

室内空气中 VOC 现场快速检测方法研究

马 天¹, 方 正¹, 关 胜², 但德忠³, 谭和平¹

(1.中国测试技术研究院,四川 成都 610021 2.天津经济技术开发区环境保护局,天津 300457;
3.四川大学环境科学与工程学院,四川 成都 610065)

摘 要 对基于 PID 原理的 VOC 快速检测仪测定室内空气中总挥发性有机物进行了深入的研究,探讨了快检仪测定 VOCs 的特点和优势。分别采用已知组分的 VOC 标准气体和现场采样分析,对两种 VOC 测定方法的测定结果进行了比较研究,得出比值 R 的范围,提出 VOCs 表观浓度的概念,对进一步研究两种方法的可比性提供了可靠的依据。

关键词 :TVOC ;VOC 快检仪 ;PID ;国家标准方法 ;采样 ;VOC 表观浓度 ;比对

中图分类号 :X821

文献标识码 :A

文章编号 :1672-4984(2007)01-0029-05

Study on method of quick determination of indoor VOC using VOC detector

MA Tian¹, FANG Zheng¹, GUAN Sheng², DAN De-zhong³, TAN He-ping¹

(1.National Institute of Measurement and Testing Technology,Chengdu 610021,China ;
2.Tianjin Economic-Technological Development Area Environmental Protection Bureau,Tianjin 300457,China ;
3.Department of Environmental Science and Engineering,Sichuan University,Chengdu 610065,China)

Abstract:The authors studied the method of using VOC detector determining total volatile organic gases in indoor air, discussed the characteristics and strong points of VOC detector. Applying both VOC standard gases and sampling air, they compared and contrasted the VOC results from detector and national standard method and got the ratio " R ". They also suggest the notion of VOCs ostensible concentration. The study is believed to have excellent value in furthering relative researches.

Key words:TVOC ;VOC detector ;PID ;National standard method ;Sampling ;VOC ostensible concentration ;Comparison

1 引 言

室内空气中 VOC 种类很多,且浓度存在很大差异,将他们逐一测定将十分费时和困难。因此,通常采用一个量化指标总挥发性有机物(Total Volatile Organic Compounds,简称 TVOC)的浓度来表示室内空气挥发性有机化合物的总污染水平。TVOC 是指室内空气中挥发性有机化合物总的质量浓度,它是利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样,非极性色谱柱(极性指数小于 10)进行分析,保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物^[1]。

VOC 现场快速测定仪(以下简称 VOC 检测仪)可在现场直接测定 VOC 浓度,响应快速,实时显示,操作简便,可连续监测。基于 PID 原理的 VOC 检测仪能测定 VOC 总量。由于国内外均无对色谱分析方法与 PID 原理 VOC 检测仪测定方法的比对研究,更

没有现场测定 VOC 浓度的标准分析方法,以及相应的检定规程。为解决两种方法的可比性,建立一种测定室内空气中 VOC 的可靠、简捷、快速、实时显示、操作规范、可计量传递的现场快速方法,我们开展了研究工作。

2 仪器设备与实验方法

2.1 VOC 检测仪

根据室内空气质量标准中 TVOC 的浓度控制范围,参考国家标准方法的测量范围和检出限,本研究选择基于 PID 原理的 PGM-7240VOCs 快速检测仪(美国 RAE 公司),其测量范围 0~9999)ppb,分辨率 1ppb,响应时间 5s。

PID(Photo Ionization Detector)光离子化检测器是用一只 10.6eV 光子能量的紫外灯作光源,高能量的紫外辐射可使空气中几乎所有的有机物电离,但空气中的基本成分 N₂、O₂、CO₂、H₂O、CO 及 CH₄ 等不被电离。有机物电离后产生带正电的离子与带负电的离子,在正负电场的作用下,形成正比于 VOC 浓度的微弱电流,检测此电流大小,确定 VOC 浓度。分

收稿日期 2006-06-12,收到修改稿日期 2006-08-05

基金项目 科技部社会公益重点专项 2002DIB10039)

作者简介:马 天(1970-),女,工程师,主要从事室内空气污染物研究。

裂的基团经过电极后又重新复合,被抽出测试腔^[2]。

2.2 VOC快速检测方法

开机后在 Ready 状态下,按 Y)键,内置泵启动,预热时间为 120s,将感应头对准被测点,采集气体,测定结果直接显示,测定结束后,按下 Mode)键,仪器显示 Stop? ”,再按 Y)键,仪器停止工作,重新回到待机状态。

2.3 方法可靠性实验

2.3.1 线性范围

本研究仅选用甲苯标气来考察仪器的响应范围,同时将仪器读数乘以甲苯的校正系数 0.5,作为最终结果。考虑到国内公共场所和居室内挥发性有机物浓度范围一般为 0~4000)ppb,因此分别配制浓度为 110ppb、520ppb、1150ppb 和 3160ppb 的甲苯标气,进行 8 次平行测定,结果见表 1。以甲苯标气浓度为横坐标,仪器响应值为纵坐标,绘制标准曲线,经回归分析: $Y=1.0002X+0.7537$, $R^2=1$ 。可见,在考察的浓度范围,仪器响应值与甲苯标气浓度具有很好的线性。

2.3.2 灵敏度

PID 是一种 ppm 水平非常精确和灵敏的检测器。然而,PID 不具选择性,它区分不同化合物的能力较差。换句话说,在相同条件下,PID 对不同化合物响应的灵敏度是不同的。通常,PID 是用异丁烯标定的,如果测定其它的有机物,就要适当调整 PID 的灵敏度,才能获得待测物的正确浓度。例如,用异丁烯校正的仪器测量 1ppm 的苯,仪器显示 2ppm,表明后者的灵敏度是前者的两倍。一旦确认化学物质是苯,就可将 PID 的灵敏度调整到苯的校正系数,此时仪器就可以准确测量 1ppm 的苯了。可见,对 PID 校正系数 CF 代表了测定的灵敏度。CF 值越低,这种物质的灵敏度就越高。

PID 的灵敏度取决于紫外灯的能量和有机物的电离电位 IP),同时还受到其它因素尤其是湿度的影响。尽管水蒸气不能被 PID 灯离子化,但它可以在离子化腔中反射、散射和吸收紫外光线。非离子化的蒸气 IP 值大于灯能量的物质),比如甲烷,也可能象水蒸气那样散射紫外光,从而降低检测器的灵敏度。采样进到检测腔中的灰尘和颗粒同样会降低检测器的灵敏度,沉积在窗口上的颗粒也可能减少灯对样品的辐射,水蒸气或其它较热的气体和蒸气在窗口上的冷凝也有同样的影响。上述影响同检

表 1 甲苯标气测定结果(T=15 ,RH=20%)

甲苯浓度 (ppb)	测定结果(ppb)								\bar{X}	SD	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8			
180	169	171	170	172	175	178	174	175	173	3.02	1.7
520	523	528	526	523	523	521	520	518	523	3.14	0.6
1150	1114	1147	1186	1189	1136	1164	1196	1156	1161	27.86	2.4
3160	3147	3122	3113	3158	3199	3188	3164	3175	3158	30.11	1.0

表 2 精密度(T=15 ,RH=20%)

甲苯浓度 (ppb)	测定结果(ppb)								\bar{X}	SD	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8			
180	169	171	170	172	175	178	174	175	173	3.02	1.7
520	523	528	526	523	523	521	520	518	523	3.14	0.6
1150	1114	1147	1186	1189	1136	1164	1196	1156	1161	27.86	2.4
1720	1725	1689	1726	1724	1718	1755	1767	1782	1736	30.09	1.7
3160	3147	3122	3113	3158	3199	3188	3164	3175	3158	30.11	1.0

测器的设计有很大关系。在 轴向"气流设计中,气流直接射向灯的表面,可能会增加污染物沉积的机会,而"切向"气流设计则是气流平行通过灯的表面,就可能减少这种影响^[3]。不论何种设计,在仪器零点漂移显著、灵敏度降低时,应对传感器进行清洗。

2.3.3 检出限(分辨率)

对 PID,经常使用分辨率这一概念,它是指可以被仪器可靠地检测到的最低浓度。PGM-7240 检测仪的分辨率与测量范围有关,当测量范围为(0~9999)ppb(10~99.9)ppm 和 100~199)ppm 时,分辨率分别为 1ppb、0.1ppm 和 1ppm。可见,随测定浓度的增大,分辨率有所降低。

2.3.4 精密度

配制浓度为 180ppb、520ppb、1150ppb、1720ppb 和 3160ppb 的甲苯标气,分别进行 8 次平行测定,结果见表 2。从表 2 可见,对不同浓度的甲苯标气,测定结果 RSD 2.4%,精密度很好。

2.3.5 准确度

评估测定结果的准确度,可采用不同的方法。本研究采用甲苯标准气体来评价 VOCs 检测仪的准确度。测试环境温度 17 ,湿度 21%。

配制不同浓度的甲苯标准气体(表 3),对各浓度平行测定 8 次,计算相对误差,结果见表 4,相对误差均小于 1.5%。

2.3.6 方法的总不确定度

按精密度规定,被测物在方法测定范围(0.5~5 倍卫生标准的浓度)内对各浓度水平进行重复 6 次测定,其全量程的平均相对标准偏差应小于或等于 7%;上、下限浓度点的相对标准偏差应小于或等于 10%。方法总不确定度规定,在上述精密度的条件

表 3 甲苯标准气体配气浓度

甲苯标气浓度	标准气流量 (mL/min)	稀释气流量 (mL/min)	配气浓度 (ppb)
1100ppb	95	857	110
	136	435	262
15ppm	73	1207	855
	100	860	1562

表 4 VOC 快检仪准确度(T=17 °C, RH=21%)

标准气 (ppb)	测定值 (ppb)									相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	\bar{x}	
110	112	114	115	103	107	108	103	106	109	0.9
262	262	264	263	263	263	261	260	265	263	0.3
855	863	845	863	857	859	891	878	884	868	1.5
1562	1574	1561	1579	1600	1594	1582	1588	1557	1580	1.2

下,全量程的测定值与真实值之差,在概率 95%置信度时,小于或等于 $\pm 25\%$ 。通常是以标准物质的定值或者用精密度和准确度符合要求的标准方法的实测值作为真实值。总不确定度的表达式为^[4]:

$$ROU = [|\bar{b}| + 2 \times MRSD] \times 100\%$$

$$|\bar{b}| = \left| \frac{b_1 n_1}{n_1} \right| = \left| \frac{b_1 n_1 + b_2 n_2 + \dots + b_i n_i}{n_i} \right|$$

$$b_i = \frac{\bar{x}_i - x_0}{x_0}$$

$$MRSD = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \times RSD_1^2 + (n_2 - 1) \times RSD_2^2 + \dots + (n_i - 1) \times RSD_i^2}{(n_i - 1)}}$$

$$RSD_i = \frac{s_i}{\bar{x}_i}$$

式中: $|\bar{b}|$ ——平均相对偏差的绝对值;

b_i ——对第 i 水平的测定值和真实值之间的相对偏差;

n_i ——对 i 水平重复测定的次数;

\bar{x}_i ——对第 i 水平 n 次测定值的平均值;

x_0 ——第 i 水平的真实值;

MRSD——平均相对标准偏差的绝对值;

RSD_i ——对第 i 水平 n 次测定值的相对标准偏差;

s_i ——对第 i 水平上 n 次测定值的标准偏差。

由表 4 计算平均相对标准偏差 (MRSD) 为 1.61%, 平均相对偏差 (\bar{b}) 为 -0.30%, 代入公式得到 PGM-7240 现场快速测定仪测定甲苯标气总不确定度 (ROU) 为 3.5%。

3 与现行国家标准方法比较

3.1 现国家标准 VOC 分析方法

在非极性色谱柱、热解吸-GC/FID 或 MSD 条件下,对保留时间在 C6-C16 之间所有化合物,首先定出尽可能多的有机物(至少十个最大峰),对这些已

知物质准确定量;对其它未知的挥发性有机物 (VOC),用甲苯的响应系数定量。即 TVOC 是已知 VOC 与未知 VOC (以甲苯计) 的浓度之和^[5,6]。

3.2 实验室比较

本研究考虑到 VOC 检测仪与国家标准方法检测原理的差别,为了使完全不同的两种方法具有相对可比性,在相同条件下,仅对单一标准物质和两种组分已知、比例固定的混合标准物质进行了比对。

3.2.1 单一挥发性有机物

先分别用标准方法和 VOC 检测仪测定 30m³ 实验舱中的背景值,再取 38 μ L 甲苯溶液于舱中表面皿上,用吹风机吹干,打开风扇混匀 5min 后,用采样管热解吸气相色谱和 VOC 检测仪同时测定,测定结果需扣除背景,结果见表 5。

标准方法采样条件: T 20 °C, RH 20%, 大气压力 101.3kPa, 采样流量 245mL/min, 采样时间 5min, 背景值为 71 μ g/m³。VOC 检测仪设置: 预热时间 2min, 数据采集时间间隔 60s, 测定时间 5min, 取 5min 测定的平均值作为测定结果, 背景值为 102ppb。

表 5 VOC 检测仪法与标准方法测定甲苯结果比对 (μ g/m³)

序号	测定结果		相对误差 (%)
	国家标准法	VOCs 检测仪法	
1	839	842	0.4
2	780	784	0.5
3	684	680	0.6
4	582	582	0
5	566	548	3.2
6	494	508	2.8

根据表 5 数据,对国家标准方法和 VOC 检测仪法测定甲苯的结果进行相关分析,作出相关曲线 (图 1), 线性回归方程: $Y = 1.0032X - 2.2724$, $r = 0.9938$ ($n = 6$)。对相关系数 r 进行显著性检验 $t = 17.88 > t_{0.01, 6}$, 两种方法相关有非常显著意义。

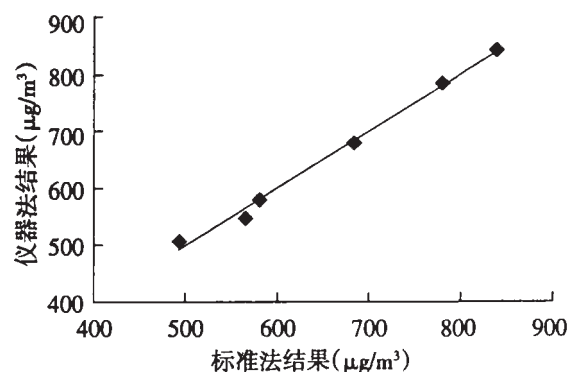


图 1 VOCs 检测仪法与标准方法测定甲苯的相关性

3.2.2 甲苯和正戊烷混合物

先测出 30m³ 实验舱中的背景值, 按以下比例, 再分别挥发三组甲苯、正戊烷混和液, 用两种方法同时测定, 测定结果需扣除背景, 结果见表 6。

- A 2 μL 甲苯+2 μL 正戊烷
- B :10 μL 甲苯+10 μL 正戊烷
- C :30 μL 甲苯+30 μL 正戊烷

实验条件 :T 15.8 ,RH 20% , 大气压力 101.3kPa, 采样流量 250mL/min, 采样时间 5min, 背景值为 99 μg/m³。VOC 检测仪设置 预热时间 2min, 数据采集时间间隔 60s, 测定时间 5min, 取 5min 测定的平均值作为测定结果, 背景值为 268ppb。

表 6 VOC 检测仪法与标准方法测定甲苯和正戊烷混合物结果比对 (μg/m³)

混合物	国家标准方法		VOCs 检测仪法		相对误差 (%)
	甲苯	正戊烷	总浓度 *	总浓度 *	
A	70	197	42	43	2.4
	58	226	36	34	5.6
B	482	1056	280	297	6.1
	450	1023	263	273	3.8
C	672	1543	393	372	5.3
	644	1618	382	359	6.0

注 :总浓度单位为 ppb

对混合物的浓度进行单位换算时, 仅根据 VOC 检测仪读数是无法知道混合物中各种物质含量的, 也就无法换算单位。因此, 需通过标准方法色谱分析, 得出各种物质的浓度 (μg/m³), 才能将单位换算成 ppb, 与仪器方法结果进行比较。换算公式如下:

$$C_p = \frac{b}{M} \times C$$

- 式中 :C_p——以 ppb 表示的气体浓度 ;
- C——以 μg/m³ 表示的气体浓度 ;
- M——物质的摩尔质量 (g/mol) ;
- b——气体的摩尔体积 (L/mol)。

将被测物浓度 C 由公式转换为 C_p 后, 还需对 C_p 进行校正。因 PID 仪是用异丁烯标定的, 因此, 要以被测物质对异丁烯的校正系数进行校正。公式如下:

$$C_{p \text{ 异}} = \frac{C_p}{CF}$$

- 式中 :C_{p 异}——被测物质相对异丁烯的 PID 响应值 (ppb) ;
- CF——被测物质的校正系数。

$$\text{总换算公式 : } C_{p \text{ 异}} = \frac{22.4C}{M \times CF}$$

将各被测物的 C_{p 异} 相加后, 可与 VOC 检测仪读数比较。甲苯和正戊烷的校正系数分别为 0.5 和 8。

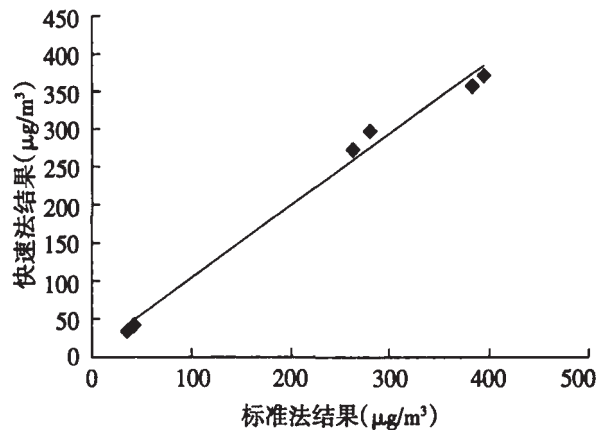


图 2 VOC 检测仪法与国家标准方法测定甲苯和正戊烷混合物的相关性

根据表 6 数据, 对国家标准方法和 VOC 检测仪法测定甲苯和正戊烷的结果进行相关分析, 作出相

表 7 VOC 检测仪法与国家标准方法现场测定结果比对

序号	温度 ()	湿度 (%)	标准法 A (μg/m ³)	色谱峰主成分 *	检测仪法 B(ppb)	R (A/B)
1	12	15	379	B、T、BA	242	1.57
2	15	16	704	pD、2E	473	1.49
3	16	15	2990	T、X、BA、E	1197	2.50
4	14	19	1042	T	801	1.30
5	16	23	576	T、Bz、C	184	3.13
6	14	13	680	pD、2E	383	1.78
7	17	16	905	T、BA、Bz	328	2.76
8	14	12	1169	T、Bz、T	615	1.90
9	16	18	790	T、Bz、T	374	2.11
10	12	19	561	Bz、2E、T	267	2.10
11	16	20	473	T、2E	209	2.27
12	15	19	654	T、BA	316	2.07
13	11	22	25	B、pD、A	376	0.07
14	14	16	1865	T、C、T	842	2.21
15	15	30	5964	T、Bz、C	2300	2.59
16	15	16	598	T、Bz、C	216	2.77
17	14	20	942	T、Bz、X	262	3.59
18	14	15	838	T、T	450	1.86
19	10	7	909	T、Bz	149	6.10
20	11	15	2224	T、BA、pD	488	4.56
21	15	15	1010	C ₆ 、Bz、C	194	5.21
22	20	19	1400	T、X	1494	0.94
23	18	23	1040	T、BA	602	1.73
24	15	16	695	BA、Bz	1162	0.60
25	11	14	217	T、Bz	222	0.98
26	14	12	291	T、Bz	74	3.93

注 : * 色谱峰主成分 : B- 苯 ,T- 甲苯 ,X- 二甲苯 ,BA- 乙醛丁酯 ,pD- 对二氯苯 ,2E- 异辛醇 ,E- 乙苯 ,C- 樟脑 ,Bz- 苯甲醛 ,A- 苯乙酮 ,T- 萘烯 ,C₇- 正庚烷 ,C₈- 正辛烷

关曲线 图 2), 线性回归方程 $Y=0.9565X+7.1235$, $r=0.9908$ ($n=6$)。对相关系数 r 进行显著性检验 $t=14.64>t_{0.01, 6}$, 两种方法相关有非常显著意义。

可见, VOC 检测仪方法与国家标准方法对于单一挥发性有机物的测定, 相关性很好, 具有可比性; 对于挥发性有机物的混合物, 当其中的各种成份已知并且它们所占比例确定时, 两种方法相关性也很好, 也具有可比性。

3.2.3 与国家标准方法的现场比较

本研究将 VOC 检测仪与国家标准方法在现场同时采样测定。分别在不同的现场, 随机布点采样, 同时测定。共采样 213 户, 其中有效数据 190 户。

采样点主要集中在客厅、卧室和书房, 采样点距离墙壁 1m 以上, 采样高度保持在呼吸带 (1-1.5)m 之间。标准方法采样流量 100-300mL/min, 采样时间 30min; PGM-7240VOC 检测仪预热时间 2min, 数据采集时间间隔 30s, 测定时间 10min。部分测定结果见表 7。

由于 VOC 检测仪的读数反映的是 VOC 瞬间浓度, 而采样现场 VOC 的释放受到温度、湿度、气流、气压等诸多因素影响, 浓度并不恒定。而采气管采样测定的是平均值, 这会给两种方法比对带来一定误差。为尽量消除这种误差, 本研究确定 VOC 检测仪每 30s 读一数据, 10min 读 20 个, 取其均值为测定值。

对室内空气 VOC 现场测定结果表明, 两种方法没有直接可比性。这是因为国家标准方法是对保留时间在正己烷和正十六烷间的化合物进行分析, 而实际情况远比这复杂得多。而 PID 可对浓度差别较大的各组分准确定量。但是各物质的电离电位和物理性质不同, PID 对它们的响应是不同的。因此, 在对室内空气 VOC 组成不了解的情况下, 无法确定具体的校正系数, 这是造成两种方法不能直接可比的主要原因。

从表 7 可见, 仅从数字大小看, 两种方法测定结果的比较有三种情况:

- a. 标准法结果 = 仪器法结果
- b. 标准法结果 > 仪器法结果
- c. 标准法结果 < 仪器法结果

4 结果与讨论

VOC 是许多种挥发性有机物质组成的复杂混合物。前已述及, 对于室内空气中的 VOC, 仅凭 VOC 检测仪是无法确定其中含有哪些具体物质以及它们各自所占比例的, 当然也就无法确定具体的校正系数, 换句话说, 其真实浓度是不知道的。因此, 从理论上讲, 用 VOC 检测仪测定室内空气中的 TVOC, 其测定结果只能反映 VOC 相对浓度的高低,

我们将这一浓度称之为 TVOC 的表观浓度。TVOC 表观浓度对判断 VOC 污染的相对水平、跟踪 VOC 的变化规律方面特别实用。

本研究以甲苯标气为代表物, 对 VOC 检测仪性能和测定条件进行了深入考察。对 110ppb-1562ppb 甲苯标气, 测定的相对误差 < 1.5%, 日内 8 次测定的 RSD < 2.4%; 对 520ppb-3150ppb 甲苯标气, 日间 8 次测定的 RSD < 2.6%; 总不确定度为 3.5%。仪器适宜的湿度范围 10-80%, 在所考察范围内, 温度和风速对测定无影响。

本研究提出用 VOC 检测仪与国家标准方法测定结果的比值 R 来粗略估算两者的相关性。通过对现场两种方法测试的大量数据分析, 发现比值 R 集中在 1.5-3.5 间的占了全部样本的 73% 以上; 其中 2.0-2.5 的占了全部样本的 1/4。这表明我国室内空气中 VOC 污染的规律性较强, 主成分相对稳定, 这为进一步研究两种方法的可比性提供了可靠依据。

观察 VOC 校正系数表发现, 同一类物质, CF 随着分子量的减少而增大, 且变化幅度大。例如, 校正系数: 戊烷 8.4, 庚烷 2.8, 辛烷 1.8, 壬烷 1.4; 乙酸乙酯 4.6, 乙酸丙酯 3.5, 乙酸丁酯 2.6。对于含苯环的有机物, CF 相差不大, 通常小于 1, 如苯乙烯 0.4, 氯甲苯 0.6, 苯乙醚 0.7, 苯酰氯 0.6, 苯胺 0.5 等。

标准方法计算的是 C6-C16 之间的化合物, 对小于 C6 的低碳化合物不考虑。而 VOC 检测仪对它们均能产生灵敏响应。如果室内空气中大量存在这些物质, 就会对两种方法的比对产生较大影响。由于它们的校正系数大, 仪器的读数就会变小, 造成两种方法测定结果的比值 R 增大。

VOC 检测仪 (PID 原理) 与国家标准分析方法 (GC-MS/FID) 的检测原理不同, 两种方法不具直接可比性。但是在 VOCs 中化合物已知、其所占比例确定的情况下, 两种方法测定结果有很好的可比性, 且测定结果可相互换算, 本研究提出了换算公式。

参考文献

- [1] 王 俊, 张景义, 陈双基. 室内空气中总挥发性有机物 (TVOCs) 的污染[J]. 北京联合大学学报, 2002, 16 (3): 52-56.
- [2] 美国 RAE 公司. PID 及气体监测应用技术指南, 2000.
- [3] 张思福, Peter Rolfe, 俞志伟. 室内空气现场实时监测的技术和仪器[J]. 中国环境卫生, 2003, 16 (1-3): 45-54.
- [4] 崔九思. 室内空气污染监测方法 (第 1 版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 765-770.
- [5] GB/T18883-2002, 室内空气质量标准[S].
- [6] Pellizzari D, Carpenter H, Bunch E. Collection and Analysis of Trace Organic Vapor-pollutants in Ambient Atmosphere[J]. En-viron. Sci. Technol., 1975, 9 (6): 556-560.