

重点地区环境空气挥发性有机物 监测方案

安捷伦大气 VOCs 分析解决方案



大气 VOCs 监测势在必行

背景介绍

2013 年，大气污染防治行动计划实施以来，全国环境空气质量持续改善，京津冀、长三角、珠三角等重点区域 PM_{2.5} 浓度下降 30% 以上，但 2013-2016 年，第一批实施新环境空气质量标准的 74 个城市 O₃ 浓度上升 10.8%。挥发性有机物 (VOCs) 是指参与大气光化学反应的有机化合物，包括非甲烷烃类、含氧有机物、含氮有机物、含硫有机物等，是形成臭氧和 PM_{2.5} 的重要前体物。VOCs 排放还会导致大气氧化性增强，且部分 VOCs 会产生恶臭。为进一步改善环境空气质量，打好蓝天保卫战，迫切需要全面加强 VOCs 监测分析和污染防治工作。

2017 年 9 月，环保部等六部委联合印发《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》。为进一步改善环境空气质量，打好蓝天保卫战，必须全面加强挥发性有机物 (VOCs) 污染防治工作。

2017 年 12 月，环保部制定了《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》，积极推进环境空气挥发性有机物监测体系和能力建设。

监测方案解读

直辖市、省会城市及计划单列市须开展自动监测 VOCs，监测目标物数量为 117 种 PAMS 物质，TO-15 及 13 种醛、酮类物质（不做硬性要求，根据仪器配置情况，必须要全部测试，每小时 1 组监测数据）。

表 1. 手工采样监测方案要求

序号	城市类别	个数	监测项目	目标物数量	采样方法及频率
1	直辖市	4	- 57 种 PAMS 烃类化合物 - TO15 卤代烃、OVOC	117	罐采样（常规 1 次/6 天、加密为 8 次/天）
	省会城市	15	- 13 种醛酮类 OVOC		采样管采样（常规 1 次/6 天、加密为 1 次/天）
2	地级城市	59	- 57 种 PAMS 烃类化合物 - 13 种醛酮类 OVOC	70	罐采样（常规 1 次/6 天） 采样管采样（常规 1 次/6 天）

表 2. 手工采样测试方法及依据

物质	测试方法	方法依据	备注
57 种 PAMS 清单中的挥发性有机物	气相色谱-氢火焰离子化检测法	US EPA PAMS (EPA/600-R-98/161)	罐采样，双柱双 FID
	气相色谱-质谱法	《环境空气挥发性有机物的测定罐采样气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)	本方法不适用于低碳物质的测定
13 种含氧挥发性有机物（醛、酮类）	高效液相色谱法	《环境空气醛、酮化合物的测定高效液相色谱法》(HJ683-2014)	吸附管采样
	气相色谱-质谱法	《环境空气挥发性有机物的测定罐采样气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)	罐采样
47 种其它挥发性有机物（PAMS 未涉及的 TO-15 物质）	气相色谱-质谱法	US EPA TO 15	罐采样
		《环境空气挥发性有机物的测定罐采样气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)	罐采样

分析 PAMS 物质的秘密武器：Deans Switch 中心切割系统

表 3. 整体解决方案示意图

VOC (117 种)	PAMS (57 种)	TO-15 (47 种)	醛酮类 (13 种)
采样	罐或气袋		DNPH 采样管
前处理预浓缩	液氮制冷或电子制冷	液氮制冷或电子制冷	
仪器选择	Dean switch GCMS/FID	GCMS	HPLC

Agilent Deans Switch 中心切割系统，可将 C2-C3 化合物切割到 Plot Q 柱使用 FID 进行分析，C4 以上的化合物则使用 GC/MS 进行分析。

- Agilent 7890 GC，配备分流/不分流进样口、FID 检测器、液氮冷却柱温箱、Deans Switch 中心切割系统和 PCM
- Agilent 5977B GC/MS，配备质谱接口
- 色谱柱：Agilent HP-Plot Q PT, 30 m, 0.32 mm, 20 μm；Agilent J&W DB-1 色谱柱，60 m x 0.25 mm x 1.0 μm

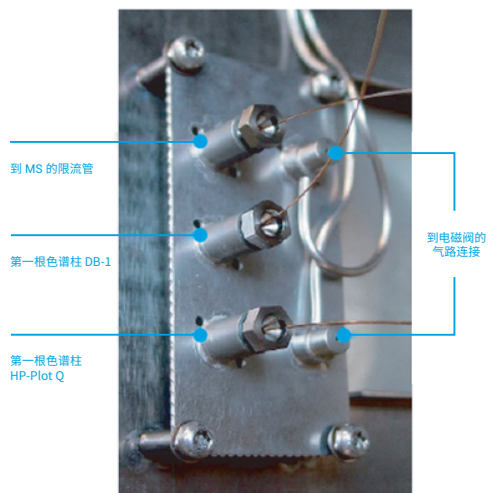
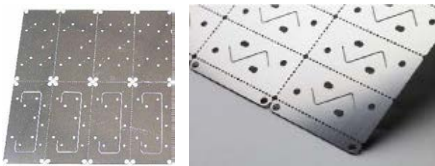


图 1. Deans Switch 中心切割流路图

微板流路控制中心切割技术—安捷伦专有技术 Deans Switch

- 光化学蚀刻，零死体积
- 两片流路微板用扩散焊接成为一个可靠整体
- 微小、精细的外形具有快速的热响应
- 凸点焊接技术保证无泄漏
- 内表面脱活保证高惰性
- 可进行反吹



UltiMetal Plus 可塑金属密封垫

- 经过上千次高达 350 °C 高温运行也不会松动（无泄漏）
- 专利去活化处理，唯一一种不会将活性点引入流路的密封垫



图 2. UltiMetal Plus 可塑金属密封垫

Agilent Deans switch 计算软件

Agilent Deans switch 计算软件可自动计算流量、压力、限流管长度等参数。

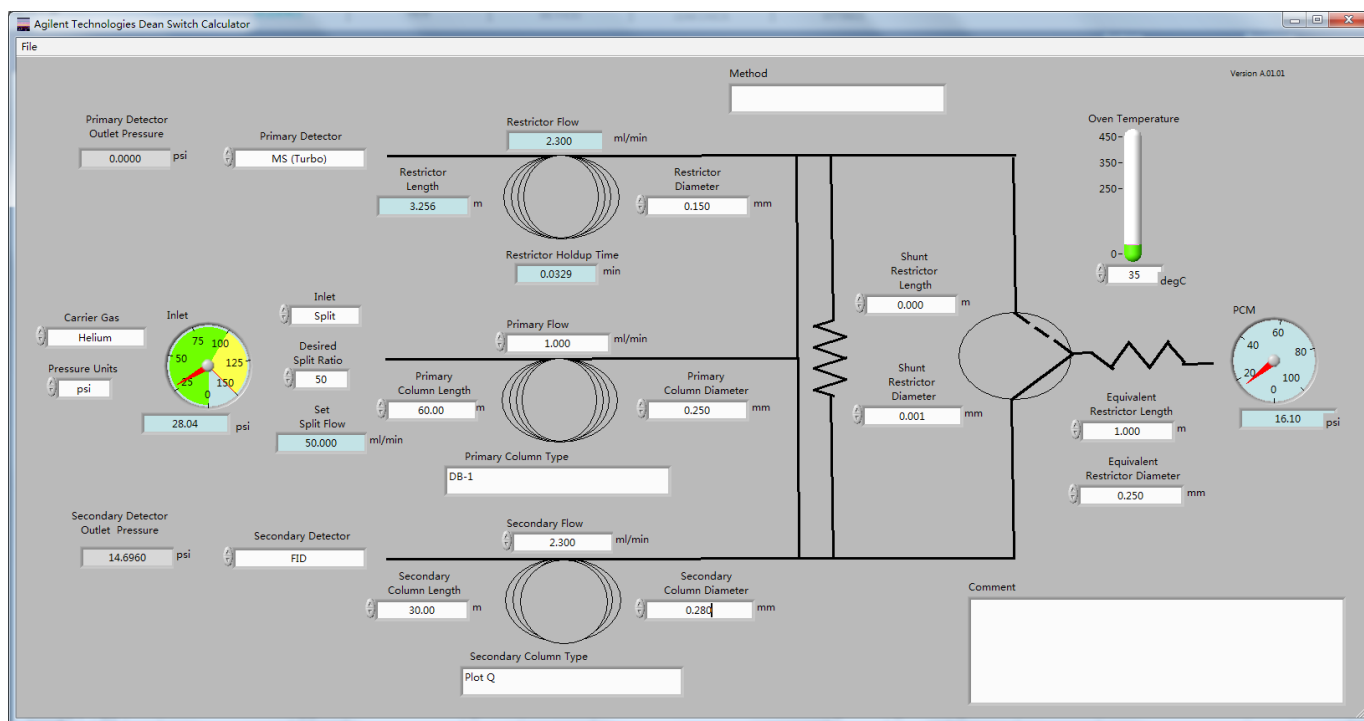


图 3. 软件操作界面

安捷伦大气 VOCs 分析实例详解

使用罐采样-大气预浓缩仪结合 5977B GC/MS Deans switch 中心切割技术分析 PAMS 及 TO-15 化合物

仪器配置

- Agilent 7890B 气相色谱联用系统, 配备分流/不分流进样口、FID 检测器、液氮冷却柱温箱、Deans Switch 中心切割系统、PCM 流量控制模块
- Agilent 5977B 气相色谱质谱联用仪, 配备 Inert Plus 离子源
- 内壁惰性化处理的不锈钢采样罐 (容积 3.2 L, 容积 6 L)、液氮罐

试剂

- 标准气: 57 种 PAMS 臭氧前体物标准气体 (1 $\mu\text{mol/mol}$, 1 L)、65 种 TO-15 标准气 (1 $\mu\text{mol/mol}$), 均购自 LINDE 公司
- 内标标准气: 组分为一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5、4-溴氟苯 (1 $\mu\text{mol/mol}$, 1 L), 购自 LINDE 公司

样品准备

- 标准气使用气:

使用气体稀释装置将两种标准气混合用高纯氮气稀释至 10 nmol/mol (内标气稀释至 100 nmol/mol), 可保存 30 天。

- 样品采集和制备:

将清洗后并抽成真空的采样罐带至采样点, 安装流量控制器和过滤器后, 打开采样罐阀门, 开始恒流采样, 在设定的恒定流量所对应的采样时间到达后, 关闭阀门, 用密封帽密封。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压, 具体参见 HJ/T194。实际样品分析前, 须使用真空压力表测定罐内压力, 若罐压力小于 83 kPa, 必须用高纯氮气加压至 101 kPa, 并计算稀释倍数。

- 样品测定:

将制备好的样品连接至气体冷阱浓缩仪, 取 400 ml 样品浓缩分析, 同时加入 50 ml 内标标准使用气, 使用仪器条件分析

分析结果

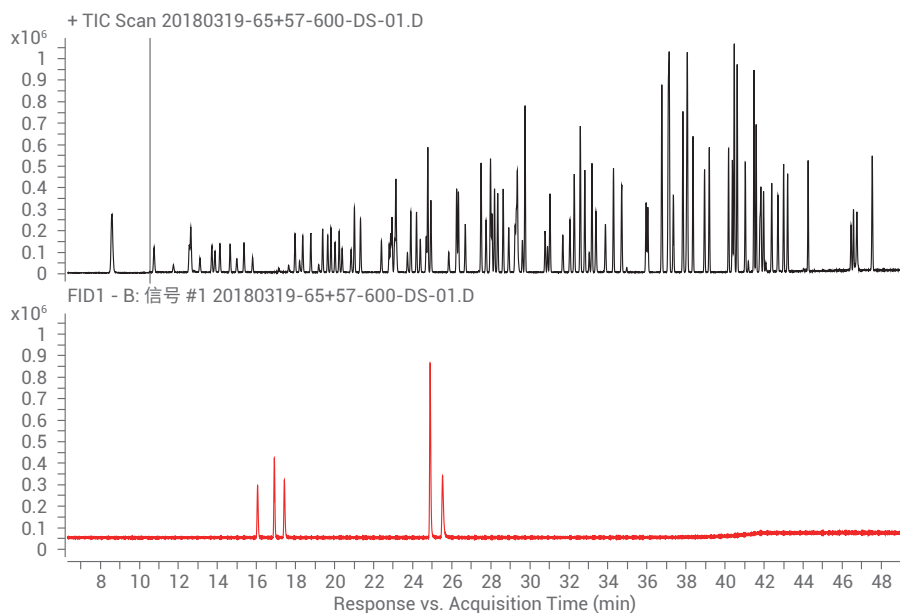
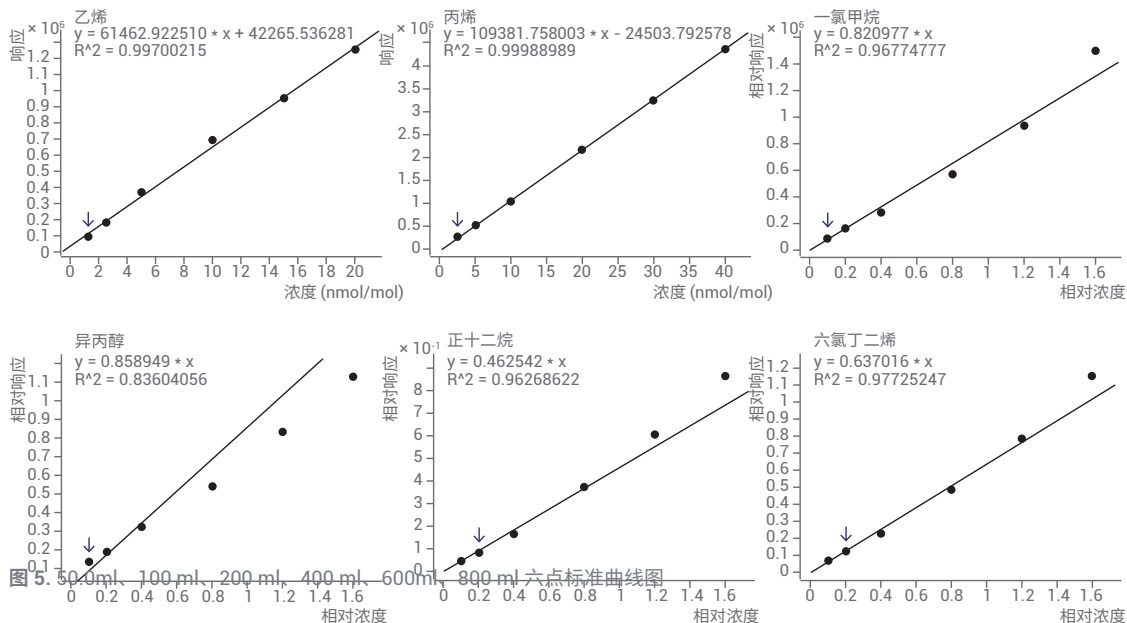


图 4. 一针进样分析 104 种 PAMS 和 TO-15 化合物结果色谱图

分别抽取 50.0 ml、100 ml、200 ml、400 ml、600 ml、800 ml 混合标准使用气，同时加入 50.0 ml 内标标准使用气绘制六点校准曲线，相当于校准点浓度范围在 1.25-20 nmol/mol。



测试高含水样品 RH-100% 样品的重复性，配置 RH-100% 的 2.5 nmol/mol 的混合标准气体，连续五针进样，测定重复性。

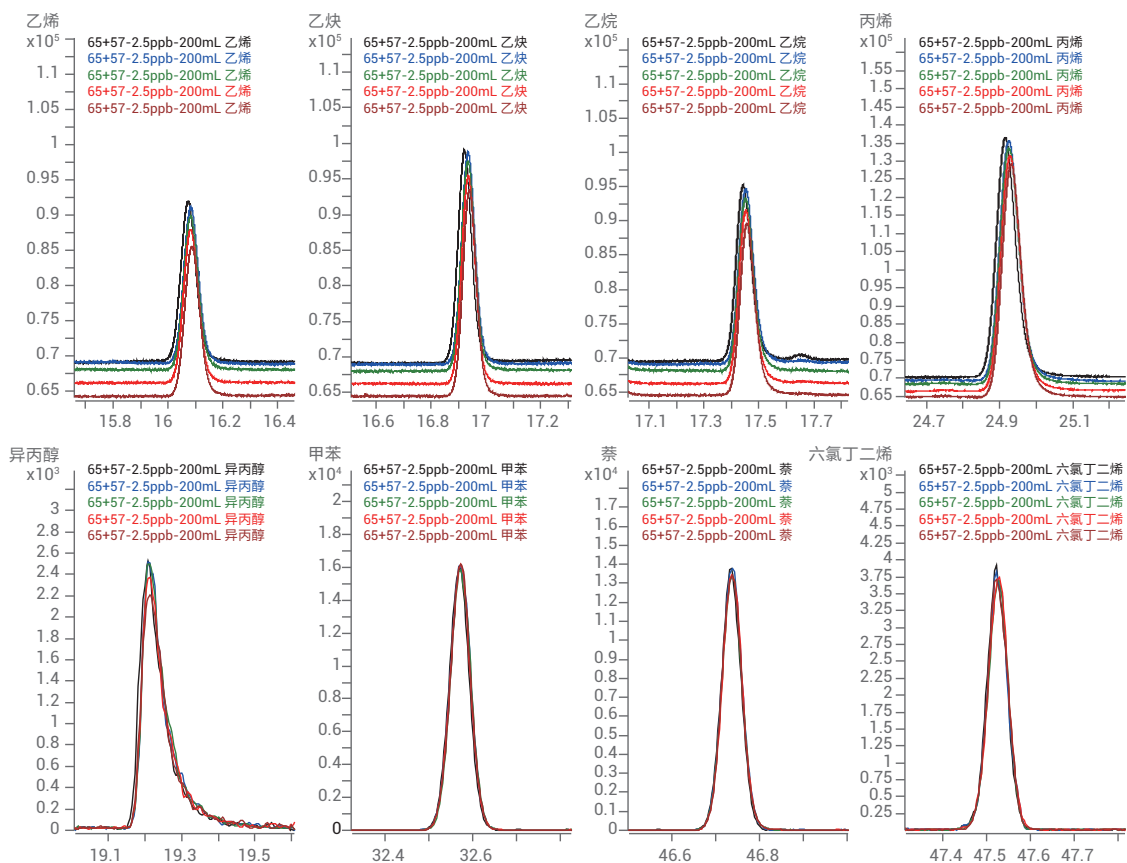


图 6. 高含水 RH-100% 样品 2.5 nmol/mol 的混合标准气体，连续五针进样色谱图

使用液相色谱分析 13 种醛酮化合物

《HJ 683-2014 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》规定了测定环境空气中醛酮类化合物的高效液相色谱法，适用于环境空气中 13 种醛酮类化合物的测定，包括：甲醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、丁酮丁醛、苯甲醛、戊醛、对甲基苯甲醛、己醛。

表 3. HJ 683-2014 标准中的 13 种醛酮化合物

序号	化合物名称	英文名称	CAS 号	检出限 (µg/m³)	测定下限 (µg/m³)
1	甲醛	formaldehyde	50-00-0	0.28	1.12
2	乙醛	acetaldehyde	75-07-0	0.43	1.72
3	内烯醛、丙酮	acrolein\acetone	107-02-8\67-64-1	0.47	1.88
4	丙醛	propionaldehyde	123-38-6	0.71	2.85
5	丁烯醛	crotonaldehyde	123-73-9	0.76	3.05
6	甲基丙烯醛	methacrolein	78-85-3	0.67	2.70
7	2-丁酮	2-butanone	78-93-3	0.67	2.70
8	正丁醛	butyraldehyde	123-72-8	0.74	2.96
9	苯甲醛	benzaldehyde	100-52-7	1.37	5.47
10	戊醛	valeraldehyde	110-62-3	0.91	3.66
11	间甲基苯甲醛	m-tolualdehyde	620-23-5	1.69	6.76
12	己醛	n-hexaldehyde	66-25-1	1.41	5.64

安捷伦针对醛酮化合物的检测开发了高效液相色谱解决方案，从短小精悍的 Agilent 1220 Infinity II LC 到高端大气的 Agilent 1290 Infinity II LC，从经典的 HPLC 条件，到快速高效省钱省时的 UHPLC 条件一应俱全。

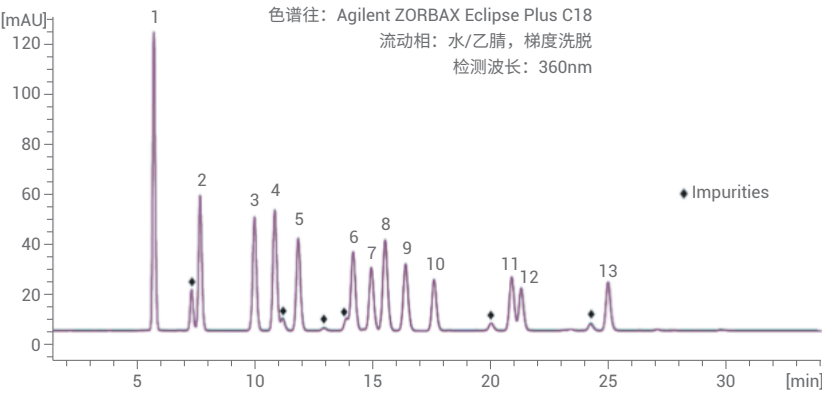


图 7. 使用 Agilent 1220 液相色谱仪检测 13 种醛酮类化合物

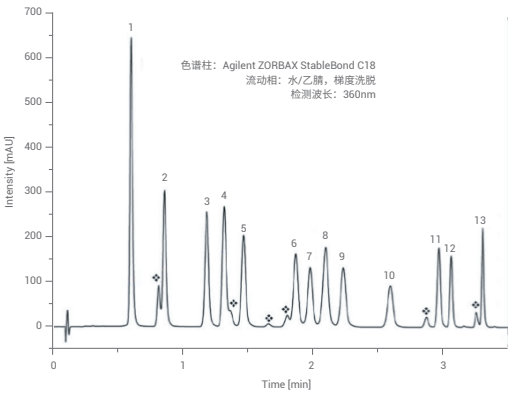


图 8. 使用 Agilent 1290 液相色谱系统对 13 种醛酮化合物进行超高效液相色谱（UHPLC）分析

采用气相色谱结合双 FID 检测器检测 57 种 PAMS 化合物

仪器

- Agilent 7890B 气相色谱仪，配备气相配置分流／不分流进样口、双 FID 检测器、Deans Switch 中心切割系统、PCM 流量控制模块
- 内壁惰性化处理的不锈钢采样罐（容积 3.2 L、容积 6 L）或采样袋
- 气体采集装置，配置 Air Server-xr UNITY-xr，EPC 气体流路模块、Kori-xr 水管理装置、Markes Basic Starter Kit for Unity 2、冷阱
- 色谱柱信息（双柱）：Agilent J&W HP-PLLOT Al₂O₃ S, 50 m, 0.32 mm, 8 μm，结合 2PT（专利颗粒物捕集阱）；Agilent J&W DB-1, 60 m, 0.25mm, 1.00μm

标气和内标物：

- 标准气：57 种 PAMS 臭氧前驱物标准气体（1 μmol/mol，1 L）
- 内标标准气：组分为一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5、4-溴氟苯（1 μmol/mol，1 L）

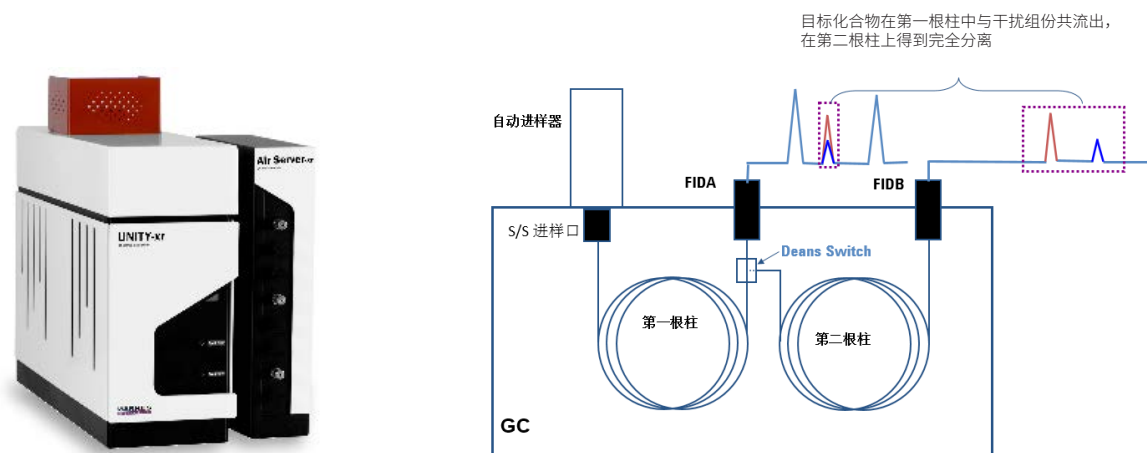


图 9. 气相色谱结合双 FID 配置示意图

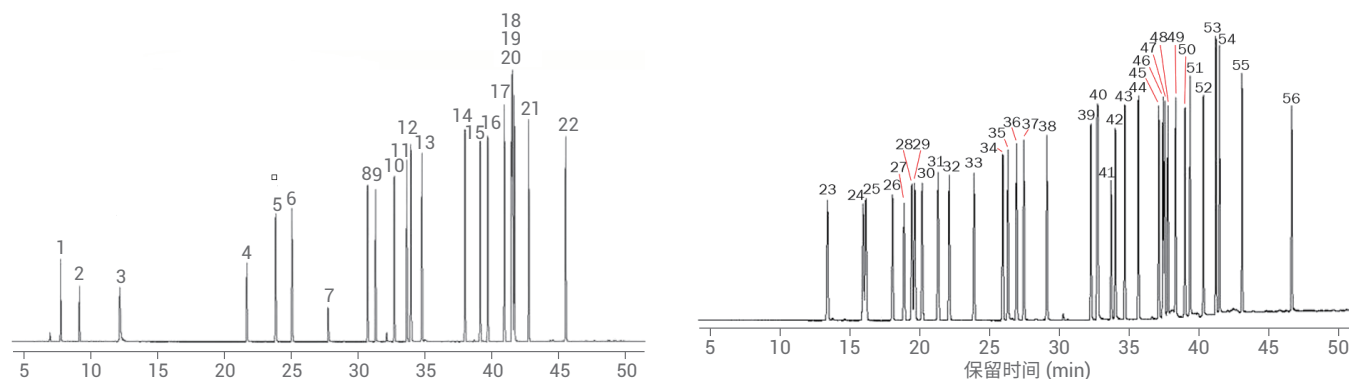


图 10. 采用双柱系统结合双 FID 检测器，分析 ppb 级 56 种 PAMS 标准气体的色谱图

环境空气中 VOCs 数据处理的挑战与应对策略

面对众多目标化合物，如何准确有效分析采集到的 VOC 数据

应对策略：Library Editor 智能数据库编辑软件

- 专属数据库拥有独特优势
- 目标物分析中，可以迅速准确地查找到目标物信息，不会引入其他化合物的干扰
- 此专属数据库可以直接在安捷伦 Masshunter 质谱软件平台中被调用，进行目标物智能定性分析

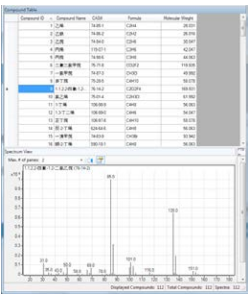


图 11. Library Editor 智能数据库编辑软件操作界面

针对样品中的非目标化合物，如果快速准确进行定性判定

应对策略：Unknown Analysis 未知物智能分析软件

- 进入到未知物分析软件的方法编辑界面
- 其他参数可使用缺省值



图 12. 操作示意图

面对软件自动分析结果，如何快速进行人工审核

应对策略：批量处理数据概览功能、化合物概览功能

应用实例：空气样品未知物分析软件定性结果

- 共检索到匹配度大于 80% 的化合物共计 41 个
- 分析时间为 1 min
- 软件分析功能：自动解卷积、自动谱库匹配、自动出具定性分析报告

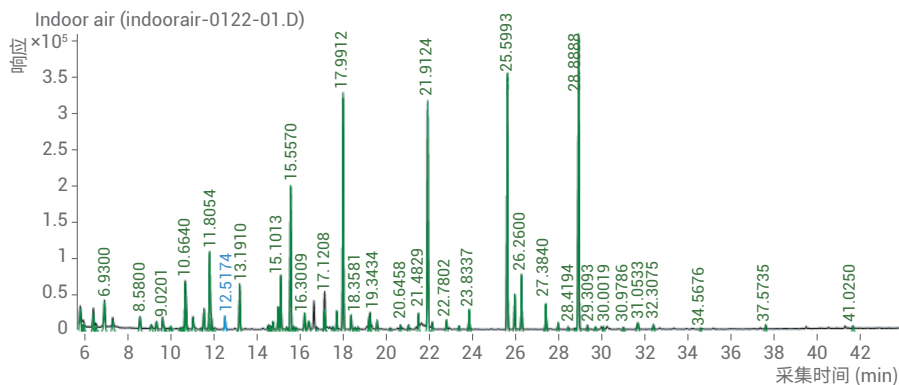


图 13. 未知物定性色谱图实例

多离子的验证信息加上映射谱图，为定性提供全面判定依据。

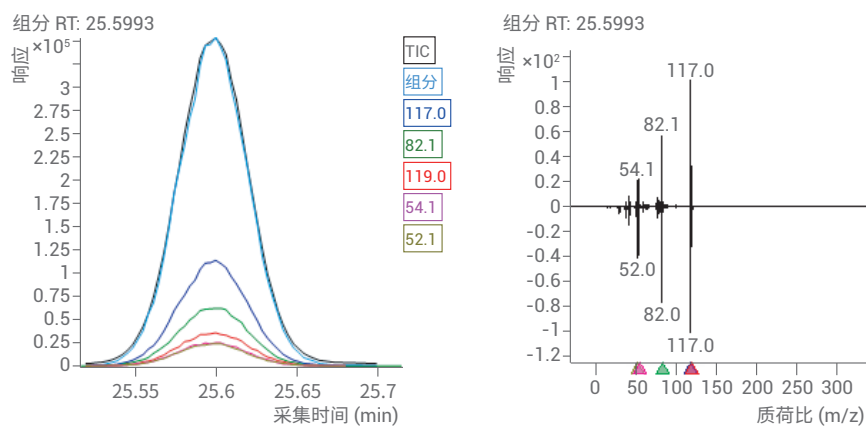


图 14. 多离子验证色谱图实例

所以，Agilent Masshunter 软件具有功能强大、简单易用的特点，既能满足复杂样品中目标化合物和非目标化合物的准确定性分析，又能满足高通量样品快速人工核查的定性需求。

安捷伦 VOCs 解决方案提供完整细致的现场服务

安捷伦针对客户实际需求，提供完整的解决方案与可靠的现场服务支持，给您值得信赖的答案。

- 易于使用、可靠的仪器
- 创新的分析流程
- 快速的高通量分析
- 专家队伍的支持
- 考虑预算的综合解决方案



查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018 年 10 月 10 日，中国出版
5994-0204ZHCN

