

富勒烯的吸附性及其在大气挥发性有机物分析中的应用¹⁾

陈 才 盛国英 王新明 傅家谟

(中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640)

陈建新 刘淑莹

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

富勒烯不含官能团, 对挥发性有机物 (VOCs) 具有化学惰性, 能有效地吸附 VOCs, 吸附 VOCs 气体后存放稳定, 组分流失少. 9 种 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 级 VOCs 在富勒烯吸附管上的吸附突破体积为 $14.8\text{--}48.0\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附-热脱附回收率在 $86.5\text{--}123\%$ 之间.

关键词: 挥发性有机物, 吸附剂, 富勒烯.

以 C_{60} 为代表的富勒烯 (Fullerenes) 自发现以来, 因其独特的结构和性质成了多方研究的对象, 研究表明 C_{60} 可以发生多种反应^[1], 郭兴华等^[2]利用质谱系统地研究了 C_{60} 与十余个系列近 60 种有机小分子离子体系的气相离子-分子反应, 证实 C_{60} 具有“芳香性”、“超烯性”等性质, 能通过范德华力吸附有机小分子. 我们研究了富勒烯对挥发性有机物 (VOCs) 的吸附作用, 并探讨了将它们用于采集大气挥发性有机物的可行性.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Tekmar 2016/6032 Autosamplers/3000 Purge & Trap Concentrator-HP 5890 GC/5972 MSD 联机系统. 色谱柱: HP-VOC 毛细柱, 长 30m, 内径 0.2mm, 膜厚 $0.5\mu\text{m}$.

Tenax GR (60—80 目) 和碳分子筛 (Carbosphere, 60—80 目) 从美国 Alltech 公司购得, 使用前分别用正己烷和丙酮索氏抽提 8h, 挥干溶剂后在高纯氮气保护下加热至 300°C 处理 4h, 除去溶剂和挥发性杂质. 所用有机试剂均为分析纯.

1.2 富勒烯的制备和处理方法

富勒烯从武汉大学三维碳簇公司购得, 用甲苯索氏提取, 抽提液呈紫红色. 提取液用滤纸过滤以除去溶液中少量微粒碳. 加热挥发溶剂, 使富勒烯结晶析出. 经适度破碎并过筛, 收集 60—100 目的富勒烯, 在高纯氮气流保护下, 350°C 加热 6h, 以除去甲苯.

5 种烃类和 8 种卤代烃, 除二甲苯 (*o*, *m*, *p*-混合物) 取 $200\mu\text{l}$ 外, 其余各取 $100\mu\text{l}$ 注入 2ml 密封细胞瓶中混匀. 取 $50\mu\text{l}$ 混合试剂在密封加热 (180°C) 条件下, 用高

1) 国家自然科学基金 (批准号 49632060) 及中国科学院“九五”重点科学基金 (批准号 KZ952-S1-413) 资助.

纯氮气吹入 8.2L 预先用高纯氮气清洗数次的铝合金气体瓶,继续充入氮气至 130 个大气压,作为试验气体.用纯化甲醇将混合试剂稀释两次共 4 万倍,作为实验用标准溶液.

1.3 实验方法

实验方法是使 VOCs 实验气体以 $100\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速流过装有 0.4g 富勒烯的吸附管,检测吸附管流出气体的 VOCs 含量.

测定吸附剂对有机物的保留性质的方法分为直接法和间接法^[3].由于富勒烯的吸附容量较小,常用的色谱法^[4]难以测定比保留体积,我们在室温下用富勒烯吸附低浓度 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 级) VOCs 气体,直接测定了 10 种烃类和卤代烃类化合物的吸附突破体积 V_{max} .

2 结果和讨论

2.1 挥发性有机物在富勒烯吸附管中的吸附突破体积

图 1 是吸附 11L VOCs 实验气体流过富勒烯吸附管后尾气的总离子流图.

根据不同吸附时间流出的尾气总离子流色谱图可以得出不同化合物的吸附突破体积.计算得到 10 种 VOCs 的吸附突破体积 (Breakthrough Volume, BTV) 见表 1. 吸附剂富集法分析大气中 VOCs, 采样体积一般约为 5—10L. 因此, 虽然富勒烯的吸附突破体积有限, 但用于富集分析通常环境条件下空气中 VOCs 组分 (特别是沸点较高的组分), 其吸附容量是足够的. 表中列出的吸附突破体积均满足采样需要. 以突破体积对溶解度作图, 见图 2, 相关系数为 0.914, 表明突破体积与溶解度间存在一定的正相关关系, 可以用富勒烯在其它化合物中的溶解度近似推知其在富勒烯上的吸附突破体积.

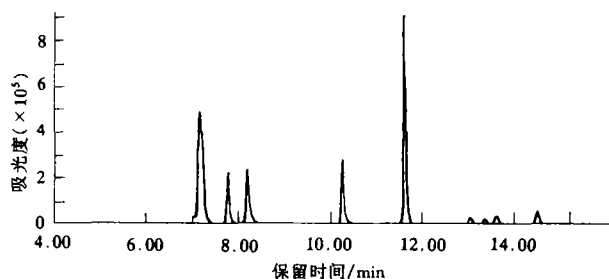


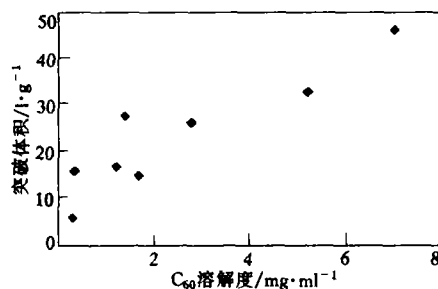
图 1 吸附管流出气体总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatograph of VOCs flowing out of adsorbent tube

表 1 十种化合物在富勒烯表面的吸附突破体积及 C_{60} 在这些化合物中的溶解度

Table 1 Breakthrough volumes of 10 VOCs vapor on C_{60}/C_{70} and solubilities of C_{60}

化合物	溶解度/ $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	突破体积/ $\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$	化合物	溶解度/ $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	突破体积/ $\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$
苯	1.7	14.8	1,2-二氯乙烷	0.36	15.8
正庚烷		15.8	四氯化碳	0.32	6.2
甲苯(混合物)	2.8	25.8	三氯乙烯	1.4	27.5
二甲苯(混合物)	4.2	32.6	四氯乙烯	1.2	16.4
苯乙烯		48.0	氯苯	7.0	46.0

图 2 吸附突破体积与 C₆₀溶解度关系Fig. 2 Correlation of breakthrough volume of organic vapor on Fullerenes adsorbents versus solubility of C₆₀

2.2 常温吸附-热脱附回收率

VOCs 试验气体以 $40\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速从气体瓶中释放出来, 用装有 0.4g 富勒烯、Tenax GR 和碳分子筛三种吸附管采集 1min 即 40ml 试验气体, 吸附管装入 Tekmar 6032 热脱附分析。用注射器直接取 40ml 试验气体转入 Tekmar 2016 样品管中进行吹扫分析, 以此为 100% 计算吸附-热脱附回收率, 结果见表 2。由表 2 可以看到, 富勒烯的回收率要好于其它两种吸附剂。另两种吸附剂的回收率对大部分化合物都在 70% 以上。邻二氯苯在三种吸附剂上的回收率都较低, 不超过 50%, 可能是因为它的沸点较高 (180°C), 在 220°C 下脱附不完全所致。将脱附温度适当提高以后, 吸附-热脱附回收率有所提高。

表 2 VOCs 在富勒烯、Tenax GR 和 Carbosphere 表面的常温吸附/热脱附回收率 (%)

Table 2 Percent recoveries and standard deviations of room temperature adsorption/thermal desorption for VOCs on Fullerenes, Tenax GR and Carbosphere (%)

化合物	富勒烯	Tenax GR	Carbosphere
苯	90.5 ± 4.6	97.0 ± 5.0	94.2 ± 3.7
正庚烷	92.8 ± 4.2	89.5 ± 7.6	77.0 ± 6.0
甲苯	93.5 ± 3.9	91.2 ± 4.2	75.8 ± 7.5
二甲苯(混合物)	92.0 ± 6.6	104.7 ± 6.6	86.5 ± 6.2
苯乙烯	86.5 ± 4.7	93.8 ± 4.7	79.0 ± 4.4
1,2-二氯乙烷	123.0 ± 7.0	87.0 ± 7.8	117.0 ± 8.3
四氯化碳	64.8 ± 6.8	57.2 ± 6.9	53.0 ± 7.2
三氯乙烯	90.2 ± 4.1	93.6 ± 6.3	83.8 ± 4.8
四氯乙烯	90.2 ± 4.4	83.4 ± 4.4	87.2 ± 6.6
氯苯	97.5 ± 3.3	94.0 ± 4.0	95.0 ± 4.0
对-二氯苯	48.0 ± 6.0	43.6 ± 7.3	40.8 ± 8.1

Tenax GR 和碳分子筛是成功应用于大气 VOCs 分析的两种吸附剂, 通过表 2 中数据比较, 可以认为富勒烯是与这两种吸附剂相当, 甚至优于它们的吸附剂。

2.3 动态线性范围

VOCs 试验气体以 $40\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速从气体瓶中释放出来, 流经装有 0.4g 吸附剂的富勒烯吸附管, 时间分别为 $0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ 和 5.0min , 相应的气体体积分别为 $20, 40, 80, 120, 160, 200\text{ml}$, 将吸附管装入 Tekmar6032 热脱附分析, 考察响应的动态线性范围. 图 3 表示富勒烯吸附管对几种 VOCs 气体的吸附-热脱附响应值随吸附量的变化曲线. 除二氧化碳和氯仿外, 其余组分均呈现良好的线性响应. 各组分进样量和响应值的一次线性相关系数在 $0.991\text{--}0.997$ 之间.

2.4 实际样品分析

为检验富勒烯作为吸附剂实际应用的效果, 我们采集了广州市某交通干道的空气. 空气以 $200\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速分别流经富勒烯和 Tenax GR 采样管, 采集 50min , 共富集 10L 空气. 采样管前接一根装有 5g 无水 Na_2SO_4 的玻璃管以除去空气中的水分. 分析的总离子色谱图见图 4. 图 4 中标出了几种主要污染物, 均为烷烃和苯系物, 含量在 $5\text{--}30\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的浓度范围. 由图 4 可见, 富勒烯采集的 VOCs 种类和含量与 Tenax GR 大致相当, 有些组分含量比 Tenax GR 稍高.

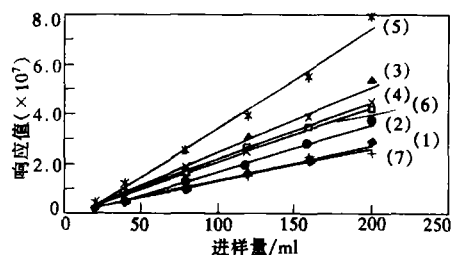


图 3 响应值与进样量关系

(1) 1,2-二氯乙烷, (2) 苯, (3) 三氯乙烯, (4) 甲苯, (5) 四氯乙烯, (6) 氯苯, (7) 二甲苯

Fig. 3 Peak area versus vapor volume

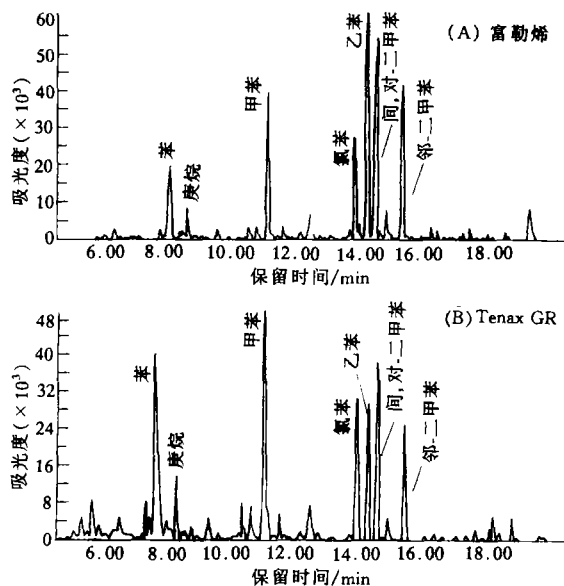


图 4 大气挥发性有机物总离子流色谱图

Fig. 4 Total ion chromatograph of VOCs in ambient air

3 结论

作为大气有机污染分析用的吸附剂, 我们希望它对有机物只有非特异吸附性, 即吸附剂不含活性官能团, 这样可以提高吸附-脱附的回收率. 使用无活性官能团的吸附剂还可减少催化作用. Tenax GR 和碳分子筛含有一定量的含氧官能团, 而富勒烯不含官能团. 从这一点来看, 富勒烯作为 VOCs 吸附剂有其独特的优势.

参 考 文 献

- [1] Fagan P J, Calabrese J C, Malone B, The Chemical Nature of Buckminsterfullerene (C_{60}) and the Characterization of a Platinum Derivative. *Science*, 1991, **252**:1160
- [2] 郭兴华, C_{60} 等富勒烯的合成及气象离子化学研究. 博士学位论文, 中国科学院长春应用化学研究所 (1995)
- [3] Maria P Baya, Panayotis A Siskos, Evaluation of Anasorb CMS and Comparison with Tenax TA for the Sampling of Volatile Organic Compounds in Indoor and Outdoor Air by Breakthrough Measurement. *Analyst*, 1996, **121**:303—307
- [4] Ventura K, Dostal M, Churacek J, Retention Characteristics of Some Volatile Compounds on Tenax GR. *J. Chromatogr.*, 1993, **642**:3379—3382

1999 年 6 月 12 日收到.

RETENTION CHARACTERISTICS OF FULLERENES AND THEIR APPLICATION FOR COLLECTING VOCs IN AMBIENT AIR

Chen Cai Sheng Guying Wang Xinming Fu Jiamo

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640)

Chen Jianxin Liu Shuying

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022)

ABSTRACT

Fullerenes are made up of carbon atoms and free of any functional group. They are catalysis-free for VOCs, and can be stored stably with little adsorbed gases lost after adsorbing VOCs. On fullerenes, the breakthrough volumes of 9 kinds of VOCs ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) are 14.8 to 48.0 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$. The recoveries of adsorption-thermal-desorption of fullerenes adsorbent tubes ranged from 86.5 to 123%.

Keywords: volatile organic compounds (VOCs), adsorbent, fullerenes.