

大气 VOCs 在线监测系统测量准确性分析

王东方¹, 聂剑文², 欧阳鸿¹

(1. 上海建科环境技术有限公司, 上海 201108; 2. 上海老港固废综合开发有限公司, 上海 201302)

摘要:基于在线气相色谱-氢火焰离子检测/质谱(GC-FID/MS)方法,在线测量116种大气挥发性有机物的性能指标(线性关系、检出限、精密度、正确度、期间正确度和期间精密度)。基于在线监测系统连续7d的实际运行情况,定量评估116种有机物在实际长期运行中测量的准确性和可靠性。结果表明,116种组分中,109种组分的线性相关系数(R) ≥ 0.98 ,113种组分的检出限 < 0.15 nmol/mol,103种组分的正确度 $\leq \pm 15\%$,所有组分的精密度均 $\leq 15\%$ 。

关键词:大气;挥发性有机物;气相色谱-氢火焰离子检测/质谱;在线监测;准确性

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2022)01-0049-04

Accuracy Analysis of VOCs in Air Online Monitoring

WANG Dong-fang¹, NIE Jian-wen², OUYANG Hong¹

(1. Shanghai Jianke Environmental Technology Co. Ltd., Shanghai 201108, China; 2. Shanghai Laogang Solid Waste Comprehensive Development Co. Ltd., Shanghai 201302, China)

Abstract: Based on online GC-FID/MS method, the performance indexes of 116 atmospheric VOCs were analyzed including linearity, detection limit, precision, accuracy, period accuracy and period precision. The accuracy of 116 volatile organic compounds measured by GC-FID/MS was systematically analyzed. The measurement accuracy and reliability of 116 VOCs were quantitatively evaluated based on online operation for 7 consecutive days. The results showed that: among 116 species, the linear correlation coefficient (R) of 109 species was ≥ 0.98 ; the minimum detection limit of the 113 species was < 0.15 nmol/mol; the accuracy of the 103 species was within $\pm 15\%$, and the precision of all species was within 15%.

Key words: Air; VOCs; GC-FID/MS; Online monitoring; Accuracy

挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs)是环境空气中普遍存在且对环境和人类生存影响最为严重的有机污染物之一,一般指饱和蒸汽压较高(标准状态下 > 0.1 mmHg)、沸点较低、分子质量较小、常温状态下易挥发的有机化合物,通常分为C₂~C₁₂非甲烷碳氢化合物(Nonmethane hydrocarbons, NMHCs)、C₁₀~C₂₀高碳烃(Heavy hydrocarbons)、C₁~C₁₀含氧有机物(Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs)、卤代烃(Halogenated hydrocarbons)、含氮硫化物(Nitrogen-containing sulfide)等几大类化合物。其主要来源于汽车尾气,以及石油化工、装潢、制药、制鞋等行业。VOCs组分复杂,在环境中含量很

低,其中很多物质都有“三致作用”(致癌、致畸、致突变),不仅对臭氧的生成有较大贡献,而且很多组分均为有毒有害物质,对人类和生态环境均会造成较大的危害。

2017年12月,国家生态环境部印发了《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》,其中,57种臭氧前体物(PAMS)、47种有毒挥发性有机物(TO-15)以及13种醛酮类化合物均在监测化合物之列。目前市场上已经出现多种品牌和型号的在线VOCs测量仪,可以实现PAMS、TO-15的在线监测^[1-5],实验室也可使用气相色谱-氢火焰离子检测/质谱(GC-FID/MS)方法测量116种VOCs^[6-8],但鲜有对116种VOCs组分在线监测进

收稿日期:2021-07-19;修订日期:2021-08-04

基金项目:上海市科技攻关基金资助项目(20dz1204009);上海城投科技创新计划基金资助项目(CTKY-ZDXM-2019-019)

责任作者:王东方(1983—),男,高级工程师,博士,从事大气环境监测工作。

行稳定性和可靠性的研究。

现以 116 种 VOCs 组分为目标化合物,对超低温空管富集 + GC - FID/MS 方法的在线 VOCs 监测系统性能指标测试,并对影响性能指标的因素进行了探讨和分析,以期为该类型仪器的性能改进和业务化应用提供技术参考。

1 实验部分

1.1 仪器

7820A + 5977B 型气相色谱/质谱仪(美国安捷伦公司);Entech 4700 型稀释仪(美国 Entech 公司);Entech 3100A 型清罐仪(美国 Entech 公司)。

1.2 试剂

标准气体:116 种 VOCs 标准气体(PAMS + TO - 15 + 醛酮类,1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,1L,PAMS 和 TO - 15 购自美国 Linde 公司,醛酮类购自大连大特公司)。

内标标准气体:一溴一氯甲烷、1,4 - 二氟苯、氯苯 - d_5 、4 - 溴氟苯(1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$,1L,均购自美国 Linde 公司)。

1.3 实验方法

在仪器处于正常工作状态时,将 116 种组分的标准气体经稀释仪稀释到摩尔分数为 15 nmol/mol ,压力为 290 kPa 的苏玛罐中,然后通过控制不同的进样体积,依次开展各物质检出限、线性关系、正确度和精密度等仪器性能指标的测试。同时为了测试仪器长期运行的稳定性,每天进行一次 116 种组分外标测试,连续测试 7 d。

2 结果与分析

2.1 线性关系

分别配置摩尔分数为 1,2,4,6 和 8 nmol/mol 的 116 种 VOCs 组分标准气体,依次从低到高进行测定,以目标物摩尔分数与内标物摩尔分数之比为横坐标,目标物响应值与内标物响应值之比为纵坐标,采用最小二乘法建立了 116 种 VOCs 组分的校准曲线。结果显示,109 种组分的线性相关系数 (R) ≥ 0.98 ,另外 2 - 己酮、1,2,4 - 三氯苯、己醛 3 种组分的 $R > 0.95$,也显示出较好的线性关系,基本能够满足日常运行要求。

2.2 检出限

配置摩尔分数为 0.5 nmol/mol 的 VOCs 标准气体,进行检出限测试。连续进样 7 次,计算其标准偏差 (S),再根据公式 $\text{MDL} = S \times t_{(n-1,0.99)}$ 来计

算方法检出限 MDL, $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $(n-1)$ 时的 t 值,重复测定 7 次, t 取 3.143。

按照中国环境监测总站印发的《国家环境空气监测网环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规范(试行)》,对于日常运维质控过程,须有 90% 的组分(至少包括乙烷和乙烯)的方法检出限 $\leq 0.15 \text{ nmol}/\text{mol}$ 。经测试,116 种组分中有 113 种组分的检出限 $\leq 0.15 \text{ nmol}/\text{mol}$,占比为 97.41%,满足该规定技术要求,仅有 3 种组分的检出限 $> 0.15 \text{ nmol}/\text{mol}$,分别为乙醛(0.18 nmol/mol)、丙酮(0.22 nmol/mol)和间甲基苯甲醛(1.1 nmol/mol)。若按《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 1010—2018)^[9] 中的要求,57 种 PAMS 组分中须有 90% 的组分(至少包括乙烷和乙烯)的方法检出限 $\leq 0.10 \text{ nmol}/\text{mol}$ 。本研究测试的 57 种 PAMS 组分中有 92.8% 的组分其方法检出限 $\leq 0.10 \text{ nmol}/\text{mol}$,满足该标准要求。进一步分析发现,116 种组分中有 103 种组分的检出限 $\leq 0.10 \text{ nmol}/\text{mol}$,占比为 88.8%。考虑到《HJ 1010—2018》中测试的约束性条件为 57 种组分,且对 57 种组分给出了明确的规定,因此 116 种组分的测定结果可以仅作为参考,而不作为性能合格的评价指标。此外,《HJ 1010—2018》标准针对的是仪器的设计、生产和检测验收环节,对于日常运维质控,更多应参照《国家环境空气监测网环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规范(试行)》执行。

2.3 精密度与正确度

配置摩尔分数为 2.0 nmol/mol 的 116 种组分的标准气体,进行连续 7 次重复测定,计算目标化合物摩尔分数的 RSD 为精密度,平均摩尔分数与理论摩尔分数的偏差为正确度。

《国家环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规范(试行)》中规定,待测组分使用火焰离子化检测器检测时,要求其正确度 $\leq \pm 10\%$,精密度 $\leq 10\%$;待测组分使用质谱检测器检测时,要求其正确度 $\leq \pm 15\%$,精密度 $\leq 15\%$ 。经测试,116 种组分中有 103 种组分的正确度满足要求,合格率为 88.8%,其余 13 种不合格组分的正确度测试结果见表 1;116 种组分的 RSD 全部满足要求,表现出良好的精密度。

表1 116种组分中正确度不满足要求的组分

序号	名称	正确度
1	正十二烷	-52.8%
2	1,4-二恶烷	-99.1%
3	2-己酮	-39.7%
4	萘	-51.1%
5	己醛	-41.7%
6	1,2,4-三氯苯	-26.0%
7	戊醛	-21.7%
8	氯代甲苯	-19.8%
9	四氯乙烯	15.5%
10	间甲基苯甲醛	17.9%
11	一氟三氯甲烷	20.4%
12	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯-乙烷	21.0%
13	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	21.6%

2.4 期间精密度和期间正确度

配置摩尔分数为 2.0 nmol/mol 的 116 种组分的标准气体,连续 7 d 每天进行 1 次重复测定,计算目标化合物摩尔分数的 RSD 为期间精密度,计算平均摩尔分数与理论摩尔分数的偏差为期间正确度。

《国家环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规范(试行)》中规定,待测组分使用火焰离子化检测器检测时,要求其期间正确度 $\leq \pm 20\%$,期间精密度 $\leq 20\%$;待测组分使用质谱检测器检测时,要求其期间正确度 $\leq \pm 30\%$,期间精密度 $\leq 30\%$ 。经测试,116 种组分中有 109 种组分的期间正确度满足要求,合格率为 93.9%,有 7 种组分超过了指标限值,结果详见表 2;全部组分的精密度均满足要求。

表2 116种组分中期间正确度不满足要求的组分

序号	名称	期间正确度
1	正十一烷	-38.8%
2	正十二烷	-77.2%
3	异丙醇	-36.0%
4	1,4-二恶烷	-87.8%
5	氯代甲苯	-49.1%
6	1,2,4-三氯苯	-47.9%
7	萘	-64.1%

3 讨论

基于在线 GC-FID/MS 方法对 116 种 VOCs 组分进行了测试,通过对线性关系、检出限、精密度、正确度、期间精密度和期间正确度等指标进行性能检测,发现整体性能指标良好。116 种组分中,109

种组分 $R \geq 0.98$;113 种组分的检出限 ≤ 0.15 nmol/mol(其中 103 种组分的检出限 ≤ 0.10 nmol/mol);103 种组分的正确度 $\leq \pm 15\%$,所有组分的精密度均 $\leq 15\%$;109 种组分的期间正确度 $\leq \pm 30\%$,所有组分的期间精密度均 $\leq 20\%$ 。

(1)线性关系:7 种组分的 $R < 0.98$,其中正十二烷为 PAMS 组分,间甲基苯甲醛和己醛为醛酮类组分,其余均为 TO-15 组分。线性仅是标准曲线的重要指标之一,其他指标如标准曲线的范围也需要根据被测量样品浓度的范围来进行设定和考虑,且对于标准曲线的最低浓度点应结合检出限、测定下限来综合考虑,从而确保标准曲线建立的可靠性。

(2)检出限:3 种组分的检出限 > 0.15 nmol/mol,13 种组分的检出限 > 0.1 nmol/mol,其中 PAMS 组分有 4 种,醛酮类组分有 6 种,TO-15 组分有 3 种。现有方法仅通过检出限是否 > 0.1 或 0.15 nmol/mol 来判断检出能力,存在局限性。比如,正十二烷检出限满足要求,但测试标准气体摩尔分数为 0.5 nmol/mol 时响应极低,所以仅通过检出限指标判断正十二烷的检出能力存在失真问题。在实际运维质控工作中,建议将通标摩尔分数的绝对偏差也纳入一起判断。另外,对于 116 种 VOCs 多组分的分析方法,一般要求至少 58 个组分的样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内,同时至少 104 种组分的通标摩尔分数在 1~10 倍计算出的方法检出限范围内,其余的不多于 12 种组分的通标摩尔分数应不超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件,说明用于测量方法检出限的样品浓度比较合适,否则应调整样品浓度,重新进行平行分析,直至比值在 3~5 之间^[10]。

(3)正确度:表示多次重复测量所测得的量值的平均值与一个参考量值的一致程度。13 种组分的正确度超过了 $\pm 15\%$ 的要求,其中 PAMS 组分有 1 种,醛酮类组分有 3 种,TO-15 组分有 9 种。

(4)期间正确度:7 种组分的期间正确度超过了 $\pm 30\%$ 的要求,其中除正十一烷、正十二烷为 PAMS 组分,其余均为 TO-15 组分。

由以上得知,PAMS 组分中的正十二烷、TO-15 组分中的 1,4-二恶烷和萘,在线性关系、正确度、期间正确度等多个指标上均表现较差,主要由于该类物质为 VOCs 中大分子质量、高沸点的化合物,由于分析仪器进气装置的前端输送管线为塑料

材质,可能会由于吸附而造成测量的不稳定和响应较小。醛酮类组分中,间甲基苯甲醛、己醛、乙醛、戊醛在线性、检出限和正确度等一个或多个性能指标上表现较差,主要由于这类物质较容易发生反应及转化,并且采用超低温空管除水技术,温度越低,除水效果越好,也越容易造成亲水性、高沸点 VOCs 组分的损失^[11]。TO-15 组分中的 2-己酮、1,2,4-三氯苯等在线性和正确度指标上表现较差,主要由于以上物质在仪器本身的响应较低,测量误差较大。

4 结语

基于本研究条件下的有限测试结果表明,应用在线 GC-FID/MS 方法开展 116 种 VOCs 组分的在线测量具有很好的可行性,各项性能指标总体良好,基本能够满足当前环境监测的业务化需求。研究中发现的少数几个组分的监测性能指标尚无法完全满足要求,建议可以从 2 个方面进行综合考量和逐步改进。(1)对于一些实际大气中浓度极低并且长期未检出的组分,建议可以考虑从现有的 116 种组分中进行剔除,或者放宽其相应的质控要求。(2)从仪器自身监测性能优化上,对于一些吸附性强的组分,建议在设计仪器的管路时,采取惰性化处理措施,尽量减少这些组分的吸附,提高响应。部分性能指标的测试方法和评价标准尚须进一步完善,建议根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)^[11]的要求完善日常质控和评价体系。

[参考文献]

- [1] 张焯,张翼翔,杜楨宇,等. 电子制冷预浓缩-双柱气相色谱-质谱/氢火焰检测器法测定空气中 104 种挥发性有机物[J]. 色谱,2019,37(4):418-425.
- [2] 李虹杰,肖庆,韩长绵,等. 低温空管冷冻浓缩技术-GC-MS-FID 法自动监测环境空气中 VOCs[J]. 中国环境监测,2017,33(6):100-110.
- [3] 母应锋,傅寅,陆晓波,等. 对 TH_PKU-300B 挥发性有机物快速在线监测系统的改进[J]. 环境监控与预警,2016,8(1):19-23.
- [4] 黄振,梁胜文,胡柯,等. 空气中挥发性有机物在线监测系统运维及质控问题探讨[J]. 环境科学与技术,2017,40(S1):282-285.
- [5] 白石,梁胜文,黄振,等. 国产空气在线连续挥发性有机物测定仪方法及性能研究[J]. 环境科学与技术,2017,40(S1):278-281.
- [6] 姜玲,宋晓娟,李海燕,等. 罐采样-低温浓缩-气相色谱-质谱法同时测定环境空气中 116 种挥发性有机物[J]. 环境监控与预警,2021,13(3):24-30.
- [7] 魏瑶,陈勇,李佳,等. 采样罐和气袋保存 116 种挥发性有机物效果研究[J]. 中国环境监测,2021,37(3):151-162.
- [8] 张欣荣,杜慧慧. GC-MS 法同时测定气体中 117 种挥发性有机物[J]. 宁夏工程技术,2019,18(2):122-125.
- [9] 生态环境部. 环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法:HJ 1010—2018[S]. 北京: 中国环境出版集团,2018.
- [10] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版集团,2020.
- [11] 范力,黄芸,陈勇. 大气挥发性有机物自动监测技术现状[J]. 四川环境,2019,38(4):94-98.

栏目编辑 周立平

(上接第 44 页)

- [4] 彭利,罗钰,朱奕,等. 石墨炉原子吸收法测定环境水样中四乙基铅的方法探讨[J]. 中国环境监测,2009,25(6):46-49.
- [5] 公丕峰. 水中四乙基铅的氢化原子吸收测定法[J]. 环境与健康杂志,2011,28(5):435-436.
- [6] 李明,李爱荣,帅琴,等. 双气路校正-固相微萃取电感耦合等离子体质谱法测定四乙基铅[J]. 分析实验室,2007,26(6):107-110.
- [7] 胡云翔. 液液萃取-气相色谱/质谱联用法测定地表水中的四乙基铅[J]. 干旱环境监测,2018,32(2):84-87.
- [8] 谭丽,许秀艳,陈焯,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中四乙基铅[J]. 理化检验-化学分册,2015,51(10):1451-1454.
- [9] 邢冠华,刘睿,谭丽,等. 顶空/气相色谱-质谱法测定水中四乙基铅及水样保存研究[J]. 中国测试,2018,44(11):24-28.
- [10] 王玲玲,靳朝新,聂红娜,等. 自动顶空-气相色谱法测定水中四乙基铅方法研究[J]. 环境科学与技术,2014,37(5):99-101.
- [11] 刘劲松,马荻荻,叶伟红,等. 地表水中四乙基铅吹扫捕集-气相色谱/质谱分析方法研究及其应用[J]. 中国环境监测,2010,26(4):20-22.