

建筑物、室内空气中挥发性羰基化合物检测的研究进展

宋词*

(中国刑事警察学院 基建处, 辽宁 沈阳 110854)

摘要:建筑物、室内空气中甲醛和乙醛等物质被归类为致癌物,并受到严格的监管,测定室内空气中羰基化合物的质量和数量在“碳中和”背景下显得尤为重要和必要的。重点阐述与建筑物、室内环境有关的挥发性羰基化合物的经典和现代的分析方法,并详细介绍了各种分析方法的适用目标。比色法操作简单,是目前使用最多的检测方法;许多小分子首先需要进行衍生化,然后利用气相色谱-质谱联用法或高效液相色谱-质谱联用法进行分析;光声光谱法和在线质谱法尽管有一些限制,但鉴定多组分混合物中的羰基化合物是目前最有效的方法。

关键词:挥发性羰基化合物;检测方法;室内空气;建筑物;实时监测;碳中和

中图分类号:R122.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)05-0071-07

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0714

Research Progress on the Detection of Volatile Carbonyl Compounds in Buildings and Indoor Air SONG Ci* (Infrastructure Department, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110854, China)

Abstract: Formaldehyde and acetaldehyde, which are classified as carcinogens and strictly regulated, pose a significant concern in buildings and indoor air quality. It is crucial and imperative in the context of “carbon neutrality” to assess both the presence and quantity of volatile carbonyl compounds in indoor air. This article focuses on exploring classical and modern analytical methods for detecting volatile carbonyl compounds related to buildings and indoor environments, providing a comprehensive elucidation of the objectives and applicability of these methods. The colorimetric method, being user-friendly, is currently the most widely utilized detection technique. However, the analysis of many smaller molecules necessitates a preliminary derivatization step, followed by gas chromatography-mass spectrometry or high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. Although photoacoustic spectroscopy and online mass spectrometry possess certain limitations, they remain the most effective approach for identifying carbonyl compounds within complex mixtures.

Key words: volatile base compounds; detection methods; indoor air; buildings; real-time monitoring; carbon neutrality

在“碳中和”愿景与美丽中国建设的视域下,大气污染物的检测与治理尤为重要,挥发性羰基化合物(Volatile Carbonyl Compounds, VCCs)是一类重要的大气污染物。迄今为止,已经在室内空气中检测到了数千种挥发性羰基化合物,这些挥发性有机物与人们的生活方式、室内的建筑材料、家具等介质有密切的关系,会随着时间的推移而发生变化,想要系统的汇编这些挥发性羰基化合物是不可能完成的事情。此外,许多挥发性羰基化合物不是直接进入室内空气中,而是通过生物和非生物的化学转化过程而形成。检测空气、灰尘、特定基质(建筑材料、家具)和工艺(燃烧、臭氧反应)等中挥发性羰基化合物,对人们的生命健康具有重要的意义。

建筑物和室内空气中挥发性羰基化合物是由化学工业的快速发展产生^[1]。早些年,人们几乎只讨论甲醛的检测问题,随着室内空气系统测量的开始^[2-4],乙醛、2-丁酮和其他挥发性羰基化

物等引起了人们的注意。随着对不饱和烃和脂肪酸通过热、氧和臭氧的氧化反应研究,饱和醛以及不饱和醛的检测问题成为关注的焦点。随着时间的推移,人们发现了更多相关的羰基化合物,特别是通过对木材和木基材料^[5]、纺织地板覆盖物^[6]、香料^[7]、“3D 打印机”^[8]、“烹饪和油炸”^[9]的研究表明,上述材料在室内都会产生大量的挥发性羰基化合物,对人类的健康造成了极大的危害。因此,综述了近些年常见挥发性羰基化合物的检测方法,并对方法的适用性进行了探讨,为今

收稿日期:2023-11-07;网络首发日期:2023-12-10

基金项目:公安部科技强警基础工作专项项目(2022JC02);沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目(RC220480)。

作者简介:宋词(1989-),男,辽宁沈阳人,硕士,工程师,主要研究方向为环境检测, E-mail: cipucsong@163.com。

引用本文:宋词.建筑物、室内空气中挥发性羰基化合物检测的研究进展[J].化学试剂,2024,46(5):71-77。

后建筑物和室内空气中挥发性的羰基化合物的检测新技术提出了展望。

1 与室内环境相关的羰基化合物

为了获得在室内空气中发现的主要挥发性羰基化合物,对现有文献进行了分析^[10-17]。表 1 展示室内空气中常见挥发性羰基化合物总共 51 种,其中醛类化合物 38 种、酮类化合物 13 种,并列举出了对应的分子量、沸点和优选的检测方法。

表 1 室内空气中常见挥发性羰基化合物^注

Tab.1 Common volatile carbonyl compounds in indoor air

序号	化合物	分子量/ (g·mol ⁻¹)	沸点/ ℃	优选方法
1	甲醛	30.03	-20	DNPH-HPLC/MS ^[12] , Hantzsch-UV/Vis ^[13]
2	乙醛	44.05	21	DNPH-HPLC/MS ^[12]
3	丙醛	58.08	48	DNPH-HPLC/MS ^[12]
4	正丁醛	72.11	75	DNPH-HPLC/MS ^[12]
5	异丁醛	72.11	64	TD(T)-GC/MS ^[14]
6	戊醛	86.13	103	DNPH-HPLC/MS ^[12] TD(T)-GC/MS ^[14]
7	3-甲基丁醛	86.13	93	DNPH-HPLC/MS ^[12]
8	己醛	100.16	130	DNPH-HPLC/MS ^[12] TD(T)-GC/MS ^[14]
9	庚醛	114.19	153	TD(T)-GC/MS ^[14]
10	辛醛	128.21	171	TD(T)-GC/MS ^[14]
11	壬醛	142.24	195	TD(T)-GC/MS ^[14]
12	癸醛	156.26	212	TD(T)-GC/MS ^[14]
13	十一醛	170.29	225	TD(T)-GC/MS ^[14]
14	丙烯醛	56.06	52	TD(BC)-GC/MS ^[11]
15	异丁烯醛	70.09	73	TD(BC)-GC/MS ^[15]
16	顺-丁烯醛	70.09	104	TD(T)-GC/MS ^[14]
17	反-丁烯醛	70.09	102	TD(T)-GC/MS ^[14]
18	3-甲基-2-丁烯醛	84.12	134	TD(T)-GC/MS ^[14]
19	反-2-戊烯醛	84.12	124	TD(T)-GC/MS ^[14]
20	3-甲基-2-戊烯醛	98.14	134	TD(T)-GC/MS ^[14]
21	反-2-己烯醛	98.14	147	TD(T)-GC/MS ^[14]
22	反-2-庚烯醛	112.17	166	TD(T)-GC/MS ^[14]
23	反-2-辛烯醛	126.20	190	TD(T)-GC/MS ^[14]
24	反-2-壬烯醛	140.22	189	TD(T)-GC/MS ^[14]
25	反-2-癸烯醛	154.25	229	TD(T)-GC/MS ^[14]
26	反-2-十一烯醛	168.28	245	TD(T)-GC/MS ^[14]
27	糠醛	96.08	162	TD(T)-GC/MS ^[14]
28	苯甲醛	106.12	179	DNPH-HPLC/MS ^[12] TD(T)-GC/MS ^[14]
29	2,5-二甲基苯甲醛	134.17	245	DNPH-HPLC/MS ^[12] TD(T)-GC/MS ^[14]
30	乙二醛	58.04	50	TD(PFBHA)-GC/ MS ^[15-17]

续表

序号	化合物	分子量/ (g·mol ⁻¹)	沸点/ ℃	优选方法
31	丙酮醛	72.06	72	TD(PFBHA)-GC/ MS ^[15-17]
32	2,3-丁二酮	86.02	88	TD(T)-GC/MS ^[14]
33	4-戊酮醛	100.12	128	TD(PFBHA)-GC/ MS ^[15-17] , PTR-MS ^[10]
34	反-肉桂醛	132.16	253	TD(T)-GC/MS ^[14]
35	香叶醛	152.24	229	TD(T)-GC/MS ^[14]
36	橙花醛	152.24	228	TD(T)-GC/MS ^[14]
37	α-戊基桂醛	202.29	284	TD(T)-GC/MS ^[14]
38	铃兰醛	204.31	275	TD(T)-GC/MS ^[14]
39	丙酮	58.08	56	DNPH-HPLC/MS ^[12]
40	二丁酮	72.11	80	TD(T)-GC/MS ^[14]
41	3-丁烯-2-酮	70.09	81	TD(BC)-GC/MS ^[15]
42	2-戊酮	86.13	102	TD(T)-GC/MS ^[14]
43	4-甲基-2-戊酮	100.16	116	TD(T)-GC/MS ^[14]
44	3-辛酮	128.21	168	TD(T)-GC/MS ^[14]
45	6-甲基-5-庚烯-2-酮	126.20	173	PTR-MS ^[10]
46	葛兰内酮	194.31	256	TD(T)-GC/MS ^[14]
47	环己酮	98.15	156	TD(T)-GC/MS ^[14]
48	苯乙酮	120.15	202	TD(T)-GC/MS ^[14]
49	苯甲酮	182.22	305	TD(T)-GC/MS ^[14]
50	1-甲基-2-吡咯烷酮	99.13	203	TD(T)-GC/MS ^[14]
51	1-乙基吡咯烷酮	113.16	213	TD(T)-GC/MS ^[14]

注: DNPH-HPLC/MS 为 2,4-二硝基苯肼液相色谱-质谱联用法; TD(T)-GC/MS 为 Tenax TA 吸附热解吸-气相色谱-质谱联用法; TD(BC)-GC/MS 为炭黑吸附热解吸-气相色谱-质谱联用法; TD(PFBHA)-GC/MS 为邻-(2,3,4,5,6-五氟苄基)羟胺吸附热解吸-气相色谱-质谱联用法; PTR-MS 为在线质谱法。

2 常见的室内空气中挥发性羰基化合物的检测方法

2.1 比色法

2.1.1 紫外和荧光比色法

简单的比色法通常具有不能区分混合物质的缺点。因此,在多种化合物混合时,必须检测挥发性羰基化合物特有的吸收波长或者发射波长。Nash^[18]首次发表一种检测甲醛的方法,它与 2,4-戊二酮(乙酰基丙酮)和乙酸铵发生 Hantzsch 反应,然后利用 UV-Vis 光谱检测生成的 3,5-二乙酰基-1,4-二氢二甲基吡啶(DDL)。Belman^[19]建议利用检测 DDL 荧光进行甲醛分析,是因为其具有较高的选择性和灵敏度。随后详细描述了 DDL 的全部光物理性质(吸收系数、荧光量子产率、热和光化学降解)。DDL 显示在 412 nm 处有一个

宽吸收带,在 510 nm 处有一个荧光发射带。而其他碳基化合物与 2,4-戊二酮和乙酸铵发生反应生成的衍生物几乎没有荧光信号,因此该检测对甲醛具有特异性。

乙酰丙酮检测甲醛法反应速度快,且可进行简单荧光检测分析,实现实时监测甲醛。其检测的设备可在市场上购买,适用于检测室内室外甲醛含量,灵敏性较高。但是在现场使用时具有一定的局限性,测试时使用的试剂瓶太大,不方便携带。传统的乙酰丙酮检测法检出限一般在 $3.3 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3$ 左右,而实时监测时灵敏度要求非常高,甚至需达到 $1.0 \times 10^{-8} \sim 1.7 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3$ 。

在三氯化铁存在下,3-甲基-2-苯并噻唑酮腙(MBTH)与醛反应生成吡嗪,过量的 MBTH 继续被氧化成阳离子化合物,进一步与吡嗪反应生成蓝稠色的阳离子化合物。和乙酰丙酮法类似,MBTH 法也适用于自动化分析,可直接在水溶液中进行采样分析。Toda 等^[20]提出了一种实时测量室内空气中醛类化合物的装置。利用紫外/可见分光光谱检测 628~629 nm 的吸收峰,可以准确识别醛类化合物。然而,MBTH 方法对醛类化合物的检测并非特异性识别,是确定醛的总量。

2.1.2 甲醛的酶法检测

为了初步估计室内环境中的甲醛浓度,有时会使用快速测试,这些测试用的试剂可以在商店获取到,不需要专业的人员进行处理。其原理通常是基于酶催化反应引起的颜色变化,根据分配给相应浓度范围的参考颜色进行评估,这种快速测试的方法非常适合进行初步筛选。然而,人们必须清楚地意识到,这是一种非常粗糙的方法,既不能进行精确的浓度测定,也不能进行健康相关的评估。

Weng 等^[21]利用甲醛脱氢酶催化甲醛与氧化型的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(Oxidized Nicotinamide Adenine Dinucleotide, NAD^+)生成甲酸和还原型的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(Reduced Nicotinamide Adenine Dinucleotide, NADH)。然后,硫辛酰胺脱氢酶将 NADH 和无色四唑盐转化为 NAD^+ 和有色的甲醛衍生物。Monkawa 等^[22]对此方法进行了进一步的改进,开发出一种用于检测水和室内环境中甲醛的酶循环系统。在甲醛脱氢酶的存在下,甲醛和 NAD^+ 反应中生成 NADH ,然后硫辛酰胺脱氢酶将 NADH 和 4-[3-(2-甲氧基-4-硝基苯基)-2-(4-硝基苯基)-2H-5-四唑]-1,3-苯二磺酸

钠盐(WST-8)转化为黄色的 WST-8 甲酰胺衍生物。可以通过对形成的 WST-8 甲酰胺衍生物引起颜色的变化来检测甲醛的量,在水中甲醛的检出限为 $3.3 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3$,该测试方法显示出对甲醛的选择性高于室内空气中存在的其他挥发性碳基化合物。此外,在测定溶液中通入制备的甲醛/空气混合物,5 min 后甲醛气体的检出限为 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3$ 。该系统可以快速、准确地检测到水和空气中的低浓度甲醛。

尽管比色法检验的方法比较简单,但是其在室内空气中碳基化合物的快速检测中占主导地位。

2.2 色谱与色谱-质谱联用法

2.2.1 高效液相色谱与高效液相色谱-质谱联用法

目前测定室内空气中低分子量的挥发性碳基化合物最重要的方法是以 2,4-二硝基苯肼(DNPH)为衍生化试剂,与甲醛反应生成 2,4-二硝基苯腙,用高效液相色谱-紫外检测器(HPLC-UV)测定,对照标准工作曲线,算出样品的甲醛含量。在国际标准 ISO 16000-3《室内空气.第 3 部分:室内和试验室空气中甲醛和其他碳基化合物的测定》^[12]中规定了取样、分离和分析的准确程序,不同的腙类衍生物在 340 nm 和 427 nm 处存在吸收信号,为了达到 $1 \sim 2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 的定量检测限(LOQ),至少需要 60 L 的空气样品收集量。欧洲标准 EN 16516—2017《建筑产品:危险物质释放的评估-室内空气中排放物的测定》^[23]规定了使用国际标准 ISO 16000-3 对甲醛、乙醛、丙醛和丁醛进行测定分析。Aiello 等^[24]基于 DNPH 检测甲醛的反应开发了一种自动取样分析系统,能够在 2 h 内循环采样分析,并高灵敏地测定甲醛、乙醛、丙醛、丙酮和苯甲醛的含量。但是 DNPH 与碳基化合物的反应受到氮氧化物和臭氧等物质的干扰,因此在采样之前必须利用滤筒过滤掉空气中的氮氧化物和臭氧等物质, DNPH 检测方法非常适合被动采样。Chi 等^[25]建立了 2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生化高效液相色谱(HPLC)和电喷雾(ESI)串联质谱(MS/MS)测定 32 种碳基化合物的方法。Feng 等^[26]建立了测定室内空气中 12 种碳基化合物的梯度毛细管电色谱方法。Zhang 等^[27]优化了 DNPH-HPLC/MS 同时测定 30 种大气碳基化合物的方法。作为 DNPH 的替代物,Jason 等^[28]优化基于丹酰肼(DNSH)的方法,通过

HPLC-UV 分离和检测室内的丙烯醛和其他不饱和羰基化合物。对于大多数的饱和羰基化合物,方法收集效率约为 100%,但对于不饱和羰基则明显较低。在这项研究中,探索了不饱和羰基(重点是丙烯醛)与 DNSH 反应的机理,修改了原始被动式醛和酮取样器(PAKS)方法的采样底物条件和 HPLC 分析条件,从而大大提高了丙烯醛和巴豆醛的收集效率,对丙烯醛($N=36$)的收集效率为 $(99\pm 5)\%$,对巴豆醛($N=6$)的收集效率为 $(96\pm 20)\%$ 。

2.2.2 热解吸-气相色谱-质谱联用法

热解吸是一种无溶剂、干净、便携地样品前处理技术,将非质子性羰基化合物吸附于吸附管内,当装置升温时,非质子性羰基化合物从被解吸物中释放出来,进入 GC-MS 的分析技术。国际标准 ISO 16000-6:2021《室内空气第 6 部分:通过 Tenax TA 吸附剂活性取样、热脱附和使用 MS 或 MS-FID 的气相色谱法测定室内和试验室空气中的挥发性羰基化合物》^[14]对此方法进行了标准化。采用聚 2,6-二苯基对苯醚吸附管(Tenax TA)作为优选的吸附剂,通过对 4~6 L 的室内空气样本进行取样,最低检测限(LOD)为 $1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,具有较好地准确性和可重复性。Wilhe 等^[29]为确保来自不同测试实验室的结果具有可比性,利用此方法评估了在建筑产品中的挥发性羰基化合物的多次测量结果,发现不同测试实验室的试验结果相对标准偏差低于 28%,验证了国际标准 ISO 16000-6 方法的可靠性。

与室内环境相关的羰基化合物的沸点范围很宽,大约在 $-20\sim 305\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,但只有一小部分可以使用 DNPH 结合高效液相色谱法进行分析。严格地说,丁酮是一种易挥发性的羰基化合物(Very-Volatile Carbonyl Compounds, VVCCs),二苯甲酮是一种半挥发性的羰基化合物(Semi-Volatile Carbonyl Compounds, SVCCs),但这些物质可以根据国际标准 ISO 16000-6 使用 TD-GC/MS 在 Tenax TA 上取样后进行分析测定。与 DNPH-GC-MS 方法的比较表明,在 Tenax TA 上取样,使用 TD-GC-MS 可以更精确地测定易挥发性的羰基化合物(VVCCs, C3~C6)中的醛类化合物。Schieveck 等^[15]开发了一种使用 Carbograph 5TD(20/40 目)作为固体吸附剂对室内空气中的 VVCCs 进行最大可能的采样,然后通过热解析-气相色谱-质谱联用(TD-GC-MS)进行分析。使用开发的

方法,即使在痕量且定量限较低的情况下(LOQ 低于 $1\sim 3\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$),也可以检测到挥发性和极性不同的 C3~C6 之间的 VVCCs。对于低分子量的易挥发羰基化合物,特别是对于极性物质(例如:羧酸)以及某些醛和醇,存在局限性。因此,用于室内空气中这些化合物定量的既定方法尚不能完全替代。至少需要 3 种不同的分析技术才能涵盖室内空气中更大范围的 VVCCs。Richter 等^[30]建议使用炭黑、分子筛和 Tenax GR 的组合进行取样,在极性毛细管柱上进行气相色谱分离、分析含有 C1~C6 的 VVCCs 样本。Even^[31]比较了几种气相色谱方法分析 VVCCs,并得出结论,除水是对分析结果的最大实际挑战。

Stacey 等^[17]在模拟室内空气环境中研究了二羰基挥发性羰基化合物(乙二醛、甲基乙二醛、戊二醛、双乙酰和 4-戊酮醛等)。利用甲醇收集目标化合物,然后用邻-(2,3,4,5,6-五氟苄基)羟胺(PFBHA)衍生为肟,使用气相色谱分离后采用离子阱进行质谱检测。Seaman 等^[16]使用了 PFBHA 衍生化的方法测定丙烯醛、甲基丙烯醛、甲基乙烯基酮、2-丁烯醛、乙二醛和丙酮醛。Wells 等^[32]使用邻-叔丁基羟胺盐酸盐(TBOX)作为衍生化试剂,与检测室内柠檬烯与臭氧反应产生的二羰基挥发性的羰基化合物形成肟,利用 GC-MS 分析所形成的肟类化合物。

Ho 等^[33]开发了一种基于五氟苯肼(PFPH)作为衍生化试剂和 TD-GC-MS 分析技术检测挥发性的羰基化合物。在涂有 PFPH 的 Tenax TA 上收集羰基化合物,利用 TD-GC-MS 可以分析脂族醛(C8)、丙烯醛、糠醛和二羰基类化合物。Li 等^[34]用涂有 PFPH 的固体吸附剂收集,然后通过溶剂萃取和 GC-MS 分析 20 种室内空气中羰基化合物(C1~C10)。Pang 等^[35]在 Tenax TA 上涂有 PFPH 层吸附剂收集羰基化合物,然后进行溶剂解吸和 GC-MS 分析,该方法对于所分析的 21 种羰基化合物(C1~C9)结果是可靠的。

2.3 光声光谱法(PAS)

早在 1881 年 Bell 首次发现了光声效应,利用光声效应进行检测与分析的方法称为光声光谱法。基于光声光谱技术现在已经建立的用于测量室内空气中甲醛的分析方法,用间歇的红外光照射样品,并检测样品中随周期性温度变化而改变的压力波动,激发光的类型对选择性和灵敏度起决定性作用。在羰基化合物存在的情况下,通常

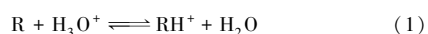
观察到在 $2\,500\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间较尖的 C—H 振动。较差的分辨率使得传统的光声光谱不适用于室内空气中羰基化合物的分析,采用激光激发可以提高甲醛分析的分辨率。Hirschmann 等^[36]利用中红外量子级联激光器的新型悬臂增强光声光谱仪高选择性、高灵敏地检测甲醛气体。通过调谐光谱分辨率为 0.018 cm^{-1} ,测量甲醛的光谱范围为 $1\,772\sim 1\,777\text{ cm}^{-1}$,最终选择了 $1\,773.959\text{ cm}^{-1}$ 的波段进行数据分析。在此范围内,甲醛 C=O 红外吸收带的截面约为每分子 10 cm^{-2} ,这使得甲醛的特定检测限在非常低的范围内。

Angelmahr 等^[37]使用高重复率泵浦的掠入射光学参量振荡器(GIOPPO)作为光声光谱的光源,实现了对甲醛的选择性和灵敏检测。在 $2\,785\sim 2\,840\text{ cm}^{-1}$ 的范围内测量甲醛的光声光谱,并选择 $2\,805.0\text{ cm}^{-1}$ 的吸收线进行检测。记录了在氮气中甲醛的浓度低至 $6.6\times 10^{-7}\text{ mol/m}^3$ 。通过背景波动确定的检测限为 $1.0\times 10^{-8}\text{ mol/m}^3$ ($S/N=3$),锁定时间常数为 3 s ,采集时间为 3 min 。由于在 $2\,805\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收不存在水和二氧化碳带的干扰,因此无需过滤即可直接检测室内空气中的甲醛。Horstjann 等^[38]设计了新型基于带间级联激光的石英增强光声光谱法甲醛传感器。激光器在液氮温度下运行,并在 $2\,832.5\text{ cm}^{-1}$ 处提供高达 12 mW 的单模输出功率,对于 $2.0\times 10^{-4}\text{ mol/m}^3$ 的甲醛, 10 s 传感器时间产生 3.4 mW 激光功率传输到传感器模块。

时至今日,关于光声光谱技术检测室内空气中羰基化合物的研究与应用逐渐走向成熟,与 DNPH-HPLC 法和 TD-GC-MS 法相比而言,具有低成本、无损检验、响应速度快、灵敏度高优点。

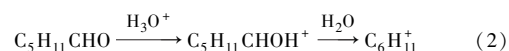
2.4 在线质谱

近年来,质子转移反应质谱法(PTR-MS)^[39]在室内空气中挥发性羰基化合物的检测问题上越来越引起人们的关注。PTR-MS 装置由离子源、用于将质子转移到目标分子(R)的反应管以及质量选择检测器组成。在大多数情况下,根据方程(1)进行质子转移反应。



在 PTR-MS 的反应管中产生的 $[\text{M}+1]^+$ 离子可以使用低分辨率四极杆滤波器(QMS)或高分辨率飞行时间(TOF)探测器进行分析。四极杆滤波器仅有有限的应用,通常不用于识别混合物中的物质成分。然而,只有当目标分子的质子亲和

力高于水的质子亲和力(691 kJ/mol)时,反应(1)才会发生^[40],甲醛的质子亲和力为 712 kJ/mol ,这意味着 PTR-MS 几乎不适用于分析甲醛。另一个分析问题是长链的羰基化合物进行质谱分析会产生碎片,Spanel 等^[41]对长链的醛和酮化合物进行了研究。在丙醛(C3)之前没有观察到质谱碎片。从丁醛(C4)开始, $[\text{M}+1]^+$ 离子逐渐在水中水解,以己醛为例的方程(2)展示了碎片形成的过程, $m/z\ 101.096$ 与 $m/z\ 83.086$ 之比约为 $1:1$ 。另一方面,醛的水解对分析结果是有利的,因为它可以用来与相同分子量的酮进行区分。Pagonis 等^[42]发表了羰基化合物质子化后碎裂反应的综合库。



如果已知反应管中的保留时间 t_r 和质子转移速率常数 k_{PT} ,则可以从方程(3)获得目标分子的浓度 $[\text{R}]$, $[\text{RH}^+]$ 和 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 分别是产物和一级离子的浓度。这显示了 PTR-MS 和其他分析方法之间的差异,因为没有使用传统统计方法进行经典意义上的校准,保留时间 t_r 必须根据各自的仪器设置计算出来。反应速率常数 k_{PT} 只能在非常有限的范围内通过实验确定,从离子-偶极碰撞理论计算 k_{PT} 要容易得多。

$$[\text{R}] = [1/(k_{\text{PT}} \cdot t_r)]([\text{RH}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (3)$$

PTR-MS 方法现已在室内空气中羰基化合物的应用比较成熟,具有响应时间短、灵敏度高、选择性高、可实时监测等优点,但 RTR-MS 仪器在室内空气中羰基化合物数据库的建设方面还有更大的提升空间,并且不能忽视与校准相关的缺点。

3 结语与展望

羰基化合物普遍存在于室外和室内空气中,由于氧原子具有较高的电负性,形成较强的极性。羰基化合物的物理和化学性质还受到取代基和共轭双键的影响,室内空气中羰基化合物的饱和和浓度范围也各不相同。甲醛在室内空气中浓度可达到 $3.3\times 10^{-6}\text{ mol/m}^3$ 甚至更高,但反应产物 4-戊酮醛在室内空气中浓度低于 $1.0\times 10^{-8}\text{ mol/m}^3$ 。饱和羰基化合物、不饱和羰基化合物和二羰基化合物通常需要不同的方法,这也使分析变得更加困难。

挥发性羰基化合物的比色检验法技术比较成熟,商品化产品比较多,方便非专业技术人员进行自测使用;高效液相色谱-质谱联用技术和热解

吸-气相色谱-质谱联用技术是现在国际上通用的实验室检测方法,检测结果准确、可靠;光声光谱技术检测室内空气中羰基化合物,具有低成本、无损检验、响应速度快、灵敏度高优点,适合用于现场快速分析挥发性羰基化合物的种类;在线质谱技术是新型检测技术,不需要衍生化直接发生质子转移反应,通过碎片峰分析可以准确区分醛酮化合物,适合实验室精准分析挥发性羰基化合物。然而,挥发性羰基化合物的在线质谱技术数据库建设还不够完善,不能满足实时监测的需求。因此,开发具有精准分析建筑物及室内外空气中挥发性羰基化合物的方法是未来努力的方向,尤其是挥发性羰基化合物在线质谱数据库的构建,有利于工业生产、室内外环境监测以及挥发性羰基化合物的生物学影响分析等,并具有广阔的研究前景。

参考文献:

- [1] KUMAR A, MORENO-RANGEL A, KHAN M A I, et al. Ventilation and indoor air quality [J]. *Atmosphere*, 2022, **13**(10): 1 730-1 733.
- [2] CINCINELLI A, MARTELLINI T. Indoor air quality and health [J]. *Int. J. Environ. Res.*, 2017, **14**(11): 1 286-1 290.
- [3] 孙萌, 马杰. 荧光分子探针检测甲醛的研究进展 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(7): 72-77.
- [4] 宁远英, 左泽浩, 张智渊, 等. 空气中甲醛能力验证样品的研究及应用 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(3): 94-99.
- [5] LIU Y, ZHU X, QIN X, et al. Identification and characterization of odorous volatile organic compounds emitted from wood-based panels [J]. *Environ. Monit. Assess.*, 2020, **192**(6): 348-357.
- [6] MORRISON G C, NAZAROFF W W. Ozone interactions with carpet: Secondary emissions of aldehydes [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(10): 2 185-2 192.
- [7] JENNIFER B, ERIK U, TUNGA S, et al. Analysis of odour compounds from scented consumer products using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2016, **904**: 98-106.
- [8] GU J, WENSING M, UHDE E, et al. Characterization of particulate and gaseous pollutants emitted during operation of a desktop 3D printer [J]. *Environ. Int.*, 2019, **123**: 476-485.
- [9] ZHANG W, BAI Z, SHI L, et al. Investigating aldehyde and ketone compounds produced from indoor cooking emissions and assessing their health risk to human beings [J]. *J. Environ. Sci.*, 2023, **127**: 389-398.
- [10] WISTHALER A, WESCHLER C J. Reactions of ozone with human skin lipids: Sources of carbonyls, dicarbonyls, and hydroxycarbonyls in indoor air [J]. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2009, **107**(15): 6 568-6 575.
- [11] SCHIEWECK A, UHDE E, SALTHAMMER T. Determination of acrolein in ambient air and in the atmosphere of environmental test chambers [J]. *Environ. Sci. Proc. Imp.*, 2021, **23**(11): 1 729-1 746.
- [12] ISO 16000-3. Indoor air. Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor and test chamber air-active sampling method [S]. International Organization for Standardization, Geneva, 2022.
- [13] EN 717-1. Wood-based panels-Determination of formaldehyde release. Part 1: Formaldehyde emission by the chamber method [S]. Beuth Beuth Verlag, Berlin, 2004.
- [14] ISO 16000-6. Indoor air. Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID [S]. International Organization for Standardization, Geneva, 2021.
- [15] SCHIEWECK A, GUNSCHERA J, VAROL D, et al. Analytical procedure for the determination of very volatile organic compounds (C3 ~ C6) in indoor air [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2018, **410**: 3 171-3 183.
- [16] SEAMAN V Y, CHARLES M J, CAHILL T M. A sensitive method for the quantification of acrolein and other volatile carbonyls in ambient air [J]. *Anal. Chem.*, 2006, **78**(7): 2 405-2 412.
- [17] STACEY E A, LAURE G J, JENNIFER F, et al. Evaluation of dicarbonyls generated in a simulated indoor air environment using an in vitro exposure system [J]. *Toxicol. Sci.*, 2010, **115**(2): 453-461.
- [18] NASH T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hentisch reaction [J]. *J. Biol. Chem.*, 1953, **55**: 416-421.
- [19] BELMAN S. The fluorimetric determination of formaldehyde [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1963, **29**(1): 120-126.
- [20] TODA K, YOSHIOKA K I, MORI K, et al. Portable system for near-real time measurement of gaseous formaldehyde by means of parallel scrubber stopped-flow absorption [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2005, **531**(1): 41-49.
- [21] WENG J L, HO M H. Fluorometric enzymatic method for determination of formaldehyde [J]. *Anal. Lett.*, 1990, **23**(12): 2 155-2 174.
- [22] MONKAWA A, GESSEI T, TAKIMOTO Y, et al. Highly sensitive and rapid gas biosensor for formaldehyde based on an enzymatic cycling system [J]. *Sensor. Actuat. B-*

- Chem., 2015, **210**:241-247.
- [23] EN 16516—2017. Construction products: Assessment of release of dangerous substances Determination of emissions into indoor air[S]. European Committee for Standardization, Brussels, 2017.
- [24] AIELLO M, MCLAREN R. Measurement of airborne carbonyls using an automated sampling and analysis system [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**(23): 8 901-8 907.
- [25] CHI Y, FENG Y, WEN S, et al. Determination of carbonyl compounds in the atmosphere by DNPH derivatization and LC-ESI-MS/MS detection [J]. *Talanta*, 2007, **72**(2): 539-545.
- [26] FENG Y L, ZHU J. Separation and determination of carbonyl compounds in indoor air using two-step gradient capillary electrochromatography [J]. *Anal. Sci.*, 2004, **20**(12): 1 691.
- [27] ZHANG X, KONG Y, CAO J, et al. A sensitive simultaneous detection approach for the determination of 30 atmospheric carbonyls by 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatization with HPLC-MS technique and its preliminary application[J]. *Chemosphere*, 2022, **303**: 134 985.
- [28] JASON H, LIN Z, DONALD W, et al. Optimizing a dansylhydrazine (DNSH) based method for measuring airborne acrolein and other unsaturated carbonyls [J]. *J. Environ. Monitor.*, 2005, **7**(10): 969-976.
- [29] WILHE O, HORN W, RICHTER M, et al. Volatile organic compounds from building products-results from six round robin tests with emission test chambers conducted between 2008 and 2018 [J]. *Indoor Air*, 2021, **31**(6): 2 049-2 057.
- [30] RICHTER M, JURITSCH E, JANN O. Determination of recovery rates of adsorbents for sampling very volatile organic compounds (C1~C6) in dry and humid air in the sub-ppb range by use of thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2020, **1 626**(1): 461 389-461 397.
- [31] EVEN E R M. Measurement of very volatile organic compounds (VVOCs) in indoor air by sorbent-based active sampling: Identifying the gaps towards standardisation [J]. *TrAC-Trend Anal. Chem.*, 2021, **140**(1): 116 265-116 273.
- [32] WELLS J R, HAM J E. A new agent for derivatizing carbonyl species used to investigate limonene ozonolysis [J]. *Atmos. Environ.*, 2014, **99**: 519-526.
- [33] HO S S H, YU J Z. Determination of airborne carbonyls: Comparison of a thermal desorption/GC method with the standard DNPH/HPLC method [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(3): 862-870.
- [34] LI J, FENG Y L, XIE C J, et al. Determination of gaseous carbonyl compounds by their pentafluorophenyl hydrazones with gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2009, **635**(1): 84-93.
- [35] PANG X, LEWIS A C, HAMILTON J F. Determination of airborne carbonyls via pentafluorophenylhydrazine derivatisation by GC-MS and its comparison with HPLC method [J]. *Talanta*, 2011, **85**(1): 406-414.
- [36] HIRSCHMANN C B, LEHTINEN J, UOTILA J, et al. Sub-ppb detection of formaldehyde with cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy using quantum cascade laser source [J]. *Appl. Phys. B-Lasers O*, 2013, **111**(4): 603-610.
- [37] ANGELMAHR M, MIKLOS A, HESS P. Photoacoustic spectroscopy of formaldehyde with tunable laser radiation at the parts per billion level [J]. *Appl. Phys. B-Lasers O*, 2006, **85**(2/3): 285-288.
- [38] HORSTJANN M, BAKHIRKIN Y A, KOSTEREV A A, et al. Formaldehyde sensor using interband cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Appl. Phys. B-Lasers O*, 2004, **79**(7): 799-803.
- [39] BLAKE R S, MONKS P S, ELLIS A M. Proton-transfer reaction mass spectrometry [J]. *Chem. Rev.*, 2009, **109**(3): 861-896.
- [40] SCHRIPP T, ETIENNE S, FAUCK C, et al. Application of proton-transfer-reaction-mass-spectrometry for indoor air quality research [J]. *Indoor Air*, 2014, **24**(2): 178-189.
- [41] SPANEL P, JI Y F, SMITH D. SIFT studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with a series of aldehydes and ketones [J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 1997, **165/166**: 25-37.
- [42] PAGONIS D, SEKIMOTO K, GOUW J D. A library of proton-transfer reactions of H_3O^+ ions used for trace gas detection [J]. *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, 2019, **30**(7): 1 330-1 335.