

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 PM2.5 前体物, 已成为环境空气影响最为严重的有机污染物。2017 年底国家颁布了《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》, 对监测方法及项目进行严格规定。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性。

目前针对环境空气的检测法规有很多, 如美国 EPA 方法 TO-1、TO-14、TO-15 和 TO-17, 及中国环境标准 HJ 584-2010、HJ644-2013、HJ 645-2013、HJ644-2013, HJ734-2014、HJ759-2016, 英国有害物质检测方法 HSE 和臭氧前驱物 PAMS 监测 EPA600-R-98161 等等, 这些方法均采用离线方式进行分析检测。由于空气样品的时效性和流动性, 需要有实时、快速的样品分析方式来监测。

磐合科仪推出全新的**全在线双冷阱大气预浓缩系统与 GC-MS/FID 联用**在线监测环境空气中的 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。



方案原理: 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多种吸附剂的冷阱, 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)。

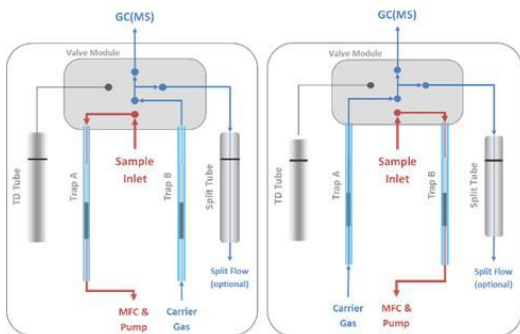


图 1 全在线双冷阱大气预浓缩系统内部原理示意图



图 2 环境监测站仪器实物图



图 3 移动监测车上仪器实物图

仪器方法参数：

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；

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

实验设备和耗材

1.全在线双冷阱大气预浓缩气相分析系统

1.1 全在线双冷阱大气预浓缩主机

1.2 氢空气体发生器和高纯氮气（99.999%）

2. 全在线双冷阱大气预浓缩气质分析系统

2.1 全在线双冷阱大气预浓缩主机

2.2 气质分析系统，气质联用仪配中心切割和 FID 氢火焰光度检测器

2.3 高纯氮气和氮气（99.999%）

2.4 标气 PAMS 臭氧前驱物标气 56 种，TO-15 有毒有害

标气 65 种，经稀释混合后制成 20ppb 稀释气供使用

结果与讨论

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 C₂~C₃ 烃类分离效果不好，本方法采用中心切割技术 DEANSWATICH 技术，将 C₂~C₃ 烃类经过第一根色谱柱后切换到第二根 HP-PLOT 进行分离，最终经 FID 检测，而 C₄~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。

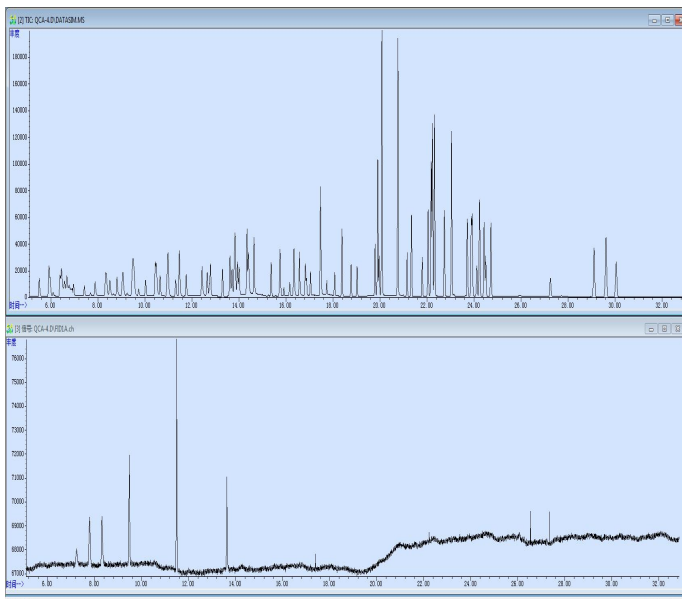


图 4 PAMS 臭氧前驱物标气和 TO-15 有毒有害标气混合标气色谱图，上面为 C₄ 到萘的质谱图，下面为 C₂~C₃ 烃的 FID 色谱图

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，

FID 和 MS 通道各自目标物的保留时间、定量离子、线性及重复性

将浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准气体进样分析，取样量为 600mL。FID 通道 5 个化合物的保留时间、线性相关系数等如表 1 所示。对 1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气体进行连续进样，考察仪器的稳定性，连续进样 10 针的 RSD 为 4.84-9.24%，重复性良好。

表 1. FID 通道目标化合物信息

Peak Name	Ret. Time min	R ²	RSD (n=10)
ethane	7.64	0.9992	6.54
ethylene	8.57	0.9996	9.24
propane	10.18	0.9975	4.84
propene	14.55	0.9979	4.88
acetylene	18.00	0.9940	7.18

将浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准气体进样分析，取样量为 600mL。对于 MS 通道上目标化合物的保留时间、定量离子、线性相关系数等如表 2 所示。对 1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的气体进行连续进样，考察仪器的稳定性，连续进样 10 针的 RSD 为 1.37-12.72%，重复性良好。

表 2 MS 通道目标化合物

Peak Name	Ret. Time min	Quan ion m/z	R ²	RSD(n=10)
Dichlorodifluoromethane	5.99	85	0.9939	4.64
1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane	6.50	85	0.9992	3.30
Isobutane	6.57	43	0.9992	4.72
Chloromethane	6.71	50	0.9991	2.63
1-Butene	7.07	41	0.9996	4.47
n-Butane	7.14	62	0.9856	6.02
chloroethene	7.16	43	0.9995	3.78
1,3-butadiene	7.31	39	0.9931	5.10
cis-2-butene	7.44	41	0.9999	3.67
trans-2-butene	7.79	41	0.9997	3.07
Bromomethane	8.39	94	0.9826	9.11
Chloroethane	8.77	64	0.9966	5.41
Isopentane	9.06	43	0.9555	8.97
Trichloromonofluoromethane	9.64	101	0.9994	3.95

Isopropyl Alcohol	11.84	45	0.9996	5.75
Carbon disulfide	12.14	76	0.9994	5.53
Dichloromethane	12.95	41	0.9993	7.23
2-methylpentane	12.96	49	0.9757	4.38
2,3-Dimethylbutane	12.97	43	0.9957	8.85
Cyclopentane	13.18	42	0.9995	3.78
Tert-Butyl_methyl_ether	13.77	73	0.9998	3.74
trans-1,2-Dichloroethene	13.82	56	0.9992	4.05
3-methylpentane	13.84	61	0.9991	4.24
1-Hexene	14.40	56	0.9997	4.02
n-Hexane	14.66	57	0.9995	3.79
Vinyl acetate	15.11	43	0.9999	5.76
1,1-Dichloroethane	15.18	63	0.9994	3.87
2,4-Dimethylpentane	16.34	43	0.9994	5.78
methylcyclopentane	16.67	56	0.9998	3.38
Methyl-ethyl-ketone	16.84	43	0.9999	5.83
Ethyl acetate	16.93	61	0.9994	3.95
cis-1,2-Dichloroethene	16.94	43	0.9994	4.49
Tetrahydrofuran	17.75	42	0.9998	3.15
Trichloromethane	17.97	83	0.9995	4.11
2-methylhexane	18.54	43	0.9997	4.34
1,1,1-Trichloroethane	18.56	97	0.9993	4.28
2,3-dimethylpentane	18.83	56	0.9948	10.34
Cyclohexane	18.83	56	0.9997	4.09
Carbon Tetrachloride	19.06	117	0.9983	9.39
3-methylhexane	19.12	43	0.9998	4.76
Benzene	19.69	78	0.9996	6.45
1,2-Dichloroethane	19.83	62	0.9997	3.68
2,2,4-Trimethylpentane	20.00	57	0.9996	4.19
Heptane	20.51	43	0.9998	4.25
Trichloroethylene	21.78	130	0.9996	3.58
methylcyclohexane	22.62	83	0.9994	4.30
1,2-Dichloropropane	22.66	63	0.9996	3.31
Methyl-methacrylate	22.67	41	0.9998	3.61
1,4-Dioxane	22.84	88	0.9994	5.14
Bromodichloromethane	23.49	83	0.9997	3.53
2,3,4-trimethylpentane	23.89	43	0.9997	3.97
2-methylheptane	24.48	43	0.9998	8.02
cis-1,3-Dichloropropene	24.92	75	0.9998	3.21
3-methylheptane	24.94	43	0.9999	7.23
Methyl-Isobutyl-ketone	25.29	43	0.9999	4.13
Toluene	26.02	91	0.9998	3.33
Octane	26.31	43	0.9998	10.88
trans-1,3-Dichloropropene	26.67	75	0.9997	3.48
1,1,2-Trichloroethane	27.29	97	0.9997	3.59
Tetrachloroethylene	27.61	166	0.9996	4.49
Methyl-n-butyl-ketone	27.85	43	0.9999	8.47
Dibromochloromethane	28.50	129	0.9998	4.85
1,2-Dibromoethane	28.90	107	0.9998	6.56
Chlorobenzene	30.30	112	0.9991	6.75
Ethylbenzene	30.53	91	0.9993	8.09
nonane	30.86	43	0.9982	12.72
m-Xylene	30.90	91	0.9993	7.63
p-Xylene	30.90	91	0.9993	7.63
o-Xylene	32.02	91	0.9995	6.36
Styrene	32.07	104	0.9997	6.04
Bromoform	32.70	173	0.9996	4.80

p-ethyltoluene	34.68	105	0.9996	8.15
Decane	34.74	57	0.9998	5.08
o-ethyltoluene	34.83	105	0.9991	11.76
1,2,3-trimethylbenzene	35.44	105	0.9994	10.11
1,3,5-Trimethylbenzene	36.01	105	0.9991	9.00
1,3-Dichlorobenzene	37.01	146	0.9996	3.15
1,4-Dichlorobenzene	37.34	105	0.9998	5.62
1,2,4-Trimethylbenzene	37.34	146	0.9994	5.44
Benzyl-chloride	37.66	91	0.9998	1.37
m-diethylbenzene	37.85	119	0.9996	7.44
p-diethylbenzene	38.20	119	0.9997	3.72
Undecane	38.45	57	0.9939	7.49
1,2-Dichlorobenzene	38.56	146	0.9997	4.04
Dodecane	42.64	57	0.9552	6.03
1,2,4-Trichlorobenzene	45.18	180	0.9970	7.77
Hexchlorobutadlene	45.80	225	0.9991	11.38
Naphthalene	46.66	128	0.9973	6.44

仪器检出限

采用该系统对空气中VOCs进行分析检测，在采样量为600mL的情况下，0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 标准气体出峰理想，信噪比(S/N)远大于3，根据三倍信噪比计算检出限，多数化合物仪器检出限最低可达0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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实际样品在线测试和运行，得到非常满意的结果。



图 5 环境空气中 VOCs 全在线监测系统站房

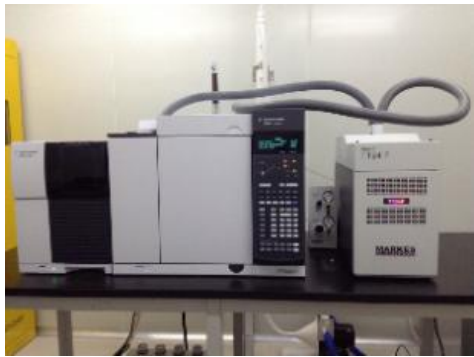


图 6 全在线双冷阱预浓缩 GC-MS/FID 系统

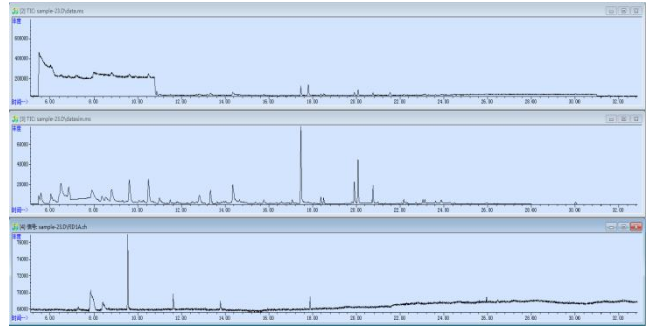


图 8 全在线双冷阱预浓缩 GC-MS/FID 系统实际样品测试色谱图

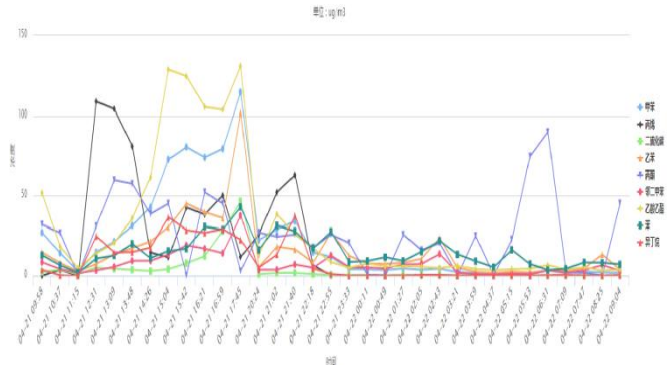


图 9 某监测点连续 24 小时特征化合物变化趋势图

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，也可多种检测器组合同时检测上百种不同类型化合物，这套系统的线性，重复性和检测限完全满足环境空气中 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。

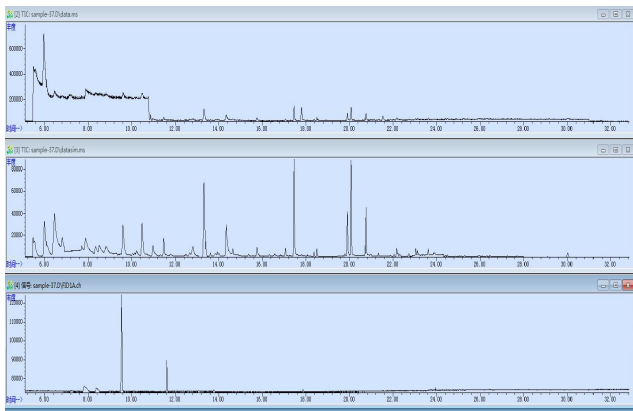


图 7 全在线双冷阱预浓缩 GC-MS/FID 系统实际样品测试色谱图

