

厂界环境空气中 VOCs 全在线监测技术

上海磐合科学仪器股份有限公司

一、前言

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 是环境空气中普遍存在的, 是臭氧和 PM_{2.5} 前体物, 已成为环境空气影响最为严重的有机污染物。厂界环境空气中 VOCs 具有浓度低 (ppb 级), 种类多和变化受环境因素影响大等特点, 因此针对厂界环境空气 VOCs 在线监测需要很高的技术要求如大体积预浓缩, 无盲点的采样, 高效分离, 高灵敏度检测器和可准确定性。

磐合科仪推出全新的全在线双冷阱大气预浓缩系统与 GC 或 GC/MS 联用在线监测厂界环境空气中的 VOCs, 可同时定性定量分析, 监测浓度可以达到 ppb 级, 可以全天连续监测, 数据自动记录, 运行费用低。

二、原理

该系统将环境大气通过采样系统采集后, 进入预浓缩系统, 在低温条件下, 环境中 VOCs 在冷阱中被冷冻富集, 预浓缩系统配备两个相同的已填充吸附剂的冷阱, 分析时样品依次通过这两个冷阱, 两者利用电子 (Peltier) 技术独立冷却。采样时其中一个冷阱用来吸附 VOCs 同时另一个冷阱快速加热脱附, 样品“闪蒸”进入分析系统, 经气相色谱柱分离后被质谱或者气相检测器检测, 可同时进行快速定性定量分析 C₂~C₁₅ 范围内挥发性和半挥发性化合物, 对同分异构具有很好的分离检测效果。富集系统采用双冷阱设计, 交叉采样和进样, 无分析盲点, 无需制冷剂, 可实现长时间的连续运行, 符合美国 EPA 相关分析标准要求 (TO-15, EPA/600-R-98/161)。

三、设备和耗材

3.1 全在线双冷阱大气预浓缩气相分析系统

3.1.1 全在线双冷阱大气预浓缩主机

3.1.2 SMART GC 气相色谱, superlab

3.1.3 氢空气体发生器和高纯氮气 (99.999%)

3.2 全在线双冷阱大气预浓缩气质分析系统

3.2.1 全在线双冷阱大气预浓缩主机

3.2.2 气质分析系统，Thermo 气质联用仪配中心切割和 FID 氢火焰光度检测器

3.2.3 高纯氦气和氮气（99.999%）

3.2.4 标气 PAMS 臭氧前驱物标气 56 种，TO-15 有毒有害标气 65 种，C₂~C₅ 烃类和甲醇混合标气，经稀释后制成 20ppb 稀释气供使用

四、仪器方法参数：

4.1 全在线双冷阱预浓缩系统方法：

采样流速：0~200ml/min 可变

采样时间：0~99min 可变

解析温度：300℃，解析时间：5min；

4.2 GC-MS+FID 方法参数：

色谱柱 1：DB-624

色谱柱 2：HP-PLOT

柱流速：2mL/min

程序升温：40℃保持 4min，以 8℃/min 升温到 115℃，再以 10℃/min 升温到 190℃保持 12min。

离子源温度：280℃

传输线温度：280℃

FID 检测器

加热器：300 ° C

氢气流量：30 mL/min

空气流量：400 mL/min

尾吹气流量：25 mL/min

4.3 SMART GC 方法参数：

载气：氮气

尾吹气：氮气

进样口温度：250℃

分流比：1：10

色谱柱: TG-BONDQ

柱流量: 4.04ml/min

柱温: 70℃保持 2min, 10℃/min 升至 220℃

检测器温度: 250℃

氢气流量: 40ml/min

空气流量: 300ml/min

尾吹流量: 15ml/min

五、结果和讨论

5.1 全在线双冷阱预浓缩 GC-MS+FID 系统性能

图 1 为 PAMS 臭氧前驱物标气和 TO-15 有毒有害标气混合标气色谱图, 由于现有 DB-624 色谱柱对 $C_2\sim C_3$ 烃类分离效果不好, 本方法采用中心切割技术 DEANSWATICH 技术, 将 $C_2\sim C_3$ 烃类经过第一根色谱柱后切换好第二根 HP-PLOT 进行分离, 最终经 FID 检测, 而 $C_4\sim$ 萘的化合物经 DB-624 分离最终经 MS 检测, 这样提高了化合物分离效果和检测结果干扰, 保证了检测结果的准确性, 同时最大化发挥了质谱的定性功能。

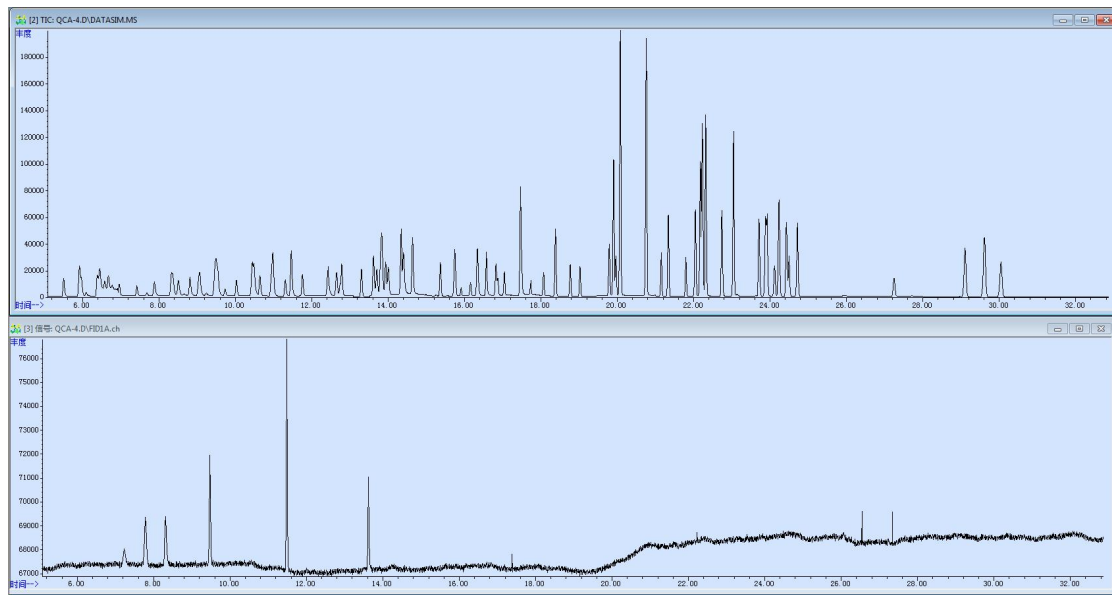


图 1 PAMS 臭氧前驱物标气和 TO-15 有毒有害标气混合标气色谱图, 上面为 C_4 到萘的质谱图, 下面为 $C_2\sim C_3$ 烃的 FID 色谱图

为了进一步评价该套系统的可靠性, 我们对 20.0ppb 的标气, 进行了不同取样

体积的分析（取样体积 30ml、60ml、120ml、240ml、300ml 和 600ml）；以 120ml 体积连续进样 7 次，计算系统的重复性；以 3 倍最低点浓度化合物的信噪比计算系统的检测限，测试结果表明基本所有化合物线性相关性都大于 0.98 以上；除了乙醇和丙酮重复性大于 10%，其他化合物的重复性都小于 10%，化合物检测限范围：0.003~0.045ug/m³。具体结果请参见表 1。

表 1 全在线双冷阱预浓缩 GC-MS+FID 化合物测试结果

序号	化合物	保留时间	相关系数	重复性	检测限 (ug/m ³)
1	乙烷	7.73	0.99	5.80	0.045
2	乙烯	8.1	0.99	6.03	0.037
3	丙烷	9.1	0.99	7.04	0.013
4	丙烯	10.78	0.99	7.41	0.018
5	乙炔	12.79	0.99	6.51	0.014
6	异丁烷	6.106	0.99	6.65	0.006
7	1-丁烯	6.506	0.99	6.08	0.003
8	正丁烷	6.565	0.99	6.05	0.010
9	反-2-丁烯	6.802	0.99	7.05	0.003
10	顺-2-丁烯	7.084	0.99	6.97	0.010
11	异戊烷	8.021	0.99	6.66	0.006
12	1-戊烯	8.508	0.99	6.42	0.002
13	正戊烷	8.645	0.99	7.57	0.003
14	反-2-戊烯	8.96	0.99	6.62	0.005
15	异戊二烯	9.19	0.99	6.68	0.003
16	顺-2-戊烯	9.216	0.99	6.49	0.008
17	2,2-二甲基丁烷	9.708	0.99	7.45	0.019
18	2,3-二甲基丁烷	10.594	0.99	6.80	0.010
19	2-甲基戊烷	10.676	0.99	6.64	0.003
20	环戊烷	10.807	0.99	8.18	0.007
21	1-己烯	11.47	0.99	6.65	0.024

22	2,4-二甲基戊烷	12.576	0.99	7.28	0.003
23	甲基环戊烷	12.803	0.99	6.67	0.001
24	2-甲基己烷	13.767	0.99	6.47	0.002
25	2,3-二甲基戊烷	13.955	0.99	6.61	0.006
26	3-甲基己烷	14.083	0.99	6.40	0.013
27	2,2,4-三甲基戊烷	14.547	0.99	6.68	0.003
28	甲基环己烷	15.881	0.99	6.44	0.003
29	2,3,4-三甲基戊烷	16.471	0.99	6.87	0.005
30	2-甲基庚烷	16.708	0.99	7.45	0.011
31	3-甲基庚烷	16.954	0.99	5.78	0.008
32	辛烷	17.622	0.99	6.55	0.001
33	壬烷	20.079	0.99	6.77	0.002
34	异丙苯	21.456	0.99	6.19	0.006
35	正丙苯	22.172	0.99	6.23	0.004
36	癸烷	22.299	0.99	6.67	0.007
37	间-乙基甲苯	22.299	0.99	6.08	0.003
38	邻-乙基甲苯	22.88	0.99	6.18	0.003
39	1,2,3-三甲苯	24.078	0.99	6.29	0.005
40	间-二乙基苯	24.393	0.99	6.23	0.012
41	对-二乙基苯	24.593	0.99	6.17	0.005
42	正十一烷	24.665	0.99	7.20	0.004
43	正十二烷	27.474	0.99	8.05	0.006
44	二氯二氟甲烷	5.627	0.99	9.04	0.008
45	二氯四氟乙烷	6.057	0.99	6.35	0.006
46	氯甲烷	6.238	0.99	6.71	0.003
47	氯乙烯	6.582	0.99	6.04	0.002
48	1,3-丁二烯	6.701	0.99	6.24	0.001
49	溴甲烷	7.556	0.99	6.55	0.004
50	氯乙烷	7.813	0.99	6.72	0.005

51	三氯一氟甲烷	8.474	0.99	6.40	0.002
52	乙醇	8.841	0.98	10.10	0.004
53	丙烯醛	9.401	0.99	9.16	0.007
54	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	9.625	0.99	6.35	0.019
55	1,1-二氯乙烯	9.641	0.99	6.45	0.002
56	丙酮	9.708	0.98	10.36	0.006
57	异丙醇	9.923	0.99	7.32	0.011
58	二硫化碳	10.185	0.99	6.68	0.001
59	二氯甲烷	10.594	0.99	6.62	0.014
60	特丁基甲醚	11.116	0.99	6.59	0.012
61	1,2-二氯乙烯 (Z)	11.14	0.99	6.54	0.001
62	正己烷	11.623	0.99	6.65	0.006
63	醋酸乙烯酯	11.623	0.99	6.31	0.005
64	1,1-二氯乙烷	11.91	0.99	6.54	0.002
65	乙酸乙酯	12.936	0.99	6.59	0.029
66	2-丁酮	12.889	0.99	6.95	0.010
67	1,2-二氯乙烯 (E)	12.936	0.99	6.39	0.015
68	三氯甲烷	13.446	0.99	6.64	0.008
69	四氢呋喃	13.454	0.99	6.35	0.001
70	1,1,1-三氯乙烷	13.852	0.99	6.55	0.016
71	环己烷	13.998	0.99	6.60	0.018
72	四氯化碳	14.151	0.99	6.41	0.021
73	苯	14.482	0.99	6.35	0.002
74	正庚烷	14.788	0.99	6.78	0.010
75	1,2-二氯乙烷	14.466	0.99	6.39	0.010
76	1,1,2-三氯乙烯	15.505	0.99	6.41	0.004
77	甲基丙烯酸甲酯	15.89	0.99	6.77	0.002
78	1,2-二氯丙烷	15.89	0.99	6.67	0.001

79	1,4-环氧六烷	16.037	0.99	6.62	0.001
80	一溴二氯甲烷	16.283	0.99	6.79	0.034
81	1,3-二氯丙烯 (E)	16.995	0.99	6.66	0.008
82	4-甲基-2-戊酮	17.158	0.99	7.53	0.045
83	甲苯	17.589	0.99	6.18	0.016
84	1,3-二氯丙烯 (Z)	17.847	0.99	6.79	0.001
85	1,1,2-三氯乙烷	18.185	0.99	6.60	0.005
86	2-己酮	18.49	0.99	7.29	0.011
87	四氯乙烯	18.515	0.99	6.15	0.003
88	二溴一氯甲烷	18.888	0.99	6.53	0.001
89	1,2-二溴乙烷	19.142	0.99	6.67	0.011
90	氯苯	19.907	0.99	6.35	0.002
91	乙苯	20.025	0.99	6.17	0.001
92	对间二甲苯	20.197	0.99	6.05	0.008
93	苯乙烯	20.871	0.99	6.17	0.002
94	邻二甲苯	20.879	0.99	6.04	0.002
95	三溴甲烷	21.273	0.99	6.30	0.001
96	1,1,2,2-四氯乙烷	21.918	0.99	6.88	0.002
97	4-乙基甲苯	22.363	0.99	6.02	0.003
98	1,3,5-三甲苯	22.45	0.99	6.11	0.004
99	1, 2,4-三甲苯	23.183	0.99	6.16	0.001
100	1,3-二氯苯	23.869	0.99	6.31	0.002
101	1,4-二氯苯	24.038	0.99	6.31	0.011
102	氯甲苯	24.272	0.99	6.80	0.002
103	1,2-二氯苯	24.888	0.99	6.39	0.028
104	1,2,4-三氯苯	29.381	0.99	6.36	0.005
105	六氯丁二烯	29.911	0.99	6.19	0.008
106	萘	30.344	0.99	6.61	0.003

5.2 全在线双冷阱预浓缩 SMART GC 性能

为了进一步评价该套系统的可靠性，我们对 90.0ppb 的标气，进行了不同取样体积的分析（取样体积 60ml、120ml、300ml 和 600ml）；以 120ml 体积连续进样 7 次，计算系统的重复性；以 3 倍最低点浓度化合物的信噪比计算系统的检测限，测试结果表明所有化合物线性相关性都大于 0.995 以上；保留时间重复性小于 1%，峰面积重复性小于 5%，化合物检测限范围：0.56~1.52ug/m³。具体结果请参见表 2 和表 3。

表 2 全在线双冷阱预浓缩 SMARTGC 系统线性和检测限

序号	化合物	保留时间	相关系数	检测限 (ug/m ³)
1	乙烯	3.689	0.998	1.52
2	乙烷	4.024	0.999	0.78
3	丙烯	6.439	0.999	0.65
4	丙烷	6.731	0.999	0.56
5	甲醇	7.397	0.999	0.74
6	顺-2-丁烯	9.686	0.999	0.81
7	正丁烷	10.111	0.999	0.83
8	正戊烷	13.236	0.999	0.76

表 3 全在线双冷阱预浓缩 SMARTGC 系统重复性

序号	化合物	保留时间	保留时间 RSD%	峰面积平均值	峰面积 RSD%
1	乙烯	3.689	0.924	5.00	2.693
2	乙烷	4.024	0.866	6.44	0.981
3	丙烯	6.439	0.537	9.92	1.127
4	丙烷	6.731	0.514	19.23	4.165
5	甲醇	7.397	0.448	5.92	4.436
6	顺-2-丁烯	9.686	0.326	13.39	2.635
7	正丁烷	10.111	0.305	24.63	0.949

8	正戊烷	13.236	0.204	35.85	1.171
---	-----	--------	-------	-------	-------

六、实际样品测试结果

为了实现在线实际样品测试，磐合科仪结合现有技术，针对厂界环境空气中 VOCs 全在线监测系统特点，开发全新的在线监测站房，其包括采样系统、气源、电路、温控和通信等，并配套磐合科仪开发的在线软件平台，实现无人值守，全自动运行监测站房，可完全远程查看数据和数据报告，目前该系统已在多地进行实际样品在线测试和运行，得到非常满意的结果。



图 2 厂界环境空气中 VOCs 全在线监测系统站房



图 3 全在线双冷阱预浓缩 GC-MS+FID 系统



图 4 全在线双冷阱预浓缩 SMART GC 系统

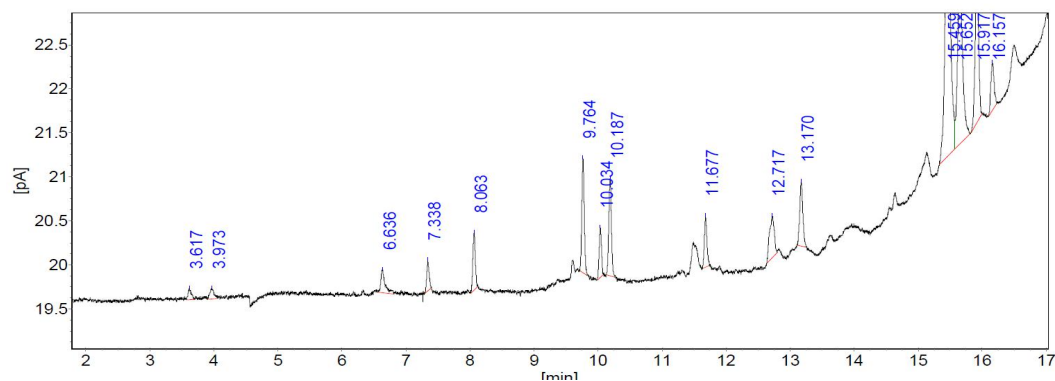


图 5 全在线双冷阱预浓缩 SMART GC 系统实际样品测试色谱图

表 4 全在线双冷阱预浓缩 SMART GC 系统实际样品测试结果

序号	化合物	保留时间	含量 (ug/m ³)
1	乙烯	3.617	0.4380
2	乙烷	3.973	0.4781
3	丙烯	6.636	1.0115
4	丙烷	7.338	0.0000
5	甲醇	8.063	9.4450
6	顺-2-丁烯	9.764	5.0389
7	正丁烷	10.187	3.7546
		总量	20.1661

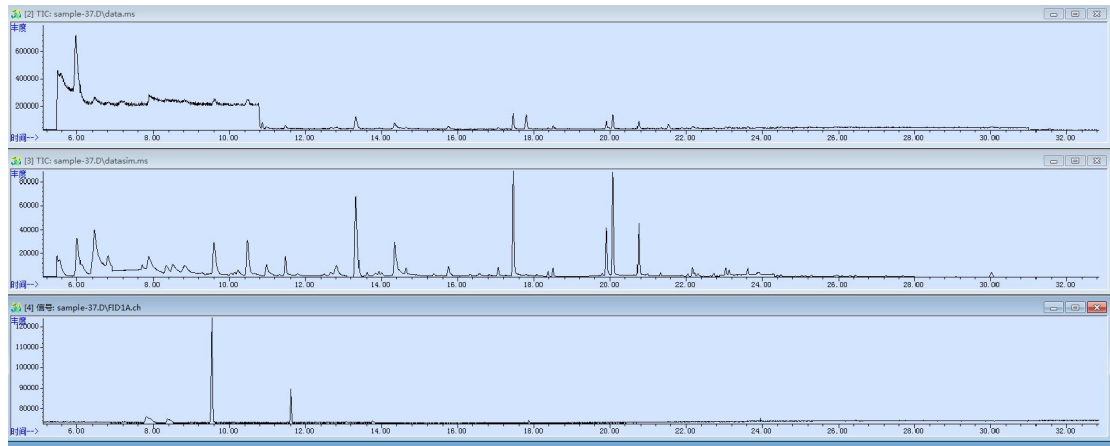


图 6 全在线双冷阱预浓缩 GC-MS+FID 系统实际样品测试色谱图

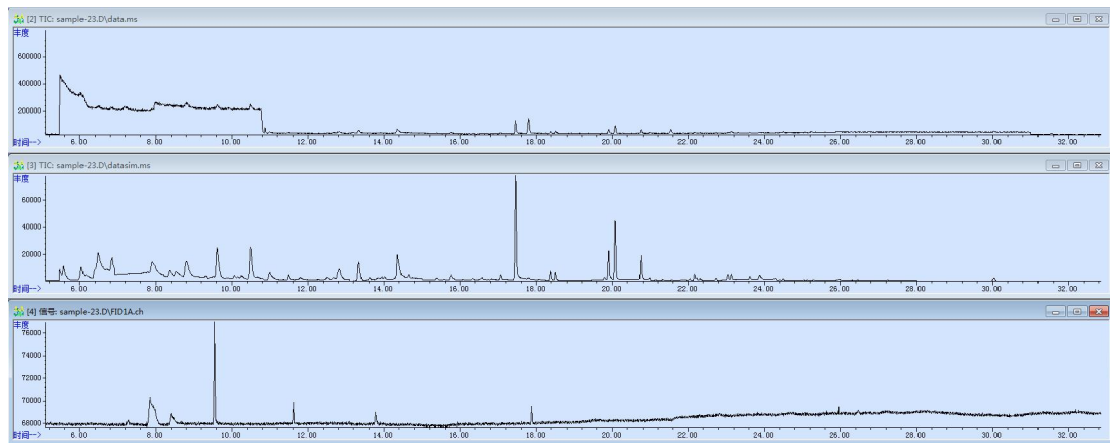


图 7 全在线双冷阱预浓缩 GC-MS+FID 系统实际样品测试色谱图

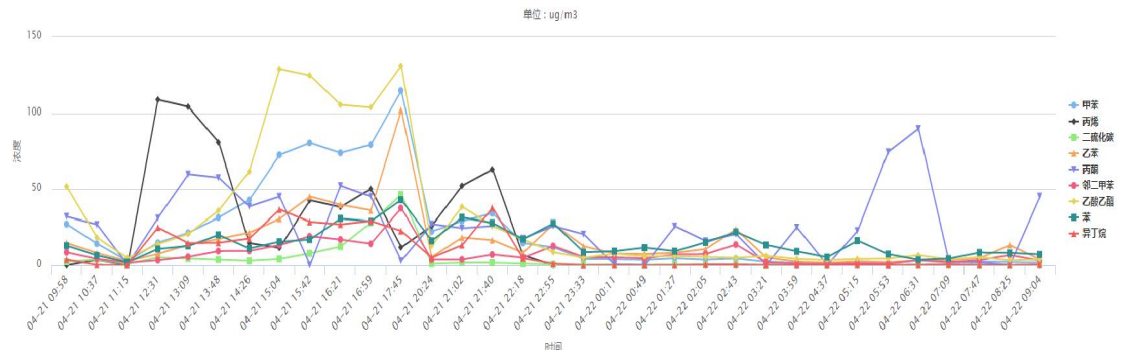


图 8 某监测点连续 24 小时特征化合物变化趋势图

七、结论

磐合科仪提供全在线双冷阱预浓缩 GC-MS+FID 系统可分析 C₂ 到萘的 100 多种化合物，包括烃类，含氧类化合物，苯系物，氯代烃等，全在线双冷阱预浓缩 SMART GC 系统可针对不同应用配置不同检测器，如 FID 可检测烃类臭氧前驱物和苯系物，如 FPD 可检测硫化物，如 ECD 可检测氯代烃类化合物，也可多种检测器组合同时检测上百种不同类型化合物，这两套系统的线性，重复性和检测限完全满足厂界环境空气中 VOCs 在线监测要求，配套磐合科仪开发的相关硬件和软件，可实现 24 小时无人值守连续监测 VOCs，可准确定量分析，质谱系统可准确定性，提高监测数据的可信度。