

TDTS 16

不用制冷剂，在线连续监测环境空气中的有机污染物从乙炔到三甲苯

应用简报



摘要

本案例详细描述了一套热脱附系统用于在线监测空气中复杂混合物的有效性验证。这些气态混合物包括了空气中常见的易挥发和极易挥发的化合物（臭氧前体物）。

城市大气中存在的挥发性烃类被认为是导致地面臭氧生成的重要原因之一，而臭氧是城市大气烟雾的主要污染物之一。这些化合物的挥发性覆盖了从乙炔到三甲苯的挥发性范围，通常称为“臭氧前体物”。机动车尾气排放被认为是这些化合物的主要来源。最近欧美法规 [1,2] 要求在所有大城市中心对这些目标化合物进行全天候监测，以建立和监测车流高峰期与高污染浓度相关性（关键化合物包括苯、甲苯、二甲苯和 1,3-丁二烯）。连续的实时监测对局部工业排放时段等情况提供信息，并可用于监测天气条件对污染物浓度的影响，例如风向，降水和逆温。

前言

UNITY 2 Air Server 是一套在线连续不间断监测大气中多种痕量挥发性有机物 (VOC) 的采样分析系统，并且运行费用低。系统中包括了全自动化，可控采样流量，以及无需制冷剂预浓缩技术等一系列特点。该系统与标准 GC 或者 GC/MS 相连，为实现野外观测全自动化，无需人工操作而专门设计的。



Agilent Technologies

概括而言，样品气体在所控流量下，直接传输到电制冷并填充了吸附剂的聚焦管上。无需液体制冷剂。可选薄膜干燥装置可以有选择性地除去水分及小质量极性分子，从而大大降低其他物质的干扰，有助于 FID 的观测效果，省去对质谱的使用需求。

采样气流由聚焦管下游的质量流量控制器和泵控制，避免了气样污染。分析方法作为一个整体，所有采样参数由使用人员选择和系统软件监测。样品采集后，载气对气路干吹扫以防止气体残留并去除冷阱上的氧气。之后冷阱以 100 °C/min 的速度迅速升温，将所保留的分析物以高度集中的气带注入毛细色谱柱上。若用不分流模式，此注入可达最大灵敏度。冷阱在热脱附后，会再次冷却并稳定在吸附温度，在前一样品分析的同时，开始对下一样品进行采集。UNITY 2 Air Server 可在至少 3 个进样口（一般为采样、参考和空白所用）之间全自动化相互切换，以满足用户远程操作，对仪器进行定标和验证。

本案例详细描述了对一套热脱附系统用于在线监测欧洲有关规定的 27 种臭氧前体物以及附加的 1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯和异戊二烯（含在标气中）的有效性验证。所测 30 种物质见表 A1（附录）。建立此观测方法所需考虑的关键因素包括对连续自动无人操作的需要，因此解决的关键是无需制冷剂。还包括系统要每小时完成采样分析周期，而且最大限度将时间应用到采样。最后包括检测限要低于 0.5 ppb（最好为 0.1 ppb）。

定义理想聚焦冷阱

捕集阱的设计和填料对于该应用至关重要。UNITY 2 冷阱细孔设计（图 1）以实现真正的不分流操作，即将全部整个样品都传输到 GC 系统里，从而增强对低浓度气体监测的灵敏度。细孔设计还为早期分离出的化合物提供较好的峰型（图 2）。

对吸附剂的选择也非常重要，因为它们可以有助于保留极易挥发的物质，即增加了采样体积，从而能够检测到更低浓度。



图 1. 聚焦管的设计图。注：细出口设计和装填的吸附剂较长

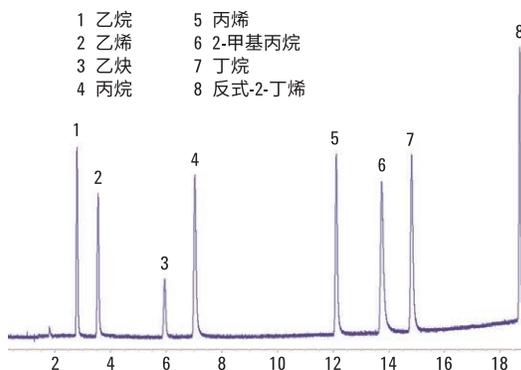


图 2. 500 mL 标气在不分流模式下的色谱图

实验部分

穿透测试

TD

预吹扫时间:	1 min
采样速率:	25 mL/min
采样时间:	多种
冷阱:	U-T1703P-2S (臭氧前体)
冷阱最低温度:	-30 °C
冷阱最高温度:	325 °C
冷阱脱附时间:	5 min
气路温度:	80 °C

气相色谱

色谱柱:	Agilent J&W GS-GasPro, 30 m × 0.32 mm
气相色谱升温程序:	40 °C (保持 6 min), 然后以 20 °C/min 的速率升至 200 °C (保持 1 min)

双色谱柱 Deans 开关气相色谱系统

TD

预吹扫时间:	2 min
采样速率:	25 mL/min
采样时间:	多种
冷阱:	U-T1703P-2S (臭氧前体)
冷阱最低温度:	-30 °C
冷阱最高温度:	325 °C
冷阱脱附时间:	5 min
气路温度:	80 °C

GC/FID

进样口压力:	44.9 psi
中间点压力:	21.26 psi
气相色谱柱温箱升温程序:	30 °C (保持 12 min), 然后以 5 °C/min 的速率升至 170 °C, 再以 15 °C/min 的速率升至 200 °C
切换时间:	17.5 min
FID 温度:	250 °C
空气流速:	400 mL/min
H ₂ 流速:	40 mL/min

结果与讨论

穿透测试

所有 C₂ 碳氢化合物的挥发性很高。乙炔的沸点为 -84 °C, 在不用液体制冷剂的条件下是最难捕集的化合物。需要对冷阱吸附剂和聚焦温度进行谨慎选择。通过对 ppb 浓度级的“臭氧前体物”标气(由英国 Teddington 国家物理实验室制造)进行实验, 可以确定定量保留限(即穿透体积)。实验中稳步增加通入的标气体积, 从而可得检测器响应随采样体积的变化图。

图 3 显示了峰面积随乙炔标气的采样体积的变化图。可以看出, 即使高达 1.5 L 的采样体积, 也完全呈线性, 即无穿透。

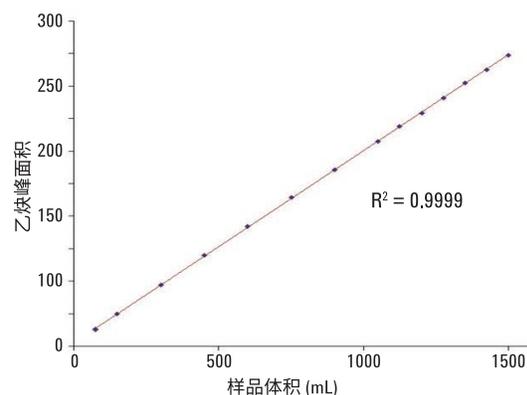


图 3. 乙炔的峰面积随采样体积的变化图。图片由 Ecole des Mines de Douai 提供

双柱 Deans 开关气相色谱系统

之前所有测试使用的色谱柱均为 Agilent J&W GS-GasPro, 30 m × 0.32 mm。可惜此色谱柱不能完全分辨标气中 C₄ 和 C₅ 化合物。为了更好的区分这些物质, 需要使用带 Deans 开关的双柱系统 (如图 4)。

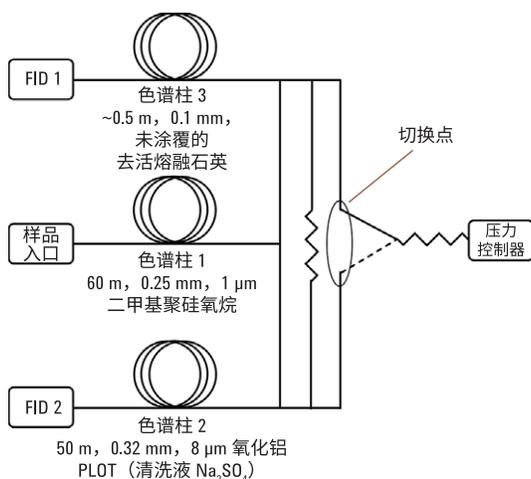


图 4. 双色谱柱的臭氧前体分析系统的示意图

- | | | | | |
|-----------|-------------|-------------|-----------------|---------------|
| 1. 乙烷 | 7. 乙炔 | 13. 1,3-丁二烯 | 19. 苯 | 25. 间二甲苯和对二甲苯 |
| 2. 乙烯 | 8. 反式-2-丁烯 | 14. 反式-2-戊烯 | 20. 2,2,4-三甲基戊烷 | 26. 间二甲苯和对二甲苯 |
| 3. 丙烷 | 9. 1-丁烯 | 15. 1-戊烯 | 21. 正庚烷 | 27. 邻二甲苯 |
| 4. 丙烯 | 10. 顺式-2-丁烯 | 16. 2-甲基戊烷 | 22. 甲苯 | 28. 1,3,5-三甲苯 |
| 5. 2-甲基丙烷 | 11. 2-甲基丁烯 | 17. 异戊二烯 | 23. 辛烷 | 29. 1,2,4-三甲苯 |
| 6. 正丁烷 | 12. 戊烷 | 18. 正己烷 | 24. 乙苯 | 30. 1,2,3-三甲苯 |

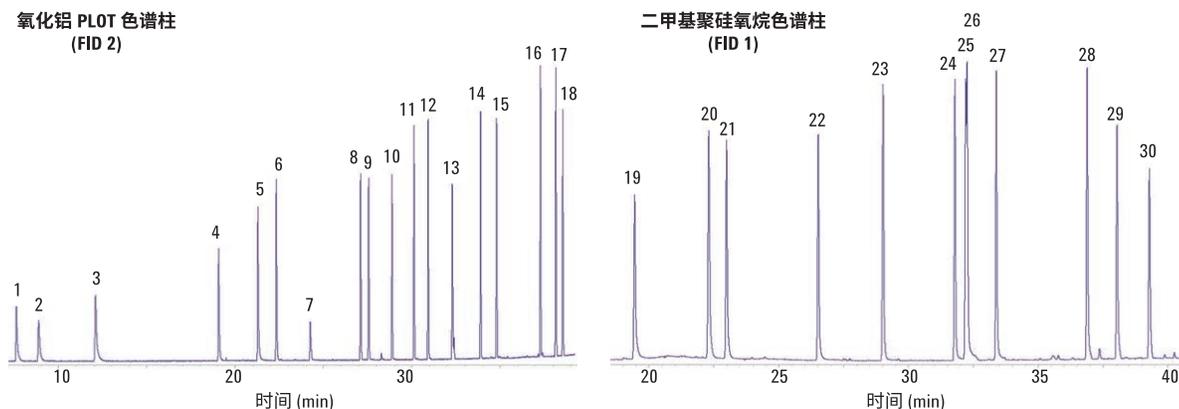


图 5. 用双柱分析系统对含 30 种化合物在 ppb 浓度的标气 (由 NPL 提供) 进行分析的色谱图。所有物质的浓度在 3.83-4.16 ppb 之间, 每个误差为 ±0.08 ppb

所有的物质从聚焦管中脱附后直接进入 40 °C 二甲基聚硅氧烷色谱柱。C₂-C₅ 化合物在该温度的色谱柱中不能分离开, 因而当它们从主色谱柱中流出后, 通过 Deans 开关进入氧化铝 PLOT 色谱柱。在前 17.5 min, 主级和次级色谱柱之间的 Deans 开关开通此方向气路。此时, 所有从主色谱柱中流出的 C₆ 或含碳量更高的化合物都能被分离开。然后 Deans 开关开通另一方向气路, 将分离物通入惰性无涂层的二氧化硅细管, 之后进入另一个 FID。

至此之后, 同时产生 2 个色谱图; C₆₊ 化合物来自二甲基聚硅氧烷色谱柱 (FID 1), C₂-C₆ 化合物来自氧化铝 PLOT 色谱柱 (FID 2)。

图 5 显示了通过双色谱柱系统的标气, 以及图 6 显示了对美国 EPA 规定的 56 种臭氧前体的分析图。

1. 乙烷
2. 乙烯
3. 丙烷
4. 丙烯
5. 2-甲基丙烷
6. 正丁烷
7. 乙炔
8. 反式-2-丁烯
9. 1-丁烯
10. 顺式-2-丁烯
11. 环戊烷
12. 2-甲基丁烷
13. 戊烷
14. 反式-2-戊烯
15. 1-戊烯
16. 顺式-2-戊烯
17. 2,2-二甲基丁烷
18. 2,3-二甲基丁烷
19. 2-甲基戊烷
20. 3-甲基戊烷
21. 异戊二烯
22. 2-甲基-1-戊烯
23. 正己烷
24. 甲基环戊烷
25. 2,4-二甲基戊烷
26. 苯
27. 环己烷
28. 2-甲基己烷
29. 2,3-二甲基戊烷
30. 3-甲基己烷
31. 2,2,4-三甲基戊烷
32. 庚烷
33. 甲基环己烷
34. 2,3,4-三甲基戊烷
35. 甲苯
36. 2-甲基庚烷

37. 3-甲基庚烷
38. 辛烷
39. 乙苯
40. 间二甲苯和对二甲苯
41. 苯乙烯
42. 邻二甲苯
43. 壬烷
44. 异丙苯
45. 丙苯
46. 间乙基甲苯
47. 对乙基甲苯
48. 1,3,5-三甲苯
49. 邻乙基甲苯
50. 1,2,4-三甲苯

51. 癸烷
52. 1,2,3-三甲苯
53. 间二乙苯
54. 对二乙苯
55. 十一烷
56. 十二烷

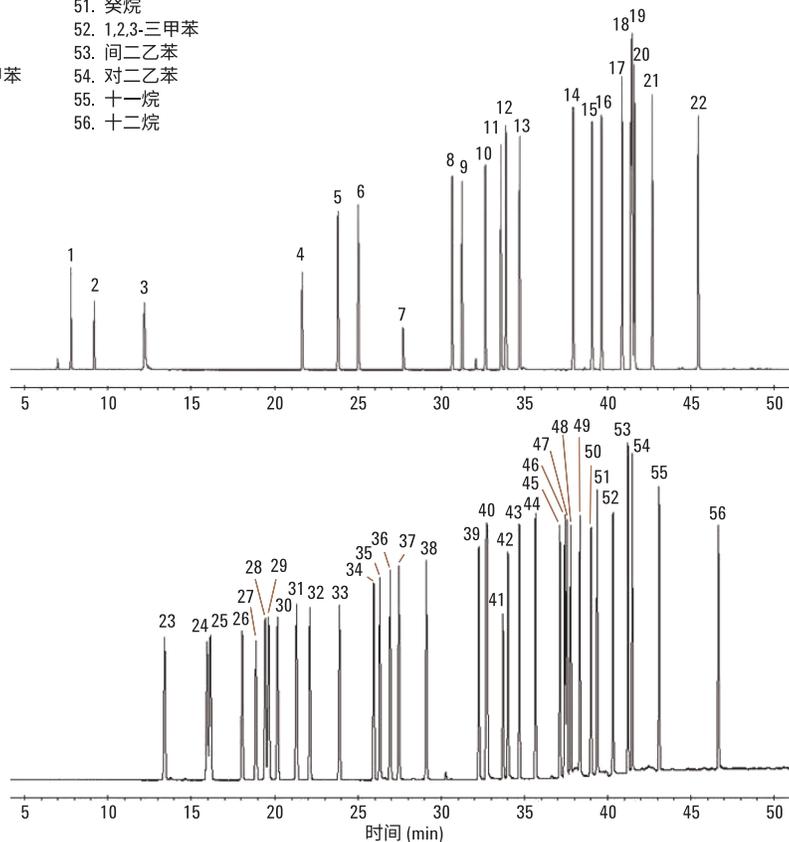


图 6. 用双柱系统分析 ppb 浓度级 56 种标气 (来自美国 EPA) 的色谱图。数据由韩国 ITC 提供

保留时间的重现性

由于双色谱柱的设置，系统气压的平衡会影响保留时间的稳定性。在 UNITY 2 Air Server 上增加电子载气控制器 (ECC)，两个色谱柱都可以达到稳定的保留时间。表 A1 和 A2 (见附录) 列出了包含 30 种物质的标气的相对标准偏差 STD。由二甲基聚硅氧烷色谱柱分离的化合物 (C_{6+}) 的 STD 接近 0.01%，由氧化铝 PLOT 色谱柱分离出的 C_2-C_6 化合物的 STD 在 0.04% 到 0.32% 之间。

可靠性分析 — 多数据点校准

为了确保系统的可靠性，必须进行严格的测试。图 7 显示了对 500 mL 臭氧前体物标气在双色谱柱系统上的 5 次重复分析结果。

可以看出，所有重复分析结果均一致，但为了定量地表示此重复性，对 5 个数据点的校准曲线和 5 组重复实验进行分析（见附录表 A3）。几乎所有的相对标准偏差均小于 1%，从而验证了此方法的可重复性。

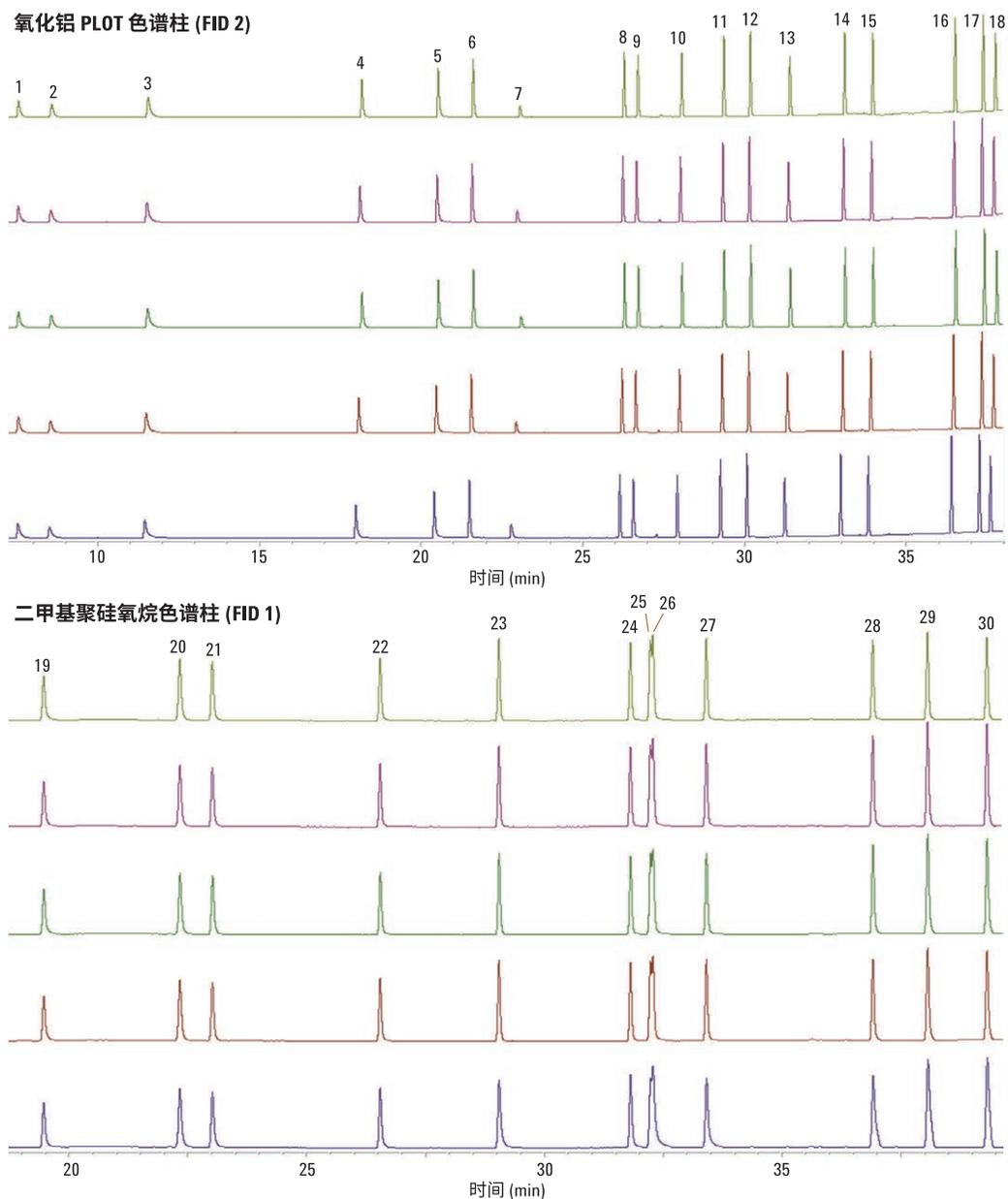


图 7. 对 500 mL 气体标准样品采用不分流气体进样进行重复分析

绘制每个重复实验的校准曲线，并得到其线性关系。附录表 A4 列出了对应的 R^2 值。98% 以上的数据的 R^2 值高于 0.99，从而证实了校准的可重复性。

法国技术规范 NF T90-2103 规定了一个测试校准数据和系统的方法，以确保通过严格的拟合标准测试。我们用这个 F 测试来比较理论校准与 5 数据点实验校准结果，但假设前提是数据偏差具有一致性。F 值必须超过一临界值 (F_{crit}) 才能使此假设不成立。在此案例中，该临界值为 4.103，风险等级 (α) 为 1%。

表 1 列出了每个化合物的 F 值，所有值都低于 F 临界值 F_{crit} ，因此校准是可接受的。

表 1. F 检验值

化合物	计算得出的 F 值
乙烷	3.738
乙烯	2.063
丙烷	1.172
丙烯	3.422
2-甲基丙烷	0.132
正丁烷	3.149
乙炔	3.199
反式-2-丁烯	0.178
1-丁烯	0.466
顺式-2-丁烯	1.713
2-甲基丁烷	0.373
戊烷	0.417
1,3-丁二烯	0.388
反式-2-戊烯	1.036
1-戊烯	0.309
2-甲基戊烷	0.433
异戊二烯	1.221
正己烷	1.855
正庚烷	1.456
苯	0.495
1,2,4-三甲基戊烷	0.279
辛烷	1.333
甲苯	1.267
乙苯	2.322
正二甲苯	3.186
正二甲苯	3.186
正二甲苯	2.381
1,3,5-三甲苯	2.813
1,2,4-三甲苯	0.952
1,2,3-三甲苯	3.958

检测限和测定下限

用此双柱系统分析 500 mL 标气，对于小分子碳氢化合物在 4 ppb 左右，其信噪比为 250:1；而 4 ppb 左右的丁烷以上的化合物的信噪比为 350:1。假设最小检出信号为 3:1，对 500 mL 气样的检测限和测定下限进行如下计算：

C₂-C₃ 碳氢化合物

检测限： 0.05 ppb

测定下限： 0.1 ppb

C₄₊ 碳氢化合物

检测限： 0.03 ppb

测定下限： 0.06 ppb

城郊空气监测

仪器的无人野外操作评估是在一个半农村的树林地区。该地点在平时有较大流量的车流量，但周末车流量很小。图 8 显示了几种化合物从周日 16:40 到周一晚的日变化，两个时间段的差别非常明显。

大部分的化合物在没有车流的时候浓度较低，但在车流高峰期时可以看到浓度迅速增加。这些数据是在测试末期采集的，可以看出仪器保持了较好的分析能力。重要的是，在测试期间无需人工操作，即使在这样相对洁净的空气环境中，检测限也能达到令人满意的效果。

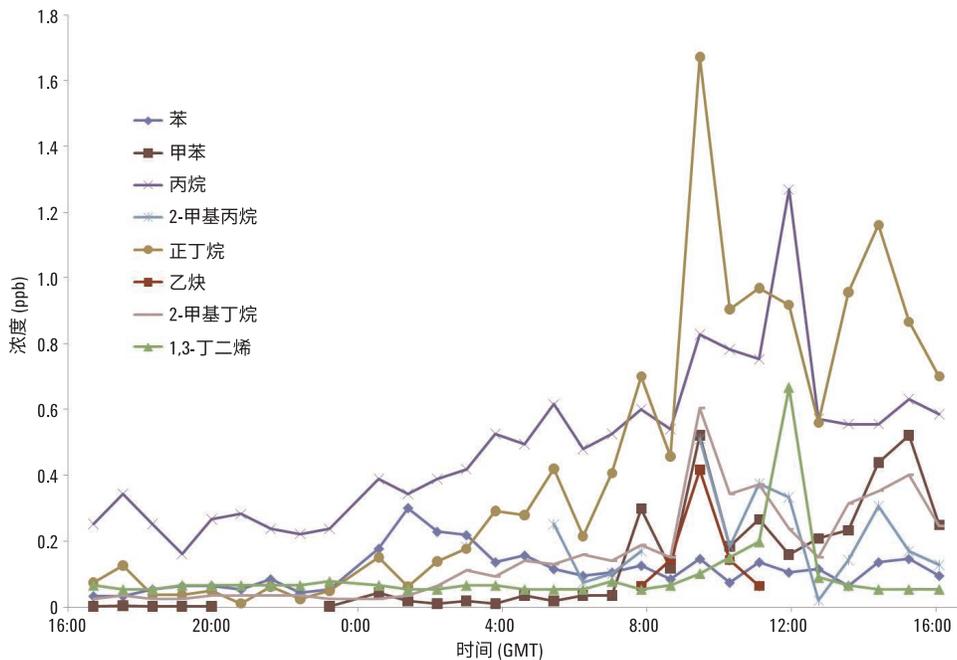


图 8. 所选烃类化合物的日间浓度变化，表明车流量较小的时段与车流量较大的时段之间存在显著差异

结论

本文展示了一套可靠、半连续和无需制冷剂的采样和分析仪器，用来监测高难度、复杂的挥发性混合物。该结果表明 Markes 公司的 UNITY 2 Air Server 系统对于观测定量环境空气中的臭氧前体物是一个很好的选择。

参考文献

1. 1996 年 9 月 27 日关于环境空气质量评价和管理的理事会指令 96/62/EC，欧洲议会理事会，1996 年；及其“子”指令，欧洲议会和理事会 2000 年 11 月 16 日关于环境空气中苯和一氧化碳限值的指令 2000/69/EC，欧洲议会理事会，2000 年。如需了解更多信息，请访问 <http://ec.europa.eu/environment/air/legis.htm>
2. 实现和维护国家环境空气质量标准的规定（1990 年美国清洁空气法修正案）。如需了解更多信息，请访问 <http://www.epa.gov/air/caa/>
3. Revision de la norme NF T90-210:Qualite de l'eau. Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire, Association Francaise de Normalisation, 2009. 请访问 http://www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?&nivCtx= NELZNELZ1A10A101A107&ts=3162565& CLE_ART=FA160221

附录

表 A1. 二甲基聚硅氧烷色谱柱上的保留时间稳定性
(C₆₊ 化合物)

化合物	保留时间 RSD (%) (n = 15)
苯	0.0090
2,2,4-三甲基戊烷	0.0122
正庚烷	0.0119
甲苯	0.0123
辛烷	0.0127
乙苯	0.0121
间二甲苯和对二甲苯	0.0131
邻二甲苯	0.0133
1,3,5-三甲苯	0.0119
1,2,4-三甲苯	0.0108
1,2,3-三甲苯	0.0104

表 A2. 氧化铝 PLOT 色谱柱上的保留时间稳定性
(C₂-C₆ 化合物)

化合物	保留时间 RSD (%) (n = 15)
乙烷	0.0413
乙烯	0.1375
丙烷	0.1695
丙烯	0.2976
2-甲基丙烷	0.1776
正丁烷	0.1600
乙炔	0.3204
反式-2-丁烯	0.1644
1-丁烯	0.1552
顺式-2-丁烯	0.1360
2-甲基丁烷	0.1339
戊烷	0.1217
1,3-丁二烯	0.1558
反式-2-戊烯	0.1013
1-戊烯	0.1145
2-甲基戊烷	0.1008
异戊二烯	0.0972
正己烷	0.1313

表 A3. 五种样品体积下包含 30 种组分的气体标样的重现性

化合物	响应 RSD (%) (n = 5)				
	250 mL	375 mL	500 mL	625 mL	750 mL
乙烷	0.8	0.4	0.3	0.4	0.9
乙烯	0.6	0.4	1.2	1.2	0.5
丙烷	0.3	2.0	1.4	1.5	1.6
丙烯	0.7	0.3	0.2	0.7	0.6
2-甲基丙烷	1.0	0.8	0.5	0.3	0.5
正丁烷	1.3	0.8	0.5	1.2	0.6
乙炔	3.4	2.9	2.2	3.5	0.8
反式-2-丁烯	0.7	0.5	0.4	0.3	0.6
1-丁烯	0.4	0.9	0.8	0.9	1.9
顺式-2-丁烯	0.5	0.6	0.2	0.5	0.4
2-甲基丁烷	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3
戊烷	0.5	0.3	0.4	0.3	0.4
1,3-丁二烯	0.9	0.9	0.8	0.5	0.4
反式-2-戊烯	0.8	0.5	0.2	0.3	0.4
1-戊烯	0.5	0.5	0.2	0.4	0.4
2-甲基戊烷	1.2	0.5	0.6	0.7	0.6
异戊二烯	0.7	0.4	1.0	0.4	0.3
正己烷	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5
苯	0.8	0.5	0.6	0.6	0.5
2,2,4-三甲基戊烷	0.2	0.4	0.5	0.5	0.6
正庚烷	1.0	0.4	0.7	0.7	0.9
甲苯	0.8	0.8	0.6	0.9	1.2
辛烷	1.1	1.2	1.0	1.4	1.4
乙苯	0.5	1.0	1.2	0.9	2.1
间二甲苯和对二甲苯	1.3	0.3	0.5	2.8	0.4
邻二甲苯	3.8	2.2	2.1	2.9	3.2
1,3,5-三甲苯	1.9	1.2	4.3	3.1	1.3
1,2,4-三甲苯	5, 5	1.7	1.8	2.0	2.7
1,2,3-三甲苯	4, 5	1.6	2.3	2.5	2.0

表 A4. 在五点校准中由 5 次重复测定得到的 R² 值

化合物	校准 1	校准 2	校准 3	校准 4	校准 5
乙烷	0.9999	0.9997	1.0000	0.9997	0.9997
乙烯	0.9996	0.9997	0.9984	0.9989	0.9998
丙烷	0.9998	0.9991	0.9987	0.9998	0.9999
丙烯	1.0000	0.9999	0.9998	0.9997	0.9997
2-甲基丙烷	0.9999	1.0000	0.9999	0.9999	0.9999
正丁烷	0.9996	0.9995	0.9996	0.9997	0.9998
乙炔	0.9994	0.9973	0.9992	0.9897	0.9911
反式-2-丁烯	0.9998	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
1-丁烯	0.9999	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000
顺式-2-丁烯	0.9998	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
2-甲基丁烷	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
戊烷	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
1,3-丁二烯	0.9999	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000
反式-2-戊烯	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
1-戊烯	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
2-甲基戊烷	1.0000	1.0000	0.9999	0.9998	0.9999
异戊二烯	0.9997	0.9999	0.9999	1.0000	0.9998
正己烷	0.9999	1.0000	0.9999	0.9998	0.9999
苯	0.9997	1.0000	0.9999	1.0000	0.9999
2,2,4-三甲基戊烷	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
正庚烷	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000
甲苯	1.0000	0.9999	1.0000	0.9998	1.0000
辛烷	0.9999	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000
乙苯	0.9993	0.9998	1.0000	0.9996	0.9995
间二甲苯和对二甲苯	0.9934	0.9992	0.9995	0.9998	1.0000
邻二甲苯	0.9996	0.9988	0.9990	0.9985	0.9998
1,3,5-三甲苯	0.9994	0.9967	0.9916	0.9850	0.9860
1,2,4-三甲苯	0.9991	0.9927	0.9994	0.9986	0.9957
1,2,3-三甲苯	0.9945	0.9998	0.9968	0.9901	0.9992

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017 年 7 月 5 日，中国出版
5991-2823CHCN



Agilent Technologies