

用内置预富集器的气相色谱系统测定环境空气中的车辆排放废气和臭氧前体

Application Note

前言

内燃机排放物是由很多从 C2 到 C12 的烃类有机化合物组成的。主要来源于汽车和卡车，次要来源包括工业排放和家庭动力设备例如割草机和吹落叶机。这些排放物被认为是臭氧前体因为在夏天的大气环境下加上阳光照射它们会和氮氧化物相互作用而生成臭氧。臭氧是美国洁净空气法（1979）评价空气污染物的一个指标。

因为每种前体有特定的潜在臭氧形成机制，所以形成臭氧前体的饱和和不饱和有机物的量和特征对臭氧的量有重要的影响。这些化合物在汽车排气管内的浓度比周围空气中要大得多，所以任何分析系统必须有很宽的测量范围。定制的赛里安气相色谱仪系统集成了预富集器和双 FID 用来评价含有从 C2 到 C13 烃类的靶标前体的标准混合气体。

实验

一台集成了样品预富集捕集阱（SPT），纳菲薄膜气体样品干燥器，一个 Valco 三阀系统带双氢火焰离子化检测器（FIDs）的 456 气相色谱仪。图一是气体分析仪的配置图。表一里有整个分析过程的条件和参数。

通过干燥器然后经过 SPT 多重吸附捕集阱抽取大约 100 毫升的样品。这些空气从捕集阱通过 1 分钟。然后反吹捕集阱并在 220°C 脱附。捕集阱到的成分分流到 2 根 0.32 毫米内径的毛细管色谱柱。柱 1， PLOT Al₂O₃/KCl 柱分离 C2 到 C6 然后一根 SCION-1 柱分离 C6 到 C13。在此过程中， 外部干燥器反吹将任何痕量样品吹出系统。

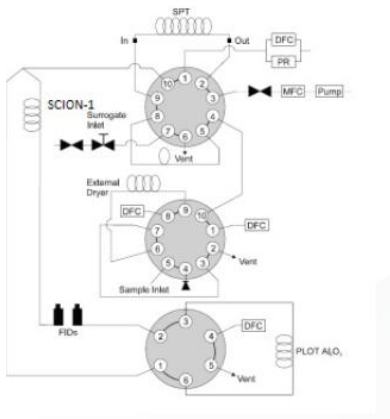


图 1. 汽车排放气/臭氧前体色谱分析原理图

表 1. 分析参数

样品	100 毫升, 100ppbc
SPT	Tenax/碳纤维/碳分子筛
捕集阱	0°C, 脱附 220°C
柱 1	PLOT Al ₂ O ₃ 50m x 0.32mm x 5.0µm; 2.5 毫升/分钟
柱 2	SCION-1 60m x 0.32mm x 1.0µm; 3.2 毫升/分钟
柱箱	0°C (保持 10 min), 10°C/min to 200°C (保持)

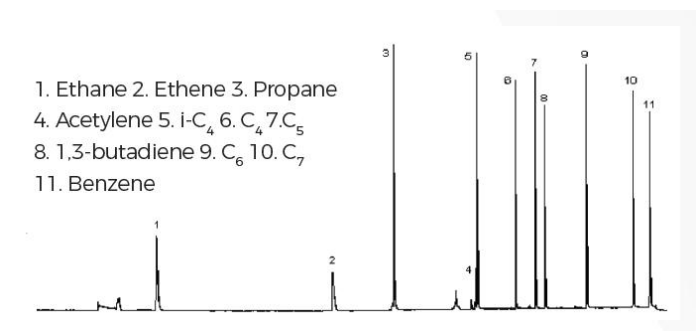


图 2. C2 到 C6 烃

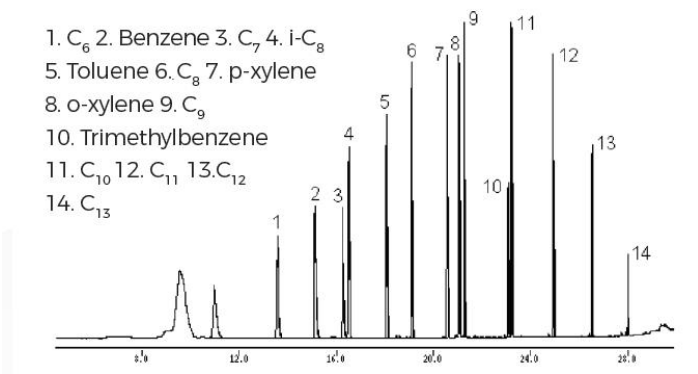


图 3. C6 到 C13 烃

表 2. 保留时间和峰面积

9 次进样的标准偏差%		
化合物	保留时间 (RSD%)	峰面积 (RSD%)
C ₆	0.070	0.32
Benzene	0.051	0.37
C ₇	0.041	0.30
i-C ₈	0.040	0.29
Toluene	0.033	0.43
C ₈	0.031	0.32
p-xylene	0.029	0.42
o-xylene	0.030	1.07
C ₉	0.030	0.42
Trimethylbenzene	0.029	0.82
C ₁₀	0.030	0.54
C ₁₁	0.028	0.82
C ₁₂	0.026	1.36

结果

每个检测器产生了一个色谱图。第一张是烃类 C2 到 C6 (图 2)。第二张是 C6 到 C13 (图 3)。

运行了一个系列 9 次 C6 到 C12 标样，测定了保留时间和峰面积的精度。精度测试的统计数据列在表 2 中。

讨论

由于废气成分或者臭氧前体有潜在的臭氧形成机制所以被 EPA 锁定并要求定量分析。但是有一些组分可能存在于样品中但未被识别。为了正确定性这些化合物，质谱可能要用到。保留时间，峰面积精度和被分析物的回收率对于感兴趣组分的准确定量也是重要的。随着沸点的升高，获得目标化合物的高回收率也愈发困难。C11 以下的回收率是优良的 (C6-C9 100%, C10 97%, C11 86%)，C12 则掉到了 50%。

结论

集成了内置预富集器，双柱和双 FID 的赛里安定制分析仪有能力定量分析宽范围的在汽车排放气和环境空气中的烃类化合物。高回收率和卓越的精度确保目标化合物的定性和定量分析。