

# 利用 GC/MS 法分析汽车尾气\*

郭海忱 徐自力 邓青 崔兰 周秀清 王玲  
(吉林大学分析测试中心、环境科学系 长春 130023)

**[摘要]**本文介绍了 Finnigan-MAT4510 型色谱-质谱联用仪进样系统的改进方法。经改进的进样系统可分析气体样品,还可用于固体的热脱附产物分析,从而为催化剂等表面吸附剂的研究提供方便。利用改装的仪器,液缩分析了汽车尾气。

**关键词:**进样系统 改进 汽车尾气 分析

## 1 前言

目前,汽车尾气是城市大气的主要污染源之一,汽车尾气中的主要污染物有  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{HC}$ 。  $\text{HC}$  和  $\text{NO}_x$  在阳光的作用下,可发生光化学反应,产生对环境及人体危害甚大的光化学烟雾,1940 年著名的美国洛杉矶烟雾事件就属此类型。随着各国汽车保有量的增加,对大气中气相有机物的研究及分析已引起各国科学工作者的重视<sup>[1-4]</sup>。我们对 Finnigan-MAT4510 型色谱-质谱联用仪进行了改装,在汽化室前安装一气体进样装置,经改装的仪器,可对气体样品进行浓缩分析,还可对固体样品进行热脱附测定。利用改装的仪器对汽车尾气中的有机物进行了浓缩测定。

## 2 仪器与试剂

色谱-质谱联用仪(Finnigan-MAT 公司 4510 型),配有国产 DB-5 石英毛细管柱(60m×0.245mm)

平面四通阀、平面六通阀(旅顺仪表元件厂);采气瓶(自制);机械泵(北京);GDX-301(天津化学试剂二厂);液氮(吉林大学)。

## 3 实验方法

**3.1 仪器改装:**在距离毛细管注射室(汽化室)约 10cm 处,将载气的输入管路截断,然后利用金属接头使两个断管分别与四通阀的两个接头连接,四通阀的另两个接头再用铜毛细管(内径 1mm)与六通阀的两个接头连接,即构成了气体浓缩分析装置(如图 1)。

1994 年 7 月 20 日收

\* 第 6 届全国 F 四级质谱学术会议论文

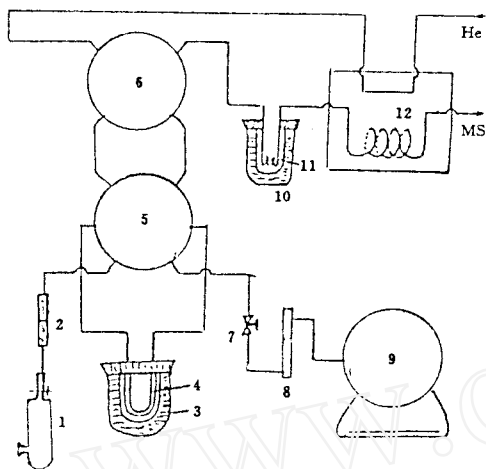


图 1 浓缩分析装置

1. 采气瓶 2. 干燥管 3. 10 杜瓦瓶 4. 吸附管(装有 GDX-301) 5. 六通阀 6. 四通阀 7. 气体调节阀 8. 流量计 9. 机械泵 11. 铜毛细管 12. 石英毛细管柱

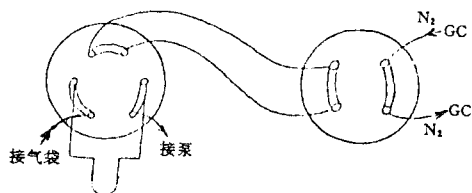
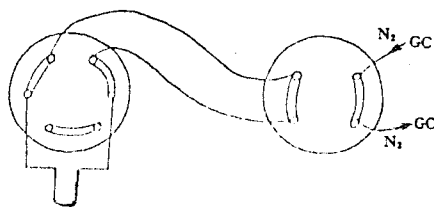


图 2a 采样位置



2b 热解吸位置

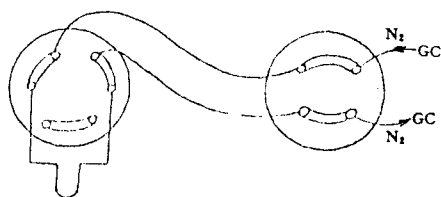


图 2c 进样位置

**3.2 实验步骤:**在汽车尾气处打开真空采气瓶的活塞,使汽车尾气进入采气瓶。将采气瓶联入分析测定系统(图 1)。此时六通阀和四通阀处于图 2a 位置,用液氮预冷吸附管,开启机械泵,以 0.4L/min 的流速使气体通过吸附管。抽气完毕,使六通阀与四通阀处于图 2b 位置,以保证吸附管处于一封闭体系,取走液氮,使吸附管温度恢复至室温,用自制的加热炉加热吸附管,使被吸附的有机物解吸。解吸完毕,使六通阀与四通阀处于图 2c 位置,同时按动进样及记录按钮。此时,载气经过吸附管,将已脱附的样品带入正在预冷的第二冷阱(内径 1mm 铜管),2 分钟后,用沸水加热铜毛细管,至此被浓缩的有机物全部进入毛细管 GC/MS 进行分离测定。

**3.3 色谱-质谱仪操作条件:**汽化室温度 150℃,柱初始温度 30℃,柱终止温度 140℃,升温速率 2℃/min。电子轰击型离子源,电子能量 70eV,发射电流 0.25mA,电子倍增器电压 1000V,质量扫描范围 30~650u,扫描时间间隔 1s。

#### 4 结果与讨论

我们利用二次冷凝浓缩技术及 GC/MS 分析测定了一种卡车的尾气,图 3 是测定的部分总离子流图,表 1 是部分定性定量分析结果。

保留指数利用保留温度计算<sup>[5]</sup>:

$$\text{保留温度 } T_R = T_i + \delta t_{Ri}$$

式中:  $T_i$  为初始温度(℃),  $\delta$  为升温速率(℃/min),  $t_{Ri}$  为组份  $i$  的保留时间(min)。

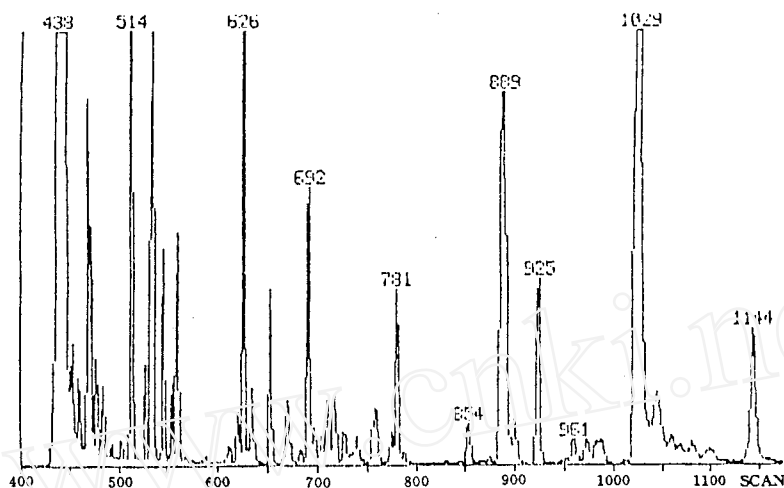


图3 尾气的部分总离子流图

表1 部分尾气定性定量结果

序号	化合物名称	分子式	保留温度	保留指数	相对含量%
1	混合物				32.256
2	3-丁炔-1-醇	$C_4H_6O$	40.20	477.66	0.349
3	2-硝基丙烷	$C_3H_7O_2N$	40.46	479.32	0.630
4	4,4-二甲基-双氧杂环丁烷	$C_6H_8O_2$	41.00	482.77	5.601
5	1,3-丁二烯	$C_4H_6$	41.24	484.30	1.764
6	2-甲基-1-丙烯	$C_4H_8$	41.54	486.22	1.189
7	3-甲基-1-丁烯	$C_5H_{10}$	42.34	491.32	0.209
8	2-甲基丁烷	$C_5H_{12}$	42.80	494.26	5.439
9	乙基环丙烷	$C_5H_{10}$	43.40	498.08	0.623
10	正戊烷	$C_5H_{12}$	43.70	500.00	3.167
11	(顺)1,2-二甲基环丙烷	$C_5H_{10}$	44.16	507.74	1.658
12	(反)1,2-二甲基环丙烷	$C_5H_{10}$	44.48	513.13	0.478
13	(顺)2-戊烯	$C_5H_{10}$	44.70	516.84	1.757
14	1,3-环戊二烯	$C_5H_6$	45.84	536.03	0.502
15	4-庚醛	$C_7H_{12}O$	46.78	551.85	0.314
16	2,3-二甲基丁烷	$C_6H_{14}$	47.10	557.24	0.276
17	2-甲基戊烷	$C_6H_{14}$	47.30	560.61	3.192
18	3-甲基-3-甲氧基-2-丁酮	$C_6H_{12}O_2$	47.68	567.00	0.530
19	3-甲基戊烷	$C_6H_{14}$	48.34	578.11	1.466
20	2-甲基-1-戊烯	$C_6H_{12}$	48.96	588.55	0.821
21	正己烷	$C_6H_{14}$	49.64	600.00	1.686
22	(顺)3-己烯	$C_6H_{12}$	50.02	603.53	0.240
23	(顺)2-己烯	$C_6H_{12}$	50.24	605.57	0.523

序号	化合物名称	分子式	保留温度	保留指数	相对含量%
24	2,3-二甲基-1-丁烯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	50.42	607.24	0.529
25	(反)3-甲基-2-戊烯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	50.76	610.39	0.311
26	(反)2-己烯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	51.10	613.54	0.403
27	(顺)3-甲基-2-戊烯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	51.70	619.11	0.482
28	2,4-二甲基-戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	52.22	623.93	0.155
29	2-甲基-1-戊烯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	52.52	626.72	0.991
30	3,3-二甲基-氧杂环丁烷	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	54.30	643.23	0.124
31	3-甲基-1-戊烯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	54.72	647.12	0.026
32	4-甲基环戊烯	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	55.04	650.09	0.477
33	(顺)4-甲基-2-己烯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	55.68	656.03	0.061
34	苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	56.30	661.78	4.830
35	2,3-二甲基戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	56.62	664.75	0.525
36	3-甲基己烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	57.36	671.61	1.208
37	(顺)1,3-二甲基环戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	58.64	683.49	0.378
38	(反)1,3-二甲基环戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	59.02	687.01	0.324
38	甲酸庚酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	59.36	690.17	0.659
40	正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	60.42	700.00	2.049
41	3,3-二甲基-1-戊烯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	61.06	735.18	0.683
42	(顺)-3-庚烯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	61.46	737.73	0.190
43	2-乙基-1-戊烯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	62.00	741.17	0.155
44	2-庚烯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	62.72	745.76	0.249
45	甲基环己烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	64.16	754.94	1.186
46	乙基环戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	65.12	761.06	0.154
47	2-甲基-1,5-己二烯	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	65.72	764.88	0.159
48	6-甲基-4-氢-2-氢-吡喃-2-酮	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	68.84	784.77	0.234
49	1,5-二甲基环戊烯	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	70.14	793.05	0.774
50	甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	71.12	799.30	2.466
51	2,4-二甲基己烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	75.80	842.31	1.582
52	2,4-二甲基癸烯	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	88.90	963.61	2.016
53	邻二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	93.44	1005.67	2.788

$$\text{保留指数 } I_{PT(X)} = \frac{T_{R(X)} - T_{R(N)}}{T_{R(N+1)} - T_{R(N)}} \times 100 + 100N$$

式中:  $T_{R(X)}$ 、 $T_{R(N)}$ 、 $T_{R(N+1)}$  分别代表组份 X、碳数为 N、(N+1) 的正构烷的保留温度。

经改装的 GC/MS 进样系统, 可通过阀及定量管准确地进气体样品, 通过阀及浓缩装置对气体样品进行浓缩进样, 也可通过阀对固体样品进行脱附进样。

鉴于毛细管柱的分离效率及柱箱无低温装置, 此方法不能使 C<sub>3</sub> 以下的烃类及相应保留值的有机物有效地分离, 以至在扫描 188 处出现一混合物的大峰。

我们对 GDX 系列高分子微球的吸附效率进行了比较, 综合烷烃、烯烃、卤代烃、醇等标准气体的浓缩情况, 认为 GDX-301 对气相有机物的吸附效率最理想。

测定汽车尾气,以大气为环境,所采集的汽车尾气中必定含有一定量的水蒸汽和 CO<sub>2</sub>,它们会使质谱仪真空变坏,其质谱峰将掩盖样品的质谱峰,有时使测定无法进行。因此,我们通过在浓缩时加干燥管(高氯酸镁和碱石棉)的方法,尽可能地除去水蒸汽和 CO<sub>2</sub>。

实验证明本工作对 Finnigan-MAT 4510 的改装是成功的,对于气相有机物的测定取得了较好的结果。

### 参 考 文 献

- 1 William A McClenny. *Anem.* 1984, 56, 14
- 2 Arnts R R. *J Chromatogr.* 1985, 329, 3
- 3 包志成等. *中国环境科学*, 1986, 6, 3
- 4 迁野喜夫. *大气污染学会志*, 1979, 14, 231
- 5 H Van Dan Dool. *J Chromatog.* 1963, 11, 463

## Analysis of Waste Gas of Automobile by GC/MS

Guo Haicheng, Xu Zili, Deng Qing, Cui Lan

Zhou Xiuqing, Wang Ling

(Analytical and Testing Center, Department of Environment Science,  
Jilin University, Changchun 130023, China)

Received 1994-07-20

### Abstract

It is described for improve method of Finnigan - MAT 4510 GC / MS introduction system in this paper . The gas sample and product of solid thermal desorption are analysed by the device refit, so the study of surface adsorbent (for example catalyst) is convenient. We have used this device refit to concentrate and analyse the waste gas of automobile.

Key Words: introduction system, refit, waste gas of automobile