

大气中挥发性碳氢化合物的采样及测定方法的研究

朱天和 徐振全 陈宗良

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本工作对大气中挥发性碳氢化合物 C_3-C_8 进行了测定,用填充 Chromosorb-102 (60~80目)的U型管在干冰(-75℃)冷冻下吸附采样,流速0.5~1.0l/min,样品管直接与六通阀连接,油浴(85℃)热解吸3分钟切换六通阀进样,2.5m×3.0mm (I.D)玻璃柱内填HDG-202A (80~100目)作色谱分离柱,柱温50℃,氢火焰检测器,在该条件下分离效果良好,实测大气中碳氢化合物浓度可达PPb级,由于本方法是采用同一样品管进行吸附采样、解吸进样,避免了中间步骤可能带来的测定误差,提高了测定的准确度。

一、前 言

人们已经知道用橡皮袋或普通塑料袋采集大气样品会引起很大的分析误差。据报导即使使用聚四氟乙烯袋〔Teflon〕采样仍能引起大气样品组份的变化,由于某些干扰物的存在而得不出真实的分析结果。测定总烃的误差在10~30%。

本工作试图寻找一种干扰少、简便、准确的大气采样方法及优质色谱分离条件。现将结果报导于下。

二、设备与试剂

1、色谱仪与色谱柱

SP-K4型气相色谱仪带氢火焰鉴定器(中国科学院仪器厂产),并带有改装的六通气体进样阀。

2.5m×3mm (I.D)和5.0m×3mm (I.D)玻璃柱,填充各种不同固定相。

2、大气采样器及试剂

CD-1型大气采样器,流速0.1~1.5l/min(北京市环保仪器厂)。

样品吸附管8cm×3mm (I.D)U型玻璃管,内填 Chromosorb-102 60~80目(0.8ml)。

Chromosorb-102 60~80目(荷兰)。

HDG-202A 80~100目(天津试剂二厂)。

HDG-203A 80~100目(天津试剂二厂)。

GDX-101 80~100目(天津试剂二厂)。

GDX-502 80~100目(天津试剂二厂)。

甲烷、乙炔、正丁烷、异丁烷、正戊烷、己环烷、异戊烷(国产),

乙烯、乙烷、丙烯、丙烷(石油科学院提供)。

石油液化气标样(东方红炼油厂)。

顺丁烯-2、反丁烯-2、丁烯-1(进口)。

3、定性和定量

用相对保留值定性,并以异丁烷的保留值为1,同时作为基准物。用外标法,以峰高乘保留时间定量^[2,4]。

三、实验结果与讨论

1、大气采样及分析

采样是整个分析工作的前提,也是关键之一。在采样时由于带进了干扰因素而引起分析的误差。例如用塑料袋包括聚四氟乙烯(Teflon)袋采样,然后再把样品用液氮冷却在预处理柱中(不锈钢柱内填小玻璃球),加热进样,如此亦能给分析带来一定的误差。为了排除这种干扰,有人用高稳定性的Tenax高分子小球作吸附剂采样,然后在350℃解吸;用液氮冷却在预处理柱中,再加热进样。以上这二种类型的方法叫二步法。

本实验成功地使用了一步法,即用装有Chromosorb-102的U型管在干冰(-75℃)冷冻下采样,流速0.1—0.6l/min不等,采样量为0.2—2l不等,依大气环境的不同而定。然后直接与六通进样阀连接,油浴(丙三醇)85℃加热2—3分钟解吸进样。

该方法简便,由于是一步法无需先采样再解吸进预处理柱(浓缩柱)加热进样,简化了过程从而避免了一些可能给分析带来误差的途径。

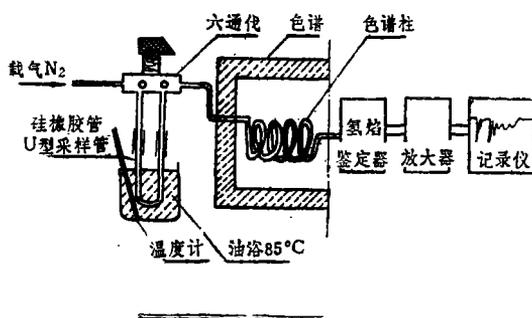


图1 热解吸进样分析流程图

2、不同流速下Chromosorb-102吸附效率

8cm×3mm(I.D)的U型玻璃管内填0.8ml Chromosorb-102 80—100目作为低碳有机物的吸附剂。为了考察该吸附剂的效率,分别选了三个不同流速0.12 l/min、0.6l/min、1.0l/min进行了吸附分析,用稀释石油液化气作低碳有机物的标样,配制浓度为1.0ppm,约是大气中实际浓度的100倍。色谱条件:2.5m×3mm

(I.D)的HDG-202A色谱柱;柱温90℃;记录仪放大器衰减64。

表1 不同流速下Chromosorb-102的吸附率

样号	流速 (l/min)	吸附量 (ml)	乙烯, 乙烷		丙烷, 丙烯		异正丁烷, 异、正丁烯	
			峰高(cm)	% (平均)	峰高(cm)	% (平均)	峰高(cm)	% (平均)
1	0.12	0.1	9.8	98.9	16.6	97.4	6.7	97.0
2	0.12	0.1	8.8		16.9		6.1	
3	0.6	0.1	9.3	95.2	18.0	95.4	6.7	93.2
4	0.6	0.1	8.6		14.8		5.6	
5	1.0	0.1	7.3	68.1	17.3	97.1	5.5	93.2
6	1.0	0.1	5.5		16.1		6.8	
7	直接进样	0.1	8.9	100	17.6	100	6.7	100
8	" "	0.1	9.9		16.8		6.5	

由此可见,当采样器流速控制在 $0.12-0.6l/min$ 之间时,其峰高同直接进样的基本相同,该吸附剂的吸附率可以认为是完全的(93.2%~98.9%),都在分析误差之内。当流速升至 $1.0l/min$ 时,乙烯、乙烷峰有明显下降,该吸附率是68.1%,即吸附率降低了约30%。实验说明当大气中低碳有机物浓度很低时,可以加大采样量直至采样总体积为 $200l$,只要流速控制在 $0.6l/min$ 以下,该吸附剂仍保持良好吸附状态(甲烷在该条件下不被吸附)。

3、不同色谱固定相对低烃的分离效果

对一些文献报导的色谱担体如Chromosorb-102⁽³⁾作了分离试验,发现仍有几种碳4异构体分离不开,为了寻找一种分离效果好的固定相,我们又分别对HDG-202A、HDG-203A、GDX-101、GDX-502各种性能的色谱固定相作了进一步考察,色谱条件同前,只改变色谱柱温,其温度以各不同固定相而定,柱长2.5米。以石油液化气作相对标准物分别得到了不同分离效果的色谱图(见图2-6)。

从以上五种不同色谱固定相的分离情况看,图3 HDG-202A分离低碳烃的效果最好。其它四种在不同程度上对沸点相近的碳3及碳4化合物的异构体分离不开或不好。因而我们选HDG-202A作为该实验的色谱固定相。

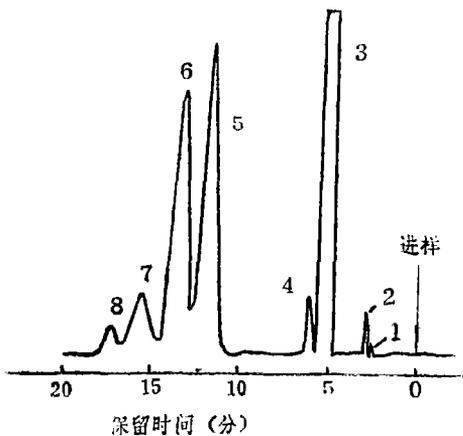


图2 Chromosorb 102 60—80目柱温 $90^{\circ}C$

- | | |
|-----------------|--------|
| 1、乙烯 | 2、乙烷 |
| 3、丙烷, 丙烯 | |
| 4、异丁烷 | |
| 5、正丁烷, 正丁烯, 异丁烯 | |
| 6、反丁烯, 顺丁烯 | |
| 7、异戊烷 | 8, 正戊烷 |

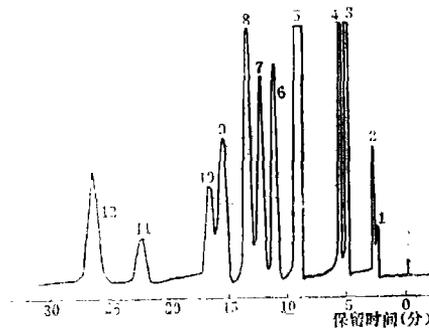


图3 HDG 202A 80—100目柱温 $50^{\circ}C$

- | | |
|--------|--------|
| 1、乙烯 | 2、乙烷 |
| 3、丙烷 | 4、丙烯 |
| 5、异丁烷 | 6、正丁烷 |
| 7、正丁烯 | 8、异丁烯 |
| 9、反丁烯 | 10、顺丁烯 |
| 11、异戊烷 | 12、正戊烷 |

4、色谱柱长及条件的确定

寻找最佳分离条件中我们填充了二根HDG-202A玻璃柱分别是 $2.5m \times 3mm (I.D)$ 、 $5.0m \times 3mm (I.D)$ 、色谱条件相同。当载气流量为 $30ml/min$ 时,2.5m长的柱前压只需 $0.7kg$,而5m长的柱前压升至 $2.5kg$ 。从色谱分离效果看5m长的要比2.5m的好。但由于柱前压的升高给大气采样吸附管直接与六通阀连接进样带来了困难,同时也延长了分析的周期。

以2.5m柱作为分离柱,在不同柱温时其分离效果也各不相同,如表2所示。

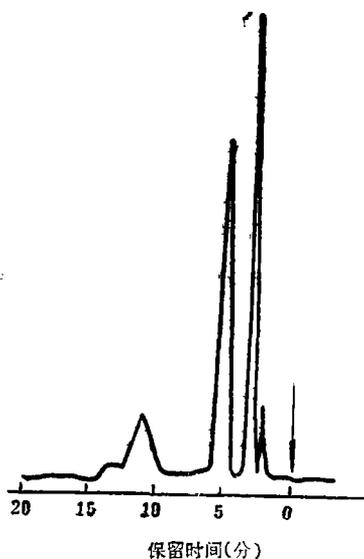


图4 GDX 101 60—80目柱温150℃

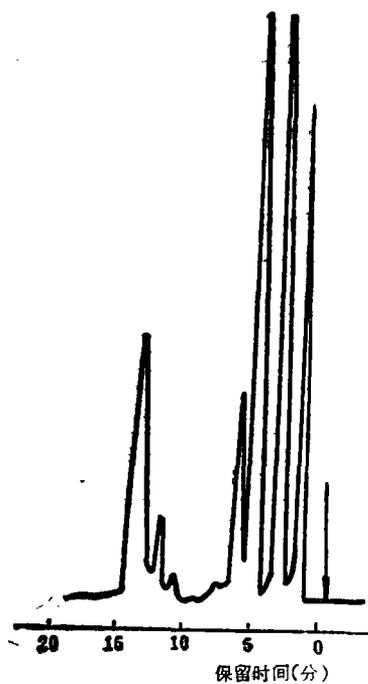


图5 GDX 502 60—80目
柱温130℃



←图6 HDG—203A 80—100目 柱温50℃

表2 不同柱温的分离情况

柱 温	峰 型	分析周期(分)	备 注
30℃	反丁烯、顺丁烯分不开	50	选 定 条 件
40℃	同上、略有改善	40	
50℃	峰型好如图3	30	
60℃	C ₄ 异构体分不彻底	25	
80℃	同 上	15	

表中所列5个不同柱温情况,其柱温太低或太高都对分离效果有不利影响。在30℃柱温时,反丁烯之前的组分峰型很好,但反丁烯和顺丁烯分不开,这可能是因为在柱温较低时色谱固定相的吸附力加大使出峰时间延长,这样就导致了后面的组份峰型加宽、峰高降低以至于出现以上现象。在柱温80℃时,由于吸附力相对减弱,出峰快,使一些物性相近的碳4异构体分离不好。

基于以上一系列实验确定的色谱条件如下:色谱柱:2.5m×3.0mm(I.D)玻璃柱,内填HDG-202A;空气:600ml/min, H₂:30ml/min, N₂:30ml/min(柱前压0.7kg),柱温50℃。

5、大气样品的测定和定量

在北京市中关村交通要道附近采集大气样品,流速0.6l/min,共3分钟采集1.8l。以下所列二次样品的实测结果分别是1983年3月4日上午9:00和3月11日上午11:00采集,同时把所测的数据与澳大利亚的Sydney城所测数据相比较。

这二次实地测试中所测的数据基本同Sydney城所测的相同,如表3所示。

表3 中关村地区低碳有机物浓度实测

化合物名称	北京中关村浓度(ppb)		澳大利亚 Sydney 城 ^[1]		沸点(℃)	保留时间 (分/秒 ⁰⁰)
	83年3月4日 9:00	83年3月11日 11:00	平均浓度 (ppb)	浓度范围 (ppb)		
乙 烯	9.82	/	15.3	0.9~57.4	-103.7	2'42"
乙 烷	13.55	/	9.4	0.8~42.4	-88.63	2'48"
丙 烷	9.17	3.14	7.2	0.3~44.9	-42.07	5'3"
丙 烯	13.30	5.20	9.3	0.5~57.2	-47.4	5'39"
异 丁 烷	37.29	10.35	5.8	0.5~30.5	-0.50	9'9"
正 丁 烷	15.19	11.42	9.5	0.8~52.0	-0.5	11'6"
正 丁 烯	8.38	4.51	/	/	-6.3	12'18"
异 丁 烯	12.14	7.52	/	/	-6.9	15'24"
反 丁 烯	/	5.86	/	/	0.88	16'3"
顺 丁 烯	/	5.57	/	/	3.7	16'33"
异 戊 烷	48.78	56.52	11.2	1.0~46.9	27.8	21'54"
正 戊 烷	31.65	28.41	6.6	0.5~23.5	36	26'18"

四、小 结

1、本实验发展了一种简便、去干扰的大气采样,一步法测定大气中低碳有机物,大大提高了测定的准确度。

2、选用HDG-202A(80-100目)填充玻璃色谱分离柱,在选定条件下分离效果较为满意,达到了预期的要求。

3、实地测试所得的数据及有机物组份同欧洲、美国的一些城市所测的大致相同。

(1983年6月3日收到)

参 考 文 献

- [1] Nelson, P. F. et al., Environ. Sci. Tech., 16, 650-655 (1982).
- [2] 袁荣尧等, 环境科学, 3, 22 (1979).
- [3] Cudney, R. A., Walther, E. G. J., Air Poll. Control Assoc., 27, 468 (1977).
- [4] 兰州化工研究院, <热裂解汽油及其加氢产品色谱定性定量分析>, 1979.