



# 采用配备中心切割模块的SCION气质联用系统监测环境空气中的57种臭氧前驱体

## 前言

近地面高浓度的臭氧会刺激和损害眼睛、呼吸系统等黏膜组织，对人类健康产生负面作用，同时对植物包括农作物等均有不良影响，除此之外臭氧还是温室效应气体之一，因此近年来臭氧污染越来越受到关注。臭氧是由氮氧化物（NOX）与挥发性有机物（VOCs）经一系列光化学反应而形成，不同的VOCs对臭氧生成的贡献度有所不同。

自国家提出“蓝天保卫战”行动以来，2017年12月环保部制定了《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》，要求19个直辖市、省会城市、计划单列市以及59个地级城市均需对这57种PAMS物质进行监测。

### Abstract

本文采用罐采样-大气浓缩仪结合SCION 456-SQ（带FID检测器），并利用Deans Switch系统通过两根不同固定相的色谱柱一针进样分析57种PAMS物质，该方法线性和重复性均良好，符合HJ 759-2015和《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》要求。

Author :

栗真真

天美创科仪器(北京)有限公司 色谱市场部

# 采用配备中心切割模块的 SCION 气质联用系统

## 监测环境空气中的 57 种臭氧前驱体<sup>1</sup>

### 背景和意义:

臭氧通常存在于距离地面 10~50 km 的大气层的上部或平流层中, 它能有效阻挡紫外线, 保护人类健康与环境, 但近地面高浓度的臭氧会刺激和损害眼睛、呼吸系统等黏膜组织, 对人类健康产生负面作用, 同时对植物包括农作物等均有不良影响, 除此之外臭氧还是温室效应气体之一, 能助长气候的变迁, 因此近年来臭氧污染越来越受到关注。臭氧并非直接排放, 是由氮氧化物( $\text{NO}_x$ )与挥发性有机物(VOCs)经一系列光化学反应而形成, 不同的 VOCs 对臭氧生成的贡献度有所不同。

美国 1970 年的空气清洁法赋予了环保署(EPA)维持空气清洁和保障公众健康的责任, 并于 1990 年通过空气清洁法修订案(Clean Air Act Amendments), 在传统的六项环境空气监测指标基础上加入了挥发性有机物(VOC)的监测。环保署要求各州或地方在臭氧问题严重的地区必须开始建立光化学评估监测站(Photochemical Assessment Monitoring Stations, 简称 PAMS), 全面监测臭氧、臭氧前体物及部分含氧挥发性有机物, 以了解高臭氧发生的原因。在美国 PAMS 监测方案中, 规定了 57 种目标化合物, 主要涉及从 C2 到 C12 的非甲烷碳氢化合物。

我国在《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中增设了对臭氧( $\text{O}_3$ )监测项目, 开始了臭氧污染防治的第一步, 2017 年 12 月环保部制定的《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》中要求 19 个直辖市、省会城市、计划单列市以及 59 个地级城市均需对这 57 种 PAMS 物质进行手工(离线)监测。其中直辖市、省会城市以及计划单列市须开展自动(在线)监测, 地级城市如已具备在线监测设备建议开展自动监测。

### 实验部分

#### 试剂和材料

-标准气: 57 种 PAMS 臭氧前体物标准气体 (1  $\mu\text{mol/mol}$ ), 高压钢瓶保存。

-标准使用气: 使用气体稀释装置将标准气用高纯氮

气稀释至 20 nmol/mol 浓度, 可保存 20d。

-内标标准气: 组分为一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5、4-溴氟苯, 浓度均为 1  $\mu\text{mol/mol}$ , 高压钢瓶保存。

-内标标准使用气: 使用气稀释装置将内标标准气用高纯氮气稀释至 100 nmol/mol 浓度, 可保存 20d。

#### 仪器配置

-SCION 456-SQ 气质联用仪配置分流/不分流进样口、FID 检测器、Deans Switch 中心切割系统、液氮冷却柱温箱模块、辅助流量控制模块。

-毛细管色谱柱: plot Q 30m  $\times$  0.32mm $\times$ 20 $\mu\text{m}$ ; SCION-IMS 60m  $\times$  0.25mm $\times$ 1  $\mu\text{m}$  (部件号 SC32128)

-大气预浓缩仪、气体稀释装置、罐清洗装置、浓缩仪自动进样器、内壁惰性化处理的不锈钢采样罐 (容积 3.2L、6L)、液氮罐、与采样罐配套使用的流量控制器等。

#### 样品采集和准备

将清洗后并抽成真空的采样罐带至采样点, 安装流量控制器和过滤器, 按照 HJ/T 194 的方法要求采集样品并密封保存, 样品采集后在常温下保存, 采样后尽快完成分析, 须在 20 天内被分析完毕。实际样品分析前须用真空压力表测定罐内压力, 若罐压力小于 83 kPa, 必须用高纯氮气加压至 101 kPa, 并按照 HJ 759 的方法计算稀释倍数。

将制备好的样品连接至大气预浓缩仪, 取 400mL 样品浓缩分析, 同时加入 50mL 内标标准使用气, 按照优化后的仪器条件进行分析。

#### 仪器条件

气相分析条件

-载气: He

-进样口温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

-流速: 1 mL/min

-辅助流量: 2.3 mL/min

-升温程序: 初始温度 5 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 6 min 后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升温至 170 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 5min 后再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升温至 190 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 10 min。

FID 检测器温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

质谱分析条件

-扫描模式: Full Scan

<sup>1</sup> 栗真真 天美创科仪器 (北京) 有限公司 色谱市场部

-扫描范围：30 amu~300 amu  
-溶剂延迟：2 min  
-离子源温度：250℃  
-传输线温度：250℃

实验结果

实验条件确定

该实验利用 Deans Switch 中心切割系统，将

C2~C3 等 5 种化合物切割到 Plot Q 柱使用 FID 检测器进行分析，C4 以上的化合物则进入 MS 进行分析。通过调整限流柱的柱长、进样口与辅助流量控制模块的流速、柱温程序及 Deans Switch 系统确定最终的仪器分析条件。在该条件下得到的一针进样分析 57 种 PAMS 物质及 4 种内标组分的色谱图见图 1。

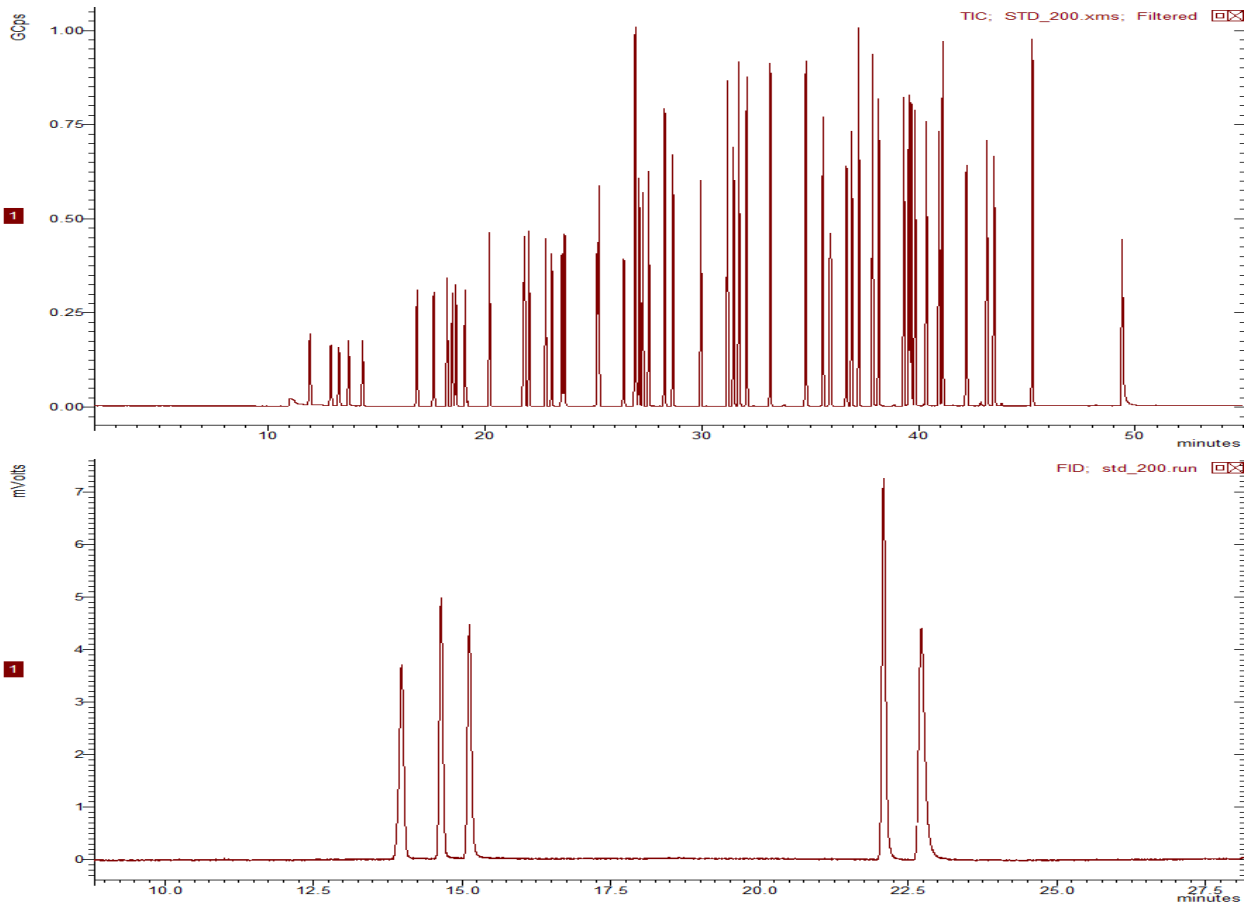


图1 一针进样分析 57 种 PAMS 物质及 4 种内标组分结果色谱图

校准曲线

分别抽取 25 mL、50 mL、100 mL、200 mL、300 mL、400 mL 标准使用气，同时加入 50 mL 内标标准使用气，配置目标物浓度分别为 1.25、2.5、5、10、15、20 nmol/mol 的标准系列，内标物浓度为 12.5 nmol/mol。按照上述确定的实验条件依次从低浓度到高浓度进行测定，得到 57 种 PAMS 的校

准曲线，部分化合物的线性方程见图 2，其所有化合物的保留时间、定量离子、定性离子及线性相关系数 ( $R^2$ ) 详见下表 1。

由图 2 及表 1 可知，所有化合物的线性相关系数  $R^2$  均在 0.997 以上，且大部分均在 0.999 以上，即达到了良好的线性关系，完全满足样品定性定量的要求。

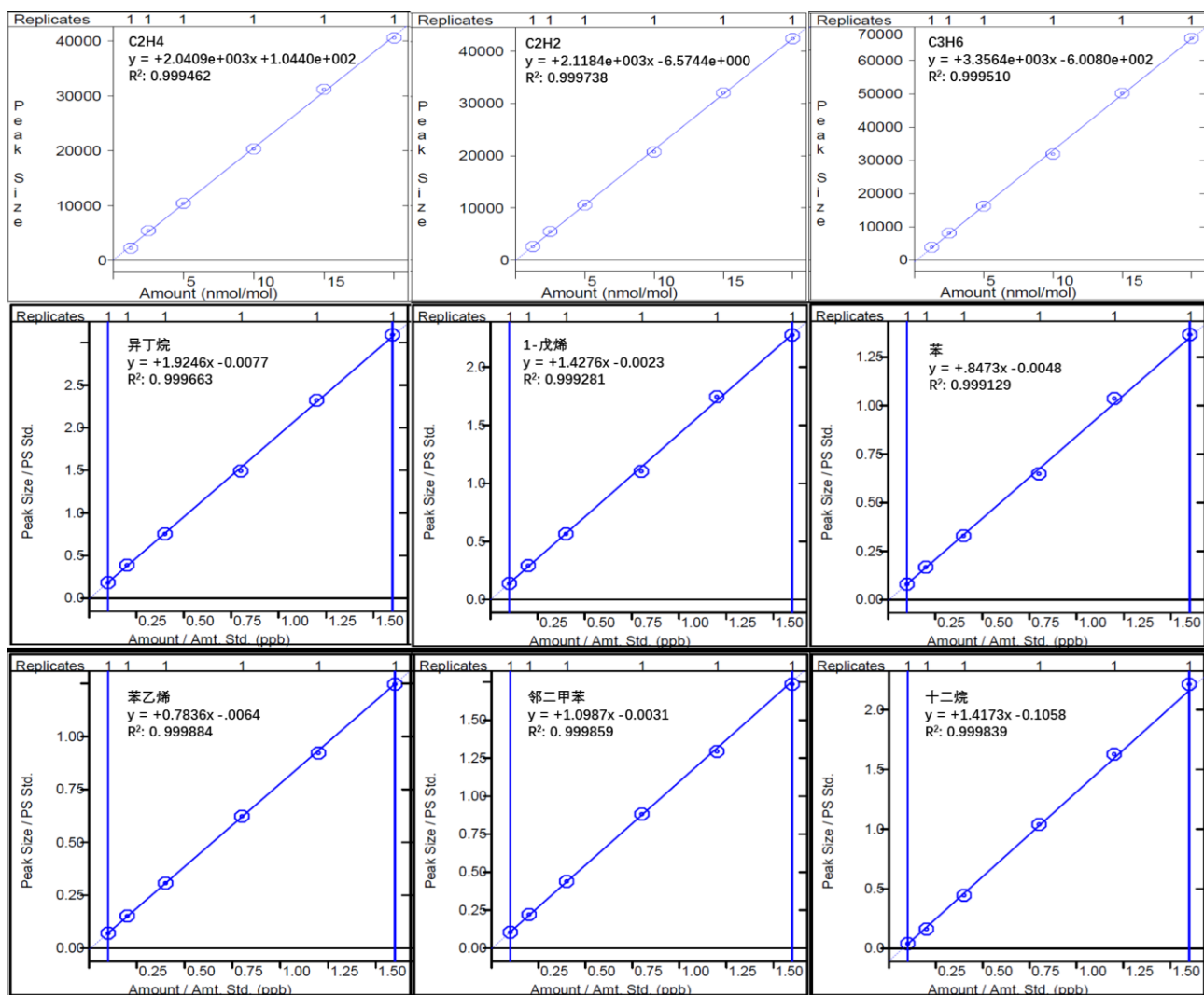


图2 部分化合物的线性方程

表1 57种PAMS物质及4种内标组分保留时间、定量离子、定性离子及线性相关系数(R<sup>2</sup>)

No.	RT/min	化合物中文名称	英文名称	CAS 号	检测器	对应内标	定量离子	定性离子	R <sup>2</sup>
1	13.986	乙烯	Ethylene	74-85-1	FID	—	—	—	0.9995
2	14.649	乙炔	Acetylene	74-86-2	FID	—	—	—	0.9997
3	15.125	乙烷	Ethane	74-84-0	FID	—	—	—	0.9996
4	22.085	丙烯	Propene	115-07-1	FID	—	—	—	0.9995
5	22.720	丙烷	Propane	74-98-6	FID	—	—	—	0.9991
6	11.958	异丁烷	Isobutane	75-28-5	MS	一溴一氯甲烷	43	42,41	0.9997
7	12.919	正丁烯	1-Butene	106-98-9	MS	一溴一氯甲烷	41	39,56	0.9994
8	13.297	正丁烷	Butane	106-97-6	MS	一溴一氯甲烷	58	42,41	0.9994
9	13.741	反-2-丁烯	2-Butene, (E)-	624-64-6	MS	一溴一氯甲烷	56	41,50	0.9994
10	14.387	顺-2-丁烯	2-Butene, (Z)-	590-18-1	MS	一溴一氯甲烷	56	55,41,39	0.9994
11	16.894	异戊烷	Butane, 2-methyl-	78-78-4	MS	一溴一氯甲烷	57	43,72	0.9990
12	17.667	1-戊烯	1-Pentene	109-67-1	MS	一溴一氯甲烷	42	55,70	0.9993
13	18.280	正戊烷	Pentane	109-66-0	MS	一溴一氯甲烷	43	42,41	0.9993
14	18.523	异戊二烯	Isoprene	78-79-5	MS	一溴一氯甲烷	67	53,39	0.9989

No.	RT/min	化合物中文名称	英文名称	CAS 号	检测器	对应内标	定量 离子	定性离子	R <sup>2</sup>
15	18.686	反-2-戊烯	2-Pentene, (E)-	646-04-8	MS	一溴一氯甲烷	55	70,39	0.9995
16	19.109	顺-2-戊烯	2-Pentene, (Z)-	627-20-3	MS	一溴一氯甲烷	55	70,42	0.9992
17	20.235	2,2-二甲基丁烷	Butane, 2,2-dimethyl-	75-83-2	MS	一溴一氯甲烷	57	71,43	0.9996
18	21.788	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	MS	一溴一氯甲烷	70	55,70	0.9981
19	21.855	2,3-二甲基丁烷	Butane, 2,3-dimethyl-	79-29-8	MS	一溴一氯甲烷	71	43,71,55	0.9984
20	22.059	2-甲基戊烷	Pentane, 2-methyl-	107-83-5	MS	一溴一氯甲烷	43	71,41	0.9984
21	22.829	3-甲基戊烷	Pentane, 3-methyl-	96-14-0	MS	一溴一氯甲烷	57	56,41	0.9986
22	23.108	1-己烯	1-Hexene	592-41-6	MS	一溴一氯甲烷	56	41,84	0.9990
23	23.570	一溴一氯甲烷（内标）	Methane, bromochloro-	74-97-5	MS	—	130	128,49	—
24	23.696	正己烷	n-Hexane	110-54-3	MS	1,2-二氟苯	57	41,86	0.9985
25	25.198	甲基环戊烷	Cyclopentane, methyl-	96-37-7	MS	1,2-二氟苯	69	43,85	0.9977
26	25.284	2,4-二甲基戊烷	Pentane, 2,4-dimethyl-	108-08-7	MS	1,2-二氟苯	57	56,85	0.9986
27	26.430	苯	Benzene	71-43-2	MS	1,2-二氟苯	78	77,52	0.9991
28	26.940	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	MS	1,2-二氟苯	56	69,84	0.9976
29	26.958	1,2-二氟苯（内标）	Benzene, 1,2-difluoro-	367-11-3	MS	—	114	63	—
30	27.138	2-甲基己烷	Hexane, 2-methyl-	591-76-4	MS	氯苯-d5	43	57,85	0.9994
31	27.307	2,3-二甲基戊烯	Pentane, 2,3-dimethyl-	565-59-3	MS	氯苯-d5	56	43,71	0.9993
32	27.583	3-甲基己烷	Hexane, 3-methyl-	589-34-4	MS	氯苯-d5	57	43,70	0.9996
33	28.302	2,2,4-三甲基戊烷	Pentane, 2,2,4-trimethyl-	540-84-1	MS	氯苯-d5	57	56,41	0.9998
34	28.682	正庚烷	Heptane	142-82-5	MS	氯苯-d5	57	71,43,100	0.9987
35	29.972	甲基环己烷	Cyclohexane, methyl-	108-87-2	MS	氯苯-d5	83	98,55	0.9991
36	31.201	2,3,4-三甲基戊烷	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	565-75-3	MS	氯苯-d5	43	71,55	0.9985
37	31.472	甲苯	Toluene	108-88-3	MS	氯苯-d5	91	92	0.9978
38	31.724	2-甲基庚烷	Heptane, 2-methyl-	592-27-8	MS	氯苯-d5	57	43,70,99	0.9992
39	32.087	3-甲基庚烷	Heptane, 3-methyl-	589-81-8	MS	氯苯-d5	85	57,43	0.9995
40	33.177	正辛烷	Octane	111-65-9	MS	氯苯-d5	43	85,57	0.9997
41	34.818	氯苯-d5（内标）	Chlorobenzene-d5	3114-55-4	MS	—	117	119,82	—
42	35.599	乙基苯	Ethylbenzene	100-41-4	MS	氯苯-d5	91	106	0.9998
43,44	35.968	间、对二甲苯	p-Xylene+m-Xylene	106-42-3 108-38-3	MS	氯苯-d5	91	106	0.9999
45	36.680	苯乙烯	Styrene	100-42-5	MS	氯苯-d5	104	78	0.9999
46	36.925	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	MS	氯苯-d5	91	106	0.9999
47	37.247	正壬烷	Nonane	111-84-2	MS	氯苯-d5	57	43,71	0.9994
48	37.885	4-溴氟苯（内标）	p-Bromofluorobenzene	460-00-4	MS	—	174	176	—
49	38.161	异丙基苯	Benzene, (1-methylethyl)-	98-82-8	MS	4-溴氟苯	105	120	0.9996
50	39.323	丙基苯	Benzene, propyl-	103-65-1	MS	4-溴氟苯	91	120	0.9998
51	39.557	间-甲乙苯	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	620-14-4	MS	4-溴氟苯	105	120	0.9998
52	39.675	对-甲乙苯	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	622-96-8	MS	4-溴氟苯	105	120	0.9998
53	39.845	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	MS	4-溴氟苯	105	120	0.9998

No.	RT/min	化合物中文名称	英文名称	CAS 号	检测器	对应内标	定量离子	定性离子	R <sup>2</sup>
54	40.363	邻-甲乙苯	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	611-14-3	MS	4-溴氟苯	105	120	0.9998
55	40.941	1,2,4-三甲苯	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	95-63-6	MS	4-溴氟苯	105	120	0.9999
56	41.117	正癸烷	Decane	124-18-5	MS	4-溴氟苯	57	43,71	0.9997
57	42.217	1,2,3-三甲基苯	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	526-73-8	MS	4-溴氟苯	105	120	0.9998
58	43.159	1,3-二乙基苯	Benzene, 1,3-diethyl-	141-93-5	MS	4-溴氟苯	119	105,134	0.9998
59	43.485	1,4-二乙基苯	Benzene, 1,4-diethyl-	105-05-5	MS	4-溴氟苯	119	105,134	0.9998
60	45.247	十一烷	Undecane	1120-21-4	MS	4-溴氟苯	57	71,156	0.9994
61	49.389	十二烷	Dodecane	112-40-3	MS	4-溴氟苯	57	57,71,120	0.9998

重复性测定

分别抽取 100 mL 标准使用气和 50 mL 内标标准使用气，配置目标物浓度为 5nmol/mol、内标物浓度为 12.5 nmol/mol 的目标气体，按照上述确定的

实验条件重复进样 5 次进行测定，得到 57 种 PAMS 物质和 4 种内标组分的叠加色谱图见下图 3~图 4，由图可知所有化合物都达到了良好的重复性。

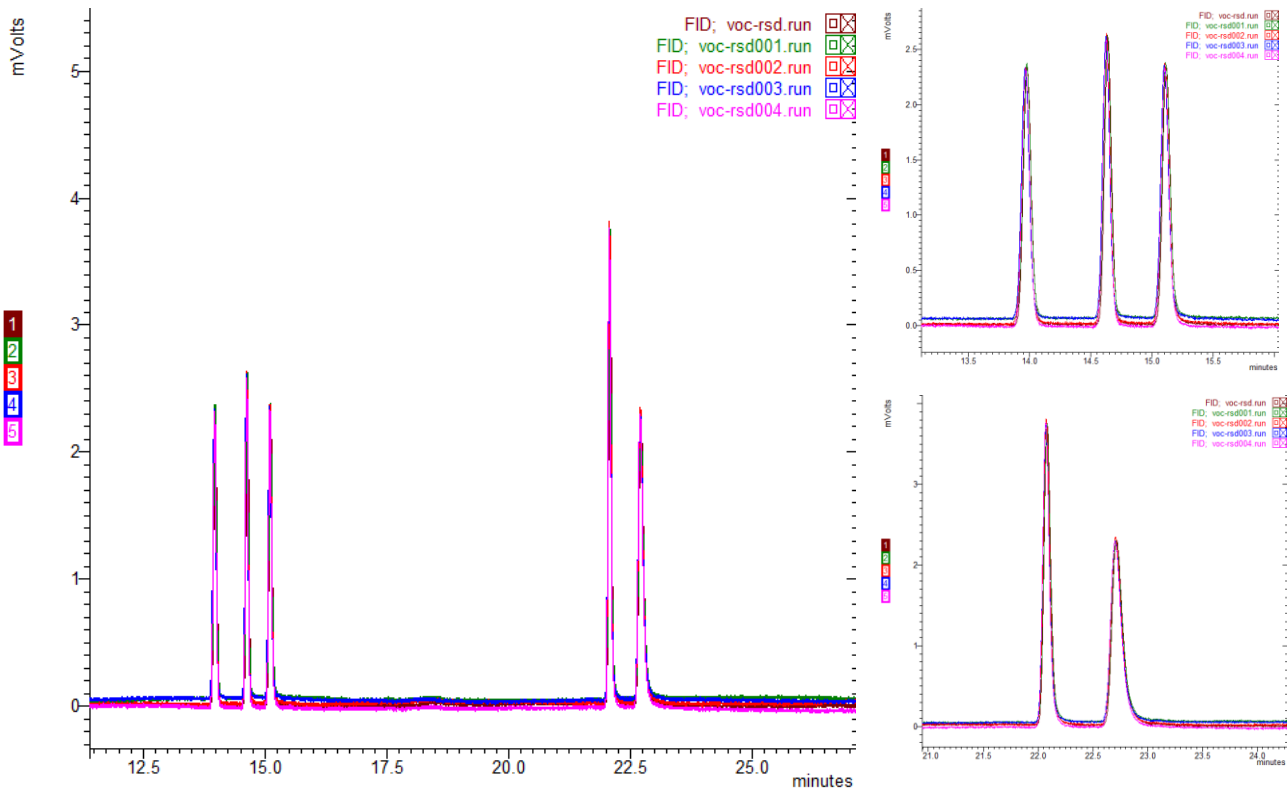


图 3 FID 检测器上 C2~C3 连续进样 5 次叠加谱图

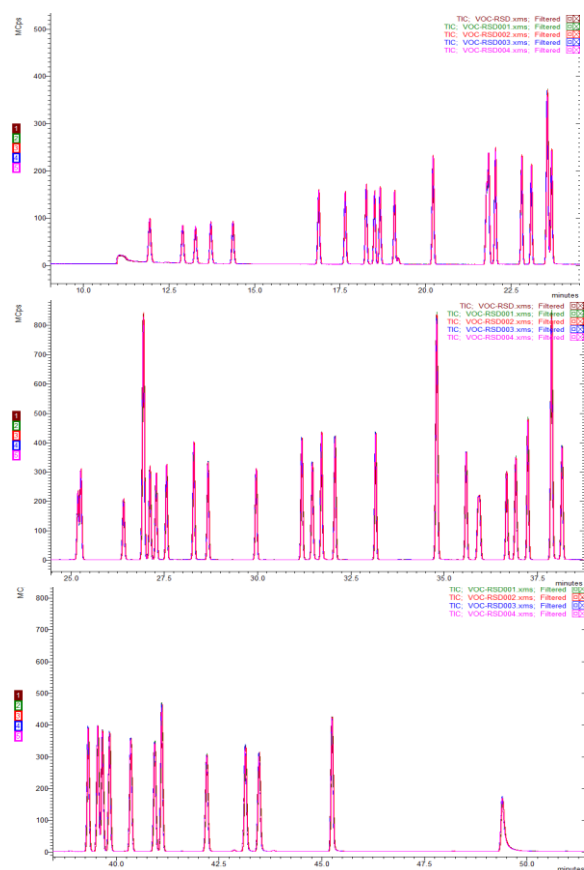
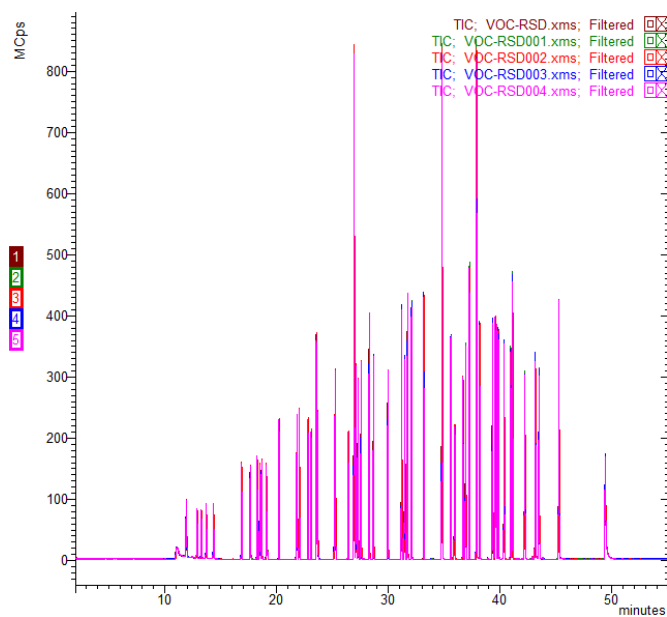


图 4 MS 上其种余 52PAMS 及 4 种内标组分连续进样 5 次叠加谱图

## 结论

该应用采用罐采样-大气浓缩仪结合 SCION 456-SQ (带 FID 检测器), 并利用 Deans Switch 系统通过两根不同固定相的色谱柱一针进样分析 57 种 PAMS 物质, 该方法线性和重复性均良好, 符合 HJ 759-2015 和《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》要求。

## 参考文献

- [1] HJ 759-2015 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法
- [2] 环办监测函 [2017]2024 号, 2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案