

Study on the Total Characterization Method and Monitoring Method of Volatile Organic Compounds in Ambient Air and Exhaust Gas

Ping Lu

Jintan Branch of Changzhou Ecological Environment Monitoring Center

Email: 93327007@qq.com

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are highly active and volatile, the emission and accumulation of VOCs in the environment have an important impact on human health and ecosystem, and have important significance for the characterization and monitoring of total VOCs in the ambient air and exhaust gas. This paper briefly discusses the sources of VOCs waste treatment, transportation, industrial production and other sources in ambient air and waste gas, and deeply discusses the characterization mode of VOCs total amount in ambient air and waste gas and the monitoring methods of gas chromatography, film sampling method, ion migration method and so on, for reference.

Keywords: Ambient Air; Total Amount Representation; Monitoring Method

环境空气和废气中挥发性有机化合物总量表征方式及监测方法研究

陆平

常州市生态环境监控中心金坛分中心

摘要: 挥发性有机化合物(VOCs)由于其高度活性和可挥发性, VOCs 在环境中的排放和积累对人类健康和生态系统产生了重要的影响, 对环境空气和废气中 VOCs 总量的表征和监测具有重要的意义。本文简单讨论环境空气和废气中 VOCs 废弃物处理、交通运输、工业生产等来源, 深入探讨环境空气和废气中 VOCs 总量表征方式及气相色谱法、薄膜采样法、离子迁移法等监测方法, 以供参考。

关键词: 环境空气; 总量表征; 监测方法

引言

在现代工业和生活活动中, 挥发性有机化合物 (VOCs) 的释放已成为一个严重的环境问题。这些化合物具有高度挥发性和低溶解度的特点, 使它们易于进入大气中并扩散到更广阔的范围。VOCs 包括各种有机物, 如苯、甲醛、二甲苯和乙酸乙酯等, 它们来自于化石燃料燃烧、化工生产、汽车尾气、油漆涂料、清洁剂等。这些物质对人体健康和环境造成潜在的威胁, 例如引发呼吸系统问题、臭氧生成和全球变暖等。为了有效监测和评估环境中 VOCs 的总量, 科学家已经开发了一系列的表征方式和监测方法, 为人类健康和可持续发展作出积极贡献。

1 环境空气和废气中 VOCs 的主要来源

挥发性有机化合物 (VOCs) 在环境空气和废气中的主要来源包括以下几个方面: 第一, 工业生产和加

工过程。包括石化、化工、油漆、涂层、印刷、半导体制造等行业。这些工业过程中使用的溶剂、溶剂混合物、涂料、颜料、胶黏剂等会释放 VOCs。第二，交通运输。汽车、卡车、火车、船只等尾气中的挥发性化合物是环境空气中 VOCs 的重要来源。尾气中的挥发性有机化合物主要来自燃油的不完全燃烧以及汽车发动机和车辆油箱的蒸发。第三，家居和办公室的室内污染源。家具、地毯、建筑材料、清洁剂、空气清新剂、油漆、香薰产品等释放的挥发性有机物质是室内空气中 VOCs 的重要来源。第四，废弃物处理。垃圾填埋场和污水处理厂释放的有机废气中也含有大量的挥发性化合物。第五，自然源。植物释放的挥发性化合物也是环境空气中的 VOCs 之一。例如，树木和植物的挥发性有机物质可以通过挥发、交换气体和代谢产生。

2 VOCs 总量表征方式

2.1 环境空气中 VOCs 总量的表征方式

环境空气中挥发性有机化合物（VOCs）是一类对人体健康和环境产生潜在影响的重要污染物。为了评估和监测环境空气中 VOCs 的污染程度，相关研究者和机构提出了多种表征方式。其中，以 VOCs 总量表征方式为主要评价指标，能够综合考虑各类 VOCs 的贡献，具有较高的可行性和实用性。一种常用的 VOCs 总量表征方式是以总挥发有机化合物（TVOC）浓度作为评价指标。TVOC 是环境空气中所有可挥发有机化合物的总和，包括饱和和不饱和的化合物。常见的 TVOC 检测方法包括气相色谱-质谱联用技术，通过对采样空气中的有机化合物进行分离和定性分析，从而得到 TVOC 的浓度值。以 TVOC 浓度为表征方式，能够直观反映环境空气中 VOCs 的总体污染程度，为环境污染的评估和监测提供重要参考依据。另一种表征方式是通过以特定 VOCs 物种为指标，并结合其浓度进行评价。VOCs 种类繁多，不同物种对健康和环境的影响程度不同，因此以特定物种的浓度来表征 VOCs 污染也具有重要意义。例如，苯、甲醛、二甲苯等常见的有害 VOCs 物种，其浓度高低与室内空气质量密切相关。针对具体的污染情况，可以制定相应的控制标准，对特定物种的浓度进行限制和监测，以达到保护环境和人体健康的目的。此外，还可以采用 VOCs 排放强度和总量的关系来进行表征。VOCs 的排放强度指的是单位面积或单位时间内释放到大气中的 VOCs 总量，可通过监测和测算来获取。通过监测某一区域或单位排放的 VOCs 总量，并结合其排放强度进行计算，能够反映出该区域的 VOCs 污染程度。这种表征方式对于制定控制措施和监测排放源的效果具有一定指导意义。

2.2 废气中 VOCs 总量的表征方式

对于废气中 VOCs 的总含量，其界定比较清晰，按照 GB37822-2019 《挥发性有机物无组织排放标准》的规定，对于 VOCs 的总含量，依据产业特点及环保法规的需要，可以选择 TVOC 或 NMHC 两种主要的污染物指标。其中，TVOC 是指通过规定的监测方法，对废气中的单个 VOCs 物质进行测量，相加而得到 VOCs 物质的总量，以单个 VOCs 物质的质量浓度之和计。并在实践工作中，根据所期望的分析成果，将各单一 VOCs 的含量超过 90%，经过测定，相加而得到；而 NMHC 则是通过特定的监控与分析手段，利用氢火焰电离检测器检测到的除了沼气以外的其他气体有机物的总量^[1]。TOC 是测定废气中有机碳总量的一种方法。它通过检测废气中有机物在高温下燃烧后产生的二氧化碳（CO₂）的量来间接估计 VOCs 的总量。如果需要对特定的挥发性有机物进行监测和控制，可以选择检测特定的 VOCs。常见的一些 VOCs 包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯等。测量单位可以是 ppm（百万分之一）或 ppb（十亿分之一）。

3 VOCs 的监测方法

3.1 气相色谱法

气相色谱法（Gas Chromatography, GC）是一种基于物质在气相流动条件下在固定相上分布系数差异而实现物分离与分析的方法。它被广泛应用于挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）的监测

与分析。气相色谱法的基本原理是将待测样品挥发并蒸发为气态，然后通过气相载气流动，经过色谱柱内的固定相进行分离，最后使用检测器进行检测和分析。该方法首先需将待测样品中的有机化合物提取或吸附到固相吸附剂或液体提取剂中，然后将其注入色谱柱进行分离。气相色谱法的色谱柱通常由不同材料构成，如聚酯、硅胶、聚醋酸乙烯等，不同色谱柱可以用于分析不同种类的 VOCs。色谱柱内的固定相会通过一系列的物理和化学相互作用与待测样品中的有机化合物发生分离。在色谱柱内部，有机化合物在固定相与气相之间不断地吸附和解吸，不同的化合物根据它们与固定相的亲疏水性质以及分子量等特性在柱内具有不同的分布系数，从而在柱上产生不同的保留时间，实现了有机化合物的分离。气相色谱法的检测器常用的有火焰离子化检测器（Flame Ionization Detector, FID）、电子捕获检测器（Electron Capture Detector, ECD）、质谱检测器（Mass Spectrometry Detector, MSD）等。这些检测器可以根据不同性质的有机化合物产生不同的响应信号，进而定量分析样品中的 VOCs 含量^[2]。

3.2 薄膜采样法

薄膜采样法（Thin Film Sampling）是一种常用的挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）监测方法。该方法通过使用特定的膜材料，在环境中吸附和捕集 VOCs，并对其进行分析和测量。薄膜采样法的原理是利用薄膜的物理和化学性质，使其能够与环境中的 VOCs 发生吸附。膜材料通常是多孔性材料，如聚合物、硅胶或陶瓷等，其表面积较大，具有较强的吸附能力。这些膜材料通常经过特殊处理，如化学修饰或添加吸附剂，以增强其吸附能力和选择性。在实际应用中，可将薄膜部署在采样设备中，以便在目标环境中接触被监测的空气或水样品。当空气中的 VOCs 接触到薄膜表面时，它们会通过吸附作用在薄膜上停留。吸附的 VOCs 会在薄膜上积累，形成化学浓度梯度，从而实现了 VOCs 的采集。采样时间的长短可根据监测需求和目标物的浓度范围而定。完成采样后，可以选择多种方法对薄膜中吸附的 VOCs 进行分析。常用的分析方法包括热解吸法、溶剂抽提法、气相色谱法（Gas Chromatography, GC）等。这些方法能够将吸附在薄膜上的 VOCs 从膜表面或膜内释放出来，并将其分离和定量。通过这些分析方法，可以得到目标环境中 VOCs 的种类和浓度信息。然而，薄膜采样法存在一些限制。首先，选择合适的薄膜材料和处理方式对于不同的 VOCs 可能需要进行定制，这可能增加了监测方法的复杂性和成本。其次，薄膜采样法对于挥发性有机化合物的吸附能力和选择性有一定的限制，对于一些极性物质可能不够敏感^[3]。

3.3 离子迁移法

离子迁移法（Ionic Migration Method）是一种常用的挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）监测方法，它通过分析 VOCs 在电场作用下的迁移速率来进行测量和分析。离子迁移法的原理基于 VOCs 分子在电场作用下的迁移现象。该方法通常使用离子迁移管（Ionic Migration Tube）作为监测装置。离子迁移管是一个封闭的管道，内部有两个电极，这些电极可以建立一个电场。在实际应用中，待测样品被充填在离子迁移管的一端，形成一个闭合系统。通过施加电场，VOCs 分子在电场作用下开始迁移，并被吸附在迁移管内部。迁移管的内部通常涂有吸附剂，以增加对 VOCs 的捕集效率。随着时间的推移，VOCs 分子将从待测样品内部向迁移管的另一端迁移。根据 VOCs 分子在电场作用下的迁移速率，可以计算出它们的迁移距离。迁移管中所积累的 VOCs 含量与迁移距离之间存在一定的关系，这可以用来定量分析待测样品中的 VOCs 浓度。为了提高监测的准确性和灵敏度，离子迁移法通常会结合气相色谱法（Gas Chromatography, GC）或质谱法（Mass Spectrometry, MS）进行分析。根据监测目标 and 需求，可以选择合适的 GC 或 MS 技术，将从离子迁移管中获得的 VOCs 样品进行分离和定量。然而，离子迁移法存在一些限制。首先，VOCs 分子的迁移速率受到多种因素的影响，如电场强度、迁移管的材料和尺寸等，这些因素可能会导致测量结果的误差。其次，该方法对于高沸点和极性物质的测量敏感性较低。此外，离子迁移法还受到环境条件和采样装置等因素的影响^[4]。

3.4 质谱法

质谱法是一种常用的挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 监测方法, 它通过分析 VOCs 分子的质量-电荷比来进行检测和定量。质谱法基于 VOCs 分子在质谱仪中的离子化和质谱分析过程。该方法涉及样品的蒸发、离子化、离子分析和质谱图谱的处理等步骤。首先, 样品通常通过加热或其他适当的方法进行蒸发, 将 VOCs 分子从样品中释放出来。蒸发后的 VOCs 进入质谱仪, 如气相色谱-质谱 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) 或直接质谱仪 (Direct Mass Spectrometry, DMS)。在质谱仪中, VOCs 分子通过电子轰击 (Electron Impact, EI) 或化学离子化等方法转化为离子。这些离子通过系统中的电场加速进入质谱分析器中。在质谱分析器中, 离子经过一系列的质量分离和选择过程, 根据它们的质量-电荷比分离和收集。根据离子在电场中的运动轨迹和时间, 可以确定它们的质量。通过测量离子的质量和相对丰度, 可以获得 VOCs 的质谱图谱。每个 VOCs 分子具有独特的质谱图谱, 可以用来确认 VOCs 的存在、定量测量和结构鉴定。质谱法具有许多优点。首先, 质谱法具有高灵敏度和高分辨率, 能够准确测量低至 ppbv 甚至更低水平的 VOCs 浓度。其次, 质谱法具有高选择性, 可以同时监测和分析多种不同类型的 VOCs。此外, 质谱法能够实现即时和快速的分析, 无需复杂的样品前处理过程。它在环境监测、工业应用和科学研究等领域中被广泛应用。然而, 质谱法也存在一些限制。首先, 质谱仪设备和操作条件较为复杂, 对操作人员的要求较高。其次, 对于复杂的样品矩阵, 可能存在共有峰和干扰物的问题, 需要进行适当的样品预处理和背景校正^[5]。

3.5 光谱法

光谱法是一种常用的挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 监测方法, 它基于 VOCs 分子在特定波长范围内的吸收、发射或散射光线的特性来进行测量和分析。光谱法包括紫外可见光谱法 (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis)、红外光谱法 (Infrared Spectroscopy, IR)、拉曼光谱法 (Raman Spectroscopy)、荧光光谱法 (Fluorescence Spectroscopy) 等。不同的光谱法适用于不同的 VOCs 分析和监测需求。紫外可见光谱法利用 VOCs 对可见光和紫外光的吸收或发射特性进行分析。该方法通过测量可见光和紫外光通过样品后的相对强度变化, 得到 VOCs 的浓度信息。紫外可见光谱法具有操作简单、快速、低成本的优点, 适用于 VOCs 含量较高的样品。红外光谱法基于 VOCs 分子对于红外光的吸收特性来进行分析。该方法通过测量样品中 VOCs 分子在红外光中吸收的特定波长, 可以得到 VOCs 的结构信息和浓度数据。红外光谱法具有高度选择性、非破坏性的特点, 适用于各种样品类型, 但对于浓度较低的 VOCs 监测相对不敏感。拉曼光谱法基于 VOCs 分子对于激光散射的特性进行分析。该方法通过测量样品中 VOCs 分子与激光发生散射的光谱特征, 得到 VOCs 的结构和浓度信息。拉曼光谱法具有高灵敏度、非破坏性的特点, 可以在非接触的情况下进行样品分析, 适用于各种样品矩阵。荧光光谱法基于 VOCs 分子在吸收光能后发射的荧光特性进行分析。该方法通过测量样品中 VOCs 分子在特定波长范围内荧光发射的强度来确定 VOCs 的浓度。荧光光谱法具有高灵敏度、高选择性的特点, 但对于样品的背景荧光影响较大, 需要特殊的样品前处理和背景校正。光谱法作为一种 VOCs 监测方法, 具有操作简便、快速、非破坏性、高灵敏度和高选择性的优点。它可以用于各种样品矩阵的分析和监测, 包括大气中的 VOCs、水体、土壤、食品等。然而, 光谱法在应用中也面临一些挑战, 如背景干扰、矩阵效应和标准品校准等。因此, 在实际应用中, 需要根据具体需求选择合适的光谱方法, 并结合样品前处理和数据校正等技术, 以确保准确、可靠的 VOCs 分析结果。

4 结束语

环境空气和废气中挥发性有机化合物 (VOCs) 的总量表征方式和监测方法对于环境保护和人类健康至关重要。通过准确评估和监测 VOCs 的总量, 能够及时了解环境中的污染程度, 并采取相应的措施来减少其排放和影响。未来的发展将进一步提高监测方法的准确性和实时性, 并研究出更综合、精准的表征方式。

同时，对于 VOCs 的治理和减排策略的研究也将成为环境保护的重要方向。通过全面深入地研究和应用，能够更好地保护环境、改善空气质量，实现人与自然的和谐共存。

参考文献

- [1] 戴健,董浩,张丽等.船舶涂装车间 VOCs 废气排除效果数值模拟[J].造船技术,2023,51(03):38-43.
- [2] 邢传胜.移动式 VOCs 处理系统在炼厂特殊工况下的应用[J].油气田环境保护,2023,33(03):39-43.
- [3] 魏翹楚,王佳怡,陈智超等.石油化工企业常见 VOCs 及健康风险评价[J].当代化工研究,2023(12):63-66.
- [4] 张明明,邵旻,陈培林等.长三角地区 VOCs 排放特征及其对大气 O₃ 和 SOA 的潜在影响[J].中国环境科学,2023,43(06):2694-2702.
- [5] 李承.环境空气和废气中 VOCs 总量表征方式及监测分析方法研究[J].环境保护与循环经济,2023,43(02):83-86+90.