



采用配备中心切割模块的赛里安气相色谱系统监测环境空气中的57种PAMS 臭氧前驱体

前言

1970年美国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在传统的六项环境空气监测指标（SO_x、NO_x、PM₁₀、Pb、CO、臭氧）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（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。

随着“大气十条”检测准则的细化以及《打赢蓝天保卫战三年行动计划》的公布，环境空气中VOCs监测受到了空前的重视。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 个地级城市均需对包含这 57 种 PAMS 物质的117种 VOCs进行监测。

Abstract

本应用采用大气在线浓缩仪搭配赛里安456C气相色谱仪（双FID检测器），并利用Deans Switch中心切割系统通过两根不同固定相的色谱柱一次进样分析环境空气中57种臭氧前驱体（PAMS）物质，该方法线性良好、方便快捷，符合《HJ 1010-2018环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》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、张文隼

天美仪拓实验室设备（上海）有限公司 色谱市场部

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（ 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。

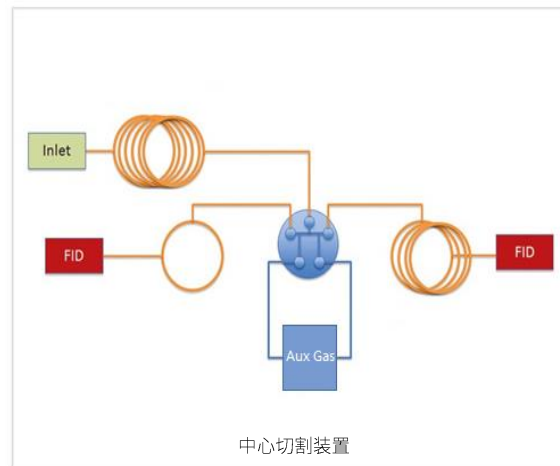
监测系统要求及特征

- 符合《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》要求。
- 符合《HJ 1010-2018环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》
- 允许在线间隔采样
- 采样与色谱同时分析
- 允许无人值守
- 可选择软件远程控制监控状态
- Deans Switch中心切割技术实现一针进样双柱同时分析

实验部分

仪器配置

- 中惠普 ZXD-1 型双冷阱大气在线浓缩进样器、Nafion 除水管、配气仪
- 配置双 FID 的 SCION 456C 气相色谱仪、Deans Switch 中心切割模块
- 色谱柱：SCION-1 60m \times 0.32mm \times 1 μm （部件号 SC30138）；SCION- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 50m \times 0.53mm \times 10 μm （部件号 SC35302）



试剂和样品

标准气体：57种PAMS臭氧前驱体标准气体（1ppm）

标准使用气：使用配气仪将标准混合气体稀释至10ppb，可保存20d。

气相色谱条件

进样口温度	不启用
载气	氮气
载气流速	1.4 mL/min
辅助气流速	2.7 mL/min
分流比	2:1
升温程序	40 $^{\circ}\text{C}$ ，保持20min；以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至120 $^{\circ}\text{C}$ ，接着以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至170 $^{\circ}\text{C}$ ，再以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至190 $^{\circ}\text{C}$ ，保4.5 min
检测器1	FID 220 $^{\circ}\text{C}$
检测器2	FID 220 $^{\circ}\text{C}$
捕集阱低温	-25 $^{\circ}\text{C}$
捕集阱高温	300 $^{\circ}\text{C}$
传输线	150 $^{\circ}\text{C}$

实验结果

选择合适的限流柱的柱长并优化流量及柱温程序、Deans Switch等条件进而确定最终的分析条件。在该条件下进样分析，得到57种PAMS物质的色谱图，见图1。由图1可知各组分峰形及分离度良好，完全满足定性及定量的需求。

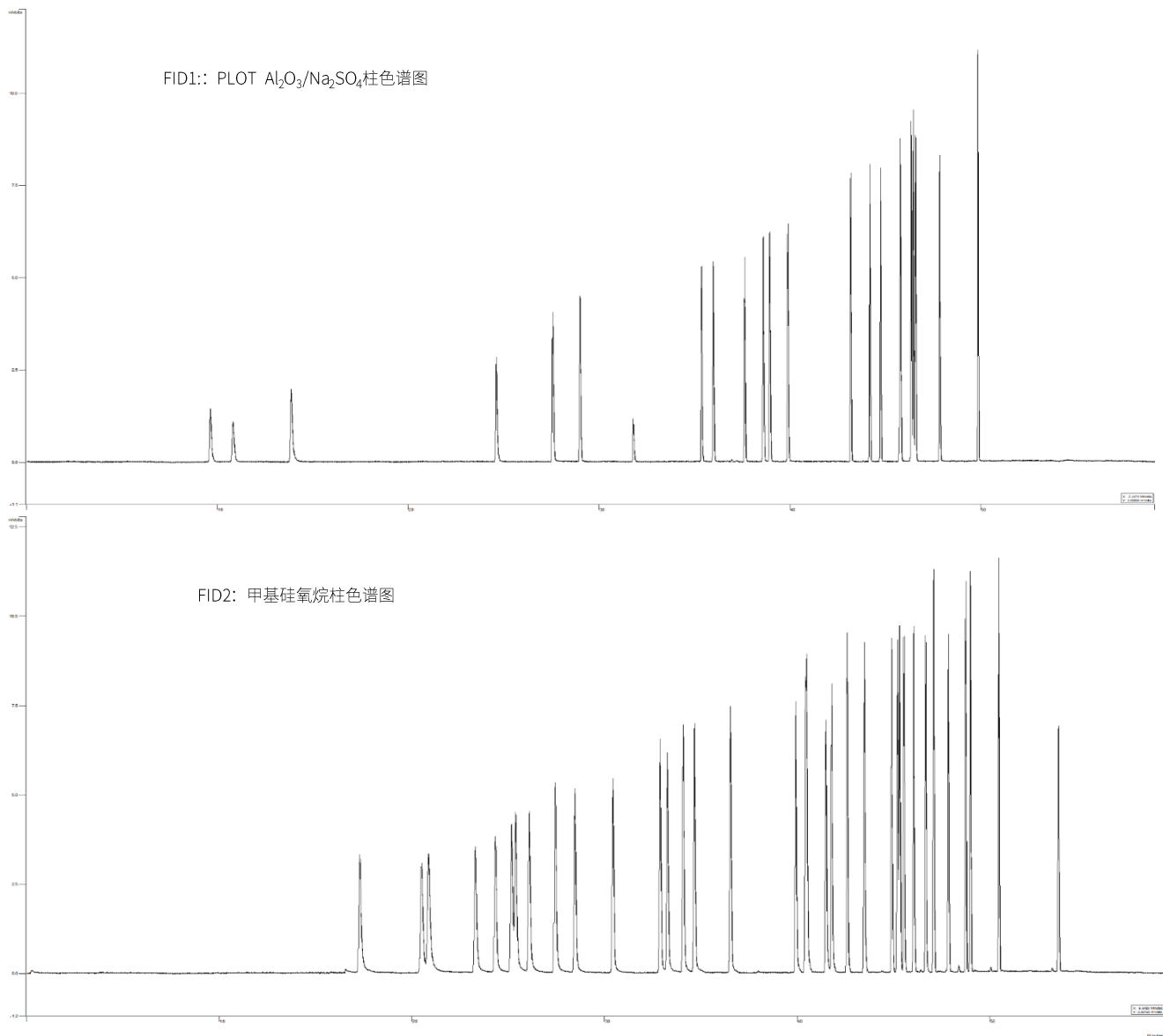


图1. 双FID一针进样分析57种PAMS物质结果色谱图

异戊烷和环戊烷两个化合物非常相似，比较难分离，从图2种可以看到这两种化合物在该条件下完全实现了基线分离，达到了很好的分离效果。2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷和3-甲基戊烷这三种很难分开的同分异构体也基本实现了基线分离，完全满足定性及定量的需求，见图3。

中心切割后从甲基硅氧烷柱上流出的第一个化合物是正己烷，从图4种可以看出，中心切割造成的基线波动非常小，可以非常准确的进行定性和定量分析。在这个分析方法中，甲苯是一个非常重要的参考峰，因此甲苯需要得到一个很好的分析结果，从图5可以看出2,3,4-三甲基戊烷、甲苯、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷都得到了很好的分析结果。

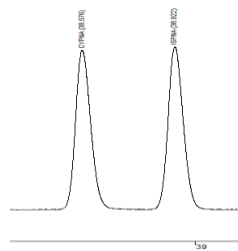


图2. 异戊烷 环戊烷分离效果图

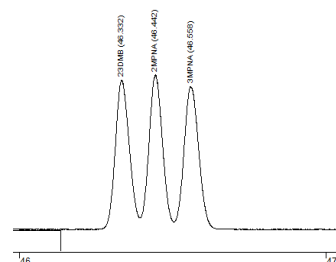


图3. 2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷和3-甲基戊烷分离效果图

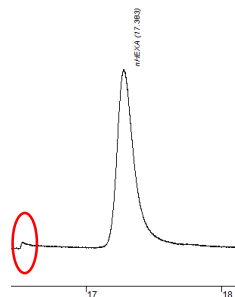


图4. 中心切割效果图

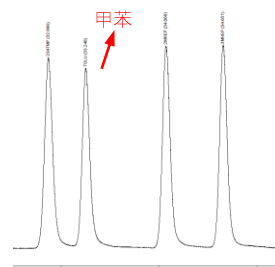


图5. 准确分辨参考峰甲苯

校准曲线

在仪器正常工作状态下，通过相同的富集流速，改变富集时间依次从低浓度到高浓度通入0.5、1、2、4、6、8 ppb的标准气体进样分析得到校正标准曲线，见表1和表2。从结果中可以看出除乙炔外其余线性回归系数均在0.99以上，但都满足《HJ 1010-2018环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》要求的 ≥ 0.98 ，即该分析方法达到了良好的线性关系，完全满足标准及定性定量的要求。

表1. FID1 PLOT Al2O3/Na2SO4柱22种化合物定性及线性结果

峰	保留时间 (min)	化合物	CAS号	回归系数 R ²
1	9.607	乙烷 (ETHAN)	74-84-0	0.9974
2	10.760	乙烯 (ETHYL)	74-85-1	0.9929
3	13.823	丙烷 (PROPA)	74-98-6	0.9996
4	24.441	丙烯 (PRPYL)	115-07-1	0.9996
5	27.533	异丁烷 (ISBTA)	75-28-5	0.9978
6	28.961	正丁烷 (NBUTA)	106-97-6	0.9992
7	31.781	乙炔 (ACETY)	74-86-2	0.9817
8	35.282	反-2-丁烯 (T2BTE)	624-64-6	0.9980
9	35.906	1-丁烯 (1BUTE)	106-98-9	0.9930
10	37.551	顺-2-丁烯 (C2BTE)	590-18-1	0.9985
11	38.594	环戊烷 (CYPNA)	287-92-3	0.9987
12	38.922	异戊烷 (ISPNA)	78-78-4	0.9991
13	39.872	正戊烷 (NPNTA)	109-66-0	0.9994
14	43.151	反-2-戊烯 (T2BTE)	646-04-8	0.9995
15	44.142	1-戊烯 (C2PNE)	109-67-1	0.9996
16	44.706	顺-2-戊烯 (1PNTE)	627-20-3	0.9993
17	45.779	2,2-二甲基丁烷 (22DMB)	75-83-2	0.9904
18	46.348	2,3-二甲基丁烷 (23DMB)	79-29-8	0.9994
19	46.457	2-甲基戊烷 (2MPNA)	107-83-5	0.9995
20	46.577	3-甲基戊烷 (3MPNA)	96-14-0	0.9999
21	47.801	异戊二烯 (ISPPE)	78-79-5	0.9992
22	49.849	1-己烯 (1HEXE)	592-41-6	0.9995

实验结论

本应用采用大气在线浓缩仪搭配赛里安456C气相色谱仪（双FID检测器），并利用Deans Switch中心切割系统通过两根不同固定相的色谱柱一次进样分析环境空气中57种臭氧前驱体（PAMS）物质，该方法线性良好、方便快捷，符合《HJ 1010-2018环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》和《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》要求。

表2. FID2 甲基硅氧烷柱35种化合物定性及线性结果

峰	保留时间 (min)	化合物	CAS号	回归系数 R ²
1	17.383	正己烷 (nHEXA)	110-54-3	0.9996
2	20.592	2,4-二甲基戊烷 (24DMP)	108-08-7	0.9993
3	20.954	甲基环戊烷 (MCPNA)	96-37-7	0.9986
4	23.357	苯 (BENZ)	71-43-2	0.9997
5	24.399	环己烷 (CYHXA)	110-82-7	0.9983
6	25.236	2-甲基己烷 (2MHXA)	591-76-4	0.9986
7	25.441	2,3-二甲基戊烷 (23DMP)	565-59-3	0.9986
8	26.145	3-甲基己烷 (3MHEX)	589-34-4	0.9994
9	27.492	2,2,4-三甲基戊烷 (224TMP)	540-84-1	0.9988
10	28.507	正庚烷 (nHEPT)	142-82-5	0.9980
11	30.471	甲基环己烷 (MCYHX)	108-87-2	0.9994
12	32.913	2,3,4-三甲基戊烷 (234TMP)	565-75-3	0.9990
13	33.292	甲苯 (TOLU)	108-88-3	0.9984
14	34.111	2-甲基庚烷 (2MHEP)	592-27-8	0.9990
15	34.691	3-甲基庚烷 (3MHEP)	589-81-8	0.9984
16	36.551	正辛烷 (nOCT)	111-65-9	0.9987
17	39.929	乙苯 (EBENZ)	100-41-4	0.9985
18/ 19	40.487	间/对二甲苯 (M/PXY)	106-42-3 108-38-3	0.9962
20	41.495	苯乙烯 (STYR)	100-42-5	0.9955
21	41.791	邻二甲苯 (OXYL)	95-47-6	0.9988
22	42.603	正壬烷 (NNON)	111-84-2	0.9976
23	43.483	异丙基苯 (ISPBZ)	98-82-8	0.9971
24	44.904	正丙基苯 (nPBZ)	103-65-1	0.9952
25	45.208	间乙基甲苯 (mETOL)	620-14-4	0.9954
26	45.317	对乙基甲苯 (pETOL)	622-96-8	0.9946
27	45.539	1,3,5-三甲基苯 (135TMB)	108-67-8	0.9957
28	46.044	邻乙基甲苯 (oETOL)	611-14-3	0.9969
29	46.664	1,2,4-三甲基苯 (124TMB)	95-63-6	0.9947
30	47.083	正癸烷 (NDEC)	124-18-5	0.9972
31	47.841	1,2,3-三甲基苯 (123TMB)	526-73-8	0.9963
32	48.752	间二乙基苯 (mDEBEN)	141-93-5	0.9911
33	48.988	对二乙基苯 (pDEBEN)	105-05-5	0.9940
34	50.458	正十一烷 (nUNDC)	1120-21-4	0.9982
35	53.556	正十二烷 (nDODC)	112-40-3	0.9923

参考文献

[1] HJ 1010-2018环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法
[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



天美集团总部

香港新界葵涌永得利广场1座2606

t 852 - 27519488

e techcomp@techcomp.com.hk

天美仪拓实验室设备(上海)有限公司

上海市松江新桥民益路 201号16幢

t 021-67687200

e TIL_CH@techcomp.cn

北京分公司

北京市朝阳区北苑路58号航空科技大厦1号楼4层

t 010 - 64010651

e TIL_CH@techcomp.cn

广州分公司

广州市海珠区南边路38号保利1918产业园自编20号楼A218

t 020-32644011

e TIL_CH@techcomp.cn

400-810-7898

www.techcomp.cn

www.techcomp.com.hk



天美集团官方网站



天美集团官方微信