

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.06.2015111701

王海龙,付龙文,陈令新等.配备光离子化检测器的微型气相色谱仪快速测定挥发性有机物[J].环境化学,2016,35(6):1189-1195
WANG Hailong, FU Longwen, CHEN Lingxin, et al. Rapid determination of VOCs using micro-GC coupled with photo ionization detector [J].
Environmental Chemistry 2016, 35(6): 1189-1195

配备光离子化检测器的微型气相色谱仪 快速测定挥发性有机物*

王海龙¹ 付龙文² 陈令新^{2**} 孙圣坤³ 鲍春³

(1. 吕梁学院, 吕梁, 033001; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003;
3. 上海仪电分析仪器有限公司, 上海, 201199)

摘 要 将自主研制的光离子化检测器(PID)配备在研发的微型气相色谱仪 GC190A 上,以空气为载气,用于苯系挥发性有机物(VOCs)的快速灵敏分析.无需样品前处理,将标准气体稀释,即可实现快速测定.实验表明,对挥发性有机物苯、甲苯、乙苯、对间二甲苯、邻二甲苯和苯乙烯六种成份的低浓度样品气分析,重现性良好,其中对浓度 $3.02 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 6 次分析结果的相对标准偏差低于 2.87%,对苯的检测限低至 $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$.该微型色谱仪具有灵敏度高、稳定性好、体积小、重量轻、经济环保、现场快速分析等特点,操作简单,作为产品方便客户使用,具有广阔的市场前景.

关键词 光离子化检测器,微型气相色谱,空气载气,电动自动进样,自动分析,挥发性有机物(VOCs).

Rapid determination of VOCs using micro-GC coupled with photo ionization detector

WANG Hailong¹ FU Longwen² CHEN Lingxin^{2**} SUN Shengkun³ BAO Chun³

(1. Lyuliang University, Lyuliang, 033001, China; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China; 3. Shanghai INESA Analytical Instrument Co., Ltd. Shanghai, 201199, China)

Abstract: An independently designed and fabricated photo ionization detector (PID) was mounted on a purpose-made micro-gas chromatographer (GC), namely GC190A, for rapid and sensitive determination of volatile organic compounds (VOCs) benzene series (BTEX) using zero-point air as carrier gas. Standard gas was diluted and then rapidly detected without pretreatment. The experimental results suggested that the micro-GC had excellent reproducibility and stability with relative standard deviations ($n=6$) of peak area less than 2.87% for $3.02 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ sample gases containing benzene, toluene, ethylbenzene, *p/m*-xylene, *o*-xylene and styrene, and the detection limit for benzene reached $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$. The instrument has excellent advantages such as high sensitivity, good stability, small volume, light weight, low consumption, low cost and eco-friendliness, and excellent applicability for in situ rapid analysis. The portable air analyzer is simple in operation, user-friendly and universal, and has a broad market prospect.

Keywords: photo ionization detector, micro-GC, air carrier gas, electric automatic sampling, automatic analysis, volatile organic compounds (VOCs).

2015 年 11 月 17 日收稿(Received: November 17, 2015).

* 上海市科委科研项目(13142200800) 国家自然科学基金(21477160) 和吕梁市科技攻关项目(GG201330-3) 资助.

Supported by the Research Project of Shanghai City Science and Technology Commission (13142200800), the National Natural Science Foundation of China (21477160) and Research Project of Luliang City Science and Technology (GG201330-3).

** 通讯联系人, Tel: 86-535-2109130, E-mail: lxchen@yic.ac.cn

Corresponding author, Tel: 86-535-2109130, E-mail: lxchen@yic.ac.cn

苯系物是一类典型的环境挥发性有机物(VOCs),在建筑涂料、汽车尾气、汽车内饰、化工企业周边等广泛存在。偶发的事件也会对环境造成危害,如松花江流域的苯污染、山西长治化工厂的苯胺泄漏、安徽公路运输液苯泄漏、浙江公路苯乙烯泄漏等。近年来的研究报告显示,室内空气中VOCs浓度过高时很容易引起急性中毒,轻者会出现头痛、呕吐等,重者会出现肝中毒甚至很快昏迷^[1]。通常苯系物标准都是控制在20—30 nmol·mol⁻¹,因此,对痕量苯系物的高灵敏、快速检测和分析显得异常迫切。

对苯系物的检测通常采用的方法是采样、富集、解析、分析,这种方法带来非现场、回收率不稳定、操作复杂、分析成本高等问题^[2],因此可用于现场快速分析的各种方法和仪器应运而生^[3-5]。目前国内外研制的便携式环境空气VOCs检测分析仪器主要有四类:其一,采用传统分析方法的微型化版,如原精科的GC190,采用微型火焰离子化检测器(FID),需要吸附热解析,需要配备氢气瓶;其二,北京太极计算机公司的MGC-5800,配备光离子化检测器(PID),但需外配计算机以及外配载气(氦气或氢气),且其对苯的最小检测浓度是1 nmol·mol⁻¹;其三,美国HNU公司的Model 312 Portable GC与太极公司的情况相似;其四,北京华云代理的美国PGM-7240等,微型手持式VOCs检测仪,不具备定性能力,得出的结果是对PID有响应的物质的总量。综合来看,现有的检测仪或微型色谱有几大不足:一、外接气源对用户使用时非常不便,基层使用者获得气源非常困难,尤其是美国仪器要求用氦气源;二、采用FID检测器的微型色谱,分析过程繁琐、时间长、对操作者要求高,同时由于有吸附解析过程,受制于收率,使得分析的重复性差、误差大;三、对手持式仪器来说,由于没有分离分辨能力,所以很难定性,容易造成误判,只适于检漏、单一已知物质总量检测和混合物总量估计等。

PID是一种常用的气相色谱检测器,主要应用于环境保护、商品检验与石油化工等领域中芳烃和含杂原子化合物的分析^[4-9]。PID可检测芳香类、醇类、醛类、酮类、卤代烃类、硫代烃类、不饱和烃类以及不含碳的无机气体(氮、磷、硒)、溴和碘类等^[2-9]。针对欲测化合物的种类,依据PID的响应机理和化合物的电离电位值,使用不同光源调节其选择性,其灵敏度比FID高50—100倍^[5,9],另外其选择性因光源而异。

上海仪电分析仪器有限公司研发的微型气相色谱仪GC190A,配备具有完全自主知识产权的PID^[10-11],可解决传统FID灵敏度不高、稳定性差的问题,可以对痕量成份在无需前处理的情况下直接分析,广泛用于室内、室外环境空气分析、车内环境空气分析以及食品级二氧化碳中苯分析等。与国外商品化的配备PID的色谱仪相比,该GC190A色谱仪有以下特色:(1)采用空气作为载气,载气来自内置的零点空气发生器^[12],且无需采样富集和解析环节,所以操作简便快速、使用成本低;(2)内置工控机及色谱分析软件,分析结束即可得到分析结果,无需外置计算机;(3)采用电动阀自动进样,具有良好重现性。

本研究采用动态配气系统对标准气体进行不同等级的稀释,然后GC190A直接采样,电动自动进样,通过色谱柱分离,PID检测,对6种苯系VOCs标准样品及其各稀释浓度进行分析,测试其重现性、线性、标定等实用指标。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

GC190A微型气相色谱仪(配备PID)(上海仪电分析仪器有限公司);苯标准气体(0.9 μmol·mol⁻¹,上海伟创标准气体有限公司);苯系VOCs六组分标准混合气体(苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、苯乙烯均为1.0 μmol·mol⁻¹,对间二甲苯2.0 μmol·mol⁻¹,上海伟创标准气体有限公司)。

1.2 实验条件

MXT-1金属毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm×1.0 μm,美国RESTEK公司);流速:10 mL·min⁻¹;电动阀进样,进样量:1 mL;进样器温度:室温;柱温:50 °C;检测器温度:120 °C。

1.3 样气配制

为评价仪器及标定仪器,我们自行研制了标气动态配气系统。通过面板控制系统内电子流量控制计,分别控制底气(N₂)和标准气体流量,实现在线动态稀释;在配气腔内置风扇搅拌器,可均匀配备不同低浓度气体。依次用配备好的各种浓度气体,用GC190A微型气相色谱仪采样分析,进行多点校正绘

制标准工作曲线.操作简单,智能方便,大大提高工作效率,同时解决了低浓度气体的配制问题.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 配备 PID 的 GC190A 的仪器结构和工作原理

如图 1 所示,为自行研制的 PID 检测器^[10-11]的实物的基本结构,主要由紫外光源、电离室和检测池等组成.被测组分经过色谱柱分离,流出后进入检测池.检测池上端装有超紫外(VUV)灯,即 PID 灯, PID 灯发出的超紫外线直射到检测池,进入检测池的样品在超紫外光照射下发生软电离而产生正离子和电子.位于检测池中央的收集极和池体间加有直流电场,视收集电子和正离子而加不同极性的电场,在电场的作用下,正离子或电子向收集极移动,被收集极收集产生微弱电流信号.该微弱信号经过微控制单元控制的微弱电流信号放大电路后,再经过数据采集卡并传输到计算机.气体离子被检测后,“复合”为中性分子,流出检测器.

由于 VUV 光子的能量比较低,比如我们采用的 10.6 eV,只能对表面电离能低于 10.6 eV 的分子进行电离,而不能对电离能大于 10.6 eV 的分子进行电离,因此可以采用消除掉背景空气中电离能低于 10.6 eV 物质后的空气作为载气. PID 是选择性检测器,且电离效率高,因而成为对特定物质尤其是 VOCs 进行检测的高灵敏检测器.另外,由于光电离是“软电离”,不产生离子碎片,流出检测器的分子是光电离以后又复合的分子,因此,可以把 PID 和其它检测器进行联用而得到更多的分析信息.

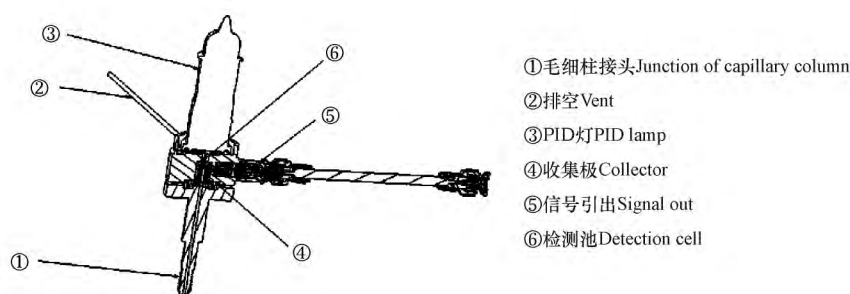


图 1 PID 实物的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of PID object

如图 2 所示,为配备 PID 的 GC190A 微型气相色谱仪的整体结构装配示意图.无需复杂的样品前处理,现场直接自动采样将气体样品收集到定量环中,自动部件驱动六通阀切换进样.样品随载气进入色谱柱分离,组分依次进入 PID 被电离和检测,经过微电流信号放大与 A/D 采集模块,将信号传输给嵌入式计算机软件处理并直接给出分析结果.以保留时间定性,以峰面积定量.

仪器采用一体化的柱上加热系统.利用独特的载气净化技术自带内置式载气源^[12],对空气中 PID 有响应的杂质采用零点空气技术消除,产生的水分采用硅胶、活性炭、分子筛等吸附来降低其含量(含分析物标样气通过内置式载气源处理,对其输出用氦气作载气进行分析,标样中成份均未检出),经过内置式载气源处理的现场空气可以作为仪器载气.内置嵌入式计算机,大屏幕显示,触摸屏操作,软件操作简单易行,界面形象直观,功能强大.将仪器操控与数据处理整合一体化,自动化程度高,从采样进样到分析自动完成,大大减少了人为干预,降低了对操作人员的要求,即使未受过培训的人员也能轻松使用.机身轻巧,携带方便,主机外形尺寸 385 mm×190 mm×350 mm,整机质量小于 12 kg,整机功耗小于 120 W.因此,该配备 PID 的 GC190A 是理想的便携式空气分析仪,能够实现现场快速分析测定.

2.2 重现性

对标配浓度标气采用自动进样方式,6 次重复实验.如图 3 所示,6 种 VOCs 组分在 6.5 min 内即可实现分离,其中,苯和甲苯完全基线分离,乙苯和对间二甲苯分离较好,邻二甲苯和苯乙烯形成一个宽峰.

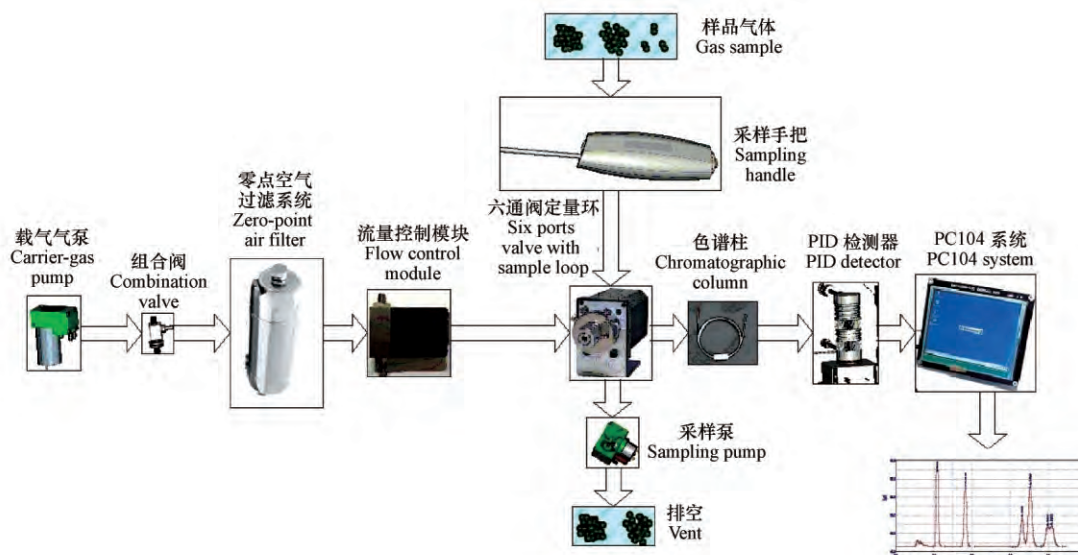


图2 GC190A 的整体结构装配示意图

Fig.2 Schematic illustration of total structure assembly of GC190A

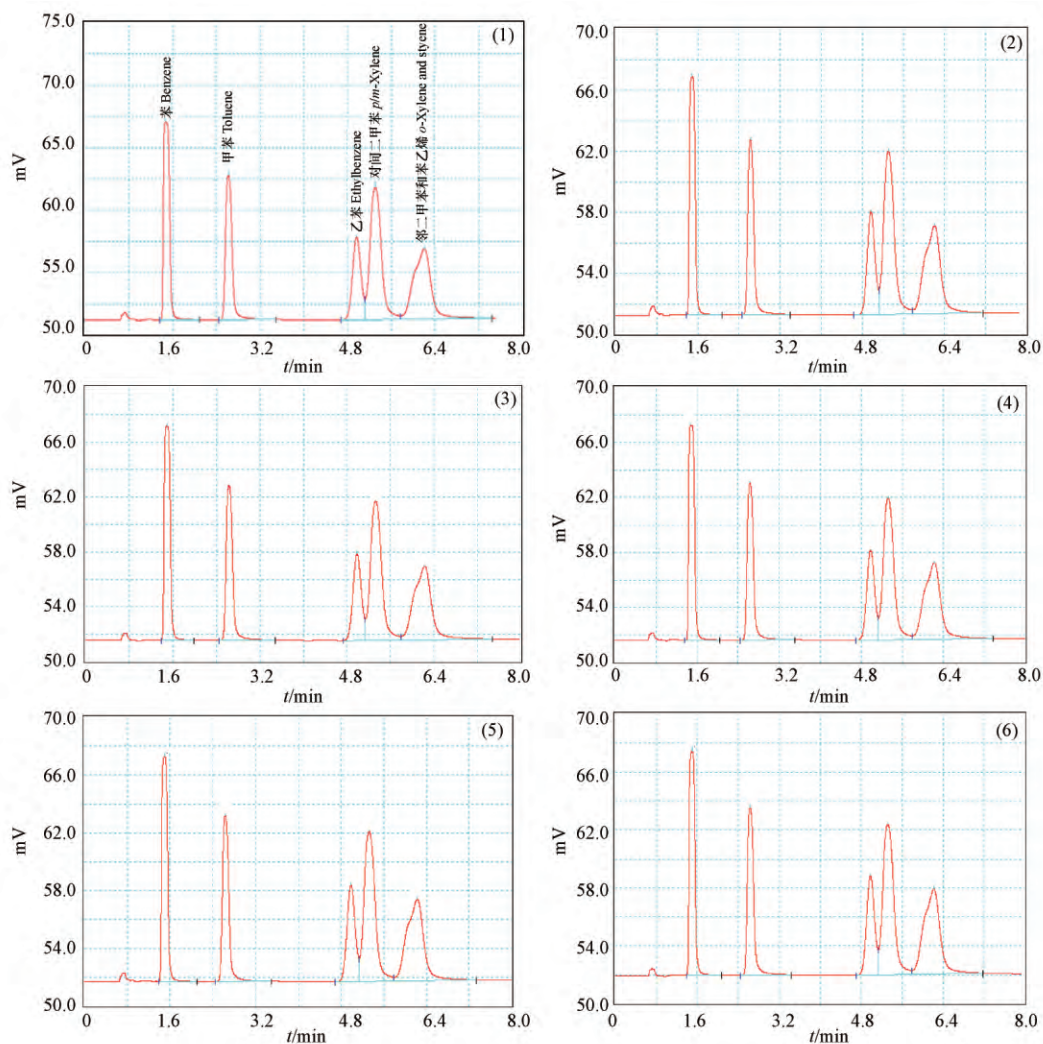


图3 六种标配浓度标气的 GC-PID 谱图

(1) — (6) 指的是实验次数

Fig.3 GC-PID chromatograms of 6 standard gases at standard concentrations

(1) — (6) show the experimental times

如表 1 所示, 为 6 种组分的重复性数据和相对标准偏差 (RSD). 对相同浓度的标气如 $3.02 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 测定结果 RSD 低于 2.87%, 仪器重现性好, 精密度高, 稳定性好.

表 1 六种苯系物的保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD, $n = 6$ %)

Table 1 Relative standard deviation (RSD, $n = 6$ %) of retention time and peak area for six BTEX

实验次数 Times	苯 Benzene		甲苯 Toluene		乙苯 Ethylbenzene		对间二甲苯 <i>p/m</i> -xylene		邻二甲苯和苯乙烯 <i>o</i> -xylene and styrene	
	<i>t</i> /min	<i>A</i> / $(\times 10^5)$	<i>t</i> /min	<i>A</i> / $\times 10^5$	<i>t</i> /min	<i>A</i> / $\times 10^5$	<i>t</i> /min	<i>A</i> / $\times 10^5$	<i>t</i> /min	<i>A</i> / $\times 10^5$
1	1.50	1.19	2.63	0.985	4.98	0.746	5.32	1.55	6.22	1.29
2	1.47	1.18	2.63	0.957	4.98	0.719	5.32	1.51	6.22	1.25
3	1.49	1.21	2.62	0.967	4.97	0.710	5.31	1.50	6.21	1.23
4	1.46	1.18	2.62	0.937	4.97	0.682	5.31	1.46	6.20	1.20
5	1.49	1.17	2.63	0.934	4.99	0.723	5.33	1.55	6.23	1.26
6	1.50	1.21	2.63	0.959	4.99	0.718	5.33	1.54	6.23	1.26
RSD/%	0.97	1.46	0.20	2.00	0.18	2.87	0.17	2.30	0.16	2.42

t, 保留时间 Retention time. *A*, 峰面积 Peak area.

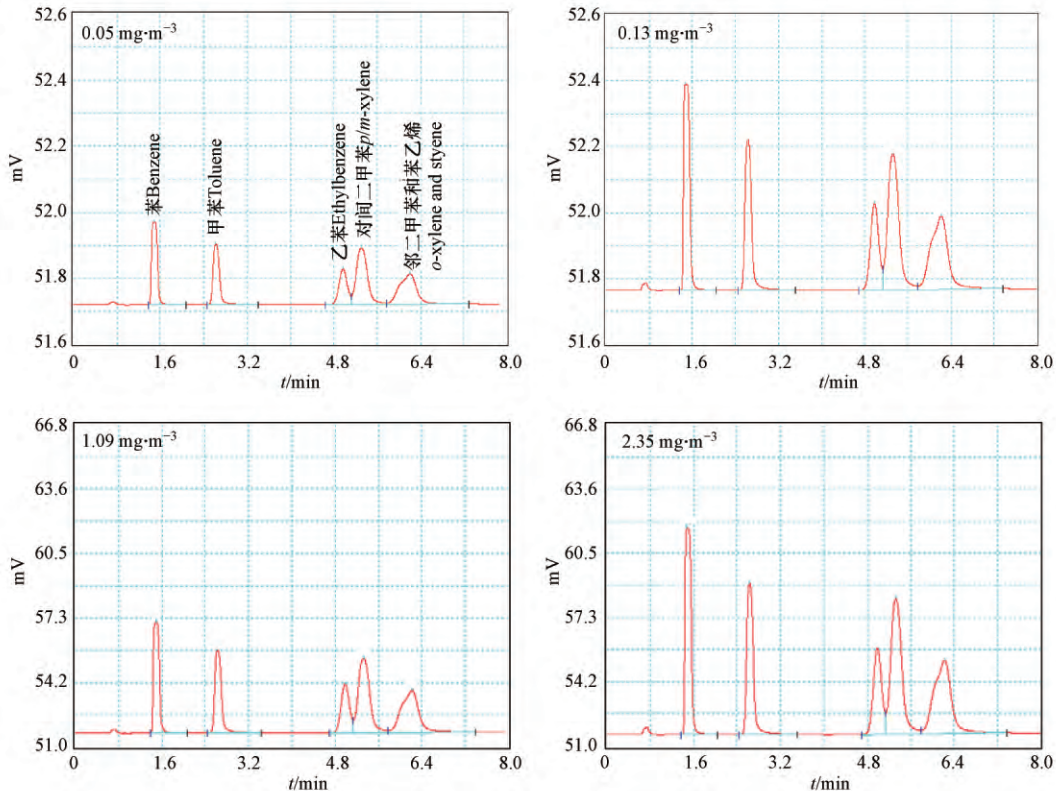
2.3 线性关系

利用自主研发的标气配制系统, 将标配浓度气体稀释为 5 个等级, 以苯计算分别为 0.05、0.13、1.09、2.35、 $3.02 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 分离结果如图 4 所示.

在相同测试环境下, 对标配浓度标气稀释后的 5 种浓度, 进行采样分析, 以浓度为横坐标, 峰面积 (即仪器响应值) 为纵坐标, 经回归分析, 绘制各组份标准曲线, 如图 5 所示. 在考察的浓度范围 0.05 到 $3.02 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 仪器响应值与标气浓度具有良好的线性关系, 线性相关系数在 0.9948 到 0.9993 之间, 定量准确, 结果可靠.

2.4 仪器的灵敏度和检测限

要获得仪器的灵敏度和检测限, 需要首先得到仪器的基线噪声. 采用 ASTM 方法 (ASTM E 685-93) 计算噪声, 即以一定时间内的峰与峰的测量为依据.



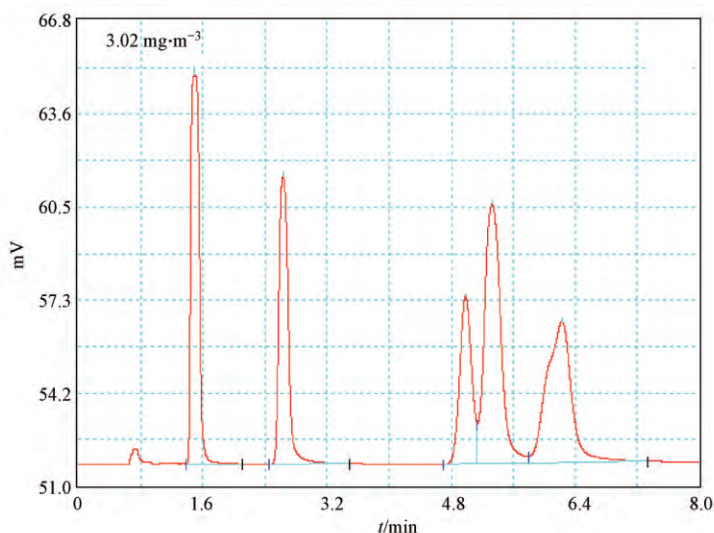


图4 六种标气稀释进样的 GC-PID 谱图

Fig.4 GC-PID chromatograms of 6 diluted standard gas

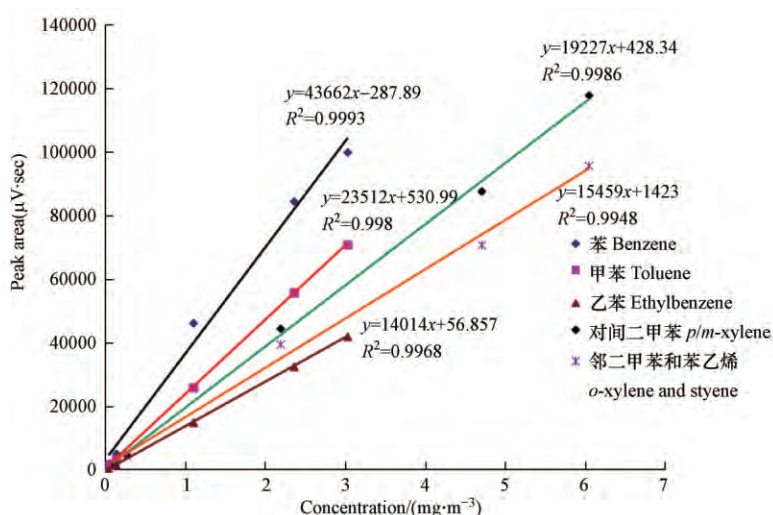


图5 六种样品气的回归曲线

Fig.5 Regression curves of six sample gases

仪器开机,待载气发生器温度、柱箱温度、检测器温度稳定达到设定值,即可认为达到稳定工作状态,此时不进样品,空白运行 30 min,得到基线。具体算法:以 1 s (数据采样频率 20 Hz) 为间隔划分区间 (每一区间有 0.5 s 的重叠),计算每一区间内信号极大值与极小值之差,在所有区间中差值最大者即为基线噪声。本实验得到的基线噪声为 3 μV 。

灵敏度计算公式:

$$S = \frac{A \times F}{m} \quad (1)$$

其中 A 为峰面积 $\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$; F 为流速 $\text{mL} \cdot \text{min}$; m 为样品质量 mg 。

检测限计算公式:

$$D = \frac{2N}{S} \quad (2)$$

其中 N 为基线噪声,本实验中为 3 μV ; S 为灵敏度 $(\text{mV} \cdot \text{mL}) \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

根据公式 (1) 与 (2),以苯为例,计算所得灵敏度 $S = 5.69 \times 10^6 (\text{mV} \cdot \text{mL}) \cdot \text{mg}^{-1}$,检测限 $D = 1.05 \times 10^{-12} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,即 $1.05 \times 10^{-3} \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。经过单位转换, D 为 $0.3 \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此,该仪器具有高的灵敏度和

低的检测限, 适于苯系 VOCs 的痕量/超痕量分析。

3 结论(Conclusion)

配备 PID 检测器的微型气相色谱仪 GC190A 适于分析低浓度 VOCs, 具有如下优点: (1) 无需样品前处理, 可以直接进样, 检测灵敏度高, 检测限低至 $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) 分析速度快, 采用电动阀自动进样, 重现性良好 (RSD 低于 2.87%); (3) 对痕量/超痕量样品的响应线性良好; (4) 自动分析, 自动计算结果, 分析结束结果自动显示, 高度自动化大大降低了操作误差; (5) 内置软件界面简单直观, 人机互动性强, 分析时间短, 使用效率高。这款仪器有望在室内空气、公共环境等领域得到广泛的应用, 具有巨大的市场潜力。另外, 改变相应的色谱条件和相应的色谱柱, 对 PID 有响应的物质都可以用类似的仪器进行分析, 因此, 对开发其它类型的仪器也具有一定的参考意义。

参考文献 (References)

- [1] WEISEL C P, ALIMOKHTARI S, SANDERS P F. Indoor air VOC concentrations in suburban and rural New Jersey [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8231-8238.
- [2] 王黎明, 周瑶, 赵婕, 等. 空气中 VOC 检测方法的现状及研究方向 [J]. *上海工程技术大学学报*, 2011, 25(2): 104-107.
WANG L M, ZHOU Y, ZHAO J, et al. Status and development direction of detection method for VOC in air [J]. *Journal of Shanghai University of Engineering Science*, 2011, 25(2): 104-107 (in Chinese).
- [3] 马天, 方正, 关胜, 等. 室内空气中 VOC 现场快速检测方法研究 [J]. *中国测试技术*, 2007, 33(1): 29-33.
MA T, FANG Z, GUAN S, et al. Study on method of quick determination of indoor VOC using VOC detector [J]. *Chinese Measurement Technology*, 2007, 33(1): 29-33 (in Chinese).
- [4] ZHOU Y Y, YU J F, YAN Z G, et al. Application of portable gas chromatography-photo ionization detector combined with headspace sampling for field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in soils [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(4): 3037-3048.
- [5] 景士廉. GC-4400 型便携式光离子化气相色谱仪 [J]. *现代科学仪器*, 2005, 15(5): 16-18.
JING S L. Model GC-4400 Photo Ionization Gas Chromatograph [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2005, 15(5): 16-18 (in Chinese).
- [6] 王宇亮, 张玉洁, 刘俊锋, 等. 2009 年北京市苯系物污染水平和变化特征 [J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 412-417.
WANG Y L, ZHANG Y J, LIU J F, et al. Pollution Level and Variation of BTEX in Beijing 2009 [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(2): 412-417 (in Chinese).
- [7] 吴鹏章, 张逸, 牟玉静, 等. 光离子色谱在室内空气苯分析中的应用 [J]. *环境化学*, 2004, 23(1): 21-25.
WU P Z, ZHANG Y, MOU Y J, et al. The application of GC-PID to benzene analysis in indoor air [J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(1): 21-25 (in Chinese).
- [8] HAN D Q, MA W Y, CHEN D Y. Determination of biodegradation process of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in seabed sediment by purge and trap gas chromatography [J]. *Chromatographia*, 2007, 66(11-12): 899-904.
- [9] REIMANN I, MERGEMEIER S, EBNER I, et al. Application of the photoionization detector for the determination of ethanol in aqueous-solutions and human breath [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1995, 353(2): 206-210.
- [10] 王海龙, 曹秀君, 鲍春, 等. 新型光离子化检测器的设计与应用 [J]. *分析化学*, 2011, 39(10): 1513-1516.
WANG H L, CAO X J, BAO C, et al. Design and Application of a novel photo ionization detector [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(10): 1513-1516 (in Chinese).
- [11] 王海龙, 药树栋, 鲍春, 等. 一种色谱光离子化检测器 [P]. ZL201020667925.9, 2011.08.10
WANG H L, YAO S D, BAO C, et al. One kind of chromatographic photo ionization detector [P]. ZL201020667925.9, 2011.08.10 (in Chinese).
- [12] 曹秀君, 鲍春, 赵国鑫, 等. 一种零点空气发生器 [P]. ZL201110443173.7, 2014.03.26
CAO X J, BAO C, ZHAO G X, et al. One kind of zero-point air generator [P]. ZL201110443173.7, 2014.03.26 (in Chinese).