

气相色谱法测定大气中 C₁—C₅ 烃

袁荣尧 禹仲举 李金龙 张正国 王美容 唐孝炎

(北京大学技术物理系环境分析化学专业)

Eggerster 等^[1]、Gordon 等^[2]和 Cavanaugh 等^[3]前后都报导了用各种不同的色谱柱分离测定大气中的烃类。他们的工作各有所长,但都存在一些问题,例如不能用一根色谱柱分离各组分,分析手续过繁等。1972 年美国化学协会等组成的会际委员会^[4]推荐用 17% ODPN 涂于活性氧化铝 (Al₂O₃) 的色谱柱测定大气中低沸点烃。但 Rasmussen 等人^[5]认为这个方法有个缺点,即气样经浓缩后乙烷和乙烯不能很好分离。

为了提供一个适宜于国内情况的快速简便的大气中低沸点烃的测定方法,我们对 ODPN/Al₂O₃ 柱进行了 ODPN 含量、柱温、Al₂O₃ 性质等对 C₁—C₅ 烃分离效果影响的试验,考察了它的分离机制,并在现场作了测试。

实 验 方 法

1. 仪器和色谱柱

上分 100 型气相色谱仪,氢火焰离子化检测器。3 米 × 4 毫米(内径)不锈钢柱,填充约 42 克 ODPN/Al₂O₃。

色层氧化铝,分中性、酸性、碱性三种,筛取 100—140 目部分,用水漂洗后烘干,于 400°C 活化 8 小时,然后按重量百分比,分 12%、17%、22%,涂上 ODPN,二氯甲烷作溶剂。真空干燥、装柱、老化后备用。

2. 标准样品

按文献^[6-9]报导的方法制备和纯化甲烷 (C₁⁰),乙烷 (C₂⁰),乙烯 (C₂¹),丙烷 (C₃⁰),丙烯 (C₃¹),异丁烷 (iC₄⁰),正丁烷 (nC₄⁰),丁

烯-1 (C₄¹),异丁烯 (iC₄¹),反丁烯-2 (iC₄²),顺丁烯-2 (cC₄²),异戊烷 (iC₅⁰),正戊烷 (nC₅⁰) 和乙炔 (C₂²)。

用兰州化学公司提供的甲烷、乙烯、丙烯、异丁烯样品与我们制备的相应的化合物做气相色谱对照试验,得到相同的保留值。丁二烯-1,3 (C₄²) 的标准样品由兰州化学公司提供。

制得的乙炔用 20% 邻苯二甲酸二辛酯/6201 柱和热导池检测器作气相色谱鉴定,测得纯度在 99% 以上。

3. 大气样品的采集、浓缩和进样

用球胆和 100 毫升注射器同时采样,作对照分析。以长 20 厘米,内径 2 毫米,内装 120 目 6201 担体的不锈钢管作为浓缩柱。按中国医学科学院环境卫生监测站推荐的方法改制六通阀,用以浓缩和进样。

分析时将六通阀转到取样位置,用液氧冷却浓缩管 3 分钟,然后用 100 毫升注射器进样 100—300 毫升,进样完毕把六通阀转到解吸位置,移去液氧,待浓缩柱升至室温,再用沸水加热 3 分钟,这时立即把六通阀转到进样位置,解吸了的样品组分在载气带动下流经色谱柱,由氢火焰离子化检测器测定各组分。

4. 定性和定量

用相对保留值定性,以正丁烷的保留值为 1。

乙炔为定量基准物,外标法以峰高乘保留时间定量。

结果与讨论

1. 不同 ODPN 含量对分离 C_1-C_5 烃的影响

在中性色层氧化铝上按重量比分别涂上

12%、17%、22% 的 ODPN, 依前述方法准备好色谱柱后, 用 C_1-C_5 烃标准样品作分离试验。结果列于表 1, 图 1 是相应的流出曲线。

实验条件: 柱温 $0^\circ C$, N_2 流速 30 毫升/分,

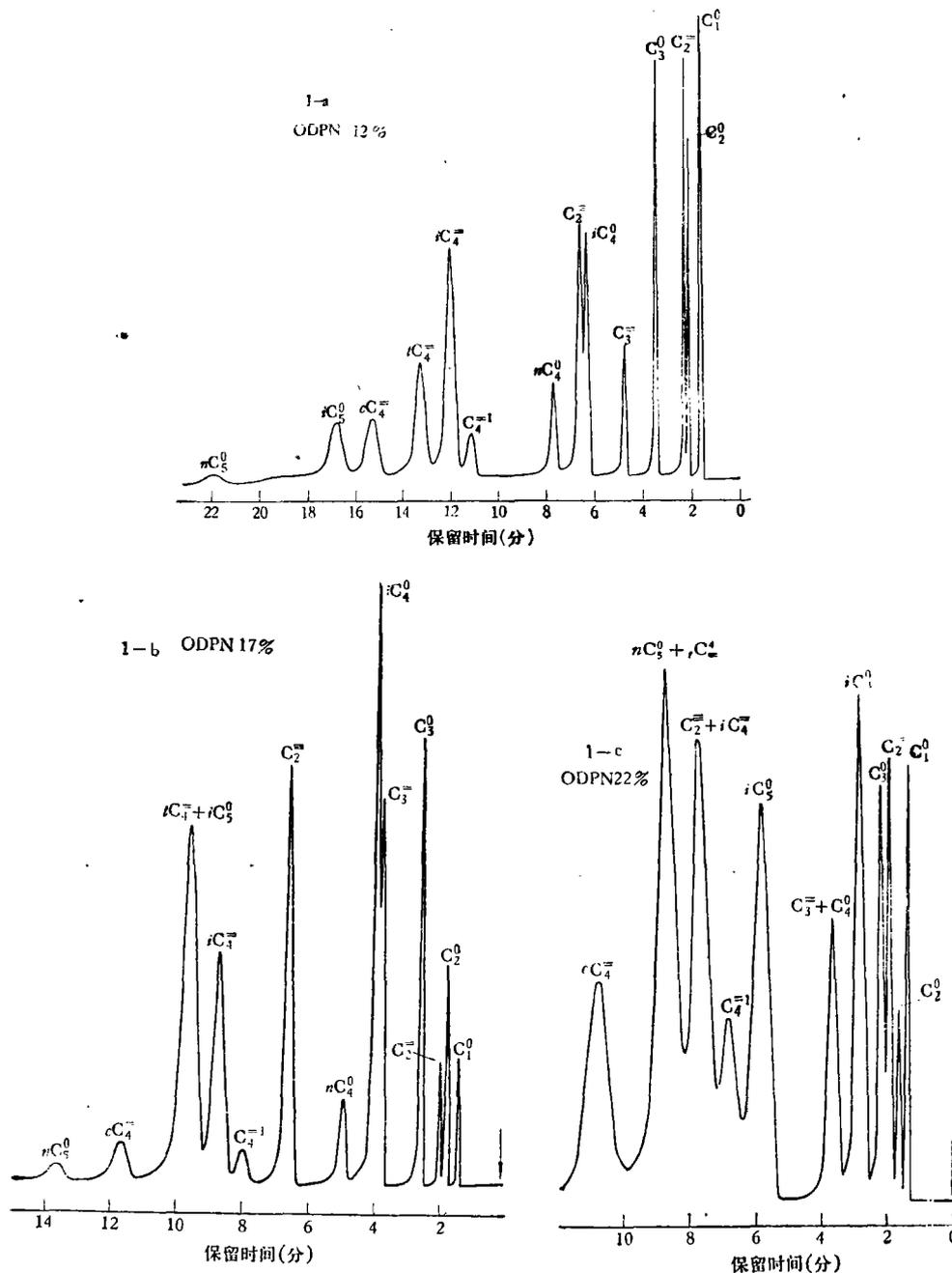


图 1 C_1-C_5 烃在不同 ODPN/ Al_2O_3 (中性) 柱上的流出曲线(实验条件同表 1)

a: 12% ODPN/ Al_2O_3 (中性) 柱 b: 17% ODPN/ Al_2O_3 (中性) 柱 c: 22% ODPN/ Al_2O_3 (中性) 柱

表 1 不同 ODPN 含量的柱上 C₁—C₅ 烃校正保留时间(秒)

| 组分 ODPN (%) | C ₁ ⁰ | C ₂ ⁰ | C ₂ ⁻ | C ₃ ⁰ | C ₃ ⁻ | iC ₄ ⁰ | nC ₄ ⁰ | C ₄ ⁻ | C ₄ ⁻ | iC ₄ ⁻ | iC ₅ ⁰ | iC ₄ ⁻ | nC ₅ ⁰ | nC ₄ ⁻ | C ₅ ⁻ |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 12 | 11 | 40 | 51 | 121 | 199 | 291 | 373 | 311 | 576 | 627 | 917 | 697 | 1203 | 829 | |
| 17 | 4 | 23 | 37 | 75 | 148 | 163 | 221 | 324 | 404 | 451 | 487 | 511 | 733 | 631 | 1074 |
| 22 | 1 | 19 | 37 | 52 | 135 | 91 | 139 | 384 | 333 | 385 | 273 | 443 | 499 | 568 | |

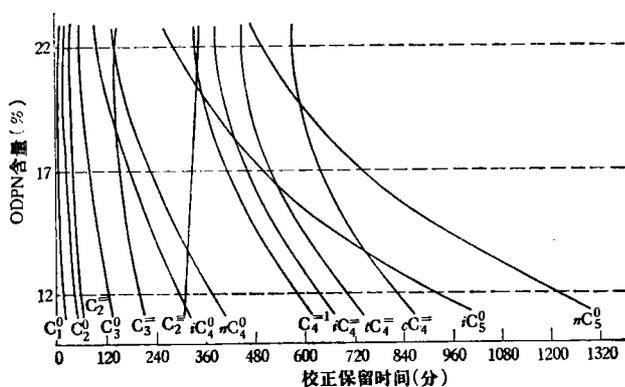


图 2 ODPN 百分含量和 C₁—C₅ 烃校正保留时间的关系 (实验条件同表 1)

H₂ 流速 35 毫升/分, 空气流速 300 毫升/分, 柱前压 1.8 大气压, 检测室温度 140℃, 室温 10.5℃, 大气压 700 毫米汞柱。

从图 1 可以看出, 在我们的条件下 17% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱上异戊烷和反丁二烯-2 不能分开, 丙烯和异丁烷分离较差。12% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱可将十五个组分全部分离, 但乙炔和异丁烷分离较差。在 22% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱上, 丙烯和丁烷、乙炔和异丁烷、反丁烯-2 和正戊烷这三对物质都分不开。

图 2 是 C₁—C₅ 烃的校正保留时间随 ODPN 百分含量变化的关系。从图中可以看出, 如果采用 15% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱可望得到更好的分离结果。

2. 柱温对分离 C₁—C₅ 烃的影响

我们取 12% 和 17% 两根柱, 进一步考

察了柱温对分离 C₁—C₅ 烃的影响。柱在 0℃、12℃、25℃ 三种温度下用标准样作分离试验。结果见图 3。

从图 3 看到, 对 17% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱温度取在 0℃ 分离效果较好; 对 12% 柱温度取在 12℃ 有最佳的分离效果。

3. ODPN/Al₂O₃ 柱的极性和烃类在柱上的热焓改变值 (-ΔH)

取柱温 0℃, 载气流速 30 毫升/分和柱温 12℃, 载气流速 15 毫升/分两种条件下的实验结果, 作 ODPN 百分含量与相对保留时间图, 结果示于图 4 (以正丁烷的校正保留值为 1)。由图可见, 随着强极性固定液 ODPN 含量的增加, 比烷烃有较大极化率的烯烃的相对保留值明显地上升了, 而乙炔尤为突出。这说明随着 ODPN 含量的增加, 柱的极性增强了。这个结果和 Halász 等^[10]的

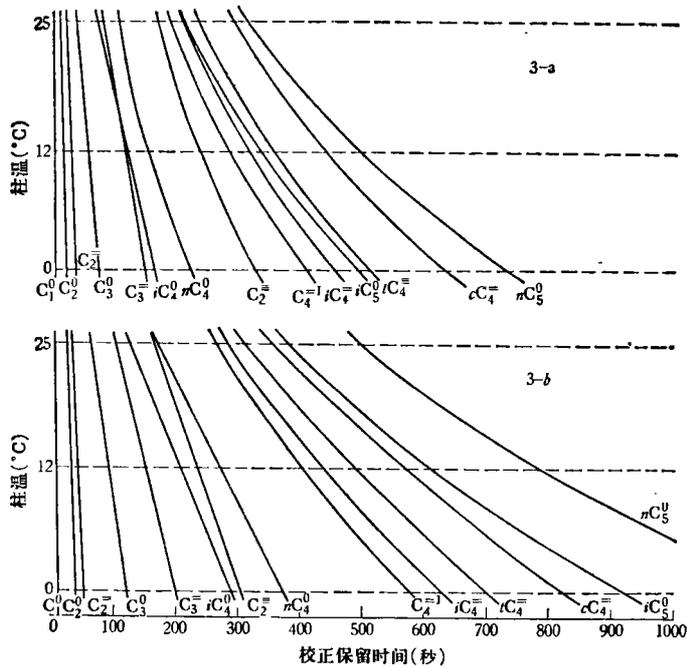


图3 柱温和 C₁—C₅ 烃校正保留时间的关系

a: 17% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱, 载气流速 30 毫升/分
 b: 12% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱, 载气流速 30 毫升/分

报导是一致的。

因为色谱校正保留时间 t'_r 与被分离化合物在柱上的热效应 $-\Delta H$ 有如下关系:

$$\ln t'_r = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln A$$

由此我们计算了部分化合物在不同 ODPN 含量的柱上的热焓, 结果示于图 5。

图 5 中 $-\Delta H$ 随 ODPN 含量变化的趋势恰好和图 4 显示的柱极性随 ODPN 含量而变化的趋势相反, 随着 ODPN 含量的增加组分在柱上的热焓下降了。由载气流速 15 毫升/分算得的 $-\Delta H$ —ODPN 含量图也呈同样趋势。因为一般说, 挥发性物质的分子在固体表面的范德华力大于与其本身液体结合的范德华力, 在多数已经研究过的实际情况中吸附热的确大于液化热^[1]。如果我们认为烃类在柱中与 Al₂O₃ 的吸附热也大于与固定液 ODPN 的溶解热, 那么这种现象正好说明柱中 Al₂O₃ 对组分的吸附作用依然明显,

结果形成了溶解和吸附作用的竞争。 $-\Delta H$ 值随 ODPN 含量增加而下降反映了 Al₂O₃ 吸附作用的不断减弱。

4. 载气流速的影响

选择了两种柱出口流速进行试验, 一种是 15 毫升/分 (柱前压 1.1 大气压, 室温 10.5°C, 大气压 700 毫米汞柱), 一种是 30 毫升/分 (柱前压 1.8 大气压, 其他条件同前)。

实验结果表明, 12% ODPN/Al₂O₃ (中性), 17% ODPN/Al₂O₃ (中性) 两种柱, 在柱温为 0°C 或 12°C 时流速变化对 C₁—C₅ 烃的分离几乎没有影响。

5. Al₂O₃ 性质的影响和柱的有效塔板高度 ($H_{有效}$)

取酸性氧化铝 (西安化学试剂厂色层试剂, pH. 3.8—4.8) 和碱性氧化铝 (pH. 9.5—10.5) 分别涂上 17% ODPN, 按上述条件进行分离试验, 所得结果与中性 Al₂O₃ 的数据一起列于表 2。由实验结果算得正丁烷在四根

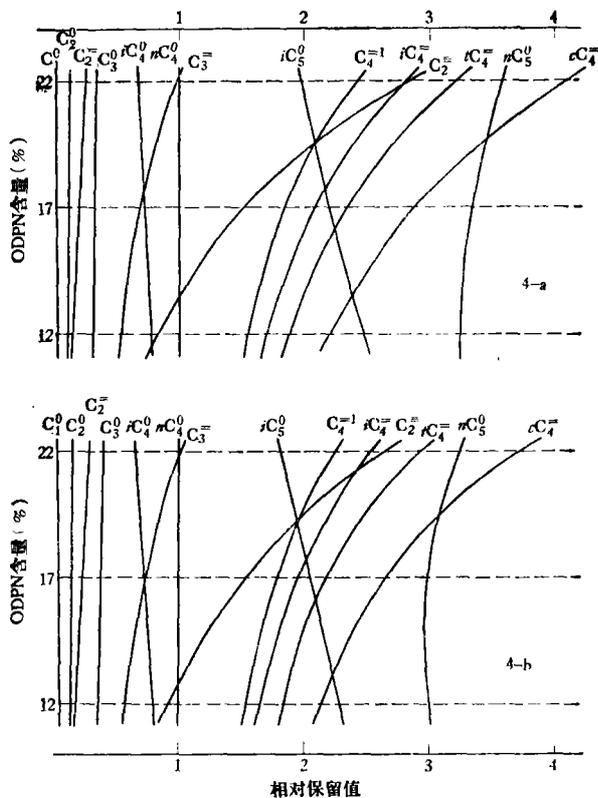


图4 相对保留值与 ODPN 含量的关系

a: 柱温 0°C, 载气流速 30 毫升/分 b: 柱温 12°C, 载气流速 15 毫升/分

0°C, 载气流速 30 毫升/分):

17% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱,

$H_{有效} = 1.7$ 毫米,

17% ODPN/Al₂O₃ (酸性) 柱,

$H_{有效} = 2.1$ 毫米,

17% ODPN/Al₂O₃ (碱性) 柱,

$H_{有效} = 2.0$ 毫米,

12% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱,

$H_{有效} = 1.3$ 毫米.

可以看出, 采用不同氧化铝对柱的分离性能是有影响的. 用酸性和碱性 Al₂O₃ 涂的柱 $H_{有效}$ 变大了.

还做了 17% ODPN/Al₂O₃ (中性) 的 2 米长柱的分离试验, 在这个柱上丙烯、异丁烷和异丁烯分不开, 正戊烷和顺丁烯-1, 3 分离不好.

6. 定量和现场测试

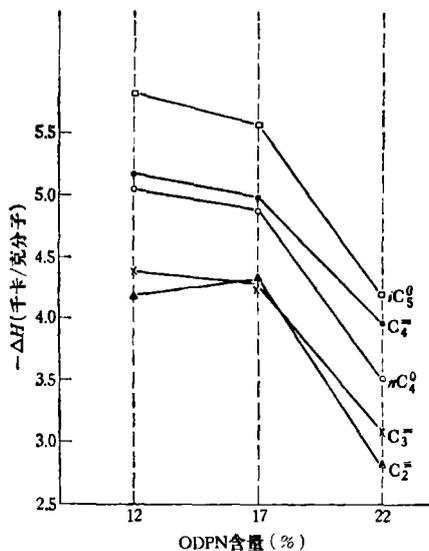


图5 $-\Delta H$ 与 ODPN 含量的关系
(载气流速 30 毫升/分)

不同柱上的有效塔板高度 ($H_{有效}$) 如下 (柱温

表 2 C₁—C₅ 烃在不同 Al₂O₃ 柱上的相对保留值 (R_t)

| R _t Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | C ₁ ⁰ | C ₂ ⁰ | C ₂ ⁺ | C ₃ ⁰ | C ₃ ⁺ | iC ₄ ⁰ | nC ₄ ⁰ | C ₄ ⁺ | C ₄ ⁺ | iC ₄ ⁺ | iC ₅ ⁰ | iC ₅ ⁺ | nC ₅ ⁰ | nC ₅ ⁺ | C ₅ ⁺ |
| 中 性 | 0.02 | 0.10 | 0.17 | 0.33 | 0.69 | 0.74 | 1 | 1.47 | 1.83 | 2.04 | 2.20 | 2.31 | 3.32 | 2.86 | 4.86 |
| 酸 性 | 0.01 | 0.09 | 0.17 | 0.33 | 0.72 | 0.72 | 1 | 1.64 | 1.93 | 2.16 | 2.23 | 2.48 | 3.45 | 3.05 | |
| 碱 性 | 0 | 0.10 | 0.18 | 0.33 | 0.71 | 0.71 | 1 | 1.66 | 1.92 | 2.16 | 2.21 | 2.47 | 3.44 | 3.06 | |

注: 柱温 0°C, 载气流速 30 毫升/分

表 3 某地化工厂大门前空气样品测定结果

| 检测的物质 | 乙烷 | 乙烯 | 丙烷 | 丙烯 | 丁烷 | 乙炔 | 丁烯-1 | 异丁烯 | 丁二烯 |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 含量(毫克/立方米) | 0.08 | 0.27 | 0.04 | 0.24 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.16 |

注: 17% ODPN/Al₂O₃ (中性), 柱温 0°C, 进样 200 毫升。

用氢火焰离子化检测器对 C₁—C₅ 烃定量时不作响应值的校正, 这样所引起的误差约为 10%^[12], 这对含量很低的大气的监测是允许的。不同浓度的标准乙炔气由制备的纯乙炔用 100 毫升注射器多次稀释获得。

红色硅藻土担体作浓缩柱, 其吸附和解吸效率一般在 90% 以上^[13]。空气中烃类含量高时可不经浓缩直接进样分析。浓缩进样时甲烷不出峰。

某地化工厂大门前空气样品检测结果列于表 3。

小 结

1. 用 12% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱可将 C₁—C₅ 烃十五个低沸点组分全部分开, 在 15% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱上可望得到更满意的分离结果。17% ODPN/Al₂O₃ (中性) 柱不能将组分全部分开, 但仍有实用价值。

2. ODPN/Al₂O₃ 柱在分离过程中存在着吸附机理和溶解机理的竞争。在我们所选固定液含量的范围内, 增加 ODPN 的比例使柱的极性增强了, 而烃在柱上的热焓下降了, 这是吸附作用和溶解作用竞争的结果。

3. 温度对分离效果有明显影响, 氧化铝的性质也有影响。

4. 本方法用相对保留值定性, 乙炔内标法定量。浓缩进样 100—300 毫升空气样品, 用国产色谱仪, C₁—C₅ 烃可测至 0.01 毫克/立方米。整个分析过程约 25 分钟。

本工作是我们和甘肃省科技局、甘肃省环保所协作项目“光化学烟雾的形成及其机制的研究”的一部分, 工作过程中得到他们多方支持, 谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] Eggersten, F. R. and Nelsen, F. M., *Anal. Chem.*, **30**, 1040 (1958).
- [2] Gordon, R. J. et al., *Env. Sci. Tech.*, **2**, 1117 (1968).
- [3] Cavanagh, L. A. et al., *Env. Sci. Tech.*, **3**, 251 (1969).
- [4] American Public Health Association, *Method of Air Sampling and Analysis*, 1972.
- [5] Rasmussen, R. A. et al., *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 80 (1974).
- [6] Blatt, H. H., *Organic Syntheses*, Coll. II, 478 (1955).
- [7] Young, W. G. and Lucas, H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1964 (1930).
- [8] Kistiakowsky, G. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*

- 57, 876 (1935).
- [9] Oakwood, T. S. and Miller, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1849 (1950).
- [10] Halász, I. and Wegner, E. E., *Nature*, 189, 570 (1961).

- [11] J. H. de Boer, 吸附的动力学特性, 柳正辉等译, 科学出版社, 1964.
- [12] Motaggart, N. G., *J. Inst. Petro.*, 265 (1968).
- [13] Pellizzari, E. D., *Env. Sci. Tech.*, 9, 552, 575 (1975).

河水中无机氮化合物转化规律的研究

何大为 丁廷华 赵振华*

(北京市环境保护科学研究所)

氮是我们生活中最重要的营养元素之一,也是氧化—还原作用最为多样化的一个元素,从硝酸盐的正五价到氨的负三价,进行着各种价态的转化。通过各种生物的作用,构成自然界中氮的循环^[1]。

各种有机含氮化合物(主要是蛋白质)通过动物和各种生微物的代谢活动分解为氨,氨经过硝化作用最后氧化成硝酸盐。微生物和植物把硝酸盐转变为细胞成份。氨氧化成硝酸盐的过程称为硝化作用,如果不是全部也是大部分硝化作用是发生在河水、湖泊和废水处理中。特别是在废水处理和河流自净中,硝化作用是非常重要的一种作用^[2,3]。

硝化作用包括两种作用,一种是把氨氮氧化为亚硝酸盐氮,主要由亚硝化球菌和亚硝化杆菌属的细菌进行;第二种作用是把亚硝酸盐氮氧化为硝酸盐氮,由硝化杆菌属细菌进行。亚硝化反应至少要经历三个中间步骤;亚硝酸盐氧化为硝酸盐的反应则是简单的一步反应^[4]。在自然环境的河水中硝化作用的具体历程尚未见文献报导。

我国北方Z地区M河周围的井水中硝酸盐普遍超标(大于10ppm NO₃-N),群众反映近十年来该地区癌症患者增多。该地区蔬菜中的亚硝酸盐含量和儿童唾液中的亚硝酸盐含量均高于对照区。M河上游受氮肥厂废水的严重污染,当地又用此河水灌溉菜地,故

急需了解河水中含氮化合物的状况,了解其迁移变化规律,以作出估价。

我们用河水进行了室内实验。观察了亚硝化作用和硝化作用的历程,对其变化规律做了描述,并对其中的机理结合文献进行了讨论,根据实验结果对今后的工作方向和污水的排放标准提出了建议。

一、河流概况

M河位于Z地区,上游为一水库,流入河流中的水时断时续,污染主要来自生产碳酸氢氨的某氮肥厂的排水(约200吨/小时)和一个大型机械厂的生活污水(约100吨/小时),河水总流量每小时六百吨左右。

分别在四个固定点采样。1号采样点位于氮肥厂的总排水口;2号采样点为氮肥厂排水与河水混合后距1号采样点250米处;3号采样点在2号采样点的下游,相距约300米;4号采样点在3号采样点的下游,相距250米。在河流中心采样。做微生物学实验的采样瓶,预先经无菌消毒。

二、实验方法

1. 微生物学实验

采用液体培养基内硝化能力的估计方

* 执笔者