

超低沸点挥发性有机物测定中的要点分析

王荟,高占啟,赵艳,李媛,严奕
(江苏省环境监测中心,江苏 南京 210036)

摘要:采用大气浓缩仪-气相色谱法测定超低沸点挥发性有机物乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、乙炔,选用 PLOT-Q 柱分析,控制真空罐内相对湿度约 50%,通过优化测定条件使方法线性良好,5 种低沸点化合物的检出限为 0.08 nmol/mol ~ 0.2 nmol/mol,样品保存时间不超过 10 d。用该方法测定某地区环境空气中 VOCs,结果检出率均为 100%。

关键词:超低沸点;挥发性有机物;气相色谱法;环境空气

中图分类号: O657.7⁺1 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2019)04-0046-03

Key Points of Ultralow Boiling Point Volatile Organic Compounds Analysis

WANG Hui, GAO Zhan-qi, ZHAO Yan, LI Yuan, YAN Yan
(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: Ultralow boiling point volatile organic compounds such as ethane, ethylene, propane, propylene and acetylene were determined by air concentrator-gas chromatography with PLOT-Q column. The method had good linearity with 50% relative humidity in the vacuum tank and optimized instrument parameters. The detection limits of five low boiling point compounds ranged from 0.08 nmol/mol to 0.2 nmol/mol. The sample storage time was within 10 days. The method was applied to VOCs determination in ambient air of an area and the detection rate was 100%.

Key words: Ultralow boiling point; Volatile organic compounds; Gas chromatography; Ambient air

改善空气质量已成为我国最重要的任务之一^[1-3],2017 年国家六部委联合发布《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》,原环保部发布《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》(环办监测函〔2017〕2024 号)(以下简称《方案》),各省也相继制订和落实 2018 年省内重点地区环境空气挥发性有机物(VOCs)监测方案。方案中 VOCs 共有 104 种,其中 99 种均可参照《环境空气挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759—2015)方法测定,其余 5 种超低沸点(乙烷、乙烯等)化合物因其特定的物理化学性质,对仪器配置和分析条件的要求较高,是监测中的难点^[4-5],目前尚没有相关的文献报道,仅在线 VOCs 监测有一些报道^[6-7]。今开展大气浓缩仪在低沸点化合物测定应用中的研究工作,总结出超低沸点 VOCs 在分析中的关键步骤和注意事项,为监测工作提供一定技术支持。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A 型气相色谱仪,美国安捷伦公司;ENTECH 7200 型大气浓缩仪,ENTECH 5600 型大气稀释仪,美国 ENTECH 公司。

1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的 VOC 标准储备气,包含乙烷、乙烯、乙炔、丙烯和丙烷等 5 种 VOCs,美国 Linde 公司,底气为高纯氮气。

1.2 冷阱浓缩条件

一级冷阱捕集温度 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$,解吸温度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$;二级冷阱捕集温度 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$,解吸温度 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$;三级预热温度 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$,聚焦温度 $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$,三级冷阱聚

收稿日期:2018-06-20;修订日期:2019-06-15

基金项目:国家环境保护公益性行业科研专项基金资助项目(201509002);国家环境保护标准制修订基金资助项目(2019-4)

作者简介:王荟(1976—),女,江苏宿迁人,高级工程师,研究生,主要从事环境监测与质量管理工作。

焦延迟 (Cool Delay) 时间为 0.2 min; 传输线温度 100 °C; 进样时间为 1.5 min。

1.3 色谱条件

PLOT-Q 色谱柱: 30 m × 320 μm × 20 μm; 进样口温度 180 °C; 载气为氮气, 流量 1.5 mL/min; 进样方法为分流进样, 分流比为 20:1; 柱升温程序: 起始温度 35 °C, 保持 4 min, 以 10 °C/min 速率升至 150 °C。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

《方案》中建议参照 EPA 方法 600-R-98/161, 该方法建议使用 PLOT-Al₂O₃ 色谱柱, 同时指出该类型的色谱柱由于柱活性较大, 容易受水等极性化合物影响, 色谱行为不稳定, 保留时间会出现漂移现象, 而另一种通常用来分析低沸点化合物的色谱柱为 PLOT-Q。试验表明, PLOT-Q 柱对水分不太敏感, 受水分影响较小, 可忽略不计; PLOT-Al₂O₃ 色谱柱受水分影响比较大, 色谱峰会随着样品湿度的不同而略有变化。两种色谱柱均可以有效分离上述 5 种化合物, 可出峰顺序稍有不同。PLOT-Al₂O₃ 柱上 5 种低沸点化合物的出峰顺序为乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、乙炔, 在 PLOT-Q 柱上顺序为乙烯、乙烷、乙炔、丙烯、丙烷。PLOT-Al₂O₃ 柱耐受温度为 -60 °C ~ 200 °C, 而 PLOT-Q 柱耐受温度为 -60 °C ~ 270 °C。后者相对更耐高温, 使用寿命更长。综合多个条件, 建议优先考虑使用 PLOT-Q 柱。

2.2 标准样品的加湿

图 1(a)(b)(c) 为实际样品、样品加标及不加湿标准样品的保留时间对比图。由图 1 可见, 湿度对色谱保留时间影响显著。乙烯 (第二个峰) 和乙炔 (最后一个峰) 的保留时间偏差大于 0.1 min, 超出 600-R-98/161 方法中质控范围, 样品分析无效。

为保障分析结果的准确性, 标准气体在稀释时需要加湿, 以保证标准样品的性态与实际样品接近。VOCs 标准气体的配制主要采用大气稀释仪, 标准气体在稀释过程中, 虽然仪器会自动加湿即添加水分, 但所加湿度不可精确控制。根据理论计算和试验经验, 对于 6 L 的真空罐, 20 °C 温度下, 当罐压为 241 kPa 时, 加水量为 70 μL, 罐内相对湿度约为 50%, 比较接近大部分情况下环境空气的相对湿度。

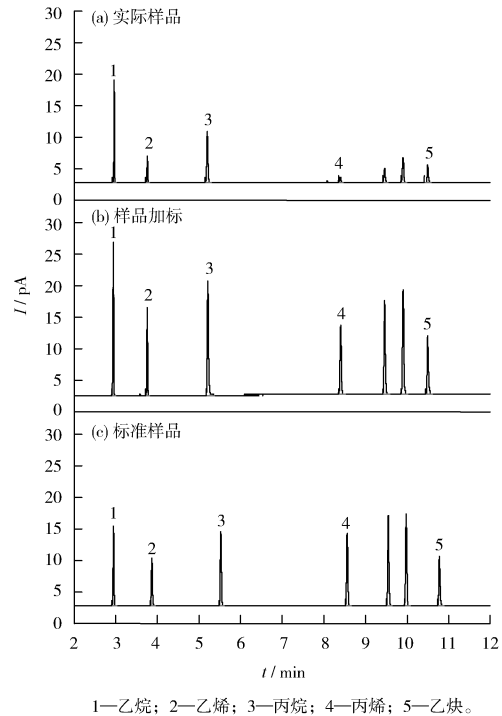


图 1 样品色谱峰

Fig. 1 Sample chromatograms

2.3 样品保存时间

在 50% 的相对湿度下, 配制两个浓度做两次保存时间测试, VOCs 在 20 d 内的仪器响应变化情况见图 2。由图 2 可见, 两种浓度的化合物在 7 d 内变化不大, 浓度降低均低于 15%; 当保存到第 10 天时, 5 种低沸点物质中, 乙烯浓度已经减少约 18.4%, 其余 4 种化合物的浓度变化不大; 第 15 天时, 乙烯和丙烯响应值均降低 30% 以上; 第 20 天时, 几乎所有化合物的浓度均降低较大。说明对于超低沸点化合物, 尤其是低沸点烯烃类化合物, 样品要尽快分析, 尽量 7 d 内分析完毕, 样品保存时间最多 10 d, 否则测定浓度将远低于样品实际浓度。

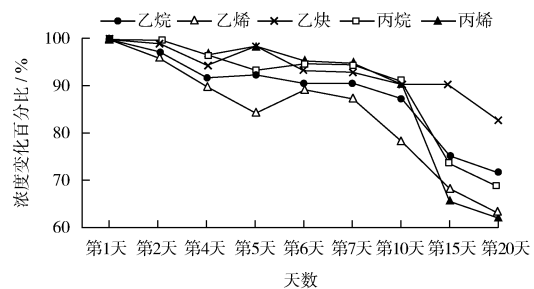


图 2 仪器响应变化

Fig. 2 Changes of instrument response

2.4 大气浓缩仪温度条件

大气浓缩仪温度条件对低沸点 VOCs 的检测非常关键,尤其是乙烯。乙烯沸点约 $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$,该物质对冷阱的温度要求比较高。目前 90% 的大气浓缩仪均采用三级冷阱模式,其中一级冷阱和二级冷阱主要功能为富集目标物和去除如 N_2 、 O_2 和 CO_2 等非目标物气体,这 3 种气体的液化点温度分别为 $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-118\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。一二级冷阱对目标物的吸附和富集是冷阱材料的吸附和低温冷凝的共同作用,冷阱低于 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,更有利于吸附材料对目标物的吸附,而当温度低于 CO_2 等气体的液化点温度时,会导致气体液化而易于被吸附并难以去除。故一二级冷阱一般设 $-60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜。三级冷阱是空毛细管柱,主要靠低温冷凝,当设为 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,乙烯响应明显偏低;当温度分别降至 $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,乙烯的响应明显提高且较为稳定,约为 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 5 倍。故第三级冷阱的温度设为 $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 较为合适。

2.5 浓缩仪时间参数的选择

虽然浓缩仪更新换代,但是烘烤时间、解吸时间和进样时间基本无须改变。进样时间延迟“Injection Delay”需要设为“ $0.1\text{ min} \sim 0.3\text{ min}$ ”,具体设定时间根据气相色谱压力平衡系统的性能而定。浓缩仪在向气相色谱实施进样时,大气浓缩仪需要转动六通阀,转动期间载气压力会有稍许波动,而六通阀的气体流路直通气相色谱进样口,从而带动气相色谱载气压力波动。气相色谱仪的压力平衡系统性能好,会在 2 s 内恢复压力平衡,也有一些品牌的气相色谱需要 $0.1\text{ min} \sim 0.2\text{ min}$ 恢复时间,当“Injection Delay”时间短于气相色谱仪压力平衡时间时,色谱保留时间会呈现不规则的波动。故当设定“Injection Delay”为 0.2 min 时,基本能避免因六通阀转动而带来的保留时间的飘动。

2.6 方法性能指标

1 个月内,每 6 d 绘制 1 条曲线,共绘制 5 条标准曲线。每种低沸点化合物 5 条曲线的斜率标准偏差为 $1.1\% \sim 2.3\%$,均 $< 5\%$,有较好的稳定性; R^2 值均在 0.995 以上,表现出良好的线性关系。

1 周内,每天做 1 次连续校准,目标物摩尔比为 2.5 nmol/mol ,各目标物 7 d 重复测定 7 次的相对标准偏差均 $< 10\%$ 。对环境空气样品做连续 6 次加标平行测定(加标量为 2.5 nmol/mol),各目标物 6 次测定回收率为 $89.2\% \sim 105\%$,6 次测定结

果的 RSD 为 11.8% ,说明准确度与精密度良好。

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)对检出限测定的相关要求,对低摩尔比 0.5 nmol/mol 测定 7 次,计算 7 次测定结果的标准偏差 S ,按照 $\text{MDL} = 3.143 \times S$ 计算方法检出限,得到 5 种低沸点目标物的检出限为 $0.08\text{ nmol/mol} \sim 0.2\text{ nmol/mol}$ 。

2.7 实际样品分析

2018 年 4 月 1 日、7 日、13 日的上午 10:00—次日 10:00,采集某地区环境空气中 VOCs 样品,并用上述方法测定,结果见表 1。由表 1 可知,5 种目标物均有检出,检出率均为 100% 。

表 1 某地区环境空气测定结果 nmol/mol
Table 1 Determination results in ambient air of an area nmol/mol

日期	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	乙炔
4 月 1 日	4.1	2.0	2.5	0.3	2.0
4 月 7 日	3.4	1.1	1.5	0.2	0.9
4 月 13 日	4.8	2.3	2.8	0.9	1.9

3 结语

采用大气浓缩仪—气相色谱法测定环境空气中超低沸点化合物,方法精密度高、检出限低、准确、可靠。样品必须在 10 d 内分析完毕,样品测定和标准气体配制过程中需要注意对样品相对湿度的处理和对色谱柱的选择,减少水分对测定的干扰。

[参考文献]

- [1] 程晋俊,叶巡,张晖,等. 挥发性有机物监测方法研究进展[J]. 绿色科技,2018,6:61-68.
- [2] 段佳鹏,梁胜文,李蒲,等. 武汉城区秋季大气挥发性有机物污染特征及部分物种来源的初步分析[J]. 环境监测管理和技术,2017,29(4):23-27.
- [3] 张璘,孟晓艳,秦玮,等. 南京市臭氧、VOCs 和 PANs 污染特征及变化趋势[J]. 中国环境监测,2017,33(4):80-89.
- [4] 周炎,钟流举,岳玎利,等. 典型污染时段鹤山大气 VOCs 的臭氧生成潜势及来源解析[J]. 环境监控与预警,2014,6(4):1-5.
- [5] 吕志勇,梁胜文,白石. VOCs 在线监测系统与 SUMMA 罐采样—气质联用法的比对分析[J]. 环境监测管理和技术,2017,29(5):40-43.
- [6] 刘殿丽,王明刚,来艳,等. 气相色谱—质谱法测定大气中 98 种挥发性有机[J]. 环境监控与预警,2015,7(5):34-36.
- [7] 周炎,岳玎利,张涛. 春季广州城区空气中 VOCs 来源解析[J]. 环境监控与预警,2017,9(1):42-47.