

环境空气中挥发性有机物的检测方法与注意问题研究

夏雪兰

安徽中科澄信检测技术有限公司

摘要: 环境空气中的挥发性有机物能够给人类身体健康带来严重威胁, 因此要加强挥发性有机物的检测和监察工作。本文从挥发性有机物来源和毒性、国内外挥发性有机物检测方法发展现状入手, 阐述了环境中挥发性有机物检测的方法和注意事项, 旨在促进挥发性有机物检测方法的发展和进步。

关键词: 挥发性有机物; 环境空气; 检测方法; 注意问题
【DOI】 10.12254/j.issn.2096-6539.2021.01.295

环境空气中的挥发性有机物虽然含量较小, 但是能对空气造成严重污染, 并且因为其具有毒性、刺激性以及致癌性, 所以给人类生活安全带来严重威胁。加强挥发性有机物的检测和监控, 能够提出有效的挥发性有机物防范措施, 保障人们的生产生活安全。

一、挥发有机物检测概述

(一) 挥发性有机物的来源

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是指在环境空气中普遍存在但却会对人体产生危害的易挥发有机化合物气体, 属于有机污染物, 其沸点在 50°C 到 260°C 之间, 室温下的饱和蒸气压高于 133.32 Pa , 主要成分包含烃类及其取代物和化合物、低沸点多环芳烃及其取代物和化合物、氧烃、氮烃。挥发性有机物的来源包含人为来源和自然来源, 火山喷发、自然火灾、植物生长等自然过程都会有挥发性有机物释放到空气中, 是自然来源产生挥发性有机物的主要形式。人为来源所包含的范围比较广泛, 机动车维修和机动车尾气释放的挥发性有机物排放量占人类生活来源释放的挥发性有机物排放总量的一半以上, 其次是以天然气、煤、石油三大能源为主要原料的产业; 而且随着科学技术的发展和工业进步, 化工行业每年排放的挥发性有机物含量也在不断增加, 各种新型材料、洗涤剂、化妆品在生产和使用过程当中, 也会释放出大量挥发性有机物。

(二) 挥发性有机物检测的意义

挥发性有机物的组分非常复杂, 并且组分中大多数物质具有毒性、致癌作用和刺激性, 会对人类造成不同程度的伤害。挥发性有机物可以影响人类神经中枢和消化系统造成恶心、无食欲、咽喉不适等症状, 更严重时, 还可以引起人体组织的局部炎症和坏死, 损害肝肾功能和造血功能, 甚至引发免疫力紊乱和干细胞癌变, 严重危害人体健康。为了能够了解挥发性有机物的组分, 分析挥发性有机物的毒性, 加强对挥发性有机物的预防和控制, 就必须对环境空气中的挥发性有机物进行测定, 通过科学合理的挥发性有机物测定过程, 可以增加对环境空气中挥发性有机物组分、特征、含量的认识, 并且针对性的对挥发性有机物采取防控和处理措施, 避免环境空气污染加剧, 维护人类生存安全。

二、挥发性有机物检测方法实施

(一) 检测目标、试剂药品、材料仪器

1. 检测目标

检测目标是样品收集地环境空气中存在的所有挥发性有机物, 通过定性和定量分析方法, 确定采样空气中挥发性有机物的组成和含量; 对同一地点进行8次采样, 每2h采集一次样品。

2. 试剂和仪器

检测过程中使用到的主要试剂为35种挥发性有机物混合标准储备溶液 ($2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 甲醇 (农药残留分析纯级), 高纯氮气 (纯度为99.999%), 高纯氮气 (纯度为99.999%)。

挥发性有机物检测过程中需要使用到的仪器设备主要包含安捷伦气质联用仪 (GC6890-MS5973)、北京中惠普分析技术研究院的二次热解析仪 (JX-5, 含冷阱); 使用Tenax-TA吸附管采集环境空气中的挥发性有机物样品。

(二) 实验条件

1. 试验条件

气相色谱参数设置: 色谱柱型号为DB-624, 尺寸规格为 $30\text{ m}\times 0.250\text{ mm}\times 1.4\text{ }\mu\text{m}$; 升温程序如下: 先在 30°C 条件下保温 3.2 min , 然后以 $11^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温到 200°C , 保持 3 min ; 进样口温度为 200°C , 以高纯氮气为载气, 柱流量为 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 分流比为5:1。

质谱参数设置: 使用电子轰击离子源, 离子源温度为 230°C ; 设置离子监测模式为全扫描方式; 离子化能量为 70 eV , 接口温度和传输线温度都为 280°C , 其余质谱相关参数见表1。

热解析设备参数设置: 一级解析温度为 325°C , 时间为 3 min ; 二级解析温度为 325°C , 时间为 5 min ; 冷阱解析温度为 -35°C ; 阀门温度为 120°C , 传输线温度为 120°C ; 载气气压 0.1 MPa , 驱动气体为氮气。

(三) 试验方法

首先要活化Tenax-TA吸附管, 在Tenax-TA吸附管内通入高纯氮气, 并将吸附管放置于加热装置中加热至 300°C , 活化时间 30 min , 氮气流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 然后用氮气进行冷却后, 密封于聚四氟乙烯生料带中备用。

然后要制备标准吸附管, 用微量进样针取标准系列浓度 $1\text{ }\mu\text{L}$ 注入活化后的Tenax-TA吸附管中, 以 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量通高纯氮气 5 min , 待标准物质充分吸附在活化后的Tenax-TA吸附管内后, 即制成标准吸附管。

最后进行采样测定, 将活化后的Tenax-TA吸附管连接到大气采样器上, 以 $0.2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量取样 100 min , 然后将吸附有样品的Tenax-TA吸附管密封在聚四氟乙烯生料带中, 以备测定。进行样品测定时, 将Tenax-TA吸附管和热脱附仪按照规定操作进行连接, 然后按照仪器规定工作条件和测量方法进行挥发性有机物含量与组分的测定。

(四) 实验结果

按照仪器规定操作对标准Tenax-TA吸附管中的挥发性有机物进行测定, 总离子流图表明35种挥发性有机物具备良好的基线分离; 用甲醇将 $2000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的35种挥发性有机物混合标准储备溶液逐级稀释, 后测绘标准曲线, 然后结合标准曲线对吸附有样品的Tenax-TA吸附管进行检测, 并根据峰面积计算挥发物含量, 测量结果见表1。从表1中可以看出, 在检测出的35种挥发性有机物中, 苯、甲苯、乙苯以及二甲苯含量较高, 都超过了 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 接着烷烃类有机化合物占据了较大的比重。

三、挥发性有机物检测注意问题

(一) 采样误差问题

样品采集过程中的误差会导致样品成分和含量发生偏差, 影响分析结果, 这种误差就是采样误差; 引发采样误差的因素有采样方法不合理、采样过程不规范、采样仪器不合规等, 所以要购买合格的采样仪器并进行校验, 将流量误差控制5%以内。同时严格按照操作过程进行操作, 采足代表性的样品。

(二) 仪器性能检查

每次做样前需对仪器性能检查, BFB溶液关键离子丰度满足标准要求, 否则要对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。

表1 环境空气中35种挥发性有机物组分及含量 ($\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$)

序号	样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值
1	1, 1-二氯乙烯	0.15	0.10	0.14	0.09	0.12	ND	0.11	ND	0.12
2	1, 1, 2-三氯- 1, 2, 3-三氟乙烷	1.14	0.68	1.24	2.87	0.24	0.11	0.46	0.31	0.88
3	氯丙烯	3.26	1.58	0.88	2.58	0.46	0.17	0.56	0.20	1.21
4	二氯甲烷	1.82	4.73	0.59	0.99	63.75	5.69	0.43	2.99	10.12
5	1, 1-二氯乙烷	0.17	0.10	0.11	0.13	0.12	ND	0.09	ND	0.12
6	顺式-1, 2-二氯乙烷	4.86	1.55	1.11	5.04	2.60	2.03	2.12	2.00	2.66
7	三氯甲烷	0.57	1.37	0.18	0.22	0.62	0.17	0.18	0.12	0.43
8	1, 1, 1-三氯乙烷	0.26	0.08	0.09	0.12	ND	ND	0.09	ND	0.13
9	四氯化碳	0.84	1.14	0.17	0.20	1.51	0.26	0.23	0.14	0.56
10	1, 2-二氯乙烷	1.08	0.89	0.60	0.90	2.79	0.37	0.38	0.16	0.90
11	苯	36.26	14.00	26.77	24.87	2.97	1.46	13.28	1.62	15.15
12	三氯乙烯	0.35	0.37	0.19	0.25	0.17	0.12	0.16	0.13	0.22
13	1, 2-二氯丙烷	2.77	0.23	1.38	3.69	0.26	0.11	0.84	0.10	1.17
14	顺-1, 3-二氯丙烯	2.80	1.55	1.13	1.70	0.47	0.22	0.70	0.26	1.10
15	甲苯	85.91	70.32	26.12	55.82	12.13	6.67	29.45	17.37	37.97
16	反-1, 3-二氯丙烯	0.13	ND	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	0.12
17	1, 1, 2-三氯乙烷	9.43	5.82	10.08	49.98	1.64	0.30	3.93	0.50	10.21
18	四氯乙烯	1.38	0.20	2.39	1.91	0.19	0.09	1.09	0.09	0.92
19	1, 2-二溴乙烷	0.12	0.14	0.12	0.10	0.09	0.08	0.10	0.08	0.10
20	氯苯	0.78	3.11	0.35	0.43	0.26	0.19	0.42	0.84	0.80
21	乙苯	33.26	61.08	15.00	32.17	11.37	8.24	14.86	33.13	26.14
22	间/对-二甲苯	63.46	99.69	35.73	78.30	19.52	16.02	29.82	58.09	50.08
23	邻二甲苯	30.74	43.36	17.49	37.81	7.89	6.87	14.67	25.82	23.08
24	苯乙烯	17.11	8.78	4.32	6.34	1.53	1.63	6.23	2.52	6.06
25	1, 1, 2, 2-四氯乙烷	3.49	1.56	1.79	3.22	0.52	0.23	0.91	0.30	1.50
26	4-乙基甲苯	92.45	13.49	19.49	8.94	3.11	2.69	45.50	22.30	26.00
27	1, 3, 5-三甲基苯	8.29	3.82	4.12	1.09	0.87	0.85	5.99	6.25	3.91
28	1, 2, 4-三甲基苯	11.45	10.13	10.83	1.77	2.36	2.52	12.21	19.58	8.86
29	间-二氯苯	ND	ND	0.15	0.11	ND	ND	0.10	ND	0.12
30	对-二氯苯	0.46	1.27	1.02	0.31	1.39	0.74	0.70	0.31	0.78
31	苯基氯	6.44	1.72	30.52	16.52	0.23	0.08	10.37	0.09	8.25
32	邻-二氯苯	0.09	ND	0.12	0.13	ND	ND	0.09	ND	0.11
33	1, 2, 4-三氯苯	39.71	40.14	39.99	77.71	8.17	1.95	15.28	1.43	28.05
34	六氯丁二烯	0.81	0.77	0.16	0.37	0.59	0.18	0.14	0.10	0.39

(三) 空白要求

吸附管空白直接影响实验结果, 每次采样样品前, 需对吸附管空白进行抽20%检验。空白管结果应小于检出限。同时, 检测需测定系统空白, 系统空白应小于检出限。采样样品的同时, 需采集现场空白, 现场空白样品中单个目标物的检出量应小于样品中相应检出量的10%或与空白吸附管检出量相当, 否则应重新采样。

四、结语

综上所述, 挥发性有机物具有含量小、毒性大的特点, 能够严重影响人类的生活安全, 目前各国都已经具有相应的检测方法, 帮助人们监控环境空气中的挥发性有机物种类和含量。本文具体阐述了使用Tenax-TA吸附管采样/二次热解析/气质联用方法进行环境空气中挥发性有机物检测的具体操作和注意问题, 希望促进挥发性有机物检测方法的推广和优化, 提高检测方法的准确程度, 保障人们的身体健康安全。

参考文献

[1] 崔连喜, 关玉春, 王艳丽. 苏玛罐采样-气相色谱-质谱法测定环境空气中99种挥发性有机物[J]. 广州化工, 2020, 48(03): 95-102.

[2] 楼玉璟. 环境空气中挥发性有机物检测分析方法研究[J]. 环境与发展, 2019, 31(12): 153+155.

[3] 朱晓平, 马慧莲, 朱秀华, 陈吉平. 热脱附-气相色谱-质谱法测定环境空气中67种挥发性有机物[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1228-1234.

[4] 梁榕源. 空气中总挥发性有机物测定方法探讨[C]. 中国仪器仪表学会. 2017全国激光前沿检测技术军民融合交流研讨会论文集. 中国仪器仪表学会: 现代科学仪器编辑部, 2017: 92-96+105.

[5] 李镔彬. 测定环境空气中挥发性有机物的方法研究[J]. 科技与创新, 2016(12): 118-119.