

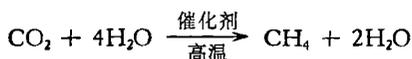
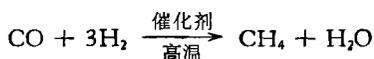
大气质量气相色谱仪

周宝虹

(北京分析仪器研究所)

城市大气中一氧化碳和碳氢化物的污染一直是人们关注的监测项目。

众所周知,过量 CO 会引起呼吸道感染和血液缺氧中毒,环境卫生标准规定 CO 不允许超过 2.4 ppm。非分光红外吸收分析法对 CO 检测灵敏度较低,不适于大气监测。电化学方法虽能检测微量 CO,但尚未仪器化。最有效的是色谱的甲烷化方法。CO 和 CO₂ 甲烷化于 1902 年由 Sabatier 和 Senderens 提出:



现在应用各种催化剂床(如镍、镍钨、钨钨、氧化镍等)在宽温度范围内均能得到完满的转化效果^{[1][2]}。转化率 θ 可达 98% 以上 ($\theta = \frac{Q_{\text{CH}_4}}{Q_{\text{CO}(\text{CO}_2)}}$, Q 为浓度)。可以看出:CO 的检测将取决于火焰离子化检测器上甲烷的灵敏度。后者在火焰离子化检测器上的灵敏度是很高的,因此,对 CO 的最小可检测浓度可改善到 0.1 ppm。如适当地加以预浓缩,可测到 ppt 的水平^{[2][4]}。

大气中碳氢化物有复杂的组成,包括饱和烃、不饱和烃、芳烃和各种醇类、醛类、酮类等。总烃污染来源于城市垃圾、汽车尾气和工厂排放。近年来,已经发现某些有机成份具有强烈毒性(如致癌物 3,4-苯并芘等),有一些碳氢化物在紫外光下与氮氧化物形成光化学烟雾,危害甚大,卫生标准规定总烃不允

许超过 9.8 ppm。在监测中,往往需要测定非甲烷总烃值和个别烃值(如乙烯、乙炔等)。非甲烷总烃值可自并联系统中分别测总烃和甲烷值相减,也有用色谱反冲技术^[5]或冷冻吸附柱方法^[6]单独测出非甲烷总烃值。不论是总烃、还是个别烃类在氢火焰离子化检测器上均有高灵敏响应(可测至 0.1ppm 以下)。

本文提出的 ST 01 型大气质量气相色谱仪带有氢火焰离子化检测器,同时测定大气中一氧化碳、总烃、甲烷、乙烯、乙炔等五种污染物浓度,具有灵敏简捷、一机多用的特点。仪器装在大气污染监测车上,随车到市郊现场作连续监测,替代了过去人工采样送实验室分析的落后作法,既能准确测定微量浓度,还能及时地掌握这些污染物的变化规律。仪器测量范围为 0—300 ppm,最小检测量为 0.5 ppm。从图 1 看到,环境大气由薄膜泵抽

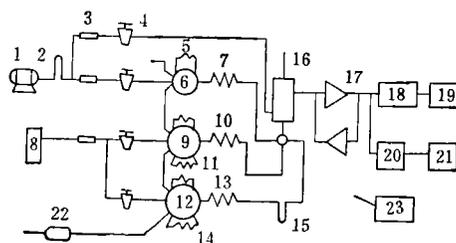


图 1 仪器结构方框图

- 1, 无油空压机
- 2, 去烃氧化管
- 3, 过滤器
- 4, 调压阀
- 5, 定量管
- 6, A 六通阀
- 7, 阻力柱
- 8, 氢气发生器
- 9, B 十通阀
- 10, 柱 I GDX-502
- 11, 柱 III GDX-102
- 12, C 十通阀
- 13, 柱 II TDX-02
- 14, 柱 IV GDX-104
- 15, 转化柱
- 16, FID
- 17, 放大器
- 18, 积分器
- 19, 计算机
- 20, 衰减器
- 21, 记录仪表
- 22, 样气薄膜泵
- 23, 程序控制器

入仪器,在膜片阀处定量进样,欲测的五组分在色谱柱系统中经分离后,依次在氢火焰离子化检测器中产生与浓度成比例的微电流,经放大处理得色谱图。同时,在数字积分器上获峰面积积分值,由长城 203 计算机运算最后结果:浓度瞬时值、小时平均值、超标值和超标率等。仪器配以程序控制器使全部操作自动化,周期循环持续。每 10 分钟或 15 分钟测到一套数据。

仪器各系统的主要性能分述如下:

一、载气和进样

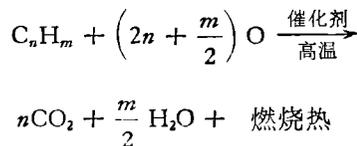
ST01 高灵敏检测时,载气的不纯将造成不可忽视的干扰,其结果为:

1. 当载气中含有欲测组分(如氢载气中含 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 , 空气载气中含烃类),其浓度水准与实测值相当时,仪器实测值将被复盖或受严重干扰。若 $Q_{\text{实际}} < Q_{\text{本底}}$, 组分位置上将呈现一个色谱负峰; $Q_{\text{实际}} > Q_{\text{本底}}$ 时,将呈现一个对应于 $(Q_{\text{实际}} - Q_{\text{本底}})$ 浓度的色谱正峰。若 $Q_{\text{本底}}$ 忽大忽小为不定值,则仪器定量检测难以进行。ST01 连接氢气钢瓶、隔膜式氢气发生器及未经处理的压缩空气作气源时,上述干扰就明显存在。

2. 当载气和助燃气含有 FID 敏感的有机物和其它杂质时,将引起基线噪声增大,出现毛刺和怪峰,影响仪器的最小检测量。

新型高纯氢气发生器提供 7 个 9 纯度的氢气^[7],是 ST01 仪器的理想气源,它依据钯银合金膜透氢的原理,唯有离解的氢原子可透过膜至另一侧,氧气和水电解后的其它气体均完全被阻。氢气不断聚集于膜的一侧,压力增至 3—4 公斤/厘米²,而且是超高纯度的,其中即使含有 CO 、烃类,其浓度低于 0.1 ppm。压缩的普通空气直接用作空气载气和助燃气是不妥的。应用催化氧化法可除去空气中各种烃类。经试验研究 Pd/6201 和 Pd/ Al_2O_3 均是很好的催化剂^{[1][6]},在 300℃ 以上的氧化管内填充约 4 毫升催化剂,通过流

量为 1000—1500 毫升/分的空气,则可以去炷净化,含炷量将低于 0.1 ppm。催化剂寿命大于 500 小时,管前接若有去硫脱水的过滤装置,使用寿命可显著延长。



自动定量进样是经气动阀门实现的,广泛采用的阀门形式有膜片阀、滑阀、旋转阀、拉杆阀等^[9]。ST01 仪器有一个六通和两个十通膜片阀,均是由三层不锈钢壳体夹持两片 0.6 毫米的氟橡胶膜片组成。改变驱动空气的状态,就能切换气路以实现进样或反冲。以十通阀为例加以说明,见图 2。当驱动空气 $P_{11} = 3.5$ 公斤/厘米², $P_{12} = 0$ 时为取样及反冲状态。此时,载气通过主分离柱至 FID,另部分载气反向通过预分离柱实行反吹,而样气流经定量管后放空。随后切换为 $P_{11} = 0$, $P_{12} = 3.5$ 公斤/厘米² 为进样和正冲状态。此时,载气通过定量管,携带定量样气正流向经预分离柱后,继续通过主分离柱至 FID。样气与另部分载气均放空。两种状态的自动

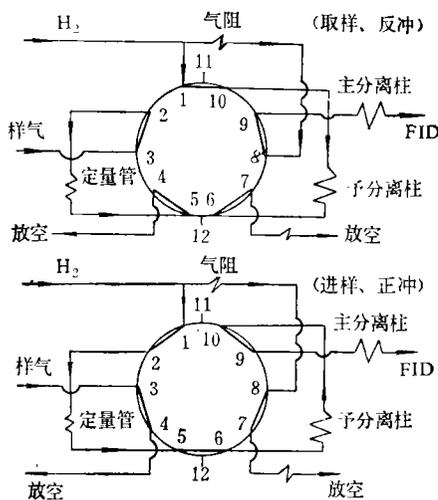


图 2 十通阀的切换状态

切换,实现了定量进样和反吹动作。巧妙设计连接气动阀门的气路还能实现更多的切

换技术(如前切割、柱切换、样品稀释等)。一个优异的阀门应当动作敏捷、可靠无误,满足色谱瞬间切换的要求,阀门死体积要尽量小,因为它会影响进样的重复性及分离组分的纵向扩张的程度。ST 01 的气动膜片阀结构简单,通过数万次切换试验表明:阀动作可靠,使用寿命长。

二、色谱分离

污染物各组分的分离是定量检测的首要条件,自动色谱仪中特别要求色谱柱效能经久不变。在混杂的空气样气的污染和侵蚀下,某些在实验室条件下性能良好的柱材料却未必能供长期运行,如通常分离 CO 与 CH₄ 的分子筛 5 A、13 X 柱因易吸水失效,不宜于自动仪器中选用。从图 1 看到总烃的检测是无需色谱分离。样品在六通阀处进入系统,随空气载气经填充石英砂的阻力柱直到 FID 喷嘴,得到单一的总烃峰,见图 3。至今还找不到一种合适的柱材料能在 10 分钟内同时分离大气中的 CO、CH₄、C₂H₄、C₂H₂ 组分。为此,试验了双柱并联流程(氢气为载气)。其中:

1. 柱 I 系阀 B 系统的主分离柱,采用

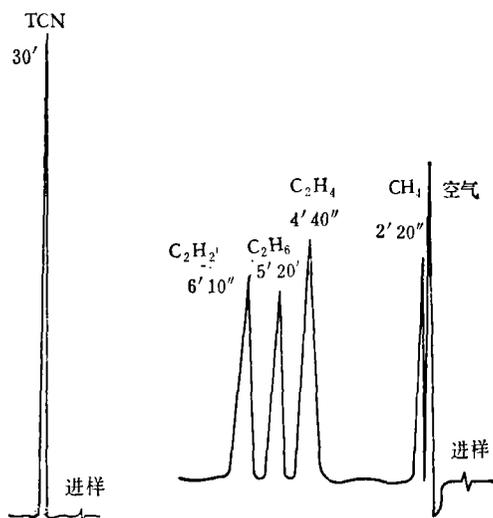


图 3 单一的总烃峰图

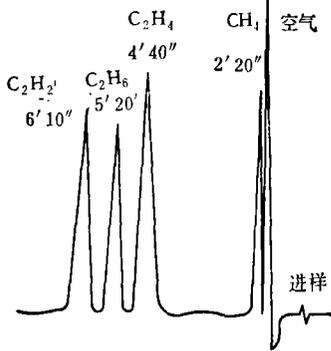


图 4 柱 I 色谱图

GDX-502 型高分子多孔小球柱分离大气中 CH₄、C₂H₄、C₂H₂。此固定相极性很强,对乙炔作用大,故能得到 C₂ 三组分(C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆) 的完全分离。同其它高分子柱材料相比,在分离空气与 CH₄ 上,GDX-502 柱亦是较优的。可参看表 1 各组分在分子筛柱上的相对保留值。实测的色谱图见图 4。

2. 柱 II 系阀 C 系统的主分离柱,采用 TDX-02 型碳分子筛柱分离大气中 CO。这种改进的聚偏氯乙烯小球比 TDX-01 型在氮、氧分离和微量水分离上都呈现良好性能,在这里分离空气峰和 CO,两者保留时间相差很大。实测的色谱图见图 5。

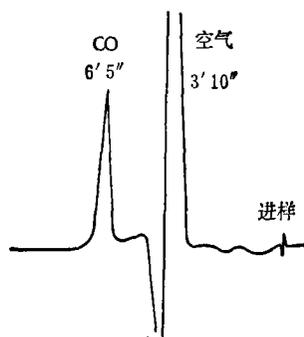


图 5 柱 II 色谱图

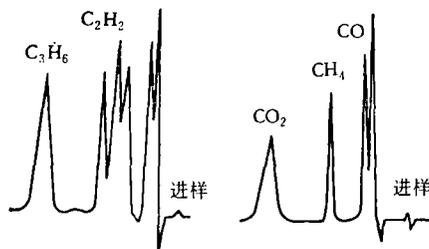


图 6 柱 III、柱 IV 色谱图

3. 柱 III 和柱 IV 分别是阀 B、C 系统的预分离柱。在阀 B 系统中不允许 C₃ 以上组分流入 GDX-502 柱,因此,采用能分离 C₂、C₃ 组分间有较大间隔的 GDX-102 柱作预分离柱。同理采用 GDX-104 柱或 TDX-02 柱能分离 CO、CH₄ 作为阀 C 的预分离柱,使 CH₄ 以后的组分不流入主分离柱。显然,反冲措施既保护主分离柱,又大大地缩短分析周期。图 6 是柱 III、柱 IV 色谱图。

GDX 型和 TDX 型固定相的优点是不怕水、硫化物和其它杂质的污染,长期使用不

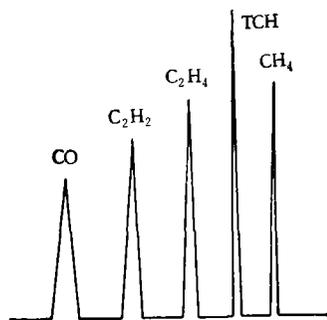


图7 五组分色谱图

会变质^[10]。上述色谱系统经长期反复运行证实性能可靠。图7为五组分色谱图。

实验中曾发现:经过碳分子筛柱和镍催化剂在所得的空气峰与CO峰之间,尽管保留时间上有很大间隔,但空气峰却有严重拖尾,造成同CO峰的实际搭接。CO峰出在空气峰的拖尾上,使出峰前的另点调整和CO定量难以进行。经过色谱及质谱等方法判断,空气峰实际是样气中的氧气经过碳化,又

在镍催化剂床上转化为甲烷,这个峰拖尾将取决于空气峰在色谱系统中的纵向扩张和空气峰对FID火焰的冲击影响。适当降低转化炉温、提高系统压力和提高固定相和镍催化剂目数等有益于压抑上述影响。由此,CO峰前保证一段长约数十秒钟的平坦基线,CO出峰和峰前调另都不再受空气峰的干扰了。

一个合适的色谱分离系统及最佳色谱条件的选择受多种因素牵制,如色谱固定相操作性能、分析周期的限制、FID噪声水平对载气流量的限制、并联流程中各组分灵敏度的影响等。根据这些因素,选择ST01仪器的操作条件如下:

- 柱温: 50℃
- 转化炉温: 290℃
- 氧化炉温: 350℃
- 空气载气流量: 50毫升/分
- 阀B载气流量: 35毫升/分
- 阀C载气流量: 48毫升/分
- 助燃空气流量: 500毫升/分

表1 各组分于GDX柱上的相对保留值(64℃时)

组分 柱型	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
GDX-502	0.004	0.097	0.484	0.775	1.140	1.00	4.47
GDX-102	0.005	0.106	0.353	0.713	0.730	1.00	4.27

三、FID 检测系统

CH₄、C₂H₄、C₂H₂和各种有机物在FID中产生离子流程度取决于离子化效率和电场的收集效率。已经清楚,有机物在富氧焰中通过化学电离生成大量的CH₃⁺、OH⁻等离子,这一过程与火焰温度、火焰形状以及燃气、助燃气混合状况有密切关系。经验表明^[11],最大的离子化区不是火焰温度最高处。并且,过高的火焰温度并不利于离子化。因此,ST01仪器的FID结构中(见图8),不锈

钢喷嘴内径为0.6—0.7毫米。燃烧气中有空气载气稀释,可降低火焰温度改善了火焰形状。喷嘴与极化极相接,并经陶瓷管绝缘,这对压低噪声水平是有利的。收集极是不锈钢圆筒,其位置对火焰而言,具有很大的立体角,使直流电场充分收集离子流。这种收集极对FID线性范围的改善亦很有利。调整喷嘴与收集极的距离能达到FID的最大响应。ST01的FID结构紧凑,热容量小,因此,当柱温为50℃时,火焰燃烧的热量使FID维持80—90℃。

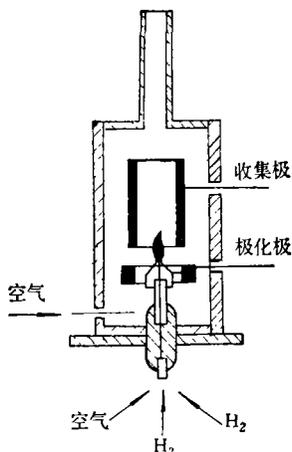


图 8 FID 结构图

自 FID 收集极得到的 10^{-9} — 10^{-12} 安的微电流，在高阻 10^{10} 欧姆上产生毫伏一伏的讯号。一个放大调零系统用来放大讯号和自动调整零点，见图 9。由 DC-2 型静电计管和 BG-305 型运算放大器组成的首级放大。DC-2 管栅流极小 (10^{-13} — 10^{-14} A) 使放大器具有高输入阻抗，它与 BG-305 相接并采用 100% 深度负反馈，使放大器有良好稳定性和宽线性范围，实现电流放大和阻抗转换。次级是由 BG-305 运算放大器构成的电压放大级，电压放大倍数约为 10。系统的基

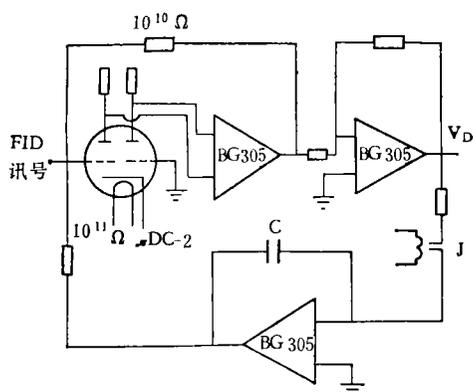


图 9 放大器

线飘移和放大器系统零飘会造成输出点偏离零点，这将引起色谱峰的计量误差。自动色谱仪中必须实现自动调零。由场效应管恒流源与 BG 305 组件构成一积分保持放大器。

在调零指令继电器 J 接通时， V_D 接入调零放大器的输入，高保持电容 C 上的电位值即是零偏值的积分，通过高阻 10^{11} 欧姆反馈至首级放大的输入端，这一补偿电压使 D 点电位调整为零。 J 脱开后，由于 C 本身的保持作用，使 D 点输出维持于零点。ST 01 放大系统的灵敏度达到 1.6×10^{-11} 安/10 毫伏，调零精度为 0.05 毫伏。五个组分检测的灵敏度响应见表 2。

表 2 样品组分浓度为 1 ppm 所得的峰高值和峰面积值

项目	样品	一氧化碳	总烃	甲烷	乙烯	乙炔
峰高 (毫伏)		0.42	3.5	1.9	0.65	0.6
峰面积 (10微伏秒)		21330	7500	18760	15340	15740

注：仪器噪声 $< \pm 0.05$ 毫伏，峰高值内部衰减15倍

四、程序控制

ST 01 仪器采用定时程控方式，即经实验确定一个分析周期中各色谱动作的程序时间，再编入程控器运转。用于自动色谱仪的程序控制器有多种形式，如机械凸轮式 (SG02 仪器)，光电圆盘式 (8100 仪器) 和采用矩阵接线的数字式控制器 (6800 仪器、352 仪器)。ST 01 仪器接用 F 2301 型程控器，这是一种先进装置，它采用计算机中的微程序技术，具有贮存能力。图 10 为 F 2301 方块组成图。同使用计算机一样，预先将各色谱动作的程序指令和欲动作时间编成一套程序数码，按动键码方便地编入程控器。运转时，当时序达到程序数码的时间，比较器即从存储器取来下一个程序数码接替原来程序数码，如此循序接替，周期不断，程控器按时发出各程序指令，控制 ST 01 仪器自动操作。仪器需控的动作指令包括：阀 A、阀 B、阀 C 动作指令；自动调零指令；五组分衰减指令；积分指令；记录仪表短接指令和记录仪表走纸指令等。F 2301 型程控器本身可以安排 40 种程序指

令,指令间最小时间间隔为1秒。周期最长可达9999秒,每个周期最多可贮存256个程序数码。显然,这样的程控能力远超过其它类型的程控器,用以控制一台色谱仪,其能力是有富裕的。F2301型程序器和仪器联接可以连续运转七天七夜以上,动作正常,检测可靠。其可取的优点是更换程序简便,只需更改一下所编排的程序数码。如ST01仪器从五组分监测状态改为三组分(CO、CH₄、TCH)监测时仅需改变部分程序数码。

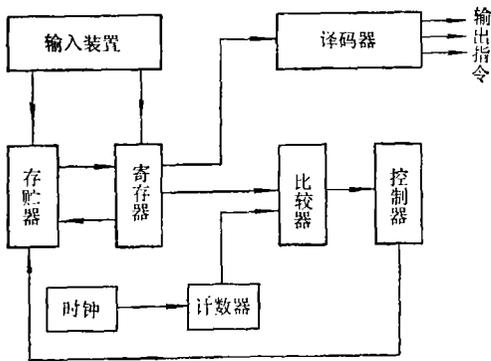


图10 F2301方块组成图

ST01仪器随大气污染监测车已多次在现场进行连续监测,取得城市大气中CO、总烃等污染的大量数据。图11为仪器于某交通路口实测CO污染数据图。图12为仪器于某石油化工厂周围实测总烃污染数据图。均由小时平均值绘制。随车携带了标定气经

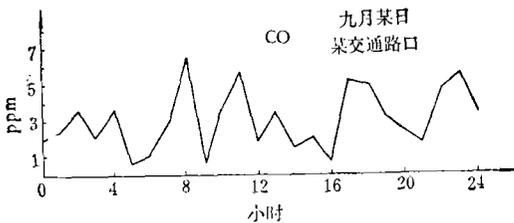


图11 实测CO污染数据图

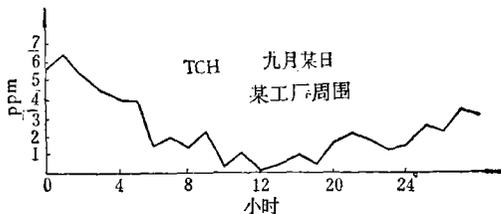


图12 实测总烃污染数据图

常对仪器作定量标定,以保证监测数据的可靠性,其中总烃标定是以甲烷为基准。

除此,ST01仪器可用于大气监测研究,如更变色谱条件亦能在工厂实验室中测定流程中微量气体。如仪器改用电子捕获检测器可以自动监测大气中剧毒的有机氟气体(全氟异丁烯、全氟丙烯)。如改用火焰光度检测器也可以自动监测大气中二氧化硫、硫化氢等硫化物污染。

参 考 资 料

- [1] Villalobos, R. et al. JSA Transaction 15, 2 (1976).
- [2] Colket, M. B., et al. Environ. Sci. Technol. 8, 43 (1974).
- [3] Tesarik, K. and Krejci, M., J. Chromatogr. 91, 539 (1974).
- [4] Ghosh, A. K. and Rajwar, D. K., J. Chromatogr. 117, 29 (1976).
- [5] Eaton, H. G., et al., J. Chromato. Sci. 11, 275 (1973).
- [6] New Products, Chromatographia, 11, 593 (1976).
- [7] 户室美智男,化学经济, 21, 70 (1974).
- [8] Williams, F. W. and Eaton, H. G., Anal. Chem., 46, 179 (1974).
- [9] Martin, F. D., Instru. Technology, 21, p. 51 (1976).
- [10] 中国科学院化学研究所色谱组,分析化学, 3, 188 (1975).
- [11] David, D. J., Gas Chromatographic Detectors, p. 51 (1974).

(上接第7页)

参 考 资 料

- [1] 松山良三等《土壤污染,公害と防止对策》环境厅水质保全局,白亚书房,昭和48年。
- [2] Iwao Dnai Tetsuo Haza and Yoji Sonoda, Soil Science and Plant Nutrient, 21 (1), 37-40, (1975).