

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2019.04.004

# 基于吸附管采样 / 冷阱聚焦方法的环境大气 VOCs 富集系统研究

刘 伟<sup>1,2</sup>, 张天舒<sup>1</sup>, 陆 钊<sup>1</sup>, 刘永超<sup>1,2</sup>, 周培松<sup>1</sup>, 胡荣春<sup>1,2</sup>

( 1 中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室 安徽 合肥 230031;

2 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026 )

**摘 要:** 研制出一种基于吸附管采样 / 冷阱聚焦方法的环境大气挥发性有机物 (Volatile organic compounds, VOCs) 富集系统。环境大气中的 VOCs 先被吸附管采样, 之后转移聚焦至冷阱中, 冷阱热解析后 VOCs 随高纯载气进入 GC-FID 系统中。使用标准气体 (苯、甲苯、乙苯) 测定系统性能, 实验结果表明: 本系统设计的冷阱对于 VOCs(苯系物) 聚焦效率达到 90% 以上, 标准样品相对标准偏差均小于 3%, 线性相关系数均大于 0.99。该系统运行稳定, 满足对环境大气的 VOCs 富集的需求。

**关键词:** 环境大气挥发性有机物; 吸附管采样; 冷阱聚焦; 热解析; GC-FID

**中图分类号:** TP79      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1673-6141(2019)04-0266-06

## Research of Enrichment System for VOCs in Ambient Air Based on Adsorbent Tube Sampling/Cold Trap Focusing Method

LIU Wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Tianshu<sup>1</sup>, LU Fan<sup>1</sup>, LIU Yongchao<sup>1,2</sup>, ZHOU Peisong<sup>1</sup>, HU Rongchun<sup>1,2</sup>

( 1 Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2 University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** An enrichment system for volatile organic compounds (VOCs) in ambient air based on adsorbent tube sampling/cold trap focusing method was developed. The VOCs in ambient air are sampled firstly by the adsorbent tube, and then focused on the cold trap. After the cold trap thermal analysis, the VOCs enter the GC-FID system with the high purity carrier gas. The performance of the system was measured by using

**基金项目:** Supported by Young Scientists Fund of National Natural Science Foundation of China (国家自然科学基金青年科学基金, 41605020), Major Research Plan of National Natural Science Foundation of China (国家自然科学基金重大研究计划, 91544232)

**作者简介:** 刘 伟 (1992 - ), 男, 汉族, 安徽合肥人, 研究生, 主要从事挥发性有机物 (VOCs) 监测技术方面的研究。

**E-mail:** wliu@aiofm.ac.cn

**导师简介:** 张天舒 (1977- ), 男, 汉族, 吉林长春人, 研究员, 博士, 主要从事激光雷达技术与红外光谱技术大气成分探测技术方面的研究。 **E-mail:** tszhang@aiofm.ac.cn

**收稿日期:** 2018-03-26; **修改日期:** 2018-04-18

standard gases(benzene, methylbenzene, ethylbenzene). The experimental results show that the cold trap designed by this system has a focusing efficiency of more than 90% for VOCs (benzene series), and relative standard deviation of standard samples is less than 3%, and the linear correlation coefficient is greater than 0.99. The system is stable in operation, and satisfies the demand for enrichment of VOCs in the ambient air.

**Key words:** volatile organic compounds in ambient air; adsorbent tube sampling; cold trap focusing; thermal analysis; GC-FID

## 1 引言

环境大气中的挥发性有机物 (Volatile organic compounds, VOCs) 是臭氧和二次有机气溶胶的重要前体物,在光化学烟雾的生成反应中起到关键作用,对城市和区域大气复合污染有至关重要的影响<sup>[1-2]</sup>。除此之外, VOCs 的毒性对人的健康也具有很大的威胁性<sup>[3]</sup>。随着城市化进程的不断发 展,近年来光化学烟雾事件频繁出现, VOCs 的危害逐渐得到人们的重视,对其进行快速精确的监测具有非常重要的意义。

为了检测环境大气中的痕量 VOCs,需要先对环境大气气体样品富集后再加以分析,目前富集 VOCs 的方法主要有低温捕集方法和吸附剂方法等<sup>[4]</sup>。刘兴隆等使用空毛细石英管低温捕集环境大气中的 VOCs/OVOCs,加热解析后用 GC-FID/MS 联用分析仪分析检测<sup>[5]</sup>。彭虹等使用填充吸附剂的吸附管富集环境大气中的 VOCs,并用气相色谱检测<sup>[6]</sup>。美国环境保护局 (United States Environmental Protection Agency, EPA) 的 TO-17 也推荐了一种基于吸附管/热脱附/气相色谱分析的测定环境大气中的 VOCs 的方法<sup>[7]</sup>。与低温捕集方法相比,吸附剂方法成本低廉、可操作性强。国内外研究中,冷阱制冷主要采用液氮制冷、压缩机制冷和半导体制冷等方法。其中液氮制冷操作繁琐,不利于仪器的小型化和在线运行,不适用于野外监测和长期实验;压缩机制冷低温启动难、结构较为复杂;而半导体制冷具有体积小、无噪声、便于无人值守的在线工作等诸多优点。文中的冷阱采用吸附剂吸附结合半导体制冷的方式聚焦 VOCs,具有结构简单、易于实现等特点。

研发了一套基于吸附管采样/冷阱聚焦方法的环境大气 VOCs 富集系统。使用内填吸附剂的吸附管实现 VOCs 一级采样;设计基于半导体制冷的冷阱模块实现 VOCs 二级聚焦;设计精密阀控网络实现采样聚焦过程自动化控制。

## 2 仪器与方法

### 2.1 仪器设备与材料

GC-FID 分析系统; VSO-EP 电子压力控制器 (美国 Parker 公司); VML900.8 微型真空泵 (成都新为诚科技有限公司); SSR-25 DA 固态继电器 (台湾阳明公司); 填充同一吸附剂的采样管和冷阱; 苯、甲苯、乙苯标准气体 (质量浓度分别为 17.44 mg/m<sup>3</sup>、20.57 mg/m<sup>3</sup> 和 23.70 mg/m<sup>3</sup>, 南京天泽气体有限责任公司)。

### 2.2 系统基本原理

设计了一个基于吸附管采样/冷阱聚焦方法的环境大气 VOCs 的富集系统。系统首先使用吸附管富集环境大气中的 VOCs,再用低温冷阱结合吸附剂预浓缩 VOCs,最后将冷阱热解析出的 VOCs 送入后面的 GC-FID 分析系统中分析。

### 2.3 系统气路结构

图 1 为系统的气路结构图。将系统气路设计为两级结构,第一级为吸附管,第二级为冷阱。环境大气中

的 VOCs 成分复杂, 为了富集环境大气中的高碳 VOCs(碳原子数为 6 个以上的 VOCs), 选取对高碳 VOCs 具有较好吸附性和热解析性的 TENAX-TA 吸附剂。系统的吸附管和冷阱均用 TENAX-TA 吸附剂填充。第一级吸附管用于采集环境大气的气体样品, 保证有足够的吸附量。第二级冷阱用于聚焦吸附管热解析过来的 VOCs, 可以降低系统的检出限。系统的气路均使用惰性不锈钢管线, 管线和接头处均加以保温, 最大程度地避免 VOCs 在管路中残留所带来的影响。

整个系统的工作流程分为 VOCs 采样、VOCs 聚焦和 VOCs 热解析三个过程。

VOCs 采样过程将被测空气中 VOCs 采集至吸附管中。如图 1(a) 中的气路 (1) 所示, 被过滤器滤除了颗粒物和水汽且流量恒定的空气经由两位三通电磁阀 V1、V2 和六通阀 1 后达到填充吸附剂的吸附管。在吸附管中, 被测空气中的 VOCs 被吸附剂吸附富集。整个采样过程由微型气泵提供动力, 由质量流量控制模块 (Mass flow control module, MFC)MFC1 控制被测空气流量。

VOCs 聚焦过程将前面采样过程中富集至吸附管中的 VOCs 转移并聚焦于低温冷阱中。如图 1(b) 中的气路 (2) 所示, 载气通过六通阀 1 将吸附管中解析出的 VOCs 带出, 通过六通阀 2 后, 进入冷阱聚焦。整个过程中吸附管处于加热状态 (解析温度 280 °C), 管中吸附于吸附剂的 VOCs 解析而出。冷阱处于低温聚焦状态 (制冷温度 -30 °C)。

VOCs 热解析过程将聚焦于冷阱的 VOCs 加热解析, 并送入色谱柱中。如图 1(a) 中气路 (3) 所示, 载气通过电子压力控制模块 (Electronic pressure control module, EPC)、六通阀 2 进入冷阱, 将冷阱中解析出的 VOCs 带入色谱柱。整个过程中冷阱处于加热状态 (解析温度 280 °C), 聚焦于冷阱中的 VOCs 解析而出。

系统采用 MFC 模块控制采样和载气流量, MFC 模块能保证系统采样分析过程中的流量的重现性较好, 确保系统分析结果的准确; 系统采用 EPC 模块控制通往毛细管色谱柱的分析气流量, 在后端的 GC-FID 的程序升温过程中, 毛细管色谱柱的气阻会逐渐增大而柱流速逐渐减小。此时通过 EPC 模块控制毛细管色谱柱柱前压大小可以保持柱流量的恒定<sup>[8]</sup>。相比于 MFC 模块, EPC 模块更能精确地控制微小的流量

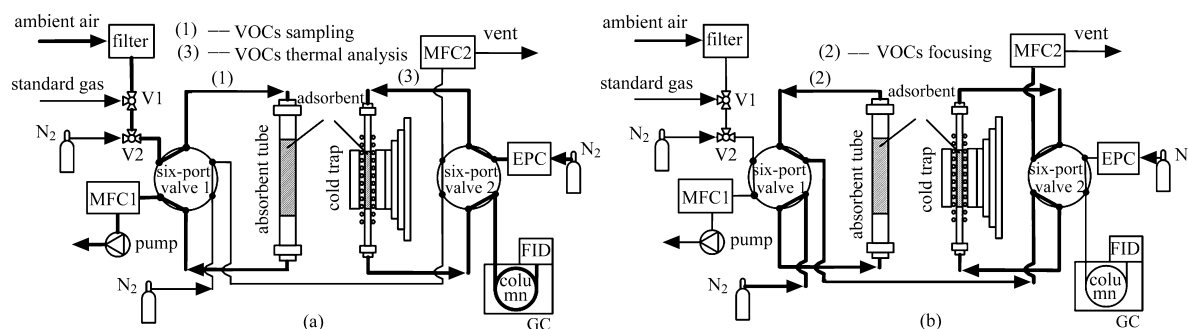


图 1 环境大气 VOCs 富集系统气路图。(a) VOCs 采样气路和 VOCs 热解析气路; (b) VOCs 聚焦气路

Fig.1 Gas flow pathway sketch of enrichment system for VOCs in ambient air. (a) Gas flow pathway of VOCs sampling and VOCs thermal analysis; (b) gas flow pathway of VOCs focusing

## 2.4 冷阱模块设计

由于与系统连接的毛细管色谱柱的使用流量较小, 如无分流, 毛细管色谱柱无法直接与吸附管连接使用。系统设计了冷阱模块, 先将吸附管中 VOCs 转移聚焦于冷阱模块中; 再将其加热解析送入毛细管色谱柱中。冷阱内体积远小于吸附管, 可以使用较小载气流量驱动, 并直接与毛细管色谱柱连接(无需分流)。冷阱通过低温的方式聚焦被测 VOCs, 使被测 VOCs 的浓度提高, 进而降低整个系统的检出限。

系统设计的冷阱模块结构如图2所示,包括石英管、加热丝、半导体制冷片和散热元件等部分。使用内径为1.8 mm的石英管作为冷阱材料,其具有惰性好、耐高温等特点。加热元件使用镍铬加热丝,直接将其缠绕于冷阱上。为尽可能降低冷阱制冷温度,提高VOCs聚焦效率,选用四级半导体制片作为制冷元件,其理论温差可达100℃。实验数据表明:系统设计的冷阱模块的最低制冷温度为-30℃;解析过程中的最高加热速度为15℃/s。

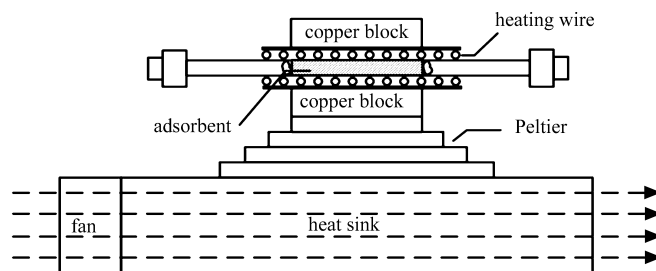


图2 冷阱模块结构

Fig.2 Structure of cold trap module

### 3 结果与讨论

#### 3.1 色谱分析条件

OV-1毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×1 μm,中国科学院兰州化学物理研究所);FID检测器温度:280℃;柱温:初始温度40℃,保持2 min,以10℃/min的速度升至220℃,保持5 min;恒流模式:毛细管色谱柱流量为2.5 mL/min。载气为高纯氮气(纯度>99.999%)。传输线直接与毛细管色谱柱相连,不经过进样口。吸附管和冷阱均填充TENAX-TA吸附剂。

#### 3.2 冷阱聚焦效率

冷阱对于不同VOCs物种的聚焦效率取决于其填充的吸附剂与最低制冷温度。以苯作为测试物质考察冷阱模块对苯系物的聚焦效率,吸附剂选用TENAX-TA,制冷温度为-30℃。以经过冷阱和未经过冷阱两种方式测量相同进样量(进样体积:500 μL,质量浓度:17.44 mg/m<sup>3</sup>)的苯标准气体,测试数据如表1所示。

表1 冷阱的聚焦效率

Table 1 Focusing efficiency of cold trap

Benzene	peak area		Efficiency
	with cold trap	without cold trap	
1	708549	738968	95.9%
2	686818	724435	94.8%
3	694422	732438	94.8%
RSD(n=3)	1.58%	1.0%	0.67%

实验结果表明,设计的冷阱模块对苯系物的聚焦效率大于90%。

#### 3.3 重复性和线性

重复测量苯、甲苯和乙苯的混合标准气体(质量浓度分别为17.44 mg/m<sup>3</sup>、20.57 mg/m<sup>3</sup>和23.70

mg/m<sup>3</sup>, 进样体积: 5 mL)5 次, 混合标准气体的峰形如图 3(a) 所示, 测量结果如表 2 所示, 三种物质的峰面积的相对标准偏差均小于 3%。

表 2 系统的重复性

Table 2 Repeatability of system

	1	2	3	4	5	RSD(n=5)
Benzene	6.33779E6	6.25939E6	6.11147E6	6.23418E6	5.99793E6	2.16%
Methylbenzene	5.18681E6	5.32812E6	5.08897E6	5.18374E6	5.15809E6	1.68%
Ethylbenzene	5.11423E6	4.93864E6	5.05065E6	5.12749E6	4.99622E6	1.58%

重复测量不同进样体积苯、甲苯和乙苯的混合标准气体 (进样体积分别为: 0, 1.67, 2.5, 3.75, 6.25 mL)5 次, 其峰面积与进样体积关系如图 3(b) 所示。三种物质的线性相关系数均大于 0.99。

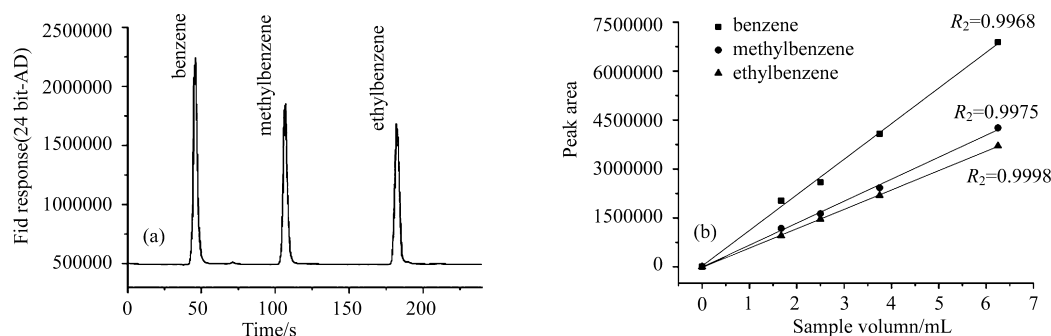


图 3 苯、甲苯、乙苯混合标准气体实验图。(a) 色谱图; (b) 线性曲线

Fig.3 Diagram of benzene, methylbenzene, ethylbenzene mixed standard gas experiment.

(a) Chromatogram; (b) linear curve

### 3.4 环境大气中的 VOCs 在线富集

用系统富集环境大气中的气体样品, 并送入后级的 GC-FID 系统中进行分析。如图 4 所示, 根据标准物质色谱图可以定性出气体样品的 VOCs 中的苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、间对二甲苯、苯乙烯和邻二甲苯等七种物质。

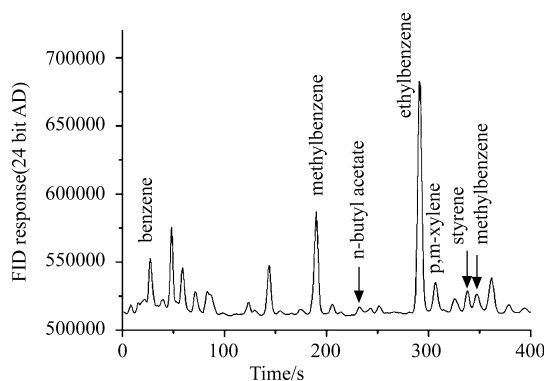


图 4 环境大气 VOCs 色谱图

Fig.4 Chromatograms of VOCs in ambient air

## 4 结 论

基于吸附管采样/冷阱聚焦方法设计了一个环境大气VOCs富集系统。系统采用半导体制冷片作为制冷元件设计冷阱模块,制冷温度最低可达 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,有效降低后级检测系统的检出限。系统采用模块化设计,结构简单,便于使用和维护。以苯、甲苯、乙苯混合标准气体作为被测物,与后级GC-FID分析系统相连进行实验。实验结果表明系统的冷阱对苯系物的聚焦效率达到90%以上;系统进样相同体积的标准气体测量重复性,其相对标准偏差均小于3%;系统进样不同体积的标准气体测量线性,将进样体积与其对应的峰面积进行线性拟合,其线性相关系数均大于0.99。因此,本系统对环境大气中的VOCs能够有效的在线富集。

### 参考文献:

- [1] Xu Hui, Zhang Han, Xing Zhenyu, *et al.* Pollution characteristics and ozone formation potential of ambient VOCs in winter and spring in Xiamen [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 11-17(in Chinese).  
徐慧,张晗,邢振雨,等.厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势[J].环境科学,2015,**36**(1): 11-17.
- [2] Zhang Lulu, Jiang Weibing, Zhang Yuanxun, *et al.* The characteristics of ambient volatile organic compounds(VOCs) in Qingpu Shanghai, China [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(12): 3550-3561(in Chinese).  
张露露,蒋卫兵,张元勋,等.上海市青浦区大气挥发性有机化合物的特征[J].中国环境科学,2015,**35**(12): 3550-3561.
- [3] Gao Shuang, Zhang Kun, Gao Song, *et al.* Characteristics of reactive VOCs species during high haze-pollution events in suburban area of Shanghai in winter [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 855-866(in Chinese).  
高爽,张坤,高松,等.上海城郊地区冬季霾污染事件反应性VOCs物种特征[J].环境科学,2017,**38**(3): 855-866.
- [4] Zhai Shuting, Zeng LiMin, Chen Shiyi, *et al.* Development and application of an online measuring system for ambient non-methane hydrocarbons [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(2): 669-680(in Chinese).  
翟淑婷,曾立民,陈仕意,等.大气非甲烷烃在线测量系统的研发与应用[J].环境科学学报,2018,**38**(2): 669-680.
- [5] Liu Xinglong, Zeng Limin, Lu Sihua, *et al.* Online monitoring system for volatile organic compounds in the atmosphere [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(12): 2471-2477(in Chinese).  
刘兴隆,曾立民,陆思华,等.大气中挥发性有机物在线监测系统[J].环境科学学报,2009,**29**(12): 2471-2477.
- [6] Peng Hong, Chen Shiheng, Li Weiwei, *et al.* A Cryogen-free refrigerating preconcentration/thermal desorption instrument for on-line determination of volatile organic compounds in ambient air [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, **39**(10): 1482-1486(in Chinese).  
彭虹,陈士恒,李伟伟,等.在线测量大气挥发性有机物的冷阱浓缩/热解析仪的研制[J].分析化学,2011,**39**(10): 1482-1486.
- [7] Woolfenden E, Clenny W M. Compendium Method TO-17. Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes [S]. 1999.
- [8] Gao Yanyan, *et al.* A discussion on theory of electronic pressure control in controlling flow rate of gas chromatography [J]. *Analytical Instrumentation*, 2010(6): 52-55(in Chinese).  
高艳艳,等.气相色谱电子压力流量控制原理探讨[J].分析仪器,2010(6): 52-55.