Анализ летучих органических соединений в загрязненном воздухе с помощью термодесорбера Agilent Mini и ГХ-МС Agilent 5975T LTM

Методическая информация

Экологический контроль

Автор

Сяохуа Ли (Xiaohua Li)
Agilent Technologies (Shanghai) Co., Ltd.

Резюме

Для проведения анализа на наличие загрязняющих атмосферу веществ непосредственно на месте отбора проб нужна мобильная система небольших размеров и с низким энергопотреблением. Идеальным решением данной задачи является термодесорбер Agilent 7667A Mini и ГХ-МС Agilent 5975T LTM, отвечающие требованиям мобильности и имеющие превосходные аналитические характеристики. Проводились исследования более 60 летучих органических соединений (ЛОС), в том числе хлорофторуглеродов (C1~C6), ароматических соединений (C6~C10), простых и сложных эфиров. Для полного разделения всех этих веществ на колонке Agilent DB-624 LTM 20 м × 0,18 мм, 1,0 мкм потребовалось менее 10 минут. Для каждого соединения был создан метод количественного определения в диапазоне от 10 до 1 000 нг, характеризующийся превосходной линейностью. Общее время цикла — важный критерий для аварийного режима работы — составило менее 15 минут с учетом десорбции и охлаждения системы.

Agilent Technologies

Введение

Одной из наиболее важных задач экологического контроля, выполняемых мобильными лабораториями, является обнаружение и количественное определение широкого спектра ЛОС в загрязненном воздухе. Источниками большинства этих загрязнений являются стационарные или организованные выбросы нефтехимических заводов, выхлопные газы, а также случайные или аварийные выбросы (например, утечка растворителя во время транспортировки). Локальный контроль загрязняющих атмосферу веществ требует автоматизированной пробоподготовки, такой как термодесорбция, и использования скоростной системы ГХ-МС, способной быстро предоставить качественные и количественные данные.

Пробоподготовка имеет решающее значение при проведении анализа в полевых условиях, поскольку она влияет на качество данных, точность и скорость анализа. При проведении экологических измерений в полевых условиях наиболее важными являются простота использования и компактность системы, короткий цикл анализа и качественные данные. Термодесорбер Agilent 7667A Mini отвечает всем этим требованиям. Этот прибор действительно мобильный — он отличается небольшим размером, низким энергопотреблением, легкостью установки и т. д. В данном обзоре представлено решение для проведения анализа на наличие загрязняющих атмосферу веществ в полевых условиях, которое объединяет в себе отбор проб воздуха, десорбцию и непосредственно обнаружение.

Экспериментальная часть

Параметры метода

Термодесорбция требует оптимизации параметров ввода пробы и выбора растворителей. Для отбора проб и десорбции выбрали сорбционные трубки Tenax, позволяющие разработать воспроизводимый метод с низкой вероятностью возникновения эффекта памяти. Одним из наиболее важных факторов, влияющих на качество десорбции, является коэффициент деления потока. Эксперименты показали, что высокий отклик и хорошая форма пиков достигаются, когда скорость совокупного потока через трубку во время ввода пробы составляет приблизительно 60 мл/мин.

Оптимизированные параметры термодесорбера (ТД) и системы ГХ-МС для анализа ЛОС перечислены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры приборов ТД и ГХ-МС

Прибор и принадлежности	термодесорбер Agilent 7667A Mini (расширенная версия)
	ГХ-МС Agilent 5975T LTM
	установка для загрузки калибровочных стандартов
Режим ввода пробы в ТД	режим десорбции
Обнаружение утечек	да
Сухая продувка	нет
Сорбционные трубки	Tenax
Время начала ввода	1 мин
Нижняя температура трубки	40 °C
Скорость нагревания трубки	500 °C/мин
Верхняя температура трубки	300 °C
Температура блока крана	150 °C
Температура линии передачи	150 °C
Время десорбции	1 мин
Поток продувочного газа	100 мл/мин
Время продувки	5 мин
Температура испарителя	200 °C
Газ-носитель	Гелий
Поток газа-носителя в ТД	60 мл/мин
Поток через колонку	0,8 мл/мин (постоянный поток)
Коэффициент деления потока	80:1
Колонка	LTM DB-624 20 м × 0,18 мм, 1,0 мкм
Программа LTM	50 °C (1 мин) > 120 °C (0 мин) при 20 °C/мин > 220 °C (1,5 мин) при 50 °C/мин
Общее время цикла ГХ	10 минут
Изотермический термостат	250 °C
Линия передачи	250 °C
Задержка растворителя	1,5 мин
Режим сбора данных	SCAN
Диапазон сканирования масс	35–280 а. е. м.
Температура источника	230 °C
Температура квадрупольного фильтра масс	150 °C

Результаты и обсуждение

Хроматограммы

В случае традиционного одностадийного термодесорбера сложнее всего добиться острых пиков и хорошей чувствительности к летучим соединениям. Термодесорбер 7667A Mini разрабатывался по инновационной технологической схеме с использованием шестипортового крана для значительного улучшения формы пиков и чувствительности к высоколетучим соединениям. Хроматограмма (рис. 1) демонстрирует хорошие десорбционные характеристики ТД 7667A Mini. За один ввод пробы был проведен анализ шестидесяти четырех веществ, от диэтилового эфира до 1,2,3-трихлорбензола. В табл. 2 представлены подробные данные по всем соединениям.

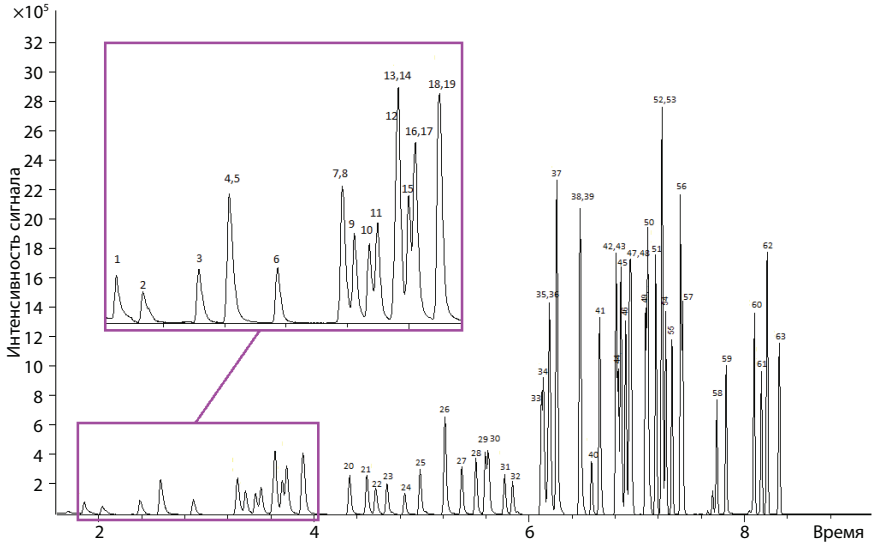


Рис. 1. Хроматограмма 200 нг ЛОС на трубке Tenax

Таблица 2. Список целевых летучих органических соединений (ЛОС)

№	Название	Вр. уд.	Диапазон калибровки	Линейность (R^2)
1	Диэтиловый эфир	1,91	10–1 000 нг	0,999
2	1,1-дихлорэтилен	2,082	10–1 000 нг	0,999
3	Метиленхлорид	2,421	10–1 000 нг	0,999
4	МТБЭ	2,602	10–500 нг	1,000
5	*транс*-1,2-дихлорэтилен	2,614	10–1 000 нг	1,000
6	1,1-дихлорэтан	2,911	10–1 000 нг	0,998
7	2,2-дихлорпропан	3,31	10–500 нг	0,998
8	*цис*-1,2-дихлорэтилен	3,313	10–1 000 нг	0,999
9	Метилакрилат	3,388	10–1 000 нг	0,999
10	Бромхлорметан	3,481	10–1 000 нг	1,000
11	Хлороформ	3,532	10–1 000 нг	0,999
12	1,1,1-трихлорэтан	3,64	10–1 000 нг	0,998
13	Дибромфторметан	3,643	10–1 000 нг	0,999
14	Пентафторбензол	3,66	10–1 000 нг	0,999
15	1-Хлорбутан	3,726	10–1 000 нг	0,999
16	1,1-дихлорпропен	3,766	10–1 000 нг	0,999
17	Тетрахлорметан	3,766	10–1 000 нг	0,998
18	Бензол	3,913	10–1 000 нг	0,998
19	1,2-дихлорэтан	3,928	10–1 000 нг	0,998
20	Трихлорэтилен	4,346	10–1 000 нг	0,999
21	1,2-дихлорпропан	4,505	10–1 000 нг	0,999
22	Дибромметан	4,589	10–1 000 нг	0,999
23	Бромдихлорметан	4,691	10–1 000 нг	1,000
24	2-нитропропан	4,855	10–1 000 нг	1,000
25	*цис*-1,3-дихлорпропен(z)	4,997	10–1 000 нг	0,999
26	Толуол	5,225	10–1 000 нг	0,999
27	*транс*-1,3-дихлорпропен(e)	5,381	10–1 000 нг	0,999
28	1,1,2-трихлорэтан	5,513	10–1 000 нг	0,999
29	Тетрахлорэтилен	5,604	10–1 000 нг	0,999
30	1,3-дихлорпропан	5,628	10–1 000 нг	0,999
31	Дибромхлорметан	5,778	10–1 000 нг	1,000
32	1,2-дибромэтан	5,85	10–1 000 нг	1,000
33	1-хлоргексан	6,119	10–1 000 нг	0,999
34	Хлорбензол	6,138	10–1 000 нг	0,999
35	1,1,1,2-тетрахлорэтан	6,186	10–1 000 нг	1,000
36	Этилбензол	6,195	10–1 000 нг	0,999
37	*м/п*-ксилол	6,261	10–1 000 нг	0,997
38	*о*-ксилол	6,474	10–1 000 нг	0,999
39	Стирол	6,48	10–1 000 нг	0,999
40	Бромоформ	6,582	10–1 000 нг	1,000
41	Кумол	6,66	10–1 000 нг	0,999
42	1,1,2,2-тетрахлорэтан	6,81	10–1 000 нг	0,999
43	Бромбензол	6,81	10–1 000 нг	1,000
44	1,2,3-трихлорпропан	6,831	10–1 000 нг	1,000
45	*н*-пропилбензол	6,855	10–1 000 нг	0,998
46	2-хлортолуол	6,9	10–1 000 нг	0,999
47	1,3,5-триметилбензол	6,936	10–1 000 нг	0,999
48	4-хлортолуол	6,948	10–1 000 нг	0,999
49	*трет*-бутилбензол	7,087	10–1 000 нг	1,000
50	1,2,4-триметилбензол	7,105	10–1 000 нг	0,999
51	*втор*-бутилбензол	7,18	10–1 000 нг	0,998
52	1,3-дихлорбензол	7,234	10–1 000 нг	0,999
53	*п*-изопропилтолуол	7,24	10–1 000 нг	0,998
54	1,4-дихлорбензол	7,27	10–1 000 нг	1,000
55	Бензилхлорид	7,33	10–1 000 нг	1,000
56	*н*-бутилбензол	7,411	10–1 000 нг	0,998
57	1,2-дихлорбензол	7,429	10–1 000 нг	1,000
58	1,2-дибром-3-хлорпропан	7,747	10–1 000 нг	1,000
59	Нитробензол	7,834	10–1 000 нг	0,999
60	1,2,4-трихлорбензол	8,095	10–1 000 нг	1,000
61	Гексахлорбутадиен	8,161	10–1 000 нг	0,999
62	Нафталин	8,215	10–1 000 нг	0,999
63	1,2,3-трихлорбензол	8,326	10–1 000 нг	1,000

Оценка эффекта памяти

Исключение эффекта памяти всегда представляет большую проблему в технологии концентрирования пробы. Благодаря высококачественным элементам внутри системы, например уплотнительным кольцам, в термодесорбере 7667A Mini эффект памяти после ввода высококонцентрированных проб сводится к минимуму. Функция очистки системы также помогает удалять загрязняющие вещества. Вторичная десорбция после ввода 1 000 нг стандартов ЛОС (рис. 2) демонстрирует отсутствие эффекта памяти.

Линейность

Калибровочные кривые получены с помощью устройства для загрузки жидких стандартов (MKICCSLR) при различных уровнях концентрации, а именно: 10 мкг/мл, 20 мкг/мл, 50 мкг/мл, 200 мкг/мл и 1 000 мкг/мл. 1 мкл раствора каждого жидкого стандарта вводили в трубках Tenax с помощью шприца и продували азотом в течение 1 минуты. Итоговые калибровочные кривые будут получены для диапазона концентраций от 10 до 1 000 нг. Рис. 3 демонстрирует, что для большинства соединений, например диэтилового эфира и 1,2,3-трихлорбензола, наблюдается превосходная линейность в данном диапазоне.

Рис. 4 демонстрирует, что диапазоны линейности для этих двух соединений будут отличаться из-за разного отклика.

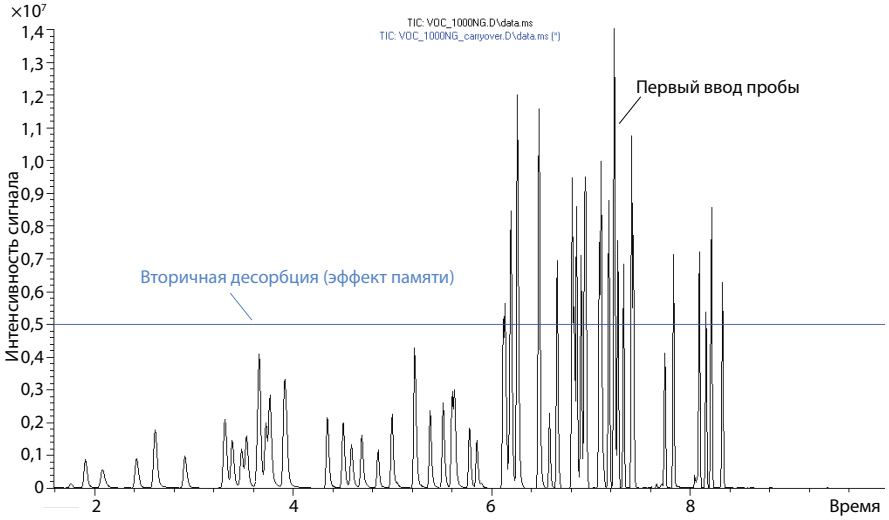


Рис. 2. Наложение хроматограмм 1 000 нг стандартов ЛОС и вторичной десорбции в качестве показателя эффекта памяти.

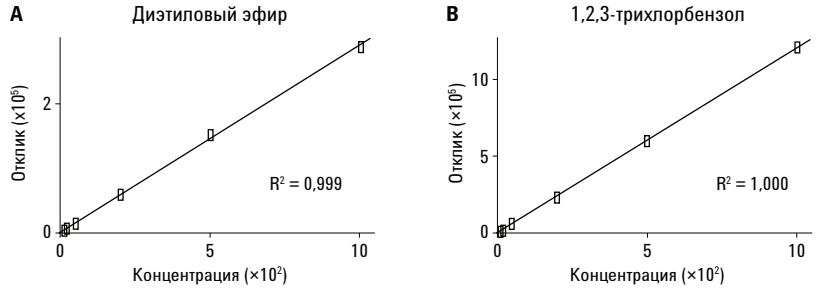


Рис. 3. Калибровочные кривые и результаты по линейности для диэтилового эфира и 1,2,3-трихлорбензола.

Анализ реальных образцов воздуха

Отбор проб загрязняющих веществ можно проводить с помощью встроенного внутрипотокового насоса или индивидуального автономного насоса. Чтобы объем газа был точным, перед отбором проб индивидуальный насос следует откалибровать. Пять литров воздуха вблизи бутылки для отходов растворителей отобрали в подготовленную трубку Tenax с помощью индивидуального насоса. Из хроматограммы на рис. 5 видно, что в воздухе были обнаружены растворители, такие как ацетонитрил, гексан, вещества группы БТЭК и т. д.

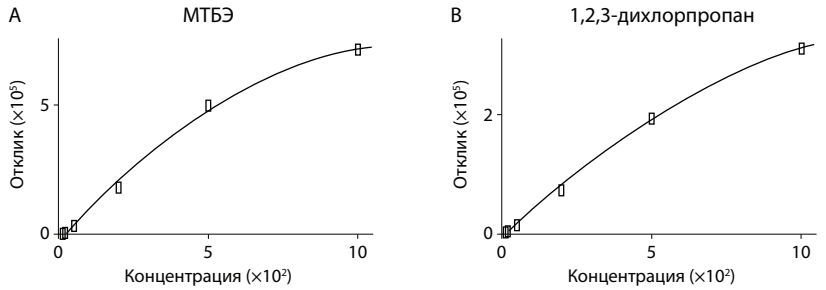


Рис. 4. Калибровочные кривые и результаты по линейности для МТБЭ и 2,2-дихлорпропана.

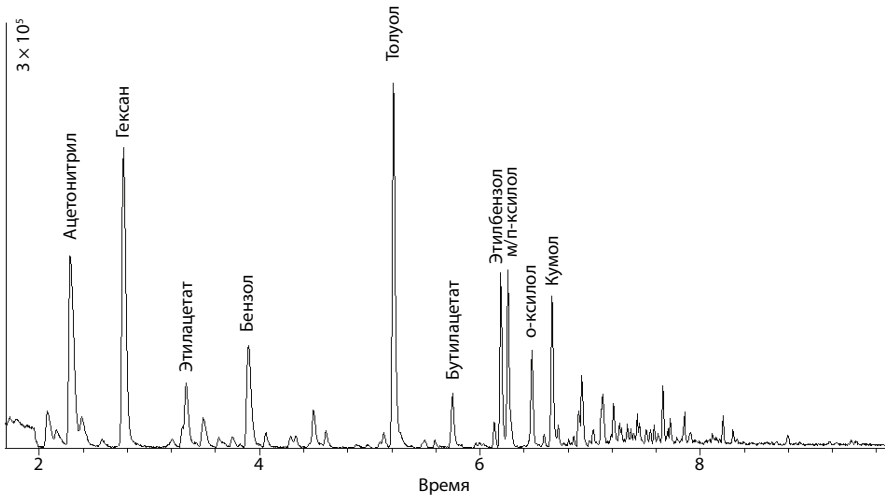


Рис. 5. Хроматограмма для 5 л воздуха, отобранного вблизи бутылки для отходов растворителей в помещении для пробоподготовки.

На рис. 6 продемонстрирована хроматограмма 1 л туннельного воздуха, отобранного с помощью индивидуального насоса. Анализ туннельного воздуха дает подробное представление о ЛОС, источниками которых являются отработавшие газы, выделяемые автомобилями. Некоторые типичные соединения, такие как толуол, бензол и ксилол, были сорбированы на трубку Tenax и обнаружены ГХ-МС.

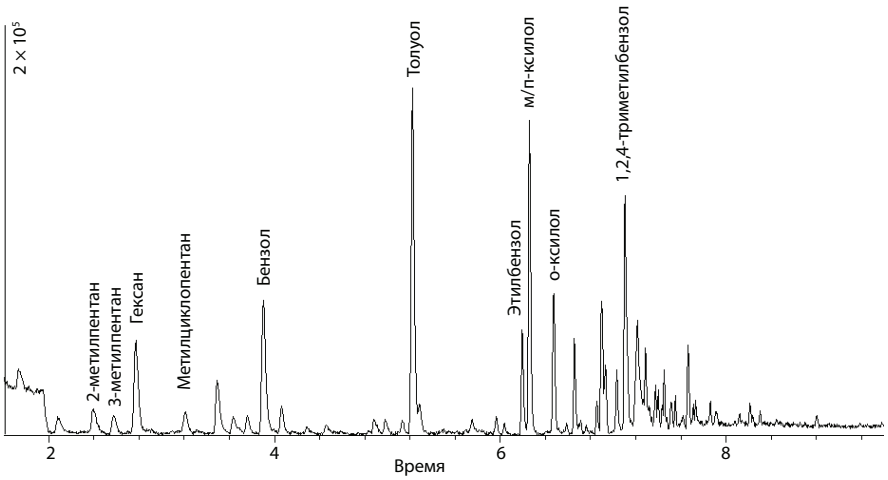


Рис. 6. Хроматограмма для 1 л туннельного воздуха.

Выводы

- Данное решение для анализа на наличие загрязняющих атмосферу веществ идеально подходит для мобильных лабораторий, требующих систем небольших размеров и с низким энергопотреблением, но без снижения производительности.
- Термодесорбер Agilent 7667A Mini может улавливать различные газообразные соединения без использования функции охлаждения, десорбировать их и направлять непосредственно в колонку ГХ.
- Благодаря хорошей линейности калибровочных кривых мобильные лаборатории могут получать точные количественные результаты.
- В данную систему можно вводить воздух или газообразные пробы в широком диапазоне концентраций.

Дополнительные сведения

В настоящем документе приведены типичные результаты. Подробно о продуктах и услугах компании Agilent: www.agilent.com/chem.

www.agilent.com/chem

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные или являющиеся следствием получения настоящего документа, ознакомления с ним и его использования.

Информация, описания и технические характеристики в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2012.
Напечатано в США
9 ноября 2012 г.
5991-1500RU

Agilent Technologies