

# 舰艇舱室挥发性有机化合物采集 方式对比测试研究

王钰<sup>1</sup>, 李灿<sup>1</sup>, 路鹏展<sup>1</sup>, 田腾飞<sup>2</sup>

(1.中国人民解放军 92609 部队, 北京 100077; 2.中国人民解放军 92687 部队, 山东 青岛 266200)

**摘要:** **目的** 准确查明某型舰艇任务期间密闭舱室空气中挥发性有机化合物 (VOCs) 的浓度状况, 并对多种 VOCs 采样方式进行对比测试研究。**方法** 分别采用苏码罐、Tenax TA 管、DNPH 管等 3 种采样方式对舰艇不同舱室部位的 VOCs 进行现场采样, 在实验室回溯定量分析。**结果** 共检测出包括烷烃、芳香烃、烯烃、卤代烃、醇类、酯类、醛酮类等物质在内的 39 种 VOCs 组分, 其中的 12 种具有较高浓度水平, 达到  $10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  数量级以上。由于采样方式和原理的不同, 检测出的 VOCs 种类数量和浓度含量存在差异, Tenax TA 管和 DNPH 管的 VOCs 采样分析浓度普遍低于苏码罐, 应当是由吸附过程中穿透导致。**结论** 在舰艇舱室环境 VOCs 测试研究中, 需加强对检测结果的对比验证, 注重多种采样分析方法的组合运用, 实现采样分析能力的优势互补。

**关键词:** 挥发性有机化合物; 舰艇; 苏码罐; 吸附管

中图分类号: TJ8

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)09-0132-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.09.020

## Comparative Test Research on the Sampling Methods of Volatile Organic Compounds in Ship Cabins

WANG Yu<sup>1</sup>, LI Can<sup>1</sup>, LU Peng-zhan<sup>1</sup>, TIAN Teng-fei<sup>2</sup>

(1. No. 92609 Unit of PLA, Beijing 100077, China; 2. No. 92687 Unit of PLA, Qingdao 266200, China)

**ABSTRACT:** This work aims to accurately determine the concentration of volatile organic compounds (VOCs) in the closed cabins during ship mission, a comparative test research was conducted on various VOCs sampling methods. The VOCs in different cabins of the ship were sampled on-site by three sampling methods of Summa canisters, Tenax TA tubes and DNPH tubes, and quantitative analysis were carried out in the laboratory. A total of 39 VOCs including alkanes, aromatic hydrocarbons, olefins, halogenated hydrocarbons, alcohols, esters, aldehydes and ketones were detected, 12 of which had higher concentration levels, reaching above the order of magnitude of  $10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Due to the different sampling methods and mechanisms, there were differences in the number and concentration of detected VOCs. The concentration of VOCs of Tenax TA and DNPH tubes was generally lower than that of Summa canisters, which should be caused by penetration during adsorption. In the research of

收稿日期: 2021-06-09; 修订日期: 2021-07-09

Received: 2021-06-09; Revised: 2021-07-09

作者简介: 王钰 (1991—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为舰艇防化。

**Biography:** WANG Yu (1991—), Male, Doctor, Assistant research fellow, Research focus: chemical defense on ships.

通讯作者: 李灿 (1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为舰艇防化。

**Corresponding author:** LI Can (1979—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: chemical defense on ships.

引文格式: 王钰, 李灿, 路鹏展, 等. 舰艇舱室挥发性有机化合物采集方式对比测试研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(9): 132-138.

WANG Yu, LI Can, LU Peng-zhan, et al. Comparative test research on the sampling methods of volatile organic compounds in ship cabins[J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(9): 132-138.

VOCs in ship cabin environment, it is necessary to strengthen the comparison and verification of the test results, pay attention to the combination of multiple sampling methods, and achieve the complementary advantages of sampling analysis capabilities.

**KEY WORDS:** volatile organic compounds; ship; Summa canister; adsorption tube

舰艇舱室空气质量对人员健康和战斗力生成有着至关重要的影响。然而在舰艇运行过程中,动力系统、武器装备、厨房烹饪、人体代谢以及非金属材料都会释放出各种挥发性有机化合物(VOCs)<sup>[1-4]</sup>,造成密闭舱室空气质量恶化。VOCs 是沸点在 50~260 ℃,室温下饱和蒸气压超过 133.322 Pa 的易挥发性化合物,包括烷烃、芳香烃、烯烃、卤代烃、醇类、酯类、醛酮类等多种组分,且大多数具有毒性、刺激性、致畸性和致癌作用。人员长期生活在 VOCs 污染的密闭舱室环境中,必然会对健康造成危害,也会对战备工作产生负面影响。舰艇舱室 VOCs 检测研究受到各国海军的高度重视并持续开展,美国海军甚至将潜艇“环境质量因素”的重要性列为第二位,仅次于武器装备,足见其重要性。

多年来,国内研究人员采用采样罐<sup>[5-7]</sup>、吸附管<sup>[8-10]</sup>等采样回溯分析方法对舰艇舱室 VOCs 进行测试。如韦桂欢等人<sup>[5]</sup>采用苏码罐采样-气相色谱-质谱法测定密闭环境空气中的苯乙烯、氯苯、二硫化碳、三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、萘和正己烷等 8 种组分,并对某密闭环境空气进行了实际采样检测,检出其中的 6 种 VOCs 组分。罐采样方式简单易操作,可以重复多次进样,使用气相色谱-质谱法分析,定性定量结果更为准确。但是随着罐内全空气采样长时间存放(>1 个月),醛酮类化合物、卤代烃等性质不稳定的 VOCs 组分会发生显著的浓度衰减<sup>[7]</sup>,不适用于舰艇长任务周期舱室 VOCs 检测分析需求。余涛等人<sup>[8]</sup>采用吸附管采样分析方法,使用 Tenax TA 采样管富集采样和热脱附-气相色谱质谱联用方法对舰船典型舱室装修后挥发性有机化合物进行了测试分析,定性检测出芳香烃、烷烃和卤代烃 36 种 VOCs 组分,并对 8 种高浓度组分进行了定量分析。吸附管采样法设备简单,使用非常广泛,常用的吸附剂有活性炭、硅胶、Tenax 吸附剂等<sup>[11-13]</sup>。由于采样时可能发生穿透以及部分吸附剂解吸时分解,会造成分析结果误差和干扰。截止目前,结合多次舰艇舱室大气组分测试工作,累计筛查出 600 余种 VOCs 组分<sup>[14-15]</sup>。在这些测试结果中,明确 VOCs 组分还是以定性分析为主,定量分析占少数,受仪器分析灵敏度、分辨率限制,可能产生定性结果出现假阳性或假阴性以及定量结果不准确等问题,且测试结果缺乏有效验证。对比美英等外国海军,通过采样回溯色谱质谱分析以及新检测技术已定性定量分析出数百种舱室 VOCs 组分<sup>[1,3]</sup>,并将包括 VOCs 检测在内的大气质量实艇测试作为一项制度性工作,贯穿所有潜艇的全寿期。因此,为进一步保障舰艇人员健康和提升舰艇战斗力,仍需加强舱室

环境 VOCs 测试分析研究。

本研究采用多种采样方式对某型舰艇任务期间密闭舱室 VOCs 浓度状况进行调查。分别采用苏码采样罐、Tenax TA 采样管、DNPH 采样管对代表性舱室部位进行现场采样,实验室回溯定量分析 VOCs 组分浓度。上述采样分析方法均为美国环保署(EPA)推荐用于测定环境空气中挥发性有机化合物的标准检测方法<sup>[16-18]</sup>。其中,采用苏码罐对全空气组分进行采样,冷阱富集浓缩后,以气相色谱-质谱法定量分析 63 种 VOCs 组分;采用 Tenax TA 管对 VOCs 吸附采样,热脱附后以气相色谱-质谱法定量分析 30 种 VOCs 组分;采用 DNPH 管对醛酮类化合物特异性吸附采样,乙腈洗脱后,以高效液相色谱法定量分析 15 种醛酮类化合物。通过对舱室 VOCs 不同采集方式的测试分析,定量结果可互为对比和补充,有效验证结果的准确性,准确查明舰艇舱室 VOCs 污染情况。

## 1 实验

### 1.1 苏码罐采样回溯分析

采用 3.2 L 苏码罐在选定舱室位点进行全空气采样,在实验室利用气相色谱-质谱法进行检测分析。

1) 预浓缩条件。一级冷阱:捕集温度为-150 ℃,捕集流速为 150 mL/min,解析温度为 20 ℃,阈温为 100 ℃,烘烤温度为 150 ℃,烘烤时间为 10 min;二级冷阱:捕集温度为-40 ℃,捕集流速为 10 mL/min,捕集时间为 4 min,解析温度为 200 ℃,解析时间为 3.5 min,烘烤温度为 230 ℃,烘烤时间为 10 min;三级聚焦:聚焦温度为 160 ℃,解析温度为 120 ℃,解析时间为 3 min,烘烤温度为 120 ℃,烘烤时间为 5 min。

2) 色谱条件。Rtx-624 色谱柱(60 m×0.25 mm×14 μm);升温程序:初始 40 ℃保持 6 min,以 5 ℃/min 升到 150 ℃,保持 7 min 后,以 10 ℃/min 升温至 220 ℃,保持 4 min;气化室温度为 200 ℃,载气流速为 1.5 mL/min,不分流进样。

3) 质谱条件。离子源温度为 230 ℃,扫描方式为选择离子扫描。

### 1.2 Tenax TA 管采样回溯分析

采用 Tenax TA 管在相同时刻、相同舱室位点进行全空气采样,采样流速为 0.5 L/min,采样时间为 20 min。在实验室利用气相色谱-质谱法进行检测分析。主要仪器工作条件如下所述。

1) 热脱附条件。一级脱附(脱附管)温度为

260 ℃, 脱附时间为 5 min, 脱附流量为 10 mL/min; 冷阱温度为-30~290 ℃ (升温速率为 40 ℃/s), 脱附时间为 2 min; 传输线温度为 230 ℃, 进口分流为 10 mL/min, 出口分流为 4 mL/min。

2) 色谱条件。HP-VOC 色谱柱 (60 m×0.20 mm×1.12 μm)。升温程序: 45 ℃保持 2 min; 以 8 ℃/min 升至 120 ℃, 保持 5 min; 以 8 ℃/min 升至 200 ℃, 保持 8 min; 以 10 ℃/min 升至 250 ℃, 保持 8 min; 以 20 ℃/min 升至 280 ℃, 保持 2 min。柱流量为 1 mL/min, 分流比为 10。

3) 质谱条件: 离子源温度为 230 ℃, 全扫描模式, 扫描范围 33~300 amu。

### 1.3 DNPH 管采样回溯分析

采用 DNPH 管在相同时刻、相同舱室位点进行

现场采样, 在样品小柱前串联臭氧去除柱消除干扰, 采样流速为 0.5 L/min, 采样时间为 20 min。在实验室样品小柱用 5 mL 乙腈逐滴洗脱, 洗脱液用高效液相色谱法上机分析。

色谱条件: ZORBAX Extend-C18 色谱柱, 二极管阵列检测器定量波长为 360 nm, 流动相乙腈:水=0.6:0.4, 进样量为 20 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苏码罐采样分析结果

任务期间, 选定三处代表性舱室部位使用苏码罐进行全空气采样, 参考国家环境保护标准 HJ 759—2015<sup>[19]</sup>, 利用气相色谱-质谱法定量分析 63 种 VOCs 组分含量, 见表 1。各舱室部位共检测出 34 种 VOCs,

表 1 苏码罐采样定量分析 63 种 VOCs 组分结果  
Tab.1 Quantitative analysis of 63 VOCs by Summa canister sampling

| Table 1 Quantitative analysis of 65 VOCs by Samina canister sampling |                     |       |       |       | μg/m <sup>3</sup> |                |        |        |        |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------------------|----------------|--------|--------|--------|
| 序号                                                                   | 组分                  | 1 号舱  | 2 号舱  | 3 号舱  | 序号                | 组分             | 1 号舱   | 2 号舱   | 3 号舱   |
| 1                                                                    | 丙烯                  | 29.9  | 39.3  | 11.3  | 33                | 一溴二氯甲烷         | 11.1   | N.D.   | N.D.   |
| 2                                                                    | 二氟二氯甲烷              | 1.9   | 7.2   | 3.4   | 34                | 1,4-二恶烷        | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 3                                                                    | 一氯甲烷                | 105.0 | 105.8 | 105.4 | 35                | 三氯乙烯           | 495.1  | 154.0  | 153.3  |
| 4                                                                    | 1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷 | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 36                | 甲基丙烯酸甲酯        | 11.1   | 11.5   | 12.4   |
| 5                                                                    | 氯乙烯                 | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 37                | 正庚烷            | 143.2  | 110.2  | 120.1  |
| 6                                                                    | 丁二烯                 | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 38                | 反式-1,3-二氯-1-丙烯 | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 7                                                                    | 一溴甲烷                | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 39                | 4-甲基-2-戊酮      | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 8                                                                    | 氯乙烷                 | 8.1   | N.D.  | 8.3   | 40                | 顺式-1,3-二氯-1-丙烯 | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 9                                                                    | 丙烯醛                 | 27.4  | N.D.  | N.D.  | 41                | 1,1,2-三氯乙烷     | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 10                                                                   | 丙酮                  | 592.4 | 320.6 | 369.8 | 42                | 甲苯             | 413.5  | 224.1  | 247.5  |
| 11                                                                   | 一氟三氯甲烷              | 5.9   | 3.6   | 3.8   | 43                | 2-己酮           | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 12                                                                   | 异丙醇                 | 4.2   | 6.6   | 6.7   | 44                | 二溴一氯甲烷         | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 13                                                                   | 1,1-二氯乙烯            | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 45                | 1,2-二溴乙烷       | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 14                                                                   | 二氯甲烷                | 267.1 | 243.3 | 231.4 | 46                | 四氯乙烯           | 4.8    | 6.0    | 6.9    |
| 15                                                                   | 二硫化碳                | 48.8  | 38.6  | 36.7  | 47                | 氯苯             | 77.7   | 73.7   | 81.7   |
| 16                                                                   | 1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷 | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 48                | 乙苯             | 235.3  | 282.0  | 319.3  |
| 17                                                                   | 反式-1,2-二氯乙烯         | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 49                | 间、对二甲苯         | 101.5  | 141.3  | 161.6  |
| 18                                                                   | 1,1-二氯乙烷            | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 50                | 三溴甲烷           | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 19                                                                   | 2-甲氧基-甲基丙烷          | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 51                | 苯乙烯            | 9.3    | 11.7   | 13.2   |
| 20                                                                   | 乙酸乙酯                | 46.9  | 18.7  | 20.2  | 52                | 四氯乙烷           | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 21                                                                   | 2-丁酮                | 40.8  | 27.5  | 29.1  | 53                | 邻二甲苯           | 115.0  | 163.4  | 188.9  |
| 22                                                                   | 顺式-1,2-二氯乙烯         | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 54                | 对乙基甲苯          | 6.9    | 12.2   | 13.8   |
| 23                                                                   | 乙酸乙酯                | 184.0 | 107.8 | 137.2 | 55                | 1,3,5-三甲苯      | 10.2   | 15.7   | 17.7   |
| 24                                                                   | 正己烷                 | 63.9  | 36.6  | 35.1  | 56                | 1,2,4-三甲苯      | 33.0   | 42.1   | 46.7   |
| 25                                                                   | 三氯甲烷                | 56.0  | 26.8  | 27.2  | 57                | 氯代甲苯           | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 26                                                                   | 四氢呋喃                | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 58                | 对二氯苯           | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 27                                                                   | 1,2-二氯乙烷            | 57.9  | 23.2  | 23.6  | 59                | 间二氯苯           | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 28                                                                   | 1,1,1-三氯乙烷          | N.D.  | N.D.  | N.D.  | 60                | 邻二氯苯           | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 29                                                                   | 苯                   | 27.0  | 19.8  | 23.2  | 61                | 1,2,4-三氯苯      | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 30                                                                   | 四氯化碳                | 263.6 | 157.4 | 162.1 | 62                | 萘              | 18.6   | 24.2   | 29.6   |
| 31                                                                   | 环己烷                 | 340.1 | 204.5 | 228.8 | 63                | 六氯丁二烯          | N.D.   | N.D.   | N.D.   |
| 32                                                                   | 1,2-二氯丙烷            | N.D.  | N.D.  | N.D.  |                   | TVOCs          | 3856.9 | 2659.6 | 2875.9 |

注: N.D.即未检出

分别包括了烷烃、芳香烃、烯烃、卤代烃、醇类、酯类、醛酮类等物质,其中芳香烃和卤代烃占主要(如图1a所示)。将表1中各舱室VOCs组分浓度加和,得到1、2、3号舱总挥发性有机化合物(TVOCs)的质量浓度分别为3.86、2.66、2.88 mg/m<sup>3</sup>,并计算各舱室VOCs浓度分布如图1b—d所示,所有VOCs组分浓度分布较为均匀。在所有检测出的VOCs中,一氯甲烷、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、

四氯化碳、环己烷、三氯乙烯、正庚烷、甲苯、乙苯、二甲苯等11种组分含量明显更高,质量浓度达到10<sup>2</sup> μg/m<sup>3</sup>数量级以上,占TVOCs含量的84%左右。现行室内空气质量国家标准<sup>[20]</sup>明确的几种VOCs浓度限值分别为:苯0.11 mg/m<sup>3</sup>、甲苯0.20 mg/m<sup>3</sup>、二甲苯0.20 mg/m<sup>3</sup>以及TVOC 0.60 mg/m<sup>3</sup>。结果表明,各舱室空气中甲苯、二甲苯及TVOCs含量均为超标。

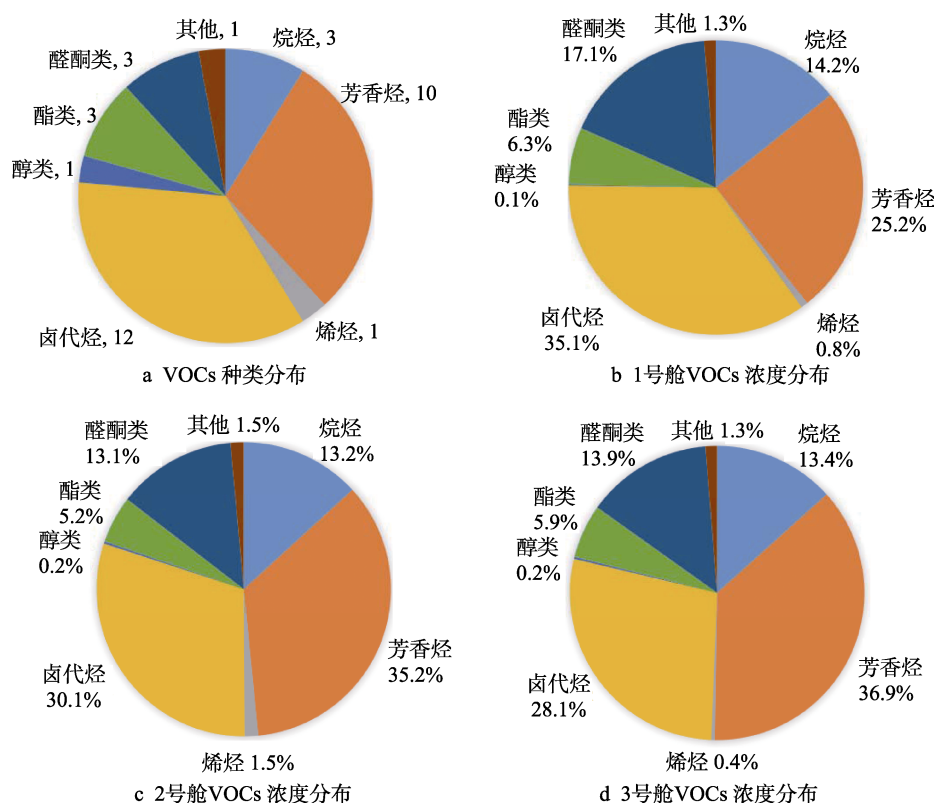


图1 苏码罐采样VOCs种类分布及各舱室浓度分布

Fig.1 Species distribution of VOCs sampled by Summa canisters and concentration distribution in each cabin: a) VOCs species distribution; b) VOCs concentration distribution in cabin 1; c) VOCs concentration distribution in cabin 2; d) VOCs concentration distribution in cabin 3

## 2.2 Tenax TA管采样分析结果

Tenax TA管以多孔高分子聚合物聚2,6-二苯基对苯醚(Tenax TA)为填充吸附剂,具有热稳定性高、耐氧化、抗湿性强、化学性质稳定、可重复使用等优点,广泛应用于挥发性和半挥发性有机化合物的采样分析<sup>[21]</sup>。任务期间,使用Tenax TA管对相同舱室部位的VOCs污染物进行吸附采样,参考国家环境保护标准HJ 644—2013<sup>[22]</sup>,利用气相色谱-质谱法定量分析30种VOCs组分含量,见表2。从表2中数据得出,在各舱室部位均检测出7种VOCs组分,其中三氯乙烯、甲苯、乙苯、二甲苯4种物质含量明显更高,质量浓度达到10<sup>2</sup> μg/m<sup>3</sup>数量级以上。

## 2.3 DNPH管采样分析结果

DNPH管利用涂覆2,4-二硝基苯肼(DNPH)的固体吸附剂特异性吸附空气中的醛酮类化合物。醛酮

物质可与DNPH反应,形成稳定有颜色的腙类衍生物,用乙腈洗脱后,洗脱液用高效液相色谱法分析。该方法不受醛酮物质状态及沸点的影响,具有选择性强、灵敏度高等优点<sup>[10]</sup>。任务期间,使用DNPH管对相同舱室部位的醛酮类化合物进行吸附采样,参考国家环境保护标准HJ 683-2014<sup>[23]</sup>,定量分析出15种醛酮类化合物含量,见表3。分析发现,各舱室均存在7种醛酮类化合物,其中以乙醛和丙酮浓度最高。另外,各舱室检测出的甲醛含量均低于室内空气质量国家标准规定的0.10 mg/m<sup>3</sup>限值<sup>[20]</sup>。

## 2.4 不同采样方式测试结果对比

苏码罐和Tenax TA管均对空气中的VOCs进行采样分析,但二者由于采样方式和原理的不同,能够分析的VOCs组分数量也不同。Tenax TA吸附剂由于不适用于C6以下的VOCs测定,其采样分析的VOCs

表2 Tenax TA管采样定量分析30种VOCs组分  
Tab.2 Quantitative analysis of 30 VOCs by Tenax TA tube sampling

| 序号 | 组分           | 1号舱                      | 2号舱   | 3号舱   |
|----|--------------|--------------------------|-------|-------|
|    |              | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |       |       |
| 1  | 1,1-二氯乙烯     | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 2  | 二氯甲烷         | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 3  | 1,1-二氯乙烷     | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 4  | 顺式-1,2-二氯乙烯  | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 5  | 三氯甲烷         | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 6  | 1,1,1-三氯乙烷   | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 7  | 1,2-二氯乙烷     | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 8  | 苯            | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 9  | 三氯乙烯         | 166.6                    | 62.1  | 66.2  |
| 10 | 1,2-二氯丙烷     | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 11 | 反式-1,3-二氯丙烯  | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 12 | 顺式-1,3-二氯丙烯  | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 13 | 甲苯           | 184.2                    | 106.9 | 119.2 |
| 14 | 1,1,2-三氯乙烷   | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 15 | 四氯乙烯         | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 16 | 1,2-二溴乙烷     | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 17 | 氯苯           | 37.3                     | 29.4  | 35.4  |
| 18 | 1,1,1,2-四氯乙烷 | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 19 | 乙苯           | 129.1                    | 127.2 | 144.6 |
| 20 | 对、间二甲苯       | 140.7                    | 156.6 | 182.7 |
| 21 | 苯乙烯          | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 22 | 邻二甲苯         | 61.5                     | 79.5  | 92.7  |
| 23 | 4-乙基甲苯       | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 24 | 1,3,5-三甲苯    | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 25 | 1,2,4-三甲苯    | 28.3                     | 24.8  | 29.1  |
| 26 | 1,3-二氯苯      | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 27 | 1,4-二氯苯      | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 28 | 1,2-二氯苯      | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 29 | 1,2,4-三氯苯    | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 30 | 六氯丁二烯        | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |

注：N.D.即未检出

组分(30种)少于苏码罐全空气采样分析的VOCs组分(63种)。对比表1和表2可以发现,两种采样方式分析结果包含30种相同的VOCs组分,其中的15种均为未检出(N.D.),但各舱室中的二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、苯、四氯乙烯、苯乙烯、对乙基甲苯、1,3,5-三甲苯等8种物质仅在苏码罐采样中检出,而在Tenax TA管采样中未检出,主要原因可能是后者对上述物质未能有效吸附而发生穿透。对于DNPH管采样方式而言,由于对醛酮类化合物的特异性吸附,大大拓展了多组分醛酮类化合物的检测分析能力,同时也避免了类似苏码罐采样中其性质不稳定而发生浓度衰减的情况。需要注意的是,醛酮类化合物若未能与DNPH充分反应,则同样会存在穿透问题。

综合苏码罐、Tenax TA管、DNPH管3种采样方式检测分析结果,共筛查出39种VOCs组分,不同舱室部位对共同检测出的9种VOCs组分浓度对比如

图2所示。对比发现,除间、对二甲苯外,其余VOCs组分均为苏码罐检测浓度高于采样管检测浓度,尤其

表3 DNPH管采样定量分析15种醛酮类化合物  
Tab.3 Quantitative analysis of 15 aldehydes and ketones by DNPH tube sampling

| 序号 | 组分      | 1号舱                      | 2号舱   | 3号舱   |
|----|---------|--------------------------|-------|-------|
|    |         | $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |       |       |
| 1  | 甲醛      | 16.7                     | 16.4  | 15.1  |
| 2  | 乙醛      | 505.6                    | 268.9 | 207.9 |
| 3  | 丙酮      | 510.2                    | 317.4 | 277.2 |
| 4  | 丙醛      | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 5  | 丁烯醛     | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 6  | 甲基丙烯醛   | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 7  | 丁酮      | 36.4                     | 30.4  | 27.4  |
| 8  | 丁醛      | 22.7                     | 10.7  | 10.4  |
| 9  | 苯甲醛     | 16.4                     | 22.1  | 20.7  |
| 10 | 对-甲基苯甲醛 | 32.3                     | 16.6  | 14.1  |
| 11 | 邻-甲基苯甲醛 | 18.6                     | 7.6   | 4.3   |
| 12 | 环己酮     | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 13 | 正己醛     | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |
| 14 | 异戊醛     | 30.2                     | 15.6  | 10.7  |
| 15 | 间-甲基苯甲醛 | N.D.                     | N.D.  | N.D.  |

注：N.D.即未检出

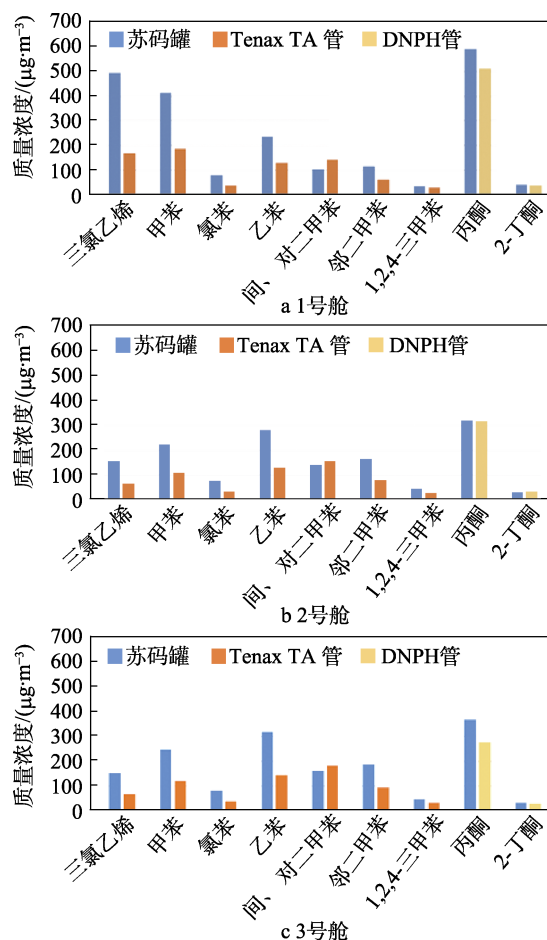


图2 不同采样方式9种VOCs组分测试浓度对比  
Fig.2 Comparison of test concentrations of 9 VOCs with different sampling methods: a) cabin 1; b) cabin 2; c) cabin 3

对于三氯乙烯、甲苯等小分子物质, 浓度误差超过50%。若不考虑仪器分析中的技术性差异, 则主要原因还是 VOCs 穿透导致, 具体可能包含采气流速太快、吸附剂对部分 VOCs 吸附能力较差、吸附剂吸附过饱和等因素。由此可见, 在以往舰艇舱室 VOCs 组分测试工作中, 采用单一采样方式的检测分析结果存在一定的局限性, 缺乏有效验证。苏码罐采样分析方法虽然定量结果更为准确, 但成本很高, 而采用吸附管采样分析则更为灵活方便, 且能满足特异性采样需求。因此, 在舱室环境 VOCs 组分测试研究中, 需注重多种采样分析方法的组合运用, 实现采样分析能力的优势互补。

### 3 结语

分析研究舰艇舱室空气中 VOCs 的浓度状况, 对改善舱室大气环境质量和保障人员身心健康十分重要。本研究采用的苏码罐、Tenax TA 管、DNPH 管 3 种采样方式对不同舱室部位进行采样, 分析结果明确了 VOCs 的种类数量和浓度。将不同采样方式的分析结果进行对比, 不仅可以验证检测数据的有效性, 也可实现分析能力的优势互补。多种采样分析方法的组合运用在舱室空气 VOCs 测试中仍将深化研究并推广应用。

#### 参考文献:

- [1] 张洪彬. 潜艇空气污染与污染检测技术[J]. 舰船科学技术, 2006, 28(2): 5-8.  
ZHANG Hong-bin. Submarine atmosphere pollution and detection technology[J]. Ship science and technology, 2006, 28(2): 5-8.
- [2] 侯晨, 史喜成, 白书培, 等. 舰艇舱室挥发性有机化合物来源分析及污染等级分类[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2018, 51(1): 50-56.  
HOU Chen, SHI Xi-cheng, BAI Shu-pei, et al. Source analysis and the classification of pollution grades of volatile organic compounds in the naval vessel cabin[J]. Journal of Tianjin university (science and technology), 2018, 51(1): 50-56.
- [3] 彭光明. AIP 潜艇舱室大气环境控制系统研究[J]. 中国舰船研究, 2006, 1(2): 62-65.  
PENG Guang-ming. A study on the cabin atmosphere control system of AIP submarines[J]. Chinese journal of ship research, 2006, 1(2): 62-65.
- [4] 徐德辉, 余涛, 陈亮, 等. 舰船用非金属材料污染散发特性及检测评价研究进展[J]. 中国舰船研究, 2015, 10(3): 113-120.  
XU De-hui, YU Tao, CHEN Liang, et al. Advances on the evaluation methods of ship nonmetallic material emission property and measurement[J]. Chinese journal of ship research, 2015, 10(3): 113-120.
- [5] 韦桂欢, 张洪彬, 龙庆云, 等. 苏码罐采样-气相色谱-质谱法测定密闭环境空气中的有害气体[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(5): 532-536.  
WEI Gui-huan, ZHANG Hong-bin, LONG Qing-yun, et al. GC-MS determination of toxic gases in air of closed environment with summa canister sampling[J]. Physical testing and chemical analysis (part B: Chemical analysis), 2016, 52(5): 532-536.
- [6] 宋莹, 于明龙, 王磊, 等. 苏码罐采样-气相色谱-质谱法测定舰船舱室大气中的三甲胺[C]//2018 环境与健康学术会议—精准环境健康: 跨学科合作的挑战论文集. 北京: 中国毒理学会, 2018.  
SONG Ying, YU Ming-long, WANG Lei, et al. Determination of trimethylamine in the atmosphere of ship cabin by summa canister sampling-gas chromatography-mass spectrometry[C]//2018 environment and health conference-precise environmental health: Proceedings of challenge on interdisciplinary cooperation. Beijing: Chinese Society of Toxicology, 2018.
- [7] 田奇琦, 马列, 王欣欣, 等. 苏码罐采样-气相色谱-质谱法在舰船舱室环境 VOC 回顾分析中的应用研究[C]//2018 环境与健康学术会议—精准环境健康: 跨学科合作的挑战论文集. 北京: 中国毒理学会, 2018.  
TIAN Qi-qi, MA Lie, WANG Xin-xin, et al. Application Research of Summa Canister Sampling-Gas Chromatography-Mass Spectrometry in the Retrospective Analysis of VOC in Ship Cabin[C]//2018 environment and health conference-precise environmental health: Proceedings of challenge on interdisciplinary cooperation. Beijing: Chinese Society of Toxicology, 2018.
- [8] 余涛, 朱求源, 郑谦, 等. 舰船典型舱室装修后挥发性有机化合物的实测与分析[J]. 船舶工程, 2018, 40(2): 103-107.  
YU Tao, ZHU Qiu-yuan, ZHENG Qian, et al. Measurement and analysis on volatile organic compounds in a typical newly renovated vessel cabin[J]. Ship engineering, 2018, 40(2): 103-107.
- [9] 方晶晶, 刘虹, 陈茜, 等. 封闭舱室环境空气中低浓度挥发性脂肪酸分析[J]. 舰船科学技术, 2016, 38(1): 141-144.  
FANG Jing-jing, LIU Hong, CHEN Qian, et al. Analysis of volatile fatty acids in the closed ship cabins[J]. Ship science and technology, 2016, 38(1): 141-144.
- [10] 方晶晶, 何艳兰, 许林军, 等. 舰艇舱室封闭环境中挥发性化合物分析[J]. 舰船科学技术, 2013, 35(6): 90-95.  
FANG Jing-jing, HE Yan-lan, XU Lin-jun, et al. Analysis of volatile compounds in the closed ship cabins[J]. Ship science and technology, 2013, 35(6): 90-95.
- [11] 王腾蛟, 彭庆玉. 潜艇舱室空气组分分析及卫生学评价(论著)[J]. 中国航海医学与高气压医学杂志, 1998, 5(2): 110-113.  
WANG Teng-jiao, PENG Qing-yu, LIU Zhong-quan, et al. Analysis and hygienic evaluation of cabin air composition in the submarines[J]. Chinese journal of nautical medicine, 1998(2): 110-113.
- [12] 肖存杰, 王腾蛟, 刘洪林, 等. 潜艇大气组分的研究[J].

- 解放军预防医学杂志, 2003, 21(1): 16-18.
- XIAO Cun-jie, WANG Teng-jiao, LIU Hong-lin, et al. Study on air composition of submarine Chambers[J]. Journal of preventive medicine of Chinese PLA, 2003, 21(1): 16-18.
- [13] 徐东群, 刘晨明, 张爱军, 等. Tenax TA 吸附/二次热解吸/毛细管气相色谱法测定环境空气中苯系物的方法[J]. 卫生研究, 2004, 33(4): 425-427.
- XU Dong-qun, LIU Chen-ming, ZHANG Ai-jun, et al. Tenax TA adsorption/thermal desorption/capillary gas chromatography for monitoring BTX in the ambient air[J]. Journal of hygiene research, 2004, 33(4): 425-427.
- [14] 王少波, 周升如. 潜艇舱室大气组分分析概况[J]. 舰船科学技术, 2001, 23(3): 8-11.
- WANG Shao-bo, ZHOU Sheng-ru. General situation of atmospheric composition analysis in submarine cabin[J]. Ship science and technology, 2001, 23(3): 8-11.
- [15] 彭光明, 任凡, 张瑶, 等. 潜艇舱室大气环境技术发展研究[J]. 中国舰船研究, 2012, 7(5): 89-94.
- PENG Guang-ming, REN Fan, ZHANG Yao, et al. Development of atmosphere technologies for submarine compartment environment[J]. Chinese journal of ship research, 2012, 7(5): 89-94.
- [16] US-EPA Compendium Method TO-15, Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[S].
- [17] US-EPA Compendium Method TO-1, Determination of volatile organic compounds in ambient air using Tenax adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[S].
- [18] US-EPA Compendium Method TO-11A, Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC)[S].
- [19] HJ 759—2015, 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[S].
- HJ 759—2015, Ambient air—Determination of volatile organic compounds—Collected by specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry[S].
- [20] GB/T 18883—2002, 室内空气质量标准[S].
- GB/T 18883—2002, Indoor air quality standard[S].
- [21] 肖元弼, 罗一丁. Tenax-TA 吸附管和热解吸技术在集体防护系统检测设备校准技术中的应用[J]. 科技视界, 2016(5): 171-172.
- XIAO Yuan-bi, LUO Yi-ding. Application of Tenax-TA adsorption tube and thermal desorption technology in the calibration technology of collective protection system[J]. Science & technology vision, 2016(5): 171-172.
- [22] HJ 644—2013, 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法[S].
- HJ 644—2013, Ambient air—Determination of volatile organic compounds—Sorbent adsorption and thermal desorption/gas chromatography mass spectrometry method [S].
- [23] HJ 683—2014, 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法[S].
- HJ 683—2014, Ambient air—Determination of aldehyde and ketone compounds—High performance liquid chromatography[S].