

大气中痕量挥发性有机物分析方法研究

王跃思, 孙扬, 徐新, 修天阳, 王迎红

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要: 利用自行研制的累积式大气采样装置, 大气痕量有机物二步冷冻浓缩进样系统和气相色谱/质谱 (GC/MS) 联用技术对大气中的痕量挥发性有机物进行分析 (CCS-GC/MS), 并对分析方法进行了评估。结果表明, CCS-GC/MS 系统将单纯 GC/MS 分析大气中痕量挥发性有机物检测下限体积分数值从 10^{-6} 量级扩展到 10^{-12} , 39 种目标化合物平均响应因子为 $2.9 \times 10^{-12} \text{ A}^{-1}$, $1\,000 \text{ cm}^3$ 进样量最低检出限体积分数值为 $7 \times 10^{-12} \sim 40 \times 10^{-12}$; 流出峰保留时间定性分析相对平均偏差 $< 2.5\%$, 对目标化合物定性分析准确率达到 100% ; $0 \sim 400 \times 10^{-9}$ 浓度范围内外标定量曲线 r^2 平均值大于 0.99 ; 回收率为 $88\% \sim 111\%$, 平均值 $100.8\% \pm 5.6\%$; 精密误差 $2\% \sim 14\%$, 平均 6.6% 。

关键词: 大气; 深冷浓缩; 挥发性有机物; 评估; 偏差

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0018-06

Measurement Method Research on Trace Volatile Organic Compounds in Atmosphere

WANG Yue-si, SUN Yang, XU Xin, XIU Tian-yang, WANG Ying-hong

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: An automated accumulation sampling system and a method of two-step Cryo-Concentrated System combined with Gas Chromatography/Mass Spectrometry (CCS-GC/MS) are introduced. The method is evaluated by a set of special experiments and the results are demonstrated. The lowest limit volume concentrations of the measurement is expanded from 10^{-6} to 10^{-12} using CCS-GC/MS instead of the normal method of GC/MS and the average response factor of 39 object compounds is $2.9 \times 10^{-12} \text{ A}^{-1}$. When injection volume of air sample reaches $1\,000 \text{ cm}^3$, the lowest limit is $7 \times 10^{-12} \sim 40 \times 10^{-12}$; CCS-GC/MS may identify all the objective chemical species in the atmosphere samples, with average 2.5% bias of retention time for 39 GC peaks. Within $0 \sim 400 \times 10^{-9}$, the concentration of all the objective compounds can be calculated by standard curve individually (average r^2 above 0.99) and accurately. The recollect rate is $88\% \sim 111\%$, at average of $100.8\% \pm 5.6\%$; and the bias of precision is $2\% \sim 14\%$, at average of 6.6% .

Key words: atmosphere; cryo-concentration; trace volatile organic compounds; evaluation; bias

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOC) 是大气中一类十分重要的污染物, 其特点是浓度低、活性强、危害大^[1]。除甲烷外, 其余 VOC 在大气中的平均体积分数一般都小于 1×10^{-9} , 但在污染比较严重的区域, 如大城市, 某些成分的体积浓度可能达到 1×10^{-7} 或是更高^[2]; 由于 VOC 分子中一般都含 C—H 键, 光照下在大气中易和 OH 自由基反应而氧化降解, 经一系列大气光化学反应可促发大气中的二次污染物臭氧 (O_3) 生成^[3], 而自身部分氧化成直接对人体有害的醛酸类化合物或是有机过氧自由基 $\text{RC}(\text{O})\text{OO}^\cdot$ ^[4], $\text{RC}(\text{O})\text{OO}$ 进一步与大气中的无机氧化物 (如来自汽车尾气的 NO_x 和煤燃烧产生的 SO_2) 反应可生成细粒子如过氧有机酸酯 $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$ 和磺酸盐 $\text{RC}(\text{O})\text{OOSO}_3$ ^[5]。臭氧和细粒子不但是目前大多数大中城市的主要大气污染物, 而且通过直接和间接对大气辐射平衡的影响进而对气候产生影响^[6]。由于煤、石油和天然气等资源的开发利用, 使得大气中的 VOC 种类越来越多,

大气降解成分越来越复杂, 对环境与气候的影响也越来越显著^[7]。因此, 迫切需要对大气中的 VOC 进行系统有效的监测研究^[8]。目前, 国外已经有针对大气中对人体有害 VOC 的推荐分析检测方法, 如, 美国 EPA TO-1、TO-2 和 TO-14 等方法^[9], 但在中国使用这些方法存在以下 3 个问题: ① 方法中使用的仪器设备价格昂贵, 并且在国内难以获得; ② 不同城市有机物污染各有特点, 难以套用适用于美国城市的方法来研究中国城市大气有机污染; ③ 目前还没有一种普遍适用的方法作为分析检测对环境和气候均有影响的 VOC 的实用标准方法。

笔者从 1993 年开始, 利用二步深冷浓缩富集法, 对北京大气中各类 VOC 进行了系统的监测和研究, 逐渐建立了一套大气中痕量挥发性有机物的

收稿日期: 2004-09-16; 修订日期: 2004-12-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40222202); 中国科学院知识创新工程重大项目 (KZCX1-SW-01)

作者简介: 王跃思 (1961 ~), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为大气化学, E-mail: wys@dq.cern.ac.cn.

分析方法,并对北京大气中的烯烃、烷烃、苯类物质和卤代烃进行了富有成效的监测研究^[10~12].本文将阐述该方法的原理和仪器设备组成,并对方法在实际过程中的使用效果进行评价.

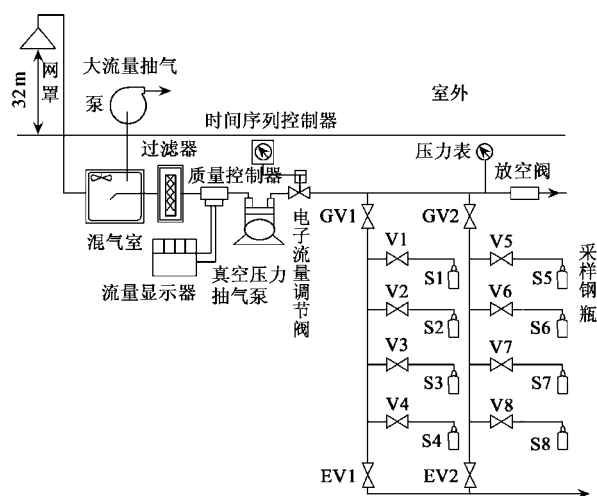
1 实验仪器与方法

1.1 仪器与配件

本实验所采用的主要仪器为惠普公司生产的气相色谱(5890II)和质谱系统(5972).自动采样与浓缩进样系统所用的配件包括两通和三通电磁阀(荷兰 VERSA 公司)、六通阀(美国 VICI 公司)、除水管和抽气泵(美国杜邦公司和 GAST 公司),所有压力和流量调节阀均为美国(NUPRO)公司产品.

1.2 自动累积采样系统

为了获取大气中 VOC 某一时间段的准确平均浓度,实验采用累积采样法获取平均结果.采样系统配置如图 1.



VI ~ V8: 1 号瓶 ~ 8 号瓶的采样开关电磁阀;

S1 ~ S8: 1 号 ~ 8 号采样瓶;

GV1: 第 1 组进样电磁阀; GV2: 第 2 组进样电磁阀;

EV1: 第 1 组排气电磁阀; EV2: 第 2 组排气电磁阀

图 1 累积法大气采样装置示意图

Fig. 1 Automatic cumulate sampling system

基本原理如下:大流量抽气泵 ($0.025 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 将室外 32 m 高度(北京 325 m 气象铁塔第 3 层,地理坐标为: $39^\circ 58' 27'' \text{ N}$, $116^\circ 22' 19'' \text{ E}$) 的自由大气抽入实验室内恒温气体混合室^[13],室内采样泵将混气室中空气样品逐一压入采样钢瓶.在一段时间内(如 2 h)以稳定均匀的采样流量累积采集 1

个大气样品,并视为该段时间内采样点的均匀大气混和样品.在充分清洗采样气路、管线后,调节电子流量调节阀恒定在通过式(1)计算得到的采样流量.

$$F = \frac{p \times V}{t \times 60} \quad (1)$$

式中, F : 采样流量 ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), 通过流量显示控制器设置; p : 采样钢瓶终压 (Pa); V : 采样钢瓶容积 (cm^3); t : 采集单个样品时间 (h).

本方法采集单个样品的时间为 2 h, 采样钢瓶的终压为 $3 \times 10^5 \text{ Pa}$, 钢瓶容积为 $1\,000 \text{ cm}^3$, 通过计算, 以 $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 采样流量, 连续采样 2 h, 使钢瓶的最终压力为 $3 \times 10^5 \text{ Pa}$.

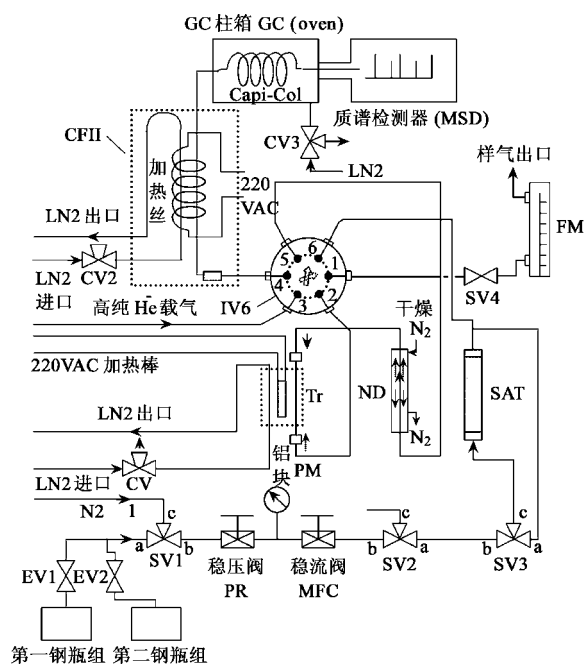
1.3 二步深冷冻浓缩进样系统

二步深冷冻浓缩进样系统 (Cryo Concentration System, CCS) 如图 2.

其基本原理为: 将 1.2 节累积采样的空气样品依次导入 CCS, 首先在冷阱 (Trap T) 中初步浓缩大气中痕量的 VOC, 去除空气的主要成分 N_2 、 O_2 、Ar 和 CO_2 , 然后再将初步浓缩的 VOC 导入深冷聚焦接口 (Cryo Focuss Intelligent Interface, CFII), 在 CFII 中, VOC 被逐渐深冷聚集在气相色谱 (GC) 的毛细柱头 5 cm 长度内, 进一步减少 GC 进样死体积. 深冷聚焦完毕后, CFII 快速升温至 220°C , 毛细柱头的 VOC 迅速汽化, 在过滤后的高纯 He 载气的推动下进入毛细柱分离过程. 毛细柱的另一端与质谱检测器 (Mass Spectra Detector, MSD) 相连, 当痕量有机物被逐一分离后, 进入 MSD 检测. 整个分离、检测过程持续 36 min. 当系统进入分离检测阶段, 下一个样品浓缩过程可以同时开始; 自动观测中, 在一个样品分析完毕后, 可设置系统自行清洗一次, 1 h 后可自动进入第 2 个样品分析过程, 系统每 2 h 采集一个样品由本系统自动分析, 无需人员值守.

1.4 GC/MS 分析条件

GC 条件: 本方法采用 PONA 毛细色谱柱: $50 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$ 适用于分析各种非极性或是弱极性 VOC; 载气为 99.999% 高纯 He, 经 VICI 公司生产的 HP-220 型 He 纯化过滤器纯化, 纯度可达 99.9999% 以上. 载气线速度设为 29 cm/s , 柱前压稳定在 241 kPa , 载气流量在 0°C 时约为 $1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 在 280°C 时为 $0.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; GC 柱箱采用程序升温: 0°C 保持 1 min (LN₂ 冷却), 然后以 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 100°C 保持 1 min, 再以 $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 150°C , 最后从 150°C 以 $12^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 280°C 保持 1 min, 共计约



CV, CV2, CV3 (Cryo Valve): 液氮电磁阀; → 气体流动方向;
 EV1 ~ EV3, SV1 ~ SV4: 三通电磁阀, 常开 b → c 通, 常闭 b → a 通;
 CFII (Cryo Focus Intelligent Interface): 深冷冻聚焦智能接口;
 Tr (Trap): 冷冻捕集器; ND (Nafion Dryer): 扩散除水管;
 GC oven (gas chromatography oven): 气相色谱-柱箱;
 MSD (Mass Spectrometric Detector): 质谱检测器

图2 二步深冷冻浓缩系统

Fig. 2 Two-step Cryo Concentration System GC/MS (CCS-GC/MS)

36 min, 基本可将目标化合物与其他物质充分分离。MSD的传输线温度由GC控制, 一般设置为290℃。

MSD条件: EI 电离方式, 电离能70eV, 发射电流10~12μA, 离子源温度由传输线扩散热量控制在180℃; 本实验采用全量程扫描, 扫描质量及范围是35~250u, RF(高频振荡)电压1671V(最大灵敏度调谐值)。

2 方法的实际应用与评估

CCS-GC/MS方法用于北京大气中烯烃类化合物^[10]、苯类化合物^[11]、氯氟烃^[12]和烷烃类化合物分析均取得成功, 用于测定煤燃烧尾气中的挥发性有机物分析也取得了良好的结果^[14]。

2.1 定性分析

利用标准质谱库(NIST98)、标准物质保留时间双重条件进行定性分析。首先用NIST标准质谱图(约130000张标准物质质谱图)微机自动检索, 匹配度大于90%的化合物可靠性大, 小于60%可靠性差; 然后根据在同样实验条件下分析含有目标物的

混合标气, 通过保留时间的检索结果对比确定未知物。本文所确定的目标化合物与标气中的目标化合物质谱图吻合程度超过90%, 保留时间(RT)窗口阈值小于30s, 定性准确率接近100%。图3a是一张典型的标气总离子流图, 图3b则是一张大气样品总离子流图, 其中的峰号与表2中的编号对应。表1给出了标气中39种化合物的名称和定性参数。其中特征离子是在离子碎片峰中丰度最高的1~3个正离子; 保留时间是同样一个标气5次重复进样的平均值。从图中可以看到目标化合物都有良好的分离。

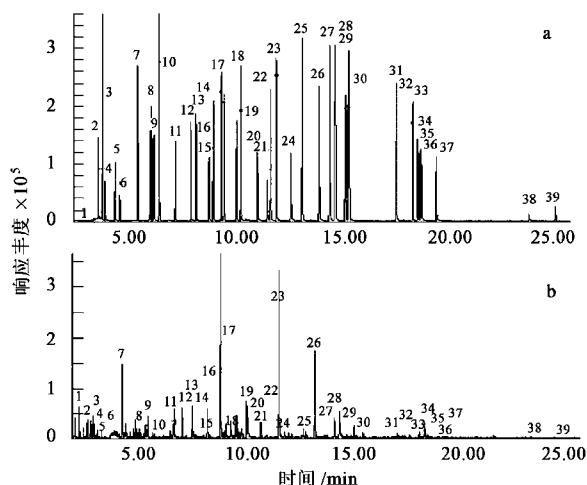


图3 总离子流图

Fig. 3 Chromatogram

2.2 定量分析

GC/MS定量分析一般采用内标或外标法, 内标法不受仪器本身漂移或是较小扰动的影响, 因此认为相对外标法更加准确, 但由于内标或其稀释溶剂不纯经常引入杂质有可能影响分析结果。本方法用于分析大气中痕量化合物, 实际分析结果表明市售内标或稀释溶剂中的杂质对大气痕量有机化合物的分析结果有明显干扰, 因此, 本方法采用外标定量。使用体积分数为 1000×10^{-9} (本文浓度单位均为体积分数) 的美国EPA标准的TO-14标气, 利用静态配气法分别配制 20×10^{-9} 、 50×10^{-9} 、 70×10^{-9} 、 100×10^{-9} 、 200×10^{-9} 、 400×10^{-9} 6个浓度水平的标气, 稀释气为高纯氮气, 浓度以0计算。每个浓度的标气进样量均为1000cm³, 浓度值(y)与响应信号(峰面积x)的线性回归方程用 $y = ax + b$ 表示, 其中每一种化合物相应的a和b值及r²值列于表1中。对于TO-14中大多数化合物在0~400 ×

表 1 目标化合物定性、定量及检测方法评价表¹⁾

Table 1 Evaluating of qualitative ,quantitative and detecting method for the goal analysis compound

峰号	化合物名称	特征离子 (I ⁺)	分子量	保留时间/ min		外标定量曲线回归方程 $y = ax + b$			RF $\times 10^{-12} A^{-1}$	回收率 / %	适用浓 度范围 $\times 10^{-9}$	最低检 出限 $\times 10^{-12}$	精密偏 误差 ($n=5$)/ %
				均值 ($n=5$)	偏差 ($\pm$)	$a \times 10^4$	$b \times 10^5$	r^2					
1	氟里昂-12	85,87	120	2.66	0.17				14.10	92		31	12
2	氯甲烷	50,52	50	2.86	0.16	1.27	- 1.87	0.993	5.33	93	0 ~ 400	21	4
3	氟里昂-114	85,87	170	3.05	0.15	3.32	- 0.65	0.993	1.64	103	0 ~ 400	9	13
4	氯乙烯	62,64	62	3.16	0.15	1.19	- 0.9	0.982	9.23	108	0 ~ 200	12	12
5	溴甲烷	94,96	94	3.63	0.14	0.38	0.72	0.987	8.08	103	0 ~ 400	7	13
6	氯乙烷	64,66	64	3.87	0.13	0.21	0.28	0.989	11.70	93	0 ~ 400	7	9
7	氟里昂-11	101,103	136	4.73	0.10	2.73	2.39	0.998	1.76	94	0 ~ 400	8	1
8	1,1-二氯乙烯	61,63	96	5.36	0.09	1.76	0.29	0.999	2.29	93	0 ~ 400	10	3
9	二氯甲烷	49,51	84	5.52	0.08	1.08	1.19	0.99	2.50	96	0 ~ 400	8	3
10	氟里昂-113	117,119	186	5.80	0.07	2.39	1.84	0.996	1.35	101	0 ~ 400	7	2
11	1,1-二氯乙烷	63,65	98	6.56	0.06	2.29	- 0.63	0.998	2.29	95	0 ~ 400	12	8
12	1,2-二氯乙烯	61,63	96	7.31	0.05	1.76	- 0.68	0.997	1.90	103	0 ~ 400	12	7
13	氯仿	83,85	118	7.56	0.04	2.55	- 0.48	0.997	1.69	100	0 ~ 400	23	7
14	1,2-二氯乙烷	62,64,49	98	8.18	0.03	1.77	- 1.43	0.997	2.55	105	0 ~ 400	19	10
15	1,1,1-三氯乙烷	97,99,61	132	8.39	0.03	2.5	1.95	0.994	1.39	98	0 ~ 400	7	11
16	苯	78	78	8.78	0.03	4.01	- 1.21	0.999	1.26	99	0 ~ 400	13	11
17	四氯化碳	117,119,121	152	8.91	0.03	2.53	1.26	0.992	1.48	97	0 ~ 400	15	14
18	1,2-二氯丙烷	61,63,41,39	112	9.50	0.02	1.52	- 0.4	0.999	1.67	103	0 ~ 400	21	3
19	三氯乙烯	130,132,95	130	9.72	0.02	1.96	- 2.38	0.995	1.12	103	0 ~ 400	31	3
20	顺-1,3-二氯丙烯	75,77,39	110	10.50	0.01	2.28	- 3.51	0.993	2.24	111	0 ~ 400	40	3
21	反-1,3-二氯丙烯	75,77,39	110	10.98	0.01	1.95	- 4.58	0.985	3.26	110	0 ~ 400	40	4
22	1,1,2-三氯乙烷	97,99,83	132	11.13	0.01	1.68	- 2.83	0.994	1.26	104	0 ~ 400	34	3
23	甲苯	91,92	92	11.40	0.01	5.14	- 7.66	0.994	9.83	104	0 ~ 400	33	3
24	1,2-二溴乙烷	107,109	186	12.06	0.01	2.67	- 7.3	0.982	2.16	108	0 ~ 400	40	3
25	四氯乙烯	129,131,133	164	12.60	0.01	1.93	- 3.93	0.986	1.43	103	0 ~ 400	27	3
26	氯苯	112,114,77	112	13.40	0.008	4.14	- 1.17	0.981	1.04	105	0 ~ 400	24	4
27	乙苯	91,105	106	13.91	0.007	6.92	- 17.82	0.983	0.81	103	0 ~ 400	29	3
28	间(对)二甲苯	91,105	106	14.17	0.007	10.52	- 28.73	0.983	0.44	107	0 ~ 400	30	4
29													
30	苯乙烯	104,78	104	14.65	0.007	0.93 4.49	- 0.29 - 24.00	0.987 0.993	1.04	106	0 ~ 70 50 ~ 400	40	5
31	1,1,2,2-四氯乙烷	83,85	170	14.80	0.006	3.66	- 17.64	0.994			50 ~ 400		
32	邻二甲苯	91,105	106	14.88	0.007	5.37	- 14.58	0.98	0.32	98	0 ~ 400	37	5
33	1,3,5-三甲苯	105,120	120	17.03	0.006	7.08	- 39.64	0.988	0.85	102	50 ~ 400	31	6
34	1,2,4-三甲苯	105,120	120	17.81	0.006	0.86 6.91	- 0.27 - 40.10	0.983 0.987	0.87	99	0 ~ 70 50 ~ 400	33	6
35	间二氯苯	146,148	146	18.04	0.004	0.3 4.58	- 0.12 - 29.73	0.981 0.989			0 ~ 70 50 ~ 400		
36	对二氯苯	146,148	146	18.19	0.005	0.31 4.35	- 0.06 - 28.38	0.993 0.989	1.30	96	0 ~ 70 50 ~ 400	39	8
37	邻二氯苯	146,148	146	18.9	0.004	0.32 4.05	- 0.11 - 26.12	0.982 0.989			0 ~ 70 50 ~ 400		
38	1,2,4-三氯苯	180,182,145	180	23.29	0.002	0.16 1.49	- 0.13 - 10.70	0.994 0.985	5.02	109	0 ~ 70 50 ~ 400	40	9
39	六氯丁二烯	190,192,188	225	24.57	0.002	1.22	3/9.21	0.992			70 ~ 400		

1) 峰号 :与图 3 对应的色谱峰流出顺序号 .28 和 29 号峰分不开 ,按一种物质处理 .特征离子 (I⁺) :分子碎片中丰度最强的 1 ~ 3 个正离子 .分子量 :组成分子自然丰度最高的同位素原子量加合 .保留时间(RT) :均值 ($n=5$) ,5 次平行进样 RT 的平均值 ,单位为 min ,偏差($\pm$ min) ,为 RT 漂移最大范围 .外标定量回归方程 :根据 3 ~ 7 个系列浓度标气测定结果线性回归获得的定量曲线计算方程 .1 号峰氟里昂-12 外标曲线不呈明显线性 ,故只能用与样气浓度相近的标气点定标 ;28 和 29 号峰不能完全分开 ,故用同一条标准曲线定量 ;30 ~ 39 号峰在 $0 \sim 70 \times 10^{-9}$ 和 $70 \times 10^{-9} \sim 400 \times 10^{-9}$ 呈不同线性规律 ,因此使用 2 条定量标准曲线 .适用浓度范围 :标准定量工作曲线的有效使用范围 .

10^{-9} 范围中都属于线性响应或分段线性响应. 在适用的浓度范围内, 均可用实验测得的响应面积代入回归方程计算样品中某一化合物的实际浓度. 氟里昂-12 在此套 CCS-GC/MS 系统中的线性响应很差, 因此可用接近样品浓度的标气单点定量分析, 或用本文作者发展的其它方法测定^[15]. 城市大气样品中微量目标有机污染物浓度范围一般在 $0 \sim 100 \times 10^{-9}$, 在汽车尾气中, 单种污染物浓度最高也不会超过 400×10^{-9} , 因此, 本方法制定的标准定量曲线基本适用于日常监测的需要.

2.3 每日校正

本方法采用较大体积的进样量($1\ 000\text{cm}^3$) 和尽量短的时间完成一批样品的检测以减少仪器漂移造成的测定误差. 此外, 为了保证工作曲线定量的有效性, 每天在样品分析之前对工作曲线中间浓度水平的混合标准样品进行测定, 定量结果与浓度标准值偏差范围 $< 30\%$, 否则重新配标. 每日校正百分误差计算见式(2):

$$D\% = \frac{\sum_{i=1}^n [(c_i - c_s)/c_s]}{n} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $D\%$: 标准值偏差; c_i : 目标化合物测量浓度; c_s : 标样浓度; n : 目标化合物数.

同时, 每测定 5 个样品, 插入 1 个与样品中大多数目标化合物浓度相当的标气分析, 用于对定量标准曲线的继续校正.

2.4 方法评估

2.4.1 响应因子

响应因子(RF) 作为仪器灵敏度大小的量度, 表征单位积分峰面积所代表的目标化合物浓度值. 响应因子值越小, 表明系统方法对目标化合物响应越强烈, 灵敏度越高.

但对系统所作的改动, 系统部件的老化等会使响应因子(RF) 产生变化, 因此, 在长期运行中, 需对响应因子(RF) 进行对比, 并校正标准曲线, 从而对分析数据做出合理校正. 从表 1 列出的 39 种目标化合物在本实验系统中的响应因子分析, CCS-GC/MS 系统除对氟里昂-12 和氯乙烷响应稍差外, 对其它目标化合物均有十分良好的响应.

2.4.2 回收率

回收率(P) 用于度量目标化合物在整个分析处理过程中是否有意外损失或残存污染.

表 1 列出的是将 100cm^3 标准气体稀释到常用的大气进样量 $1\ 000\text{cm}^3$, 相对于 100cm^3 TO-14 标准气体的回收率(P_{1000}). 理想的回收率为 $P = 100\%$, $P < 100\%$ 说明样品在浓缩过程中有损失, $P > 100\%$ 说明稀释气中含有少量被测物或是系统有上一个样品的残存. 从表 1 可以看出, 39 种目标化合物 P_{1000} 值多数大于 100% , 平均值为 $100.8\% \pm 5.6\%$, 说明 $1\ 000\text{cm}^3$ 进样量 CCS-GC/MS 浓缩分析过程损失量与残存量基本持平, 多数物质的系统残存量略大于损失量.

2.4.3 最低检出限

方法最低检出限代表本分析方法所能测得的最低浓度, 以浓度表示. 本系统在确定低检出限时, 配制接近方法检测极限浓度之标准品, 将其重复分析 5 次进样分析, 计算 5 次分析值的标准差, 方法检测极限为 3 倍标准偏差值. 按照这种方法测算, $1\ 000\text{cm}^3$ 进样量, CCS-GC/MS 对 39 种 VOC 的检出下限均非常低, 在 $7 \times 10^{-12} \sim 40 \times 10^{-12}$ (参见表 1).

2.4.4 精密度

系统的精密度直接表现分析方法的随机误差的大小. 表 1 中列出了 39 种目标化合物 5 次连续实验的精密度误差. 由表 1 数据可以看出, 挥发性较强的氯氟烃类物质和大气中含量较高的苯精密度误差较大, 但总体完全符合本实验的设计指标($< 15\%$).

3 结论

(1) 本系统采用自行研制的累计式自动采样、进样装置, 消除了采样过程中由气象条件引起的瞬时的浓度变化以及操作过程中引入的人为误差, 使样品更加均一, 更有代表性.

(2) 自主设计开发了大气痕量有机物两步冷冻浓缩进样系统, 使毛细柱色谱/质谱联用仪进样量大大增加, 相对灵敏度提高 10^6 倍以上. 该两步冷冻浓缩进样系统全部使用模块化设计, 利于推广或商业化生产.

(3) 系统测试数据表明, CCS-GC/MS 的灵敏度、回收率、线性范围、检测限和精密度指标优良, 完全能够用于对大气中的痕量挥发性有机物准确性、定量自动监测.

(4) 系统普适性较强, 对大部分城市有机物污染有良好响应; 采用国际认可标定方法, 可比性较强, 适用于布置在城市或区域大气本底观测站对大气中痕量挥发性有机物进行原位连续观测.

致谢: 感谢王明星、张文研究员在本文撰写过程

中给予的指导,同时感谢大气物理研究所 LAPC325 m 气象塔维护组成员在架设自动观测系统过程中给予的技术支持.

参考文献:

[1] Ivan L G, Christopher J S. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities[J]. Chemosphere, 1998, 36 (11):2497~2506.

[2] Elson Derek. Smog Alert——Managing Urban Air Quality[M]. London: Earthscan Publication Ltd, 1996. 50~100.

[3] Christensen C S, Shov H, Palmgren F. C5—C8 non methane hydrocarbon measurements in Copenhagen: Concentrations, sources and emission estimates[J]. Science of the Total Environment, 1999, 5: 163~171.

[4] Ferrai C P, Kaluzny P, Roche A, et al. Aromatic Hydrocarbons and Aldehydes in the Atmosphere of Grenoble [J]. France Chemosphere, 1998, 37(8):1587~1601.

[5] 王跃思. 北京大气中可形成气溶胶的有机物——现状及变化规律的初步研究[J]. 气候与环境研究, 2000, 5(1):13~19.

[6] John H Seinfeld, Spyros N Pandis. Atmospheric chemistry and

physics[M]. A Wiley Interscience Publication, 1997. 86~87.

[7] Wang Yuesi, Zhou Li, Wang Mingxing. Trend of Atmospheric Methane in Beijing[J]. Chemosphere-Global Change Science, 2001, 3:65~71.

[8] 陈洪伟,李攻科,李核,等. 大气环境中挥发性有机物的测定[J]. 色谱, 2001, 19(6):15~21.

[9] 王跃思,王明星,刘广仁,等. 大气中痕量有机物的 GC/MS 分析与研究[J]. 质谱学报, 1996, 17(4):25~33.

[10] 陈清美,王跃思,大气中痕量烯烃的观测和分析[J], 中国环境科学, 2002, 22(5):442~446.

[11] 徐新,王跃思,孙扬,等. 北京大气中 BTEX 的观测分析与研究[J]. 环境科学, 2004, 25(3):14~19.

[12] 修天阳,王跃思,徐新,等. 北京大气中 CFC-11 的浓度观测与变化趋势研究[J]. 环境科学, 2005, 26(1):1~6.

[13] 洪钟祥. 325 米气象塔[M]. 北京:科学出版社, 1983.

[14] Li Jiayi, Wang Junzhi, Li Hong, et al. The production and release of CFCs from coal combustion[J]. Acta Geologica Sinica, 2003, 77(1):81~85.

[15] 孙扬,王跃思,刘广仁. 改进 GC/ECD 法连续测定大气中的 CFC[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(8):87~93.