沸点低、出峰快,在 DB-1 上与未除净的 N₂、CO₂ 等组分共流出,共有碎片离子 (m/z 28、29) 影响 MS 对其准确性定量;但 C₂~C₃ 组分在强极性色谱柱 HP-Plot Q 上保留能力较强、分离度好^[20]。故本研究采用 DB-1 对样品进行初分离,再通过 Deans Switch 在“切割模式”下将 C₂~C₃ 组分(5 种目标物)切割至 HP-Plot Q 上进行二次分离并在 FID 上测定,色谱图见图 2A。其他组分(113 种目标物及 4 种内标物)在“非切割”下经毛细管空柱进入 MS 测定,经 SCAN 扫描,再根据 Nist14 谱库检索及保留时间确定定性定量离子,结果见表 1;为提高方法灵敏度,MS 采用 SIM 扫描对目标物进行定量分析,总离子流图见图 2B。

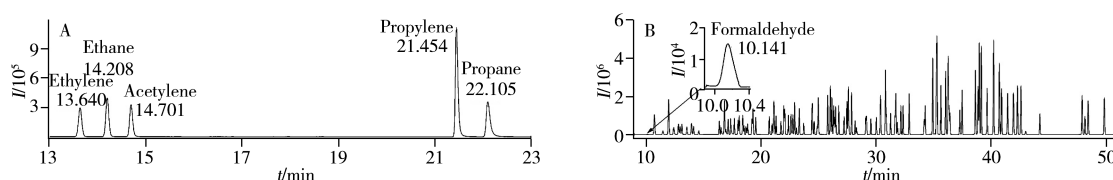


图2 5种C₂~C₃组分的色谱图(A)及其他113种目标物的总离子流图(B)

Fig.2 Chromatograms of C₂-C₃ (A) and total ion chromatogram of 113 VOCs (B)

由于目标物数量多、沸点跨度大,色谱柱需采用梯度升温方式方能达到较好的分离度、峰形和响应。首先根据目标物的沸点范围优化柱初温和柱终温,比较初温为-20、-10、0、5、10℃时各目标物的响应情况。结果显示,低沸点组分和醛酮类化合物的响应受柱初温的影响较大,初温在-20~5℃之间时,低沸点组分的响应变化不大,5℃时醛酮类化合物的整体响应最高,10℃时C₂~C₃的响应明显降低,因此选择柱初温为5℃。高沸点目标物的响应会随着柱终温的升高而增加,当终温为190℃时,全部目标物的响应最大,继续升温对其响应影响不大,因此柱终温设为190℃。此外,实验还优化了柱流速、升温速率、梯度温度和恒温时间等仪器参数,优化条件下的色谱图见图2。由图2可知,118种VOCs可在较短时间(51 min)内完全出峰,基线平稳、峰形良好,除间二甲苯与对二甲苯不易被分离^[12]外,其余目标物均得到了有效分离。

2.2 预浓缩系统条件的优化

预浓缩系统采用三级冷阱方式: M₁ 将气态水变成固态冰,实现目标物和水分离; M₂ 使目标物与 CO₂ 及样品中其他主要成分分离,然后聚焦到 M₃ 中进一步浓缩。冷阱条件直接影响样品中水蒸气和 CO₂ 的去除效率,残留的水蒸气和 CO₂ 会损坏色谱柱,并造成目标物的保留时间偏移、峰形变差、数据重复性和准确度下降等^[18-19];此外,由于118种VOCs的沸点范围跨度较大,为保证低沸点组分的有效捕集和高沸点组分的有效解析,需对冷阱条件进行优化。

实验首先将 M₁ 捕集温度设置为-40℃,确保水蒸气全部被冻住。其次考察 M₁ 解析温度为8、10、12、14℃时各目标物的响应情况;结果显示,醛酮类化合物及高沸点组分的响应随温度的升高而增加,在解析温度为12℃时各目标物的整体响应最大;继续升温,部分目标物出现重复性降低、峰形变差、出峰时间偏移等情况,因此 M₁ 解析温度设为12℃。M₂ 捕集温度影响 CO₂ 的去除效率, M₂ 解析温度和解析时间影响目标物从 M₂ 到 M₃ 的转移效率,逐一优化后的条件见“1.4.1”。

此外, M₃ 的分析条件对目标物的浓缩效率和峰形尤为关键,优化结果显示, M₃ 聚焦温度为-180℃时目标物的响应达到最大值,即最大程度实现了 M₃ 对目标物的浓缩富集; M₃ 的解析温度和解析时间分别为80℃和1.5 min时各目标物的响应和峰形整体最佳,即全部目标物实现了迅速从 M₃ 转入色谱柱中分离。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性范围、检出限与定量下限 分别抽取10、20、50、100、200、400、600 mL混合标准使用气,同时加入200 mL内标使用气,对应校正点浓度分别为0.5、1、2.5、5、10、20、30 nmol/mol,

内标浓度为 10 nmol/mol, 在优化条件下测定, 每个校正点重复 3 次。其中 FID 测定的 C₂ ~ C₃ 组分采用峰面积响应值(y)对其浓度(x)绘制标准曲线, 其余质谱法测定的化合物以外标与内标的定量离子峰面积之比(y)对其浓度之比(x)绘制标准曲线。结果显示, 118 种 VOCs 在各自的浓度范围内线性良好, 相关系数(r^2)为 0.995 3 ~ 0.999 9。配制浓度为 0.2 nmol/mol 的混合标准气, 重复测定 7 次, 按照 HJ168-2010^[21]方法计算得 118 种 VOCs 的检出限(MDL)为 0.01 ~ 0.38 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 定量下限(LOQ)为 0.03 ~ 1.51 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (表 2)。

2.3.2 准确度与精密度 对浓度为 0.2 nmol/mol 的混合标准气分别进行 1、5、20 nmol/mol(17 种重合为 2、10、40 nmol/mol)水平的加标实验, 重复测定 7 次, 计算得 118 种 VOCs 在 3 个加标水平下的回收率分别为 76.4% ~ 110%、84.2% ~ 108%、87.5% ~ 104%; 相对标准偏差(RSD, $n=7$)分别为 0.40% ~ 6.0%、0.30% ~ 4.9%、0.40% ~ 4.8%(表 2)。质控指标均优于 HJ 734-2014^[7]要求, 满足废气中 VOCs 的测定需求。

表 2 118 种 VOCs 的线性范围、相关系数、回收率、相对标准偏差($n=7$)、检出限及定量下限
Table 2 Linear ranges, correlation coefficients(r^2), recoveries, RSDs($n=7$), MDLs and LOQs of 118 VOCs

Compound	Linear range (nmol/mol)	r^2	Added (nmol/mol)	Recovery (%)	RSD (%)	MDL/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
Compounds detected by FID							
Ethylene	0.5 ~ 31.2	0.999 5	1.04, 5.20, 20.8	86.5, 85.1, 92.0	1.5, 3.2, 4.2	0.05	0.19
Ethane	0.5 ~ 31.2	0.999 6	1.04, 5.20, 20.8	103, 103, 103	2.7, 3.1, 1.9	0.05	0.20
Acetylene	0.5 ~ 31.2	0.999 5	1.04, 5.20, 20.8	110, 108, 102	4.0, 4.5, 4.7	0.07	0.28
Propylene	1.1 ~ 64.2	0.999 8	2.14, 10.70, 42.8	103, 90.6, 92.3	3.2, 3.5, 0.70	0.10	0.39
Propane	0.5 ~ 31.2	0.999 5	1.04, 5.20, 20.8	106, 94.6, 103	2.5, 1.4, 4.1	0.07	0.28
Compounds detected by MS							
Formaldehyde	0.6 ~ 34.5	0.998 2	1.15, 5.75, 23.00	76.4, 84.2, 90.8	5.9, 4.9, 4.7	0.16	0.65
Dichlorodifluoromethane	0.5 ~ 28.8	0.999 8	0.96, 4.80, 19.20	104, 106, 94.1	2.9, 1.7, 2.9	0.11	0.44
Chloromethane	0.5 ~ 31.5	0.999 8	1.05, 5.25, 21.00	109, 106, 96.6	2.4, 4.3, 0.9	0.05	0.22
Acetaldehyde	0.5 ~ 30.6	0.999 6	1.02, 5.10, 20.40	109, 104, 102	3.7, 1.3, 2.2	0.15	0.60
<i>iso</i> -Butane	0.5 ~ 30.9	0.999 8	1.03, 5.15, 20.60	109, 107, 95.2	1.6, 2.7, 1.9	0.06	0.22
1,2-Dichlorotetrafluoroethane	0.5 ~ 30.6	0.999 8	1.02, 5.10, 20.40	103, 105, 100	2.9, 1.9, 1.2	0.16	0.66
Vinyl chloride	0.5 ~ 30.3	0.999 7	1.01, 5.05, 20.20	103, 105, 104	2.2, 1.5, 1.9	0.05	0.20
1-Butene	0.5 ~ 31.5	0.999 3	1.05, 5.25, 21.00	98.1, 98.3, 102	2.3, 1.3, 1.2	0.04	0.17
1,3-Butadiene	0.6 ~ 33.0	0.999 0	1.10, 5.50, 22.00	87.5, 95.1, 95.1	2.1, 1.0, 1.4	0.03	0.12
<i>n</i> -Butane	0.5 ~ 31.2	0.999 6	1.04, 5.20, 20.80	100, 99.8, 104	1.1, 1.1, 1.1	0.03	0.14
<i>trans</i> -2-Butene	0.5 ~ 30.3	0.999 4	1.01, 5.05, 20.20	106, 98.3, 104	1.8, 1.0, 1.4	0.04	0.16
Bromomethane	0.5 ~ 31.5	0.999 8	1.05, 5.25, 21.00	98.4, 105, 104	2.2, 0.50, 2.7	0.07	0.28
<i>cis</i> -2-Butene	0.5 ~ 32.4	0.999 4	1.08, 5.40, 21.60	96.8, 98.0, 103	1.8, 1.5, 1.1	0.04	0.17
Chloroethane	0.5 ~ 30.6	0.999 7	1.02, 5.10, 20.40	105, 95.9, 102	2.4, 2.7, 0.50	0.05	0.21
Acrolein	1.1 ~ 67.5	0.999 4	2.25, 11.25, 45.00	78.4, 87.8, 88.9	5.4, 3.8, 1.8	0.14	0.57
Acetone	1.1 ~ 64.5	0.999 3	2.15, 10.75, 43.00	107, 105, 102	2.7, 2.2, 1.8	0.17	0.67
<i>iso</i> -Pentane	0.5 ~ 30.3	0.999 3	1.01, 5.05, 20.20	107, 95.1, 101	1.7, 0.30, 3.5	0.05	0.19
Propanal	0.5 ~ 31.5	0.999 0	1.05, 5.25, 21.00	105, 96.0, 88.9	2.0, 1.7, 3.2	0.05	0.21
Trichlorofluoromethane	0.5 ~ 30.3	0.998 4	1.01, 5.05, 20.20	103, 104, 104	2.5, 2.9, 1.1	0.12	0.49
Ethanol	0.6 ~ 33.0	0.999 6	1.10, 5.50, 22.00	108, 101, 97.2	1.5, 1.7, 1.0	0.08	0.31
2-Propanol	0.6 ~ 33.0	0.998 9	1.10, 5.50, 22.00	83.5, 99.0, 89.1	2.6, 4.3, 1.3	0.08	0.32
1-Pentene	0.5 ~ 31.2	0.998 8	1.04, 5.20, 20.80	106, 95.2, 89.0	2.4, 1.9, 1.5	0.06	0.22
<i>n</i> -Pentane	0.5 ~ 30.6	0.999 3	1.02, 5.10, 20.40	98.4, 104, 104	2.7, 1.2, 2.5	0.05	0.21
Isoprene	0.5 ~ 30.9	0.999 4	1.03, 5.15, 20.60	86.8, 95.8, 94.8	0.80, 1.2, 4.6	0.04	0.17
<i>trans</i> -2-Pentene	0.5 ~ 31.8	0.999 2	1.06, 5.30, 21.20	95.1, 94.9, 91.0	1.5, 0.30, 4.5	0.06	0.22
1,1-Dichloroethene	0.6 ~ 33.0	0.999 6	1.10, 5.50, 22.00	105, 104, 104	2.0, 3.1, 0.50	0.10	0.38
<i>cis</i> -2-Pentene	0.5 ~ 28.8	0.999 4	0.96, 4.80, 19.20	77.1, 85.1, 96.6	1.5, 0.60, 3.7	0.05	0.20
Methylene chloride	0.5 ~ 31.8	0.999 4	1.06, 5.30, 21.20	104, 107, 101	2.5, 2.3, 1.4	0.05	0.19
Carbon disulfide	0.5 ~ 31.5	0.999 4	1.05, 5.25, 21.00	107, 106, 97.2	1.8, 1.3, 3.3	0.07	0.26
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	0.5 ~ 31.5	0.999 7	1.05, 5.25, 21.00	110, 108, 98.4	1.9, 0.6, 2.5	0.16	0.64
2,2-Dimethylbutane	0.5 ~ 30.9	0.999 3	1.03, 5.15, 20.60	80.6, 91.2, 91.1	1.4, 2.1, 2.9	0.07	0.28
Methacrolein	0.5 ~ 32.1	0.999 5	1.07, 5.35, 21.40	102, 104, 103	2.5, 1.5, 1.8	0.16	0.66
<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	0.5 ~ 31.2	0.999 8	1.04, 5.20, 20.80	109, 107, 104	0.80, 1.5, 1.4	0.05	0.22
1,1-Dichloroethane	0.5 ~ 31.8	0.999 8	1.06, 5.30, 21.20	103, 99.1, 102	2.5, 0.30, 3.5	0.10	0.40

(续表2)

Compound	Linear range (nmol/mol)	r^2	Added (nmol/mol)	Recovery (%)	RSD (%)	MDL/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
Cyclopentane	0.5~30.3	0.999 3	1.01, 5.05, 20.20	107, 95.1, 103	0.60, 0.40, 1.4	0.06	0.23
Methyl tert butyl ether	0.6~33.0	0.999 2	1.10, 5.50, 22.00	86.4, 84.9, 88.0	2.6, 0.30, 1.7	0.08	0.31
Vinyl acetate	0.6~33.0	0.999 4	1.10, 5.50, 22.00	76.4, 84.9, 95.5	1.2, 2.4, 2.8	0.07	0.28
2,3-Dimethylbutane	0.5~30.6	0.999 5	1.02, 5.10, 20.40	108, 105, 101	2.0, 0.8, 2.5	0.08	0.32
2-Methylpentane	0.5~30.0	0.999 5	1.00, 5.00, 20.00	107, 106, 104	2.0, 1.2, 1.2	0.07	0.29
Butyraldehyde	0.5~31.8	0.999 4	1.06, 5.30, 21.20	96.2, 106, 102	0.60, 3.9, 0.80	0.06	0.25
2-Butanone	1.1~65.1	0.999 0	2.17, 10.85, 43.40	109, 104, 101	0.40, 4.5, 2.2	0.17	0.67
3-Methylpentane	0.5~31.8	0.999 3	1.06, 5.30, 21.20	108, 102, 102	1.0, 1.7, 4.2	0.07	0.29
1-Hexene	0.5~31.5	0.998 8	1.05, 5.25, 21.00	83.9, 84.5, 88.9	1.5, 4.0, 3.3	0.09	0.35
cis-1, 2-Dichloroethene	0.6~33.0	0.999 6	1.10, 5.50, 22.00	84.6, 87.7, 88.6	3.2, 1.6, 0.7	0.07	0.28
n-Hexane	1.1~64.2	0.999 2	2.14, 10.70, 42.80	108, 108, 104	0.60, 4.4, 1.9	0.14	0.56
Ethyl acetate	0.6~33.0	0.999 4	1.10, 5.50, 22.00	109, 107, 102	2.2, 1.5, 1.9	0.06	0.25
Chloroform	0.6~33.0	0.999 3	1.10, 5.50, 22.00	106, 98.0, 98.1	1.5, 4.5, 0.70	0.12	0.47
Tetrahydrofuran	0.5~31.2	0.999 7	1.04, 5.20, 20.80	80.6, 96.2, 92.9	1.7, 2.7, 1.0	0.06	0.23
Crotonaldehyde	0.5~30.6	0.997 7	1.02, 5.10, 20.40	98.2, 96.5, 103	1.8, 1.5, 1.1	0.06	0.25
1,2-Dichloroethane	0.5~32.4	0.999 2	1.08, 5.40, 21.60	108, 102, 101	2.4, 3.9, 0.6	0.07	0.28
Methylcyclopentane	0.5~31.5	0.999 3	1.05, 5.25, 21.00	104, 98.7, 101	2.4, 1.9, 0.7	0.06	0.23
2,4-Dimethylpentane	0.5~31.5	0.999 4	1.05, 5.25, 21.00	109, 97.0, 99.9	1.2, 0.30, 3.3	0.07	0.27
1,1,1-Trichloroethane	0.5~32.4	0.999 9	1.08, 5.40, 21.60	108, 99.6, 103	1.2, 2.1, 3.8	0.10	0.42
Benzene	1.1~64.2	0.999 5	2.14, 10.70, 42.80	108, 97.0, 99.5	1.3, 2.2, 2.9	0.11	0.42
Carbon tetrachloride	0.5~31.8	0.999 8	1.06, 5.30, 21.20	108, 104, 104	2.5, 3.6, 1.8	0.11	0.45
Cyclohexane	1.1~64.5	0.999 6	2.15, 10.75, 43.00	95.5, 106, 97.2	1.4, 0.50, 3.2	0.12	0.47
2-Methylhexane	0.5~31.8	0.999 6	1.06, 5.30, 21.20	94.9, 105, 99.4	1.2, 1.4, 1.0	0.06	0.25
2,3-Dimethylpentane	0.5~30.6	0.999 6	1.02, 5.10, 20.40	99.0, 104, 101	0.60, 4.3, 1.4	0.13	0.52
Pentanal	0.6~33.9	0.999 1	1.13, 5.65, 22.60	98.2, 97.1, 92.1	0.40, 0.30, 0.40	0.08	0.32
3-Methylhexane	0.5~31.5	0.999 3	1.05, 5.25, 21.00	78.2, 84.5, 90.3	0.60, 0.80, 3.1	0.07	0.27
1,2-Dichloropropane	0.5~32.4	0.999 5	1.08, 5.40, 21.60	109, 108, 93.9	3.3, 1.1, 3.0	0.09	0.35
Bromodichloromethane	0.5~32.4	0.999 3	1.08, 5.40, 21.60	108, 96.0, 103	1.0, 2.6, 4.2	0.11	0.45
1,4-Dioxane	0.5~32.4	0.999 2	1.08, 5.40, 21.60	80.5, 98.0, 95.6	1.8, 0.30, 0.60	0.01	0.03
Trichloroethylene	0.5~32.4	0.999 7	1.08, 5.40, 21.60	94.5, 99.4, 88.8	1.5, 1.6, 2.1	0.10	0.39
2,2,4-Trimethylpentane	0.5~31.5	0.999 6	1.05, 5.25, 21.00	77.9, 85.5, 87.8	0.50, 0.40, 1.5	0.08	0.30
Methyl methacrylate	0.5~32.1	0.998 4	1.07, 5.35, 21.40	88.1, 96.6, 87.6	1.0, 0.50, 0.60	0.09	0.34
n-Heptane	1.1~64.2	0.999 6	2.14, 10.70, 42.80	84.5, 94.0, 101	0.40, 0.30, 2.0	0.14	0.55
trans-1,3-Dichloropropene	0.5~31.5	0.999 5	1.05, 5.25, 21.00	78.9, 84.6, 87.7	0.70, 2.2, 0.70	0.07	0.27
Methyl isobutyl ketone	0.5~31.8	0.999 4	1.06, 5.30, 21.20	84.8, 85.1, 93.7	0.60, 1.0, 1.1	0.22	0.88
Methylcyclohexane	0.5~31.5	0.999 6	1.05, 5.25, 21.00	104, 95.3, 99.8	1.8, 1.3, 1.1	0.07	0.26
cis-1,3-Dichloropropene	0.5~31.5	0.999 2	1.05, 5.25, 21.00	102, 98.1, 91.8	0.60, 0.90, 0.90	0.08	0.31
2,3,4-Trimethylpentane	0.5~32.1	0.999 6	1.07, 5.35, 21.40	105, 95.6, 90.9	1.0, 0.30, 3.2	0.08	0.32
1,1,2-Trichloroethane	0.5~32.1	0.999 3	1.07, 5.35, 21.40	107, 107, 99.5	3.4, 1.3, 1.6	0.12	0.47
Toluene	1.1~64.5	0.999 7	2.15, 10.75, 43.00	107, 106, 101	2.4, 0.40, 0.50	0.10	0.41
2-Methylheptane	0.5~31.5	0.999 6	1.05, 5.25, 21.00	82.4, 86.2, 97.3	1.2, 2.8, 2.0	0.09	0.35
2-Hexanone	0.5~32.7	0.998 2	1.09, 5.45, 21.80	93.9, 97.0, 103	2.6, 0.90, 3.5	0.02	0.09
3-Methylheptane	0.5~31.8	0.999 2	1.06, 5.30, 21.20	100, 97.2, 88.1	1.6, 3.2, 1.0	0.10	0.40
Dibromochloromethane	0.5~32.7	0.999 4	1.09, 5.45, 21.80	109, 108, 102	2.0, 3.0, 1.0	0.17	0.69
Hexaldehyde	0.5~31.2	0.999 0	1.04, 5.20, 20.80	79.4, 93.3, 97.2	0.70, 0.90, 0.80	0.20	0.80
1,2-Dibromoethane	0.5~32.1	0.9996	1.07, 5.35, 21.40	92.2, 98.0, 89.2	1.7, 2.2, 1.1	0.13	0.50
n-Octane	0.5~31.5	0.999 4	1.05, 5.25, 21.00	87.9, 87.3, 88.3	0.40, 0.90, 2.4	0.09	0.37
Tetrachloroethylene	0.5~31.5	0.999 8	1.05, 5.25, 21.00	78.5, 85.3, 88.8	1.3, 1.8, 1.0	0.11	0.45
Chlorobenzene	0.5~32.7	0.999 6	1.09, 5.45, 21.80	103, 98.1, 97.2	1.2, 1.8, 2.4	0.08	0.33
Ethylbenzene	1.1~64.5	0.999 7	2.15, 10.75, 43.00	109, 108, 102	1.9, 0.50, 2.8	0.18	0.70
m-/p-Xylene	2.1~125.4	0.999 5	4.18, 20.90, 83.60	110, 108, 104	1.6, 1.8, 1.0	0.18	0.73
Bromoform	0.6~33.0	0.998 9	1.10, 5.50, 22.00	105, 96.8, 89.8	1.6, 1.8, 1.4	0.11	0.45
Styrene	1.1~63.6	0.998 8	2.12, 10.60, 42.40	90.9, 89.1, 92.9	1.4, 3.2, 0.70	0.12	0.46
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.5~31.8	0.999 6	1.06, 5.30, 21.20	110, 108, 94.6	3.7, 0.30, 3.7	0.17	0.69
o-Xylene	1.1~63.0	0.999 4	2.10, 10.50, 42.00	107, 107, 97.8	2.2, 0.30, 1.4	0.16	0.65
n-Nonane	0.5~30.9	0.999 4	1.03, 5.15, 20.60	86.7, 98.4, 92.9	4.3, 4.0, 2.8	0.10	0.42
Isopropylbenzene	0.5~30.3	0.999 5	1.01, 5.05, 20.20	78.8, 86.7, 93.8	0.80, 0.40, 2.3	0.09	0.36
Benzaldehyde	0.5~29.4	0.998 7	0.98, 4.90, 19.60	76.7, 84.8, 89.7	4.4, 0.40, 1.0	0.05	0.22
n-Propylbenzene	0.5~29.7	0.999 3	0.99, 4.95, 19.80	77.0, 85.8, 92.5	5.5, 4.5, 3.6	0.10	0.39

(续表 2)

Compound	Linear range (nmol/mol)	r^2	Added (nmol/mol)	Recovery (%)	RSD (%)	MDL/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
<i>m</i> -Ethyltoluene	0.5~30.6	0.999 3	1.02, 5.10, 20.40	76.4, 84.8, 90.0	4.8, 4.8, 4.5	0.10	0.38
<i>p</i> -Ethyltoluene	1.0~60.3	0.999 4	2.01, 10.05, 40.20	81.9, 87.8, 91.7	0.40, 2.1, 4.8	0.17	0.68
1,3,5-Trimethylbenzene	1.0~62.1	0.999 4	2.07, 10.35, 41.40	77.0, 84.6, 93.7	4.4, 2.7, 3.4	0.17	0.66
<i>o</i> -Ethyltoluene	0.5~30.0	0.999 5	1.00, 5.00, 20.00	86.1, 100, 87.7	4.8, 4.0, 4.0	0.08	0.34
<i>n</i> -Decane	0.5~30.6	0.999 2	1.02, 5.10, 20.40	110, 107, 98.0	0.60, 3.7, 4.1	0.13	0.50
1,2,4-Trimethylbenzene	1.0~62.4	0.999 4	2.08, 10.40, 41.60	94.1, 97.7, 94.7	4.9, 1.5, 2.1	0.16	0.65
Benzyl chloride	0.5~31.2	0.997 5	1.04, 5.20, 20.80	78.1, 84.6, 89.4	0.40, 1.0, 4.7	0.09	0.37
1,4-Dichlorobenzene	0.5~30.3	0.999 2	1.01, 5.05, 20.20	94.4, 90.4, 89.9	1.4, 4.5, 4.5	0.11	0.44
1,3-Dichlorobenzene	0.5~31.2	0.999 0	1.04, 5.20, 20.80	90.4, 91.0, 104	3.3, 3.9, 1.8	0.11	0.43
1,2,3-Trimethylbenzene	0.5~31.2	0.998 9	1.04, 5.20, 20.80	101, 85.2, 98.6	4.6, 1.7, 3.8	0.08	0.33
1,2-Dichlorobenzene	0.5~30.0	0.999 3	1.00, 5.00, 20.00	106, 98.8, 93.1	3.4, 1.4, 2.0	0.12	0.46
<i>m</i> -Diethylbenzene	0.5~28.8	0.998 8	0.96, 4.80, 19.20	83.0, 87.3, 87.5	1.3, 4.4, 4.1	0.09	0.35
<i>m</i> -Tolualdehyde	0.5~27.0	0.995 3	0.90, 4.50, 18.00	104, 97.4, 104	6.0, 4.9, 4.7	0.07	0.27
<i>p</i> -Diethylbenzene	0.5~29.4	0.998 8	0.98, 4.90, 19.60	78.5, 84.7, 91.4	3.5, 2.1, 3.9	0.08	0.33
<i>n</i> -Undecane	0.5~30.0	0.999 3	1.00, 5.00, 20.00	87.1, 90.7, 95.9	0.40, 0.30, 1.0	0.12	0.50
1,2,4-Trichlorobenzene	0.5~27.9	0.998 4	0.93, 4.65, 18.60	78.5, 85.2, 87.8	1.1, 4.7, 4.2	0.11	0.43
<i>n</i> -Dodecane	0.5~30.0	0.999 4	1.00, 5.00, 20.00	82.2, 100, 87.7	0.40, 1.2, 4.2	0.38	1.51
Naphthalene	0.5~28.8	0.998 3	0.96, 4.80, 19.20	82.1, 88.4, 90.9	0.60, 1.0, 4.2	0.07	0.27
Hexachloro-1,3-butadiene	0.5~29.1	0.999 8	0.97, 4.85, 19.40	80.4, 85.3, 88.9	2.4, 3.1, 4.6	0.23	0.93

2.4 实际样品分析

采用本文建立的方法测定 3 个叉车尾气及东莞市某制鞋厂、家具厂、印刷厂、塑胶厂、造船厂排气管道废气样品中的 VOCs(表 3)。结果显示: 在 3 个叉车尾气样品中检出 97 种 VOCs(总含量为 33.50~35.25 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 平均总含量为 34.50 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 乙烯为其首要污染物(平均含量为 3.95 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$); 目标物浓度 $\text{RSD}(n=3) < 20\%$, 保留时间 $\text{RSD}(n=3) < 0.05\%$, 表明该方法分析实际样品时稳定可靠。固定污染源(制鞋厂、家具厂、印刷厂、塑胶厂和造船厂等)废气中分别检出 77、81、93、84 和 97 种 VOCs, 总 VOCs(TVOC)含量分别为 44.54、162.94、68.50、69.94、211.71 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 其中制鞋厂废气的 TVOC 含量超 DB 44/817-2010^[22] 中 II 时段排放限值(TVOC $< 40 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 家具厂废气中 TVOC 和二甲苯含量均超 DB 44/814-2010^[23] 中 II 时段排放限值(TVOC $< 30 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 甲苯和二甲苯合计 $< 20 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 塑胶厂废气中 TVOC 含量超 DB 36/1101.4-2019^[24] 排放限值(TVOC $< 40 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 造船厂废气中 TVOC、二甲苯和苯系物含量均超 DB 31/934-2015^[25] 排放限值(TVOC $< 70 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 二甲苯 $< 25 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 苯系物 $< 45 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$), 因此建议环保部门加强对工业 VOCs 排放的有效监管, 严格执行环境准入, 加快重点污染源整治。其中 1 个叉车尾气及某印刷厂废气色谱图见图 3。

表 3 叉车尾气、制鞋厂、家具厂、印刷厂、塑料厂及造船厂废气样品中主要组分浓度及总 TVOC

Table 3 Concentration of TVOC and major compounds of exhaust gases from forklift, shoe factory, furniture factory, printery, plastic factory and shipyard ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Compound	Forklift exhaust($n=3$)	Shoe factory	Plastic factory	Furniture factory	Printery	Shipyard
1, 2, 4-Trimethylbenzene	-	-	-	4.66	-	-
1, 2-Dichloroethane	-	-	-	-	-	2.49
1-Pentene	-	-	-	-	6.44	-
2-Butanone	-	10.99	-	-	-	-
Acetone	-	11.82	38.48	-	3.18	-
Ethanol	-	-	-	-	9.69	-
Ethyl acetate	1.75	9.41	8.93	20.25	11.81	-
Ethylbenzene	-	-	-	21.6	-	44.37
Ethylene	3.95	-	-	-	-	-
Formaldehyde	3.88	-	-	-	-	-
<i>iso</i> -Pentane	-	2.2	7.71	-	-	-
<i>m</i> -/ <i>p</i> -Xylene	-	-	-	66.24	-	91.29
Methylene chloride	-	-	-	-	29.4	-
<i>o</i> -Xylene	-	-	-	28.35	-	37.16
Propanal	1.91	-	2.37	-	-	-

(续表3)

Compound	Forklift exhaust ($n=3$)	Shoe factory	Plastic factory	Furniture factory	Printery	Shipyard
Tetrahydrofuran	-	-	3.97	-	-	29.42
Toluene	2.38	6.21	-	-	-	-
TVOC	34.50	44.54	69.94	162.94	68.50	211.71

- : the concentration below the top five compounds

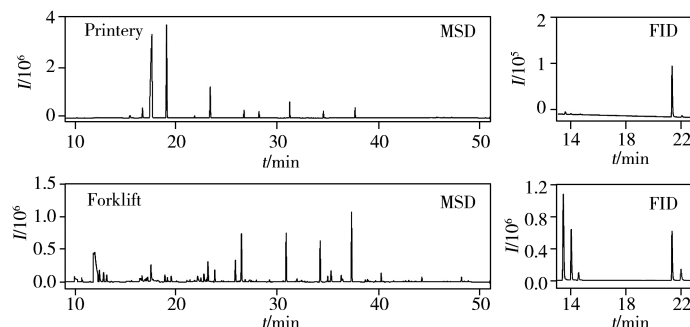


图3 实际样品的谱图

Fig. 3 Chromatograms of the real samples

3 结 论

本研究采用苏玛罐采样,并基于预浓缩/气相色谱-质谱联用系统(配 FID 检测器)结合 Dean Switch 中心切割和冷柱箱技术,建立了一种同时测定污染源废气中 118 种 VOCs 的分析方法。该方法简便快速、稳定灵敏、准确度高,可同时满足固定污染源和移动污染源废气中 VOCs 的测定需求,为污染源达标排放检测提供了高效可靠的途径。

参考文献:

- [1] He C, Cheng J, Zhang X, Douthwaite M, Pattison S, Hao Z P. *Chem. Rev.*, **2019**, 119(7): 4471-4568.
- [2] Yang W Q, Zhang Y L, Wang X M, Li S, Zhu M, Yu Q Q, Li G H, Huang Z H, Zhang H N, Wu Z F, Song W, Tan J H, Shao M. *Atmos. Chem. Phys.*, **2018**, 18(17): 12663-12682.
- [3] Wang S X, Hao J M. *J. Environ. Sci.*, **2012**, 24(1): 2-13.
- [4] Huang Z H, Zhang Y L, Yan Q, Zhang Z, Wang X M. *J. Hazard. Mater.*, **2016**, 320: 547-555.
- [5] Zhang Z, Wang X M, Zhang Y L, Lü S J, Huang Z H, Huang X Y, Wang Y S. *Sci. Total. Environ.*, **2015**, 511: 792-800.
- [6] Cui H Y, Chen W H, Dai W, Liu H, Wang X M, He H. *Atmos. Environ.*, **2015**, 116: 262-271.
- [7] HJ 734-2014. Stationary Source Emission - Determination of Volatile Organic Compounds - Sorbent Adsorption and Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry Method. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [8] HJ 1006-2018. Stationary Source Emission - Determination of Volatile Halogenated Hydrocarbons - Bags Sampling - Gas Chromatography. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(固定污染源废气挥发性卤代烃的测定气袋采样-气相色谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [9] HJ 38-2017. Stationary Source Emission - Determination of Total Hydrocarbons, Methane and Nonmethane Hydrocarbons - Gas Chromatography. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定气相色谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [10] HJ/T 66-2001. Stationary Source Emission - Determination of Chlorobenzenes - Gas Chromatography. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(大气固定污染源氯苯类化合物的测定气相色谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [11] HJ/T 39-1999. Stationary Source Emission - Determination of Chlorobenzenes - Gas Chromatography. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(固定污染源排气中氯苯类的测定气相色谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [12] Song X J, He X R, Yin M M, Ma Y Q, Yao H. *Environ. Chem.* (宋晓娟, 贺心然, 尹明明, 马玉琴, 姚欢. 环境化学), **2017**, 36(6): 1304-1311.

- [13] HJ759 – 2015. Ambient Air – Determination of Volatile Organic Compounds – Collected by Specially – Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography – Mass Spectrometry. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱 – 质谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [14] Zhou Z H, Feng S. *Environ. Chem.* (周志洪, 冯爽. 环境化学), **2018**, 37(8): 1869 – 1872.
- [15] Zhou Z H, Feng S. *Environ. Chem.* (周志洪, 冯爽. 环境化学), **2019**, 38(3): 697 – 700.
- [16] HJ 732 – 2014. Emission from Stationary Sources – Sampling of Volatile Organic Compounds – Bags Method. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(固定污染源 废气挥发性有机物的采样 气袋法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [17] GB 14762 – 2008. Limits and Measurement Method for Exhaust Pollutants from Gasoline Engines of Heavy-duty Vehicles (III , IV). National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(重型车用汽油发动机与汽车排气污染物排放限值及测量方法(中国 III、IV阶段). 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [18] Xu N B, Ying H M, Zhu L B, Yu J. *J. Instrum. Anal.* (徐能斌, 应红梅, 朱丽波, 俞杰. 分析测试学报), **2004**, 23(S1): 198 – 205.
- [19] Cao F F, Zhang F J, Nie X L, Li H L, Wang Y. *Environ. Monit. Chin.* (曹方方, 张凤菊, 聂晓玲, 李红莉, 王艳. 中国环境监测), **2019**, 35(4): 115 – 122.
- [20] Zhao Q, Qian F Z, Zhu L B, Chen Z Q, Wang S L. *Environ. Monit. Chin.* (赵倩, 钱飞中, 朱丽波, 陈钟佳, 汪晟乐. 中国环境监测), **2014**, 30(3): 107 – 110.
- [21] HJ 168 – 2010. Environmental Monitoring – Technical Guideline on Drawing and Revising Analytical Method Standards. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(环境监测 分析方法标准制修订技术导则. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [22] DB 44/817 – 2010. Emission Standard of Volatile Organic Compounds for Shoe-making Industry. Guangdong Provincial Standard(制鞋行业挥发性有机化合物排放标准. 广东省地方标准).
- [23] DB 44/814 – 2010. Emission Standard of Volatile Organic Compounds for Furniture Manufacturing Operations. Guangdong Provincial Standard(家具制造行业挥发性有机化合物排放标准. 广东省地方标准).
- [24] DB 36/1101. 4 – 2019. Emission Standard of Volatile Organic Compounds – Part 4: Plastic Manufacturing Industry. Jiangxi Provincial Standard(挥发性有机物排放标准第 4 部分: 塑料制品业. 江西省地方标准).
- [25] DB 31/934 – 2015. The Emission Standard of Air Pollutants for Shipbuilding Industry. Shanghai Local Standard(船舶工业大气污染物排放标准. 上海市地方标准).

(责任编辑: 周启动)