

气相色谱仪

作者:

杨晓辉

徐勇

PerkinElmer, Inc.
Shanghai, China

使用 Online TD-GC 分析空气中的挥发性 有机化合物

简介

挥发性有机化合物 (VOCs) 已经被公认为主要的空气污染源, 相关部门将其作为一级污染和二级污染 (例如: 光化学烟雾) 根源进行管制。美国环境保护署根据 1990 年《清

洁空气法》(CAA) 确定了 189 种有害空气污染物, 其中 51% 是挥发性有机化合物。《清洁空气法》为空气中挥发性有机化合物和臭氧污染的监测提供了进一步的法规和指导。美国环境保护署的《臭氧前体物取样和分析的技术支持文件》(EPA/600-R-98/161 (1998))¹ 列出了 57 种臭氧前体物目标分析物, 而美国各州也提出了建立光化学评估监测站 (PAMS) 的要求。

2017 年, 美国环境保护署就所有光化学评估监测站发布了指导意见², 强烈建议这些站点通过气相色谱法³ 分析 27 种主要化合物和 37 种可选化合物, 以每小时为周期收集特定挥发性有机化合物的测量值。同年, 中国也出台相应法规, 要求相关机构监测 PAMS 第一版指南中规定的 57 种挥发性有机化合物, 13 种醛类和酮类化合物, 以及 47 种卤代烃化合物和含氧挥发性有机化合物。

珀金埃尔默 TurboMatrix™ 300 TD 是一款高效的热脱附仪，专门用于 C2–C12 碳氢化合物的自动取样和浓缩。当与珀金埃尔默 Clarus® GC 联用时，Turbomatrix™ 300 TD 可根据监管要求，轻松准确地分析环境空气样品中的挥发性有机化合物含量。这套系统是臭氧前体物分析的黄金标准，具有重现性高、定量限低的优点。

本文详细介绍了利用珀金埃尔默 TurboMatrix Online 300 TD 和 Clarus 580 GC 监测多种挥发性有机化合物的方法。本应用报告显示，监测结果具有良好的再现性、线性和检出限值。

实验

仪器

本实验中，我们使用珀金埃尔默 Clarus 580 Dual GC/FID 和 TurboMatrix Online 300 TD，具体实验条件如表 1 所示。BP-1 色谱柱 (50m×0.22mm×1.0μm) 为主分析柱，直接与热脱附传输管线相连。经典的 Alumina PLOT 色谱柱则用于分离样品中较轻的组分。较重的组分则采用中心切割技术进行分离，通过熔融二氧化硅毛细限流管和 D-Swafer™ 工具包切换到火焰离子化检测器 (FID) 进行分析。系统原理图见图 1。

本研究采用增强型空气监测阱来浓缩目标化合物。依据之前一份关于环境空气监测的应用报告⁴，在两个强效吸附剂的前面设置一个由弱吸附剂组成的小缓冲区，可以提高较重组分的精度和回收率。

标准气体

校准气体混合物，PAMS 标气和 TO-15 标气皆购自 Linde Gas

公司，并采用动态稀释装置 (Besser Technology 公司) 进行稀释。

结果和讨论

低碳通道和高碳通道校准标准的色谱图如图 2 和图 3 所示，目标化合物具有良好的峰形和基线分离。中心切割时间设定为 9.8 分钟，因此，洗脱时间早于顺 -1,2- 二氯乙烯的化合物被切换到 PLOT 色谱柱进行进一步分离，其他化合物则通过毛细限流管后进行检测。表 2-3 总结了浓度为报告限时的保留时间 (RT)、方法动态范围和信噪比 (S/N) 结果。所有化合物的线性系数 (r^2) 均在 0.996 以上，这表明此次分析在浓度介于 1-40 ppbc 之间具有可靠性。通过在规定浓度下分析 6 个重复样品，确定了保留时间的稳定性、峰面积精度和信噪比。

表 1. 分析参数

热脱附仪参数		GC 参数	
取样时间	40 min	柱温箱初始温度	45 °C
泵流量	15 mL/min	保持时间	15.0 min
模式	Online	升温速率	5 °C/min
预浓缩冷阱低温	-30 °C	2 号干燥箱温度	170 °C
预浓缩冷阱高温	320 °C	保持时间	0 min
预浓缩冷阱保持时间	6 min	升温速率	15 °C/min
预浓缩冷阱加热速度	40 °C/min	3 号干燥箱温度	200 °C
阀温度	180 °C	保持时间	6.0 min
传输线温度	220 °C	FID 温度	250 °C
柱压	38.5 psi	气体流量	400 mL/min
入口分流	关闭	氢气 (H ₂) 流量	40 mL/min
出口分流	4 mL/min	中心切割时间	9.8 min

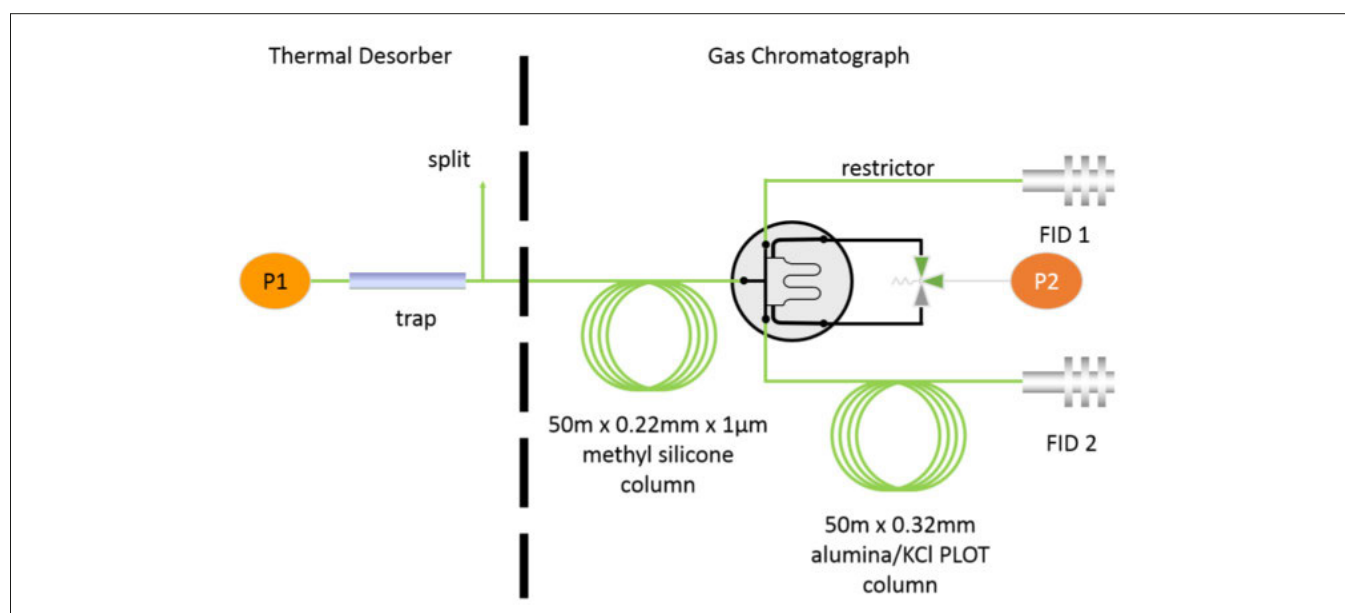


图 1. Online TD-GC 系统的原理图。

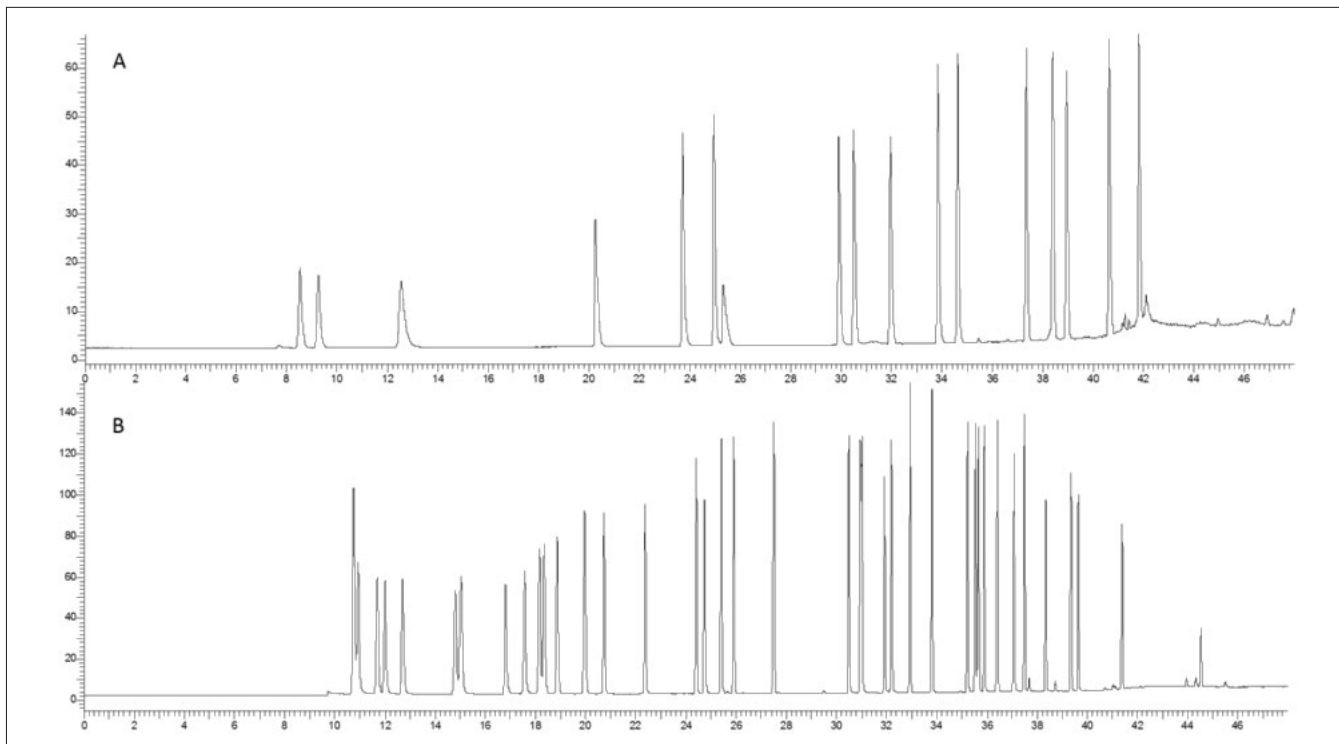


图 2. 浓度为 50 ppbc 时低碳通道 (A) 和高碳通道 (B) 的 PAMS 标气的色谱图。

表 2. PAMS 组分低碳通道, 浓度在报告限的各化合物保留时间 (RT)、方法动态范围和信噪比 (S/N) 结果。

保留时间	化合物名称	CAS 编号	通道	线性 (1 - 40 ppbc)	检测下限	浓度为 5 ppbc 时的精度 (6 次进样的 RSD%)	
				r^2	浓度为 0.25 ppbc 时的信噪比	保留时间	峰面积
8.53	乙烷	74-84-0	低	0.9998	7.25	0.19	2.83
9.26	乙烯	74-85-1	低	0.9962	6.53	0.91	1.93
12.55	丙烷	74-98-6	低	0.9987	2.01	1.17	3.07
20.25	丙烯	115-07-1	低	0.9983	4.91	2.23	2.44
23.71	异丁烷	75-28-5	低	0.9993	8.86	1.48	3.73
24.96	丁烷	106-97-8	低	0.999	20.85	1.41	3.70
25.32	乙炔	74-86-2	低	0.9961	5.51	2.24	3.59
29.90	t-2- 丁烯	107-01-7	低	0.9986	18.87	1.24	3.45
30.50	1- 丁烯	106-98-9	低	0.9995	19.45	1.25	8.62
31.95	顺 -2- 丁烯	590-18-1	低	0.9988	18.78	1.13	3.80
33.83	环戊烷	287-92-3	低	0.9982	25.32	0.92	3.80
33.83	异戊烷	78-78-4	低	0.9982	25.32	0.92	3.80
34.62	正戊烷	109-66-0	低	0.9984	12.13	0.90	3.66
37.34	t-2- 戊烯	646-04-8	低	0.9983	26.52	0.89	3.74
38.39	1- 戊烯	109-67-1	低	0.9981	26.08	0.94	3.38
38.95	顺 - 戊烯	627-20-3	低	0.9982	24.31	0.89	3.65
40.63	2,2- 二甲基丁烷	75-83-2	低	0.9981	26.78	0.78	3.92
41.81	异戊二烯	78-79-5	低	0.9992	26.82	0.75	3.89

表 3. PAMS 组分在高碳通道，浓度在报告限的各化合物保留时间 (RT)、方法动态范围和信噪比 (S/N) 结果。

保留时间	化合物名称	CAS 编号	通道	线性 (1 – 40 ppbc)	检测下限	浓度为 5 ppbc 时的精度 (6 次进样的 RSD%)	
				r ²	浓度为 0.25 ppbc 时的信噪比	保留时间	峰面积
10.75	2,3- 二甲基丁烷	79-29-8	高	0.9993	23.68	0.04	1.89
10.93	2- 甲基戊烷	107-83-5	高	0.9998	16.24	0.04	4.55
11.69	3- 甲基戊烷	96-14-0	高	0.9995	14.27	0.05	1.06
12.00	1- 己烯	592-41-6	高	0.9994	12.85	0.04	1.73
12.71	正己烷	110-54-3	高	0.9992	12.50	0.04	0.69
14.80	甲基环戊烷	96-37-7	高	0.9995	12.84	0.05	1.26
15.03	2,4- 二甲基戊烷	108-08-7	高	0.9998	15.01	0.04	0.79
16.81	苯	71-43-2	高	0.9996	21.27	0.03	2.57
17.57	环己烷	110-82-7	高	0.9996	16.45	0.03	1.37
18.16	2- 甲基己烷	591-76-4	高	0.9998	18.85	0.03	0.69
18.35	2,3- 二甲基戊烷	565-59-3	高	0.9996	18.43	0.03	0.81
18.87	3- 甲基己烷	589-34-4	高	0.9996	21.78	0.03	0.53
19.97	异辛烷	540-84-1	高	0.9995	22.61	0.02	0.96
20.73	正庚烷	142-82-5	高	0.9994	24.43	0.02	0.54
22.37	甲基环己烷	108-87-2	高	0.9994	17.49	0.03	0.72
24.41	2,3,4- 三甲基戊烷	565-75-3	高	0.9992	37.38	0.02	0.38
24.74	甲苯	108-88-3	高	0.9994	30.99	0.02	1.08
25.41	2- 甲基庚烷	592-27-8	高	0.9994	56.37	0.02	0.28
25.91	3- 甲基庚烷	589-81-1	高	0.9991	51.42	0.02	0.26
27.50	正辛烷	111-65-9	高	0.9992	28.05	0.02	0.65
30.50	乙苯	100-41-4	高	0.9996	43.13	0.02	0.25
30.95	对二甲苯	108-38-3	高	0.9993	34.00	0.02	0.65
31.01	间二甲苯	106-42-3	高	0.9998	32.11	0.01	0.52
31.92	苯乙烯	100-42-5	高	0.9998	14.77	0.01	1.02
32.20	邻二甲苯	95-47-6	高	0.9999	33.24	0.01	1.76
32.93	壬烷	111-84-2	高	0.9993	49.85	0.02	0.41
33.81	异丙苯	98-82-8	高	0.9995	32.25	0.02	0.11
35.23	正丙苯	103-65-1	高	0.9994	32.38	0.02	0.51
35.54	间乙基甲苯	620-14-4	高	0.9993	28.46	0.01	0.47
35.66	对乙基甲苯	622-96-8	高	0.9995	25.78	0.01	0.36
35.89	1,3,5- 三甲基苯	108-67-8	高	0.9995	29.14	0.01	0.53
36.41	邻二乙基甲苯	611-14-3	高	0.9995	22.80	0.01	0.68
37.07	1,2,4- 三甲基苯	95-63-6	高	0.9993	14.81	0.01	1.99
37.49	正癸烷	124-18-5	高	0.9994	25.91	0.01	0.61
38.34	1,2,3- 三甲基苯	526-73-8	高	0.9997	12.88	0.01	0.74
39.35	间二乙基苯	141-93-5	高	0.9993	20.38	0.01	1.12
39.64	对二乙基苯	105-05-5	高	0.9992	16.77	0.00	1.50
41.38	正十一烷	1120-21-4	高	0.9996	12.69	0.00	1.72
44.53	正十二烷	112-40-3	高	0.9995	7.70	0.01	2.56

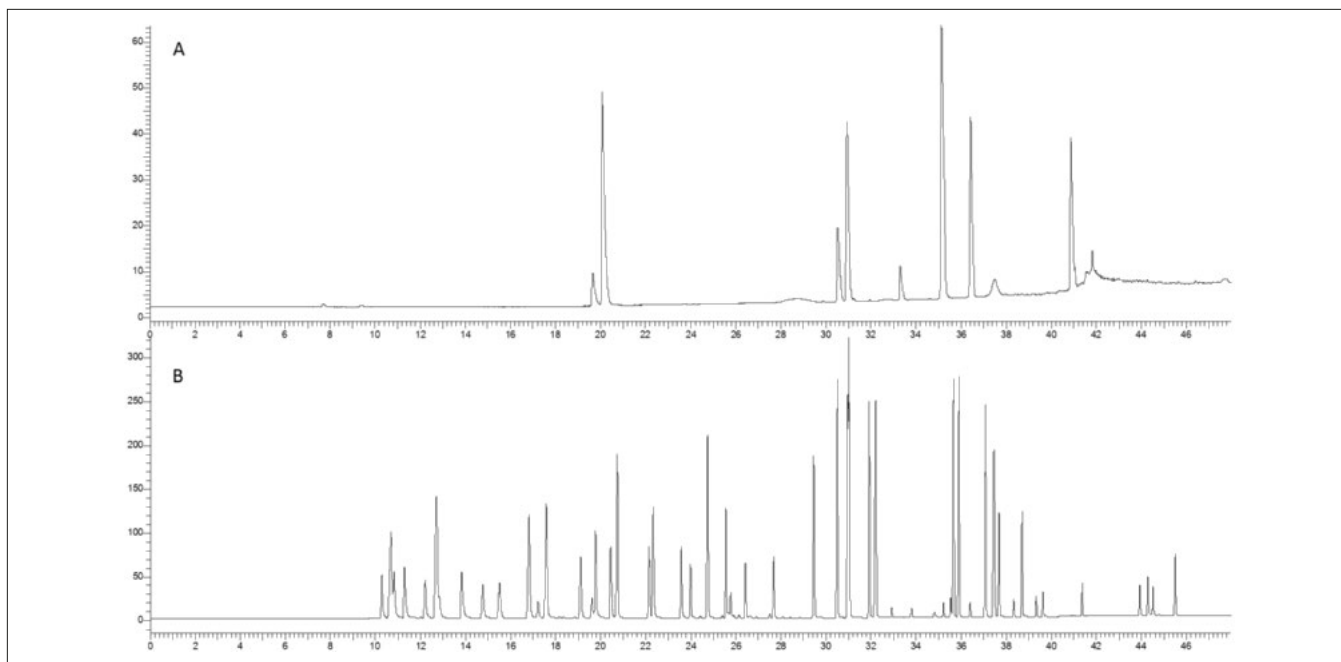


图 3. 浓度为 100 ppbc 时低碳通道 (A) 和高碳通道 (B) 的 TO-15 标气的色谱图。

总结

本文利用配有在线空气取样附件的 TurboMatrix 300 TD 热脱附仪收集、浓缩和脱附各种挥发性有机化合物，再通过配有 D-Swafer 的 Clarus 580 GC 分析样品。增强型空气监测阱提高了较重组分的分析精度与回收率。本文各项数据显示了 PAMS 和 TO-15 标气目标化合物列表中的各个组分的分析结果良好，进而体现 Online TD-GC 系统具有良好的扩展应用范围。

参考文献

1. PAMS TAD <http://www.epa.gov/ttr/amtic/files/ambient/pams/newtad.pdf>.
2. PAMS Required Quality Assurance Implementation Plan https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pams/PAMS%20Quality%20Assurance%20Implementation%20Plan_092716_V4.0.pdf.
3. <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pams/targetlist.pdf>
4. National EPA policy VOC monitoring in the key cities-2018.pdf.
5. Miles Snow, 2018. Improvements to Ambient Air Monitoring (U.S. EPA PAMS) Using a Clarus 690 Gas Chromatograph. PerkinElmer Application note.