

工业园区废气污染物成分的分析研究

Analysis and Research on Pollutant Emission Components in Industrial Park

李添宝^① Li Tianbao; 刘超^② Liu Chao

(^①湖南师范大学化学化工学院,长沙 410012;^②长沙环境保护职业技术学院,长沙 410004)

(^①College of Chemistry and Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410012, China;

^②Changsha Environmental Protection College, Changsha 410004, China)

摘要:采用 GC/MS 法分离测定工业园废气污染物化学成分,利用化学计量学解析法(CRM)对重叠的色谱峰进行解析,得到各成分的纯色谱曲线和质谱,通过质谱库对解析的纯组分进行定性。采用该方法降低了对色谱分离度的要求,为快速、准确解析复杂未知体系提供了崭新途径。

Abstract: This paper separated and determined the chemical composition of pollutant emission of industrial park by using GC / MS, analyzed chromatographic peak of overlapping by using chemometric resolution method (CRM), and got the pure chromatographic curve and mass spectrometry of each component, through the determination of MS library to analytical pure component. Using this method, it reduced the requirements of degree of chromatographic separation, and offered new way of the unknown system for fast, accurate analysis.

关键词: 涂料行业; 废气; 化学计量学解析法; 气相色谱-质谱

Key words: coating industry; exhaust; chemometric resolution method; gas chromatography-mass spectrometry

中图分类号: X3

文献标识码: A

文章编号: 1006-4311(2010)32-0149-02

0 引言

工业园排放的废气污染物成分比较多,也复杂,很难进行全面的准确性定量分析。本文利用 GC/MS 联用仪测定涂料行业废气,用化学计量学解析法(Chemometrics resolution method, CRM)^[1,2]对重叠色谱峰进行分辨,继而借助质谱库对分辨的纯组分进行定性,用解析色谱曲线积分法进行定量,分析废气污染物的化学成分。

1 实验

1.1 仪器 日本岛津 QP2010 型气相色谱-质谱联用仪。苏码罐(型号: NUTECH 3600DSAUTOSAMPLER, 3550DSPRE-CONCENTRATOR, NUTECH2100B 2200A)。

1.2 样品的采集 在工业园区用苏码罐采集大气样品,浓缩后进样。

1.3 样品的测定条件 色谱条件: 10V-1 色谱柱(30m×0.25mm)。程序升温: 起始温度 30℃, 维持 5min, 以 3℃·min⁻¹ 升至 160℃, 维持 2min, 再以 8℃·min⁻¹ 升至 200℃。载气: He, 流速 1.0mL·min⁻¹, 进样口温度 250℃, 界面温度 280℃。

质谱条件: EI 源电子能量 70eV, 离子源温度 230℃, 倍增电压: 1.28kV, 扫描范围 m/z 为 40-500, 扫描速率 3.8scans·s⁻¹。

1.4 数据分析 数据分析在 Gateway T8100 计算机上进行, 程序用 MATLAB6.5 编写, NIST107 质谱库进行检索。

2 结果与讨论

2.1 CRM 解析 CRM 是对二维色谱/光谱矩阵数据进行解析的一种有效方法。它利用二维矩阵数据包含的色谱/光谱信息, 采用局部因子分析以分辨出各组分的纯色谱曲线和光谱。CRM 已成功用于一些中药挥发油成分的分析 and 原油中非烃成分分析。

2.2 样品的定性分析 图 1 所示为样品的 GC/MS 的总离子流图(TIC), 观察图, 发现且有许多色谱峰产生重叠。以图 1 中峰簇 A(保留时间为 32.8~3.3 峰簇, 放大后为图 2)为例说明 CRM 的应用。

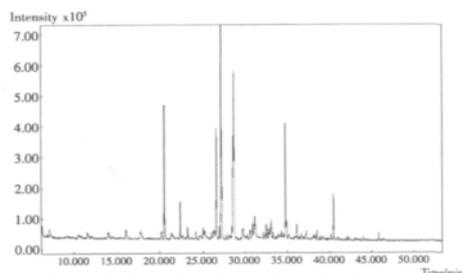


图 1 样品的 GC/MS 总离子流图

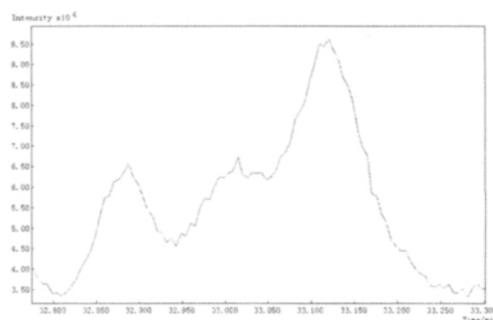


图 2 峰簇的总离子流图

观察图 1、2, 峰簇 A 似乎由三个单峰组成, 直接从色谱库中进行检索, 得到三个相似度很低的物质, 该结论不可信。应用 CRM 进行分析, 发现此为一个三组分体系(见图 3)。根据各组分的纯色谱曲线和质谱, 在 NIST107 质谱库中进行匹配, 检索到三种物质, 分别为 Benzene, 1-ethyl-2-methyl-C₉H₁₂, Cyclohexane, 1,1,2,3-tetramethyl-C₁₀H₂₀, 1-Pentanol, 4-methyl-2-propyl-C₉H₂₀O, 相似度分别为 98.588%、94.608%、95.06%, 其相应的标准质谱图和解析质谱图见图 4-图 6。

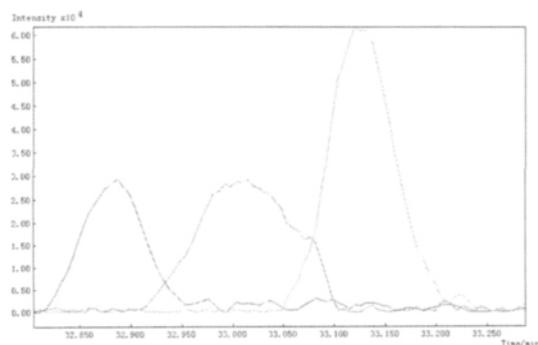


图 3 峰解析后的色谱图

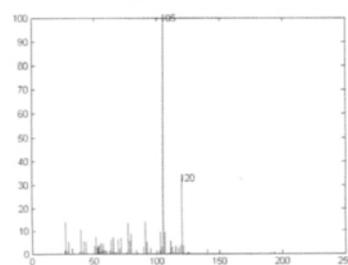


图 4-1 1 组分 1-ethyl-2-methyl-Benzene (C₉H₁₂)

作者简介: 李添宝(1965-), 男, 湖南湘乡人, 博士, 副教授, 研究方向为仪器分析的教学与科研。

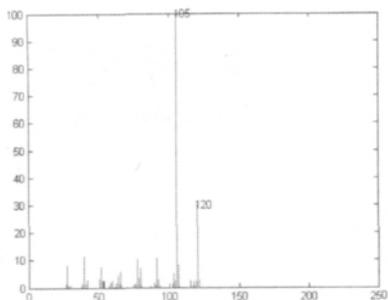


图 4-2 标准质谱图(A)和解析质谱图(B)

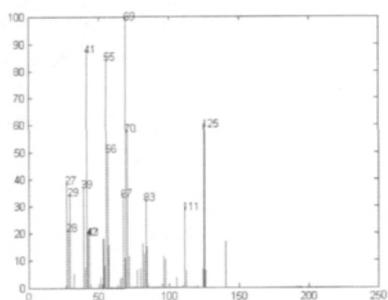


图 5-1 2 组分 1,1,2,3-tetramethyl-Cyclohexane (C₁₀H₂₀)

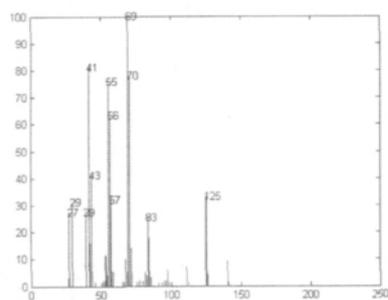


图 5-2 标准质谱图(A)和解析质谱图(B)

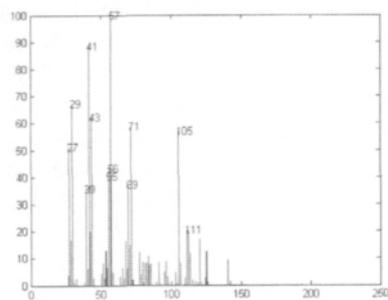


图 6-1 3 组分 4-methyl-2-propyl-1-Pentanol (C₉H₂₀O)

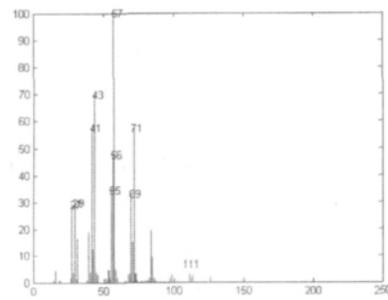


图 6-2 标准质谱图(A)和解析质谱图(B)

按照同样的方法,对样品中的色谱峰用 CRM 逐步进行分辨,可得到组分的纯质谱,再用质谱库对分辨出的组分进行质谱定性检索,得到组分定性结果。

2.3 样品化学成分的定量分析 采用解析色谱曲线积分法对解析后的所有色谱峰积分,得到各个组分的定量分析结果。由于本研究工作主要是探讨新的检测方法,且大气中物质浓度随着大气迁移速率而有所不同,故这里只给出各化学成分的相对含量,见表 1。

3 结论

表 1 样品中化学成分

No	组分名称/分子式 (Name of component/molecular formula)	保留时间 (retention time/min)	相对含量 (relative content/%)
1	(Acetic acid butyl ester/C ₆ H ₁₂ O ₂)乙酸丁酯	23.280	0.760
2	(Tridecane 3-methyl-/C ₁₄ H ₃₀)十四烷烃	24.262	0.622
3	(Heptylcyclohexane/C ₁₃ H ₂₆)十三烷烯	25.045	2.148
4	(2-Nonanone/C ₉ H ₁₈ O)2-壬酮	26.038	0.654
5	(Cyclohexane 1,1,2-trimethyl-/C ₉ H ₁₈)正丙基环己烷	26.305	0.442
6	(Ethylbenzene/C ₈ H ₁₀)1,3-二甲苯	26.643	7.278
7	(Heptane 4-propyl-/C ₁₀ H ₂₂)3-甲基壬烷	26.987	0.823
8	(Benzene 1,3-dimethyl-/C ₈ H ₁₀)乙苯	27.198	13.796
9	(Benzene (3,3-dimethylbutyl)-/C ₁₂ H ₁₈)3,3-二甲基丁苯	28.730	15.675
10	(Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene/C ₈ H ₈)二环[4.2.0]辛烷-1,3,5-三烯	28.619	6.290
11	(Benzene (3,3-dimethylbutyl)-/C ₁₂ H ₁₈)3,3-二甲基丁苯	28.730	14.675
12	(6,10,13-Trimethyltetradecanol/C ₁₇ H ₃₆ O)乙基十五烷基/C ₁₇ H ₃₆ O	29.762	1.742
13	(1-Cyclohexylnonene/C ₁₃ H ₂₈)5-丁基壬烷	30.617	1.056
14	(3-methyl-Nonane/C ₁₀ H ₂₂)3-甲基壬烷	30.889	1.329
15	(Heptylcyclohexane/C ₁₃ H ₂₆)正丙基环己烷	31.161	3.408
16	(Decane 2,5,6-trimethyl-/C ₁₃ H ₂₈)2,5,6-三甲基癸烷	32.171	0.784
17	(Heptane 3-ethyl-/C ₉ H ₂₀)3-乙基庚烷	32.510	1.000
18	(Decane 2,6,8-trimethyl-/C ₁₃ H ₂₈)2,6,8-三甲基癸烷	32.726	0.820
19	2-Trifluoroacetoxytetradecane/C ₁₆ H ₂₉ F ₃ O ₂)2-三氟乙酸十四烷基酯	33.120	2.194
20	1,3-Cyclopentadiene,5-(1-methylpropylidene)-/C ₉ H ₁₂	33.370	0.313
21	Cyclohexane,1-ethyl-2-methyl-,cis-/C ₉ H ₁₈)1-乙基-2-甲基环己烷	34.330	0.419
22	Decane/C ₁₀ H ₂₂)癸烷	34.819	6.966
23	Benzene,1,2,4-trimethyl-/C ₉ H ₁₂)1,2,4-三甲苯	34.946	0.930
24	Decane,2,6,7-trimethyl-/C ₁₃ H ₂₈)2,6,7-三甲基癸烷	36.140	1.581
25	1,3-Cyclopentadiene,5-(1-methylpropylidene)-/C ₉ H ₁₂	36.650	0.522
26	Cyclohexane,decyl-/C ₁₆ H ₃₂)癸基环己烷	37.261	0.750
27	Heptadecane,2,6-dimethyl-/C ₁₉ H ₄₀	38.543	0.615
28	Nonane,6-butyl-/C ₁₃ H ₂₈)6-丁基壬烷	38.926	0.249
29	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene,E,E-/C ₁₀ H ₁₄)E,E-2,6-二甲基-1-3-5-7-辛四烯	40.158	0.365
30	Decane,2,5,6-trimethyl-/C ₁₃ H ₂₈)2,5,6-三甲基癸烷	40.513	2.853
31	(1,3-Cyclohexadiene,2-methyl-5-(1-methylethenyl)-/C ₁₀ H ₁₄)2-甲基-5-(1-甲基乙炔基)-1,3-环己二烯	41.990	0.185
32	p-Isopropenylphenol/C ₉ H ₁₀ O)p-异丙烯基苯酚	42.178	0.248
33	Naphthalene,decahydro-2-methyl-/C ₁₁ H ₂₀)2-甲基萘	42.373	0.167
34	Benzamide,2-methyl-,O-[(phenylamino)carbonyl]oxime/C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	44.004	0.260
35	Decane,2,4,6-trimethyl-/C ₁₃ H ₂₈)2,4,6-三甲基癸烷	45.836	0.456

采用化学计量学法解析,从近 20 个色谱峰中解析出了 40 个组分,鉴定了其中 35 个化合物,占总含量的 87.5%,其主要成分为苯系物,占总含量的 39.56%。该法能降低对色谱柱的要求,且能对重叠峰进行解析,尽可能分析出样本中的所有成分。该法结合色谱光谱联用仪器产生的二维数据,为快速、准确解析复杂未知体系提供了崭新途径。

参考文献:

[1]Kvalheim O M, LIANG Yi-zeng. Heuristic evolving latent projections-resolving 2-way multicomponent data.I. Selectivity,latent-projective grae, local rank and unique resolution. Anal Chem, 1992, 64(8):936.
 [2]张泰铭,梁逸曾,崔卉,等.结合直观推导式演进特征投影法分析原油中非烃结构和含量.分析化学研究学报.2005, 33(1) 22-28.