

## PAN 在线自动分析仪

环境中的 PAN（过氧乙酸硝酸酐，常用俗名为过氧乙酰硝酸酯）由大气中的部分挥发性有机物（VOCs）和氮氧化物（NO<sub>x</sub>）反应生成，其形成经历与臭氧形成类似。因此，PAN 和 O<sub>3</sub> 均为 VOC-NO<sub>x</sub> 光化学指示剂。

PAN 的浓度从海洋背景点几个 ppt 到城市污染空气中超过 10 ppb。因其催泪效应和植物毒性而为人所知。因为 PAN 的低温稳定性，它同时也是大气活性氮的重要的储库。因此它能够作为活性氮化合物如 NO<sub>2</sub> 的迁移形态，最终影响对流层臭氧的产生。

### ➤ 仪器介绍

1992 年，在德国环保部的支持下，基于德国马普化学所（Max-Planck Institute）的技术和研究，Metcon 公司研发了 PAN 气相色谱分析仪。从那时起，该套系统经历了多次升级，其中校准过程经过研究院所的深入测试。仪器也在全球许多国家稳定运行。

自动化的 PAN 分析仪适合 19" 机架式安装。它整合了电脑控制的全自动分析仪器和一个简单可靠的校准方法。PAN 的检测限小于 50 ppt。动态线性范围超过 10 ppb。动态校准单元是基于 NO 校准气流的光化学合成 PAN。

PAN 由低于室温的毛细管柱进行气相色谱分离后，由电子捕获器检测。色谱柱安装在一个由 peltier 半导体制冷片控温的紧凑的柱箱中。温度波动低于 1K（1 度）。周围温度范围为 20~30℃。双层隔热系统保证系统可以在宽范围的环境温度中（5~30℃）正常运行。纯化和预处理后的氮气作为系统的载气和补充气。对预柱进行反吹可以防止高保留时间的物种进入分析主柱和检测器，防止污染并减少分析时间。采样、进样和色谱柱的切换是由一个气动 10 通阀（VALCO 品牌）完成的。样品采样的旁路设计能够减少采样管路的停留时间。

### ➤ 色谱软件

为便于控制色谱系统和数据采集及整合，我们设计了新的电脑软件（基于 Windows 7 系统）。应用了由 Measurement Computing Inc., USA 生产的 I/O 控制板（USB-DA 或者 PCMCIA/PC-Card）。下列模块是软件的一些主要组件：

- 控制色谱及其持续运转，为远程操控接收控制参数。
- ECD 信号的数据获取，峰数据的自动积分。
- 在离线状态下，查看原始数据，重新对峰面积进行积分。
- 评价积分峰的时间序列，如 CCl<sub>4</sub>、PAN。

识别峰是自动进行的，用户首先需要在测试色谱图上确定相应峰的大致位置和峰宽。在其后自动运行的色谱中，准确的峰位置和积分将会使用最小二乘法拟合并自动优化。PAN 的峰面积和通过校准因子产生的浓度数据同时存储。

### ➤ 校准单元

校准单元能够产生持续且稳定的已知浓度的 PAN 气体。基于从 NO 校准气（ppm 量级）光化学合成的 PAN，再动态稀释到 0.1~30 ppb，总流量在 1~10 L/min。该校准单元模块是半自动的。PAN 校准单元和 PAN 分析单元通过气动 PFA 阀门连接。在校准模式，样品来自于校准模块的过流组件。校准单元需要的过氧乙酰自由基由丙酮光解生成，这些过氧乙酰自由基首先会氧化 NO 为 NO<sub>2</sub>，然后生成 PAN。PAN 的浓度计算如下：

$$\mu_{\text{PAN}} = \mu_{\text{NO}} * Y_{\text{PAN}} * (\Phi_{\text{NO}} / \Phi_{\text{total}})$$

其中： $\mu_{\text{NO}}$  为 NO 标气的混合比， $Y_{\text{PAN}}$  为 PAN 的产率， $\Phi_{\text{NO}}$  为标气流量， $\Phi_{\text{total}}$  为稀释后总流量。

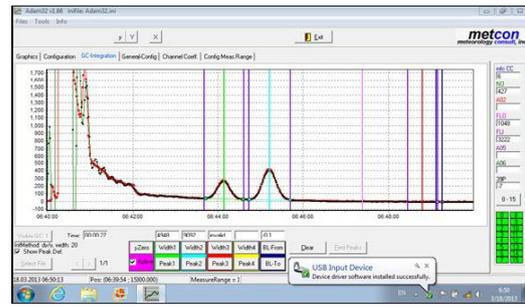
校准单元经过 German Tropospheric Research Focus（TFS）的质量保证程序的评价，他们使用了两种独立的技术进行评判，PAN 的产率确定为 92% ± 3%。同时发现这个参数在很宽范围的操控条件下都稳定适用，例如 0.1~30 ppb 的 PAN 在 10 L/min 的流量下。

因为背景站中 CCl<sub>4</sub> 的浓度相当稳定，所以其出峰可以作为内标来评价 ECD 的响应。



PAN 分析仪

(上半部分为分析单元, 下半部分为检测单元)



色谱图例

(第一个峰为 CCl<sub>4</sub>, 第二个峰为 PAN)

### ➤ 稀释用的零气

高纯空气, 成分为 21% O<sub>2</sub>, 其余为 N<sub>2</sub>, 经净化管净化。

### ➤ 技术参数

#### ➤ 分析单元

方法: 气相色谱法

预柱和主柱: 宽孔毛细管柱

检测器: ECD 检测器

色谱炉箱: Peltier 制冷和 Pt100 温度控制

样品进样/色谱柱切换: 气动 VALCO 10 通阀, 配置外部定量管

载气和尾吹气: 99.999% 氮气, 总流量 &lt; 50 ml/min

检测限: &lt; 50 ppt

测量频率: 6 次/小时

校准: 一周一次

工作温度: 5~30℃

控制/数据采集: 双 USB 接口数据采集设备

软件: 基于 Windows 7 操作系统, 完成数据采集, 积分和控制

数据格式: PAN 浓度数据为 .gc 文件, 能用 Excel 打开; 色谱原始数据为 .adc 文件, 能用 adam32

软件打开并进行数据后处理

尺寸: 19" 机柜 3U (45×45×13.5 cm)

重量: 大约 15 kg

#### ➤ 校准单元

方法: 使用 NO 标气连续光化学反应合成的方法; 转换效率 92% ± 3%

气体和试剂: NO, 10 ppm/99.999% (大约 2 ml/min);

零空气 (&lt; 50 ml/min);

丙酮 (分析纯)

稀释气体: 零空气经过氧化剂和活性炭纯化

最高环境温度: 30℃ (可选耐受更高温度)

尺寸: 19" 机柜 2U (45×45×9 cm)

重量: 大约 12 kg

仪器总电源: 220 VAC, 300 W