

岛津 GC 双 FID 法在线监测环境空气中 57 种 PAMS 污染物

GC-129

摘要：本文建立了一种全在线监测环境空气中 57 种 PAMS 污染物的方法。使用双冷阱热解析仪进行样品不间断的采集，并结合岛津中心切割技术：将轻烃切割至 Plot 柱在第一个 FID 检测器进行分析，其他组分经聚硅氧烷柱分离后进入另外一个 FID 检测器分析；结果显示：所有化合物在 1 ng/ml 的浓度下，峰面积 RSD% 均小于 6.64(n=6)，在 2~10 ng/ml 的浓度范围内线性相关系数均大于 0.9950。本方案重现性好，分析时间短，可连续在线监测环境空气中 PAMS 污染物变化情况。

关键词：GC- 双 FID 中心切割在线监测 环境空气 VOCs PAMS

随着我国经济全球化及快速发展，环境问题尤其是大气污染问题日益严重。PAMS 污染物是一类经过复杂反应可形成臭氧的 VOCs 化合物，而臭氧由于其强烈的氧化性和刺激性，会对人体健康造成危害，主要表现在刺激深部呼吸道，损害中枢神经系统等。2018 年初，环保部印发了《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》，其中监测城市包括 4 个直辖市，15 个省会城市以及 59 个地级城市，监测项目范围主要有 PAMS 臭氧前体物、TO-15 标准中的 VOCs 以及 13 种醛酮，共

计 117 种化合物。新的监测方案要求 59 个地级市对于 57 种 PAMS 污染物和 13 种醛酮作为必检化合物。

本方案采用 Markes 公司的 TT24-7 xr 全在线 VOCs 采样系统，结合岛津 GC-2010 Pro 联用，实现环境空气中 VOCs 的全在线分析。TT24-7 xr 采用双冷阱的设计，可以方便的实现零空隙的连续采样功能，一个冷阱在分析的同时另一个冷阱在采样，始终有一个冷阱在捕集样品，确保空气样品不间断的采集，不损失任何时刻的空气样品。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2010 Pro(配置双 FID 检测器)

1.2 GC 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-624Sil MS,

(60 m×0.32 mm×1.8 μm)

柱温程序：40°C (3 min)_8°C /min_50°C

(6 min)_6°C /min_190°C (13.0 min)

载气控制方式：恒压 (195 kPa)

APC 辅助压力：125 kPa

进样方式：直接

阻尼柱：0.2 m×0.1 mmI.D.

1.3 GC-FID 分析条件

色谱柱：Rt-Alumina BOND/Na₂SO₄,

(50 m×0.32 mm×5 μm)

FID1 温度：190°C

氢气流量：40 mL/min

空气流量：400 mL/min

尾吹流量：30 mL/min

FID2 温度：190°C

氢气流量：40 mL/min

空气流量：400 mL/min

尾吹流量：30 mL/min

1.4 TT24-7 xr 分析条件

采样流速：10 mL/min;

预吹扫：0.5 min;

采样时冷阱温度：-20°C;

解析温度：300°C

冷阱解析时间：5 min;

升温速率：MAX;

传输线温度：180°C

1.5 标准气体配置

1.5.1 配置一定浓度的 57 种 PAMS 混合气体置于采样罐中待用。

1.5.2 通过控制 TT24-7 xr 的采样流速和采样时间，使进入到系统的化合物浓度分别为 2、4、6、8、和 10 ng/mL，以浓度为横坐标，响应值为纵坐标建立校准曲线。

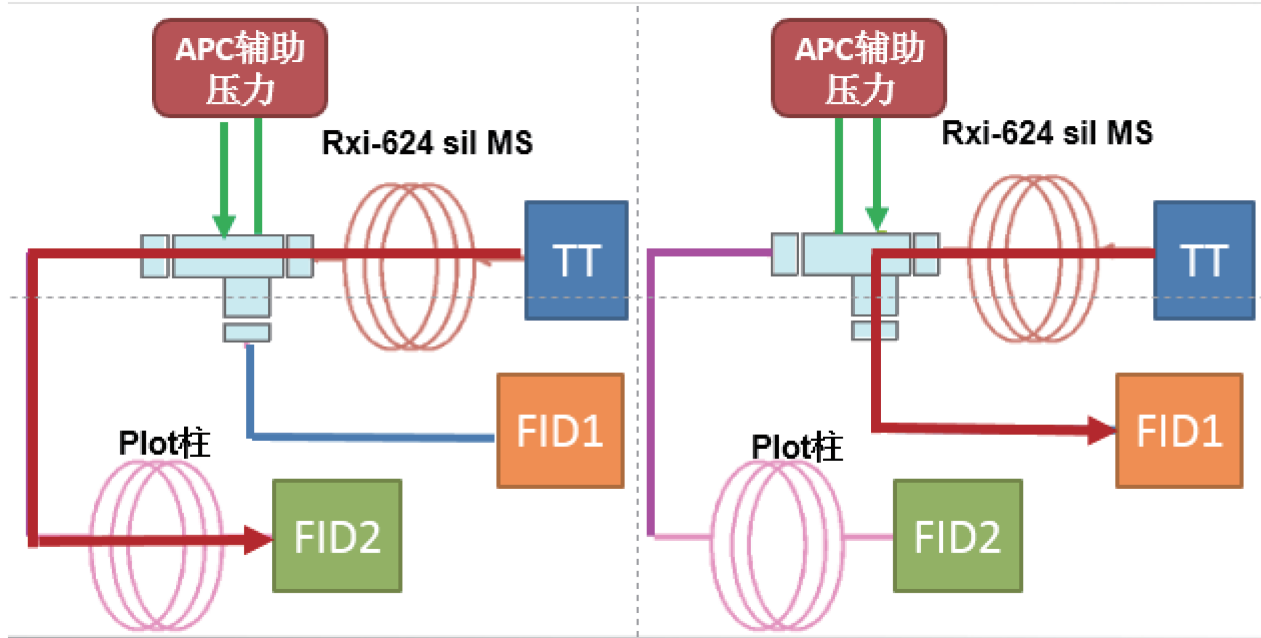


图1 岛津中心切割流路图(红色箭头)

■ 测试结果

2.1 分离谱图

将部分组分至 Plot 柱进入 FID2 进行检测，其余化合物经 Rxi-624 柱子上分离后进入 FID1 进行检测。相关色谱图请参见图 2 和图 3。

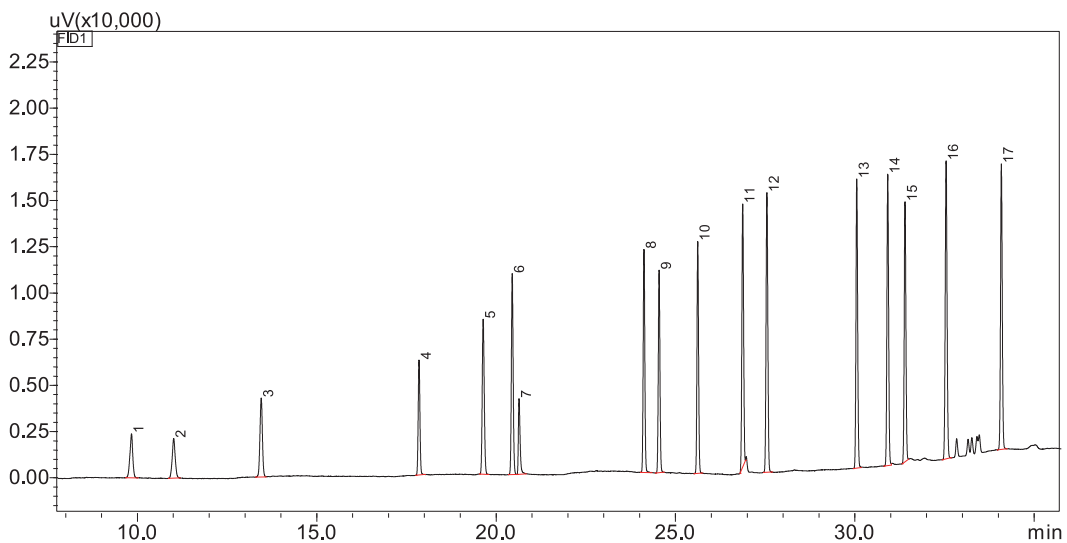


图2 轻烃切入Plot柱色谱图(FID2检测)

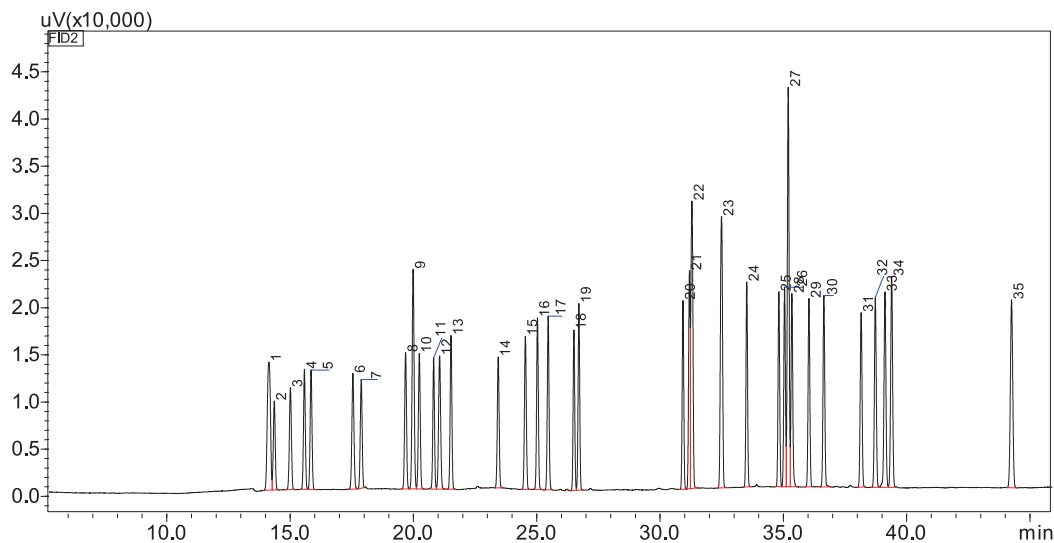


图3 化合物在Rxi-624 sil MS柱色谱图(FID1检测)

2.2 标准曲线及重复性

对 57 种 PAMS 标气重复进样 7 次，测试色谱峰面积重复性；并以 2 ppb、4 ppb、6 ppb、8 ppb 和 10 ppb 建立标准曲线；重复性与相关系数请参见表 1 和表 2，图 4 和图 5 所示为化合物校准曲线图（篇幅有限，仅列出部分组分）。

表1 经PLOT柱检测组分结果

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	RSD%	相关系数 R
1	乙烷	Ethane	74-84-0	9.751	3.89	0.9988
2	乙烯	Ethylene	74-85-1	10.508	4.92	0.9978
3	丙烷	Propane	74-98-6	12.239	3.45	0.9994
4	丙烯	Propene	115-07-1	15.193	3.77	0.9993
5	异丁烷	Isobutane	75-28-5	16.790	3.94	0.9996
6	正丁烷	n-Butane	106-97-8	17.492	4.62	0.9993
7	乙炔	Ethyne	74-86-2	17.411	5.78	0.9974
8	反-2-丁烯	trans-Butene	624-64-6	20.599	2.31	0.9996
9	正丁烯	1-Butene	106-98-9	20.982	2.27	0.9997
10	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	21.998	1.01	0.9999
11	异戊烷	Isopentane	78-78-4	23.287	1.24	0.9997
12	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	23.959	1.46	0.9994
13	反-2-戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	26.318	0.77	0.9994
14	1-戊烯	1-Pentene	109-67-1	27.139	2.23	0.9992
15	顺-2-戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	27.628	3.14	0.9976
16	2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	28.781	1.29	0.9968
17	异戊二烯	Isoprene	78-79-5	30.264	5.00	0.9972

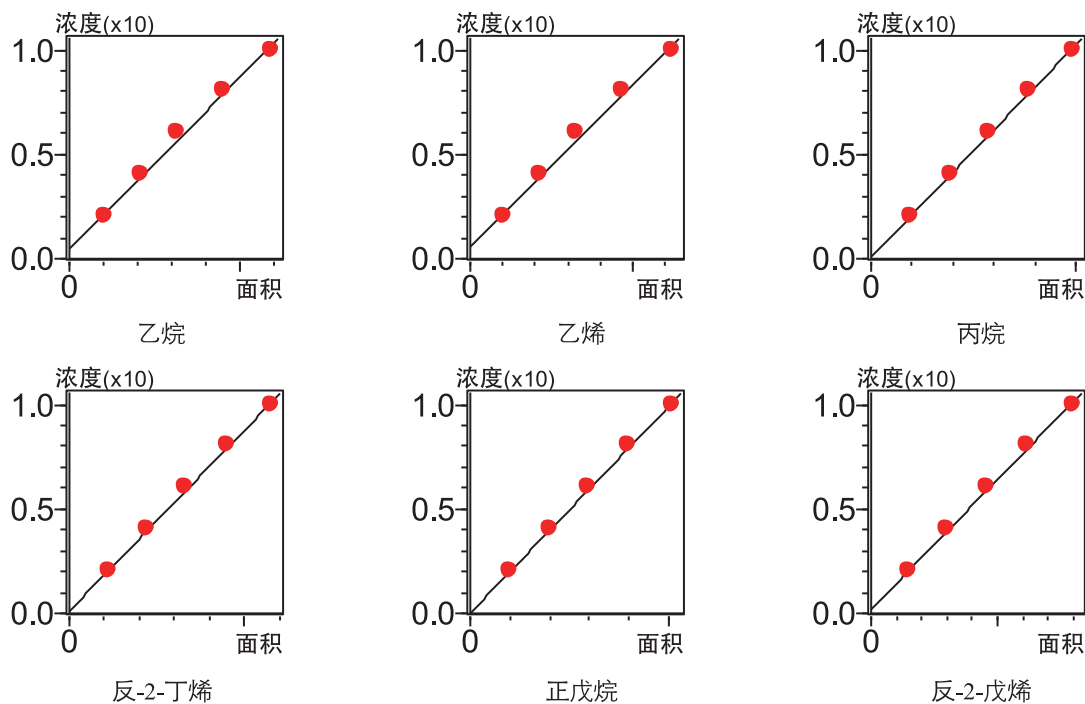
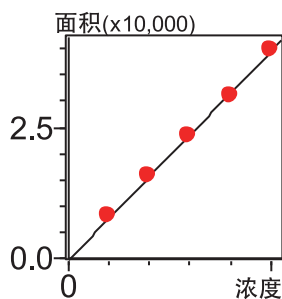


图4 PLOT柱分离化合物标准曲线(部分)

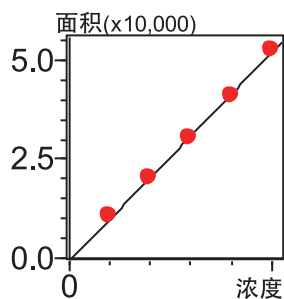
表2 经Rxi-624 sil MS柱检测组分结果

No.	化合物	英文名	CAS 号	保留时间(min)	RSD%	相关系数 R
1	2,3-二甲基丁烷+环戊烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	13.036	2.16	0.9995
		Cyclopentane	287-92-3			
2	2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	13.240	3.80	0.9995
3	3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	13.712	2.57	0.9989
4	1-己烯	1-Hexene	59241-6	14.152	2.20	0.9982
5	正己烷	n-Hexane	110-54-3	14.359	1.92	0.9983
6	2,4-二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	15.696	2.10	0.9992
7	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	16.017	2.79	0.9993
8	2-甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	17.402	1.45	0.9994
9	环己烷+2,3-二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	17.706	1.88	0.9994
		Cyclohexane	110-82-7			
10	3-甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-3	17.863	2.10	0.9996
11	苯	Benzene	71-43-2	18.413	1.45	0.9988
12	2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	18.562	3.11	0.9987
13	正庚烷	n-Heptane	142-82-5	18.911	1.91	0.9986
14	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	20.611	2.30	0.9996
15	2,3,4-三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	21.512	1.04	0.9996
16	2-甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	21.894	1.72	0.9994
17	3-甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	22.280	2.07	0.9994
18	甲苯	Toluene	108-88-3	23.268	6.84	0.9991

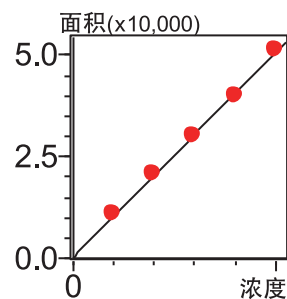
19	辛烷	n-Octane	111-65-9	23.372	1.47	0.9993
20	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	27.294	1.66	0.9991
21	壬烷	n-Nonane	111-84-2	27.480	2.75	0.9993
22	对,间二甲苯	m,p-Xylene	106-42-3 108-38-3	27.628	2.12	0.9992
23	邻二甲苯+苯乙烯	o-Xylene Styrene	95-47-6 100-42-5	28.764	1.63	0.9994
24	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	29.736	1.48	0.9993
25	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	30.998	1.27	0.9989
26	对-乙基甲苯	p-Ethyltoluene	622-96-8	31.216	2.73	0.9990
27	间-乙基甲苯+癸烷	m-Ethyltoluene n-Decane	620-14-4 124-18-5	31.341	0.68	0.9983
28	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	31.501	4.56	0.9987
29	邻-乙基甲苯	o-Ethyltoluene	611-14-3	32.183	1.91	0.9990
30	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	32.770	2.62	0.9990
31	1,2,3-三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	34.256	3.29	0.9986
32	间-二乙基苯	m-Diethylbenzene	141-93-5	34.811	1.67	0.9989
3	对-二乙基苯	p-Diethylbenzene	105-05-5	35.195	3.4	0.9987
34	正十一烷	n-Undecane	1120-21-4	35.439	3.15	0.9983
35	正十二烷	n-Dodecane	112-40-3	40.258	6.64	0.9961



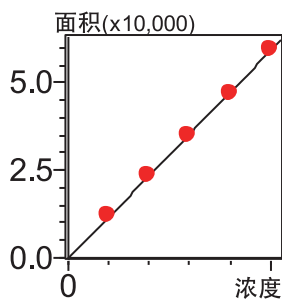
2-甲基戊烷



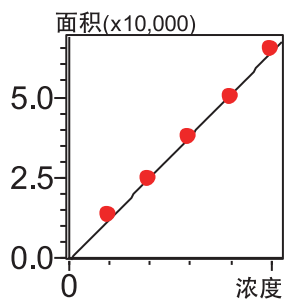
1-己烯



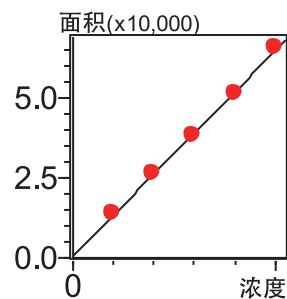
甲基环戊烷



3-甲基己烷



正庚烷



2,3,4-三甲基戊烷

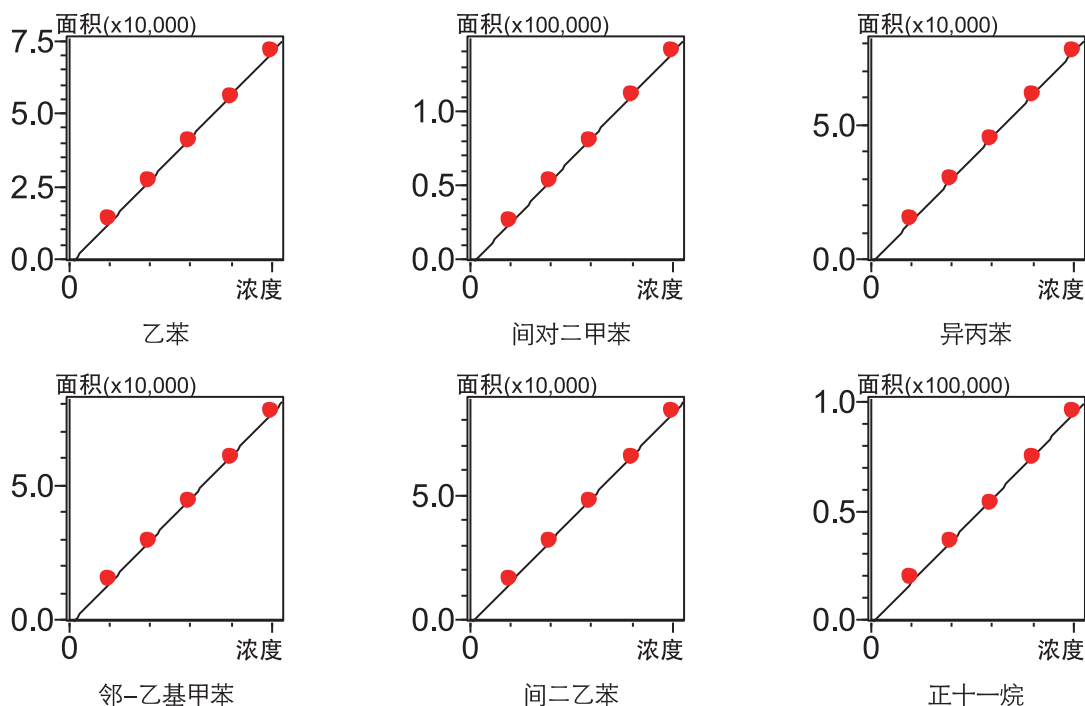


表5 Rxi-624柱分离化合物标准曲线(部分)

结论

本方案采用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪配置双 FID 检测器，结合 TT24-7 xr 全在线监测境空气中的 57 种 PAMS 污染物，该方案具有以下特点：1、灵敏度高，稳定性好，可以监测 ppb 或数百 ppt 的环境污染物；2、真正实现全在线分析，两根冷阱交替工作，不遗漏任何时刻的空气样品，保证数据完整性，满足新标准的要求，快速得到各站点环境污染物数据的变化规律。