

大气有机物预浓缩用吸附剂富集特性的气相色谱法研究*

何大森

赵雷洪

许 峰

李似姣**

沈振陆

(浙江师范大学化学系 金华 321004)

提 要 用气相色谱方法研究了吸附剂对大气有机物的富集特性, 提出用吸附参数泄漏体积 BTV_0 (最大采样体积) 以及脱附参数最低脱附温度或最小吹扫体积作为富集指标的新思想, 并用冲洗色谱法测定了一些有机物在 GDX-301 上的特性参数。不同温度的特性参数由 $\log(BTV)$ 与 $1/T_c$ 的线性关系外推得到。实验表明, 所研究的 20 种有机物(除了甲醇外)在装有 2g GDX-301 的采样管和 0.14g GDX-301 的聚焦管上的最大采样体积分别不小于 0.8L(35°C) 和 0.3L(0°C)。在 180°C 脱附时所需的最小吹扫体积分别不大于 177mL 和 13mL, 或者说吹扫体积分别为 180mL 和 30mL 时的最低脱附温度分别不高于 180°C 和 157°C。对于同系物或性质相近的有机物, 富集参数与沸点之间存在线性关系, 该沸点规律有助于本研究未测定的其它有机物富集参数的估算。

关键词 气相色谱法, 吸附富集, 泄漏体积, 空气分析

分类号 O658/X5

1 前言

大气中挥发性有机物(VOC)的含量大多在 10^{-9} (V/V) 数量级, 须富集后才能分析。常用的是低温凝聚法, 采样量为 100~1000mL^[1,2]。吸附/脱附富集方法成本低, 近年来有很大发展^[3,5]。该分析装置常有二级吸附管: 第一级为采样管, 用于浓缩; 第二级为聚焦管, 用于改善色谱分离^[4,6]。该法回收率低, 所需采样量较大, 有的甚至高达 20m³^[6]。为了提高回收率, 必须研究吸附剂的富集特性。目前研究较多的是 Tenax 系列吸附剂的泄漏体积(break-through volume, 简记为 BTV)^[3-5], 通常用它来反映吸附特性。本文将其延伸到脱附特性的研究, 提出在一定脱附温度下用脱附组分吹扫干净所需最小吹扫体积或吹扫体积一定时的最低脱附温度来表示脱附特性。同时以国产高分子微球 GDX-301 为对象, 用冲洗色谱法研究了它对 VOC 的富集特性并据此选择了操作条件。

2 实验

2.1 基本原理

吸附采样类似于迎头色谱法分析, 色谱图上 S 型泄漏曲线^[3,7]中点对应的保留时间 t_R 、曲线起点时间 t_1 及死时间 t_0 也可由冲洗色谱法求得。1g 吸附剂的泄漏体积 BTV_0 为^[3,5,8]:

$$BTV_0 = V_g - (t_R - t_1)F_c \frac{273.2}{T_c} \quad (1)$$

这里, F_c 为体积流速, T_c 为柱温, V_g 为比保留体积, 公式右边第二项是 1/2 峰底宽。

高斯峰的 BTV_0 与理论塔板数 N 的关系为

$$BTV_0 = V_g \left[1 - \sqrt{\frac{1}{4N}} \right] \quad (2)$$

将 BTV_0 换算到采样温度为 T_c (K)、压力为 P_c (kPa) 下的体积, 则吸附剂装量为 W (g) 时采样管的最大采样体积

$$V_{max} = BTV_0 \frac{T_c}{273.2} \frac{101.32}{P_c} W \quad (3)$$

同理, 组分 100% 流出时的泄漏体积

$$BTV_1 = V_g \left[1 + \sqrt{\frac{1}{4N}} \right] \quad (4)$$

2.2 仪器与试剂

用科创 8810C 型气相色谱仪, 配接岛津 C-R3A 色谱数据处理机。吸附管内径 3mm, 装填 GDX-301 (0.8520g), 用冲洗色谱法测定。

高分子多孔微球 GDX-301 为天津化学试剂厂产品(60~80目), 化学试剂均为分析纯。

3 结果与讨论

3.1 最大采样体积

对每一吸附质在 140°C ~ 230°C 间测定 4~8 个 V_g , 可得下列线性关系(具体数据参见表 1):

$$\log(V_g) = a + b/T_c \quad (5)$$

* 浙江省分析测试基金资助项目

** 通讯联系人

本文收稿日期: 1996-07-02, 修回日期: 1996-09-07

表 1 一些有机物在 GDX-301 上的吸附参数*

Table 1 Adsorption parameters of some organic compounds on GDX-301*

名 称 (Name)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ₀	<i>a</i> ₁	<i>b</i> ₁	<i>R</i> ₁	<i>V</i> _{max35}	<i>V</i> _{max0}
甲醇 (Methanol)	- 3.413	1705.14	0.994	- 3.411	1669.50	0.986	0.1	0.07
乙醇 (Ethanol)	- 3.765	2000.03	0.993	- 3.639	1915.30	0.977	0.4	0.3
异丙醇 (2-Propanol)	- 3.935	2164.42	0.993	- 3.751	2053.39	0.991	0.9	0.8
正丙醇 (1-Propanol)	- 4.132	2314.43	0.993	- 4.021	2236.81	0.986	2.0	2.1
正丁醇 (<i>n</i> -Butanol)	- 4.767	2745.86	0.998	- 4.692	2681.20	0.997	11.5	18.6
异戊醇 (Isopentanol)	- 4.983	2954.59	0.996	- 4.997	2931.68	0.995	37.1	75.2
二氯甲烷 (Dichloromethane)	- 3.580	2009.92	0.998	- 3.450	1930.49	0.997	0.7	0.6
三氯甲烷 (Trichloromethane)	- 3.961	2309.25	1.000	- 3.907	2261.11	0.998	3.0	3.3
四氯化碳 (Tetrachloromethane)	- 4.156	2450.32	0.997	- 4.227	2456.88	0.994	6.3	8.2
1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	- 4.053	2403.79	0.996	- 4.054	2382.65	0.991	5.4	6.5
氯苯 (Chlorobenzene)	- 4.555	2857.52	0.995	- 4.539	2818.49	0.992	45.7	84.3
丙酮 (Acetone)	- 4.310	2335.94	0.994	- 4.399	2351.44	0.991	1.9	2.3
正戊烷 (<i>n</i> -Pentane)	- 4.238	2296.87	1.000	- 4.310	2302.80	0.999	1.6	1.9
正己烷 (<i>n</i> -Hexane)	- 4.415	2502.39	0.999	- 4.396	2466.71	0.999	4.6	6.0
正庚烷 (<i>n</i> -Heptane)	- 4.884	2845.18	0.999	- 4.837	2796.36	0.999	19.5	35.2
苯 (Benzene)	- 3.981	2386.12	0.995	- 3.954	2348.45	0.991	5.2	5.2
甲苯 (Toluene)	- 4.715	2848.42	0.999	- 4.708	2814.38	0.999	30.0	55.1
二甲苯 (Xylene)	- 4.979	3095.39	0.994	- 4.872	3013.26	0.992	91.1	202.3
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	- 4.504	2558.46	0.995	- 4.514	2538.26	0.990	6.0	8.4
乙酯丁酯 (Butyl acetate)	- 5.035	3043.70	0.998	- 4.928	2959.60	0.997	53.6	113.1

* *R*₀ 和 *R*₁ 分别为式(5)和(6)的线性相关系数; *V*_{max35} 及 *V*_{max0} 分别是 35°C (*W* = 1 g) 和 0°C (*W* = 0.14g) 时的最大采样体积(L)。

* *R*₀ and *R*₁ are correlation coefficients for Equation (5) and (6), *V*_{max35} and *V*_{max0} are maximum sample volumes(L) at 35°C (*W* = 1g) and 0°C (*W* = 0.14g) respectively.

表 1 中 *R*₀ 在 0.99 以上, 线性关系好。但 *N* 与 *T*_c 的关系复杂, 计算 *BTV*₀ 时 *N* 取平均值^[5] 又欠妥当, 因此本文由峰底宽与保留值 *V*_g 的线性关系推导出与式(5)一致且线性常数相近(参见表 1)的线性关系用于计算 *BTV*₀ 和 *BTV*₁:

$$\log(BTV_0) = a_1 + b_1/T_c \quad (6)$$

$$\log(BTV_1) = a_2 + b_2/T_c \quad (7)$$

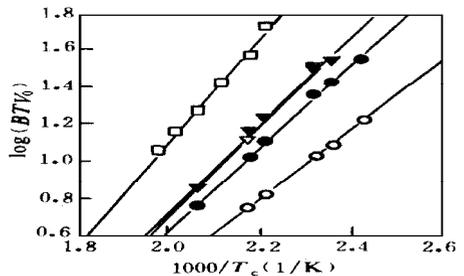
表 2 中的 *R*₂ 值说明式(7)的线性关系很好, 可用于 *BTV*₁ 的计算。

图 1 证实了卤代烃的这种良好的线性关系。表 1 中所列有机物除了甲醇外, 均为 *V*_{max35} ≥ 400 mL, *V*_{max0} ≥ 300 mL, 表明在 *T*_c ≤ 35°C (或 *T*_c ≤ 0°C) 时, 装 2g (或 0.14g) GDX-301 的采样管(聚焦管)的 *V*_{max} 满足常规量的采样(聚焦)而无组分流失。

3.2 最低脱附温度与最小吹扫体积

与式(3)相似, 完全脱附所需的最小吹扫体积

$$V_{\min} = BTV_1 \cdot \frac{T_c}{273.2} \cdot \frac{101.32}{P_c} W \quad (8)$$

图 1 卤代烃在 GDX-301 上 $\log(BTV_0) \cdot 1/T_c$ 线性关系Fig. 1 Plot of $\log(BTV_0)$ vs $1/T_c$ for halohydrocarbons

○ 二氯甲烷 (dichloromethane),

● 三氯甲烷 (trichloromethane),

▽ 四氯化碳 (tetrachloromethane),

▼ 1,2-二氯乙烷 (1,2-dichloroethane),

□ 氯苯 (chlorobenzene).

设上述装量的采样管及聚焦管在 180℃ 脱附时吹扫体积分别为 180mL 及 30mL, 均大于表 2 所列的 V_{min} 值, 因而可以吹扫干净。由式 (7) 还可以计算最低脱附温度。表 2 的 T_{min} 是上述采样管与聚焦管吹

扫体积分别为 180mL 和 30mL 时的最低脱附温度, 其值 ($\leq 180^\circ\text{C}$) 不超过 GDX-301 的最高使用温度 (250°C)。

表 2 一些有机物在 GDX-301 上的最低脱附温度(℃)和最小吹扫体积(mL)*

Table 2 The lowest desorption temperature (°C) and minimum flashing volume (mL) of some organic compounds on GDX-301

名 称 (Name)	a_2	b_2	R_2	V_{min_2}	$V_{min_{0.14}}$	T_{min_2}	$T_{min_{0.14}}$
甲醇 (Methanol)	- 3.405	1730.76	0.9953	5.6	0.4	51.6	30.2
乙醇 (Ethanol)	- 3.852	2063.57	0.9972	10.8	0.8	84.1	62.2
异丙醇 (2-Propanol)	- 4.024	2229.63	0.9901	16.9	1.2	101.7	79.3
正丙醇 (1-Propanol)	- 4.187	2362.92	0.9962	22.9	1.6	113.5	91.1
正丁醇 (n-Butanol)	- 4.816	2794.12	0.9980	48.1	3.4	141.4	119.5
异戊醇 (Isopentanol)	- 4.965	2972.11	0.9968	84.3	5.9	158.3	135.9
二氯甲烷 (Dichloromethane)	- 3.634	2053.09	0.9967	16.9	1.2	96.2	72.8
三氯甲烷 (Trichloromethane)	- 3.984	2340.23	0.9998	32.5	2.3	123.0	99.2
四氯化碳 (Tetrachloromethane)	- 4.094	2445.02	0.9985	43.0	3.0	133.1	109.2
1, 2-二氯乙烷 (1, 2-Dichloroethane)	- 4.050	2420.81	0.9983	42.3	3.0	132.2	108.2
氯苯 (Chlorobenzene)	- 4.560	2886.98	0.9963	138.8	9.7	172.1	147.6
丙酮 (Acetone)	- 4.186	2302.18	0.9954	16.8	1.2	103.6	81.7
正戊烷 (n-Pentane)	- 4.135	2273.58	0.9996	16.4	1.2	102.1	80.1
正己烷 (n-Hexane)	- 4.423	2529.90	0.9993	31.0	2.2	125.4	103.1
正庚烷 (n-Heptane)	- 4.772	2821.17	0.9974	61.2	4.3	148.2	125.8
苯 (Benzene)	- 3.995	2415.23	0.9973	46.4	3.3	134.9	110.5
甲苯 (Toluene)	- 4.713	2874.41	0.9993	91.6	6.4	159.9	136.6
二甲苯 (Xylene)	- 5.053	3157.72	0.9956	176.7	12.4	179.4	156.2
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	- 4.348	2513.33	0.9878	33.9	2.4	127.6	104.8
乙酯丁酯 (Butyl acetate)	- 5.107	3106.25	0.9985	120.1	8.4	168.6	146.1

* R_2 为式(7)的线性相关系数; V_{min_2} 和 $V_{min_{0.14}}$ 分别是 2g 和 0.14g GDX-301 在 180℃ 脱附时所需最小吹扫体积(换算到 20℃ 的体积)。 T_{min_2} 和 $T_{min_{0.14}}$ 是对应的最低脱附温度。

* R_2 is correlation coefficient for $\log(BTV_1) = a_2 + b_2/T_c$. V_{min_2} and $V_{min_{0.14}}$ are the minimum flashing volume respectively when 2 and 0.14g GDX-301 were desorbed at 180°C. T_{min_2} and $T_{min_{0.14}}$ are the corresponding lowest desorption temperature.

3.3 保留行为的沸点规律

与 V_g 相似, 同一柱温下同系物或性质相近的各有机物的 BTV_0 或 BTV_1 的对数与沸点之间呈线性关系。图 2 显示了 $\log(BTV_0)$ 与沸点之间的关系。图中两条直线说明醇类与其它有机物有不同的线性关系。醇类线较低, 这与 Tenax-GR 的情况相似, 可归因于醇类的亲水性^[5,9]。 $\log(BTV_1)$ 或 T_{min} 与沸点的关系与图 2 相似。以上规律有助于估算其它有机物的富集参数。

4 结论

所研究的有机物在 GDX-301 上的吸附参数 V_{max} (甲醇除外) 和脱附参数 V_{min} 或 T_{min} 都满足富集要求。可行的操作条件为: 用 GDX-301 装量为 2g 的采样管和 0.14g 的聚焦管, 吸附温度分别不高于

35℃ 和 0℃, 采样和聚焦体积分别不大于 0.8L 和 0.3L; 吹扫气流速为 30mL/min, 在 180℃ 时分别脱附 6min 和 1min。

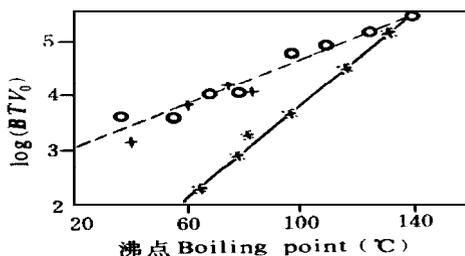


图 2 $\log(BTV_1)$ 与沸点之间的线性关系

Fig. 2 Plot of $\log(BTV_1)$ vs boiling point

* 醇 (alcohols), + 氯化烃 (halohydrocarbons), ○ 其它 (others).

参 考 文 献

- 1 Lai J Y K, Matisova E, He D *et al.* *J Chrom atogr*, 1993; 643: 77
- 2 邵 敏, 赵美萍, 白郁华等. *中国环境科学*, 1994; 14 (1): 6
- 3 Nam iesnik J. *Talanta*, 1988; 35(7): 567
- 4 Bishop R W, Valis R J. *J Chrom atogr Sci*, 1990; 28: 589
- 5 Ventura K, Dostal M, Churacek J. *J Chrom atogr*, 1993; 642: 379
- 6 杨文襄, 王德春, 魏汝荣等. *环境化学*, 1987; 6(2): 8
- 7 柏平伸幸, 牧野和夫, 桐田久和子等. *分析化学(日)*, 1987; 36: 149
- 8 Krost K J. *Anal Chem*, 1982; 54: 810
- 9 Pankow J F. *Anal Chem*, 1988; 60: 950

A Gas Chromatographic Study on the Characters of Adsorbents in the Enrichment of Organic Compounds from Air Samples

He Dasen, Zhao Leihong, Xu Feng, Li Sijiao* and Shen Zhenlu
(*Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, 321004*)

Abstract A gas chromatographic method for the measurement of enriching characters of adsorbents used in preconcentration of organic compounds from air samples was studied. The character parameters suggested in this study include adsorption parameters (breakthrough volume or maximum sample volume) and desorption ones (minimum flashing volume and the lowest desorption temperature). The parameters of some low-molecular-mass compounds such as alcohols, saturated hydrocarbons, aromatics, esters and halohydrocarbons on GDX-301 were measured by using elution GC method. The maximum sample volumes of all the 20 compounds (with exception of methanol) got from these experiments are not less than 0.8 L at 35°C for sampling tube (filled with 2g GDX-301) and 0.3 L at 0°C for focus tube (with 0.14g GDX-301). The corresponding minimum flashing volumes of less than 177mL and 13mL respectively are needed to complete desorption at 180°C, and the lowest desorption temperatures of not over 180°C and 157°C at flashing volume of 180mL and 30mL are lower than the maximum allowable operating temperature (250°C) of GDX-301. The results showed that GDX-301 is a good adsorbent for enrichment of the organic compounds mentioned above. The following operating conditions are recommended: using the above sampling tube and focus tube, actual sample volume ≤ 0.8 L, adsorption temperature $\leq 35^\circ\text{C}$ and focus temperature 0°C , desorption for 6m in from sampling tube and 1m in from focus tube at 180°C with flashing rate 30mL/min. Good correlations between the parameters and boiling point of the investigated compounds were found. It can be used to estimate the parameters of other organic compounds not measured in this study.

Key words gas chromatography, adsorption enrichment, breakthrough volume, air analysis

