



空气中 C_4-C_{12} 烃类分析*

包志成 张 尊 赵倩雪

(中国科学院环境化学研究所, 北京)

DETERMINATION OF C_4-C_{12} HYDROCARBONS IN POLLUTED AIR

Bao Zhicheng Zhang Zun Zhao Qianxue

(*Institute of Environmental Chemistry, Academia*

Sinica, Beijing)

Abstract

A gas chromatographic procedure is described for the determination of C_4-C_{12} hydrocarbons in polluted air by the aid of a gas sample concentrator. Air sample, usually 100 or 200 ml is injected into the concentrator and the organics are adsorbed in the tubular trap which is filled with Al_2O_3 and has been cooled to $-50^\circ C$. The trap is then warmed to $140^\circ C$ and maintained for 3 minutes. The desorbed organics are directly swept into a capillary column with the carrier gas and analyzed at a temperature programme condition. On the basis of GC/MS identification, 23 hydrocarbons were determined. The method has been applied successfully to the analysis of organics in air samples taken from a wastewater treatment plant, and may also be useful for the routine hydrocarbons analysis of polluted air.

气相色谱法测定空气中高度挥发性微量有机物时常采用液态空气冷凝收集或采用各种吸附剂如活性炭、 Al_2O_3 和多孔聚合物Porapak Q、Tenax GC、Chromosorb 101、102、103等于室温、干冰温度下乃至液氮温度下吸附浓缩^[1-3], 经解吸后进行色谱分析。由于吸附管容积较大, 为了得到较好的色谱峰形, 有时尚需进行第二次解吸、收集, 然后才能进入色谱柱。采用商品气体浓缩进样器, 集浓缩、吸附于一体, 无疑给工作带来很大方便。尽管与液氮冷凝相比, 由于样品收集量受到一定限制, 因之浓缩倍数较低, 且 C_1 、 C_2 烃类不能进行

定量收集, 但后者在操作上却要繁琐、复杂得多。为了评价芳烃和其它挥发性烃类在生化处理过程中的行为和对大气环境的污染, 我们曾对某污水处理场曝气池空气中有有机物进行了分析。由于样品成分比较复杂, 此处描述的方法是在GC/MS鉴定的基础上进行的。

试 验 部 分

一、试剂和仪器

试剂: 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、 C_6-C_{12} 正构、异构烷烃(见色谱图)及甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲基乙基苯、正丙苯、异丙苯、苯乙烯、2-甲基苯乙烯等皆为色谱纯试剂。

仪器: 日立663-50型气相色谱仪, FID 检测

收稿日期: 1985年2月10日

* 中国科学院环境化学研究所徐振全、朱天和同志提供了曝气池空气中有有机物的GC/MS鉴定结果, 特此致谢。

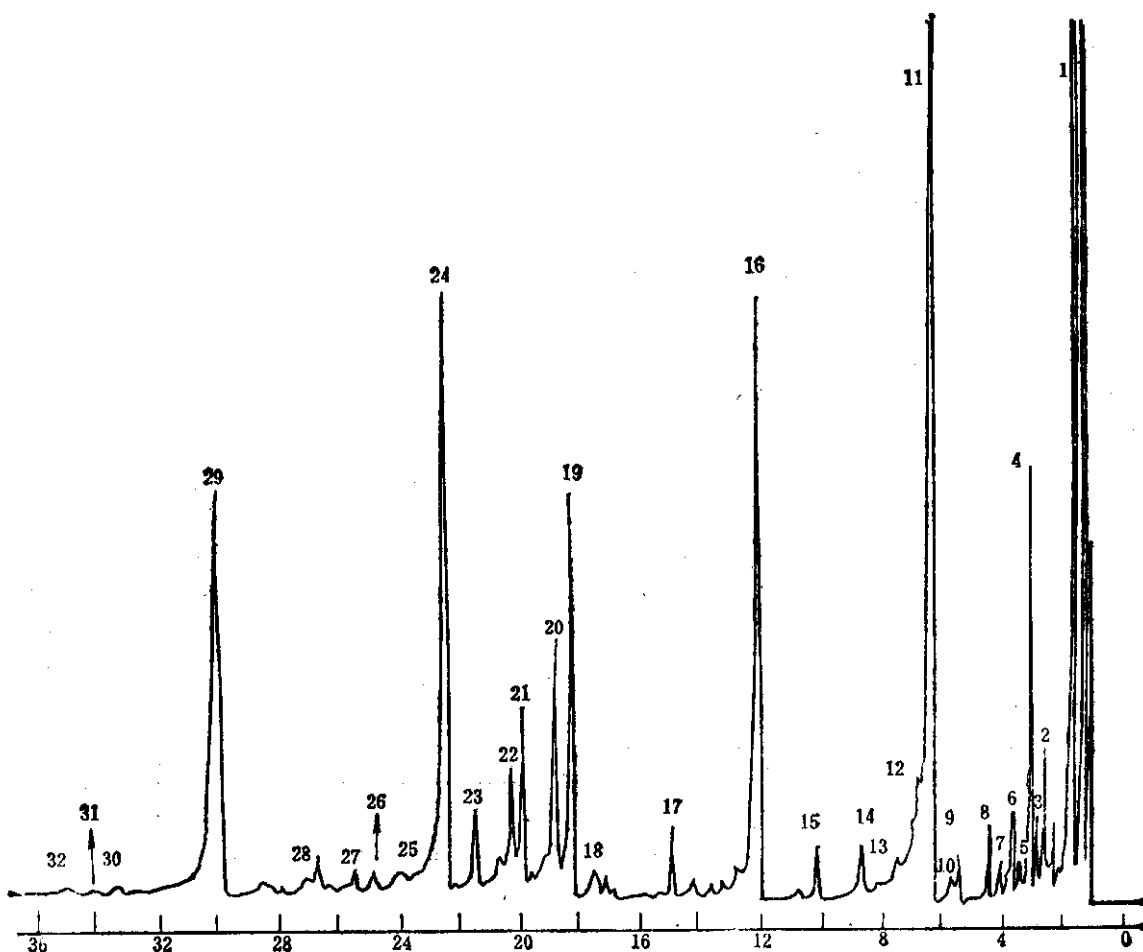


图1 气体样品色谱图

- 1.丁二烯 2.1-顺-3-戊二烯 3.1-反-3-戊二烯 4.环戊二烯 5.戊二烯 6.2-甲基戊烷 7.3-甲基戊烷 8.正己烷 9.甲基环戊烷 10.环己二烯 11.苯 12.环己烷 13.3-甲基己烷 14.正庚烷 15.甲基环己烷 16.甲苯 17.正辛烷 18.三甲基环己烷 19.乙苯 20.对二甲苯 21.苯乙烯 22.邻二甲苯 23.正壬烷 24.异丙苯 25.C₁₀烷烃 26.正丙苯 27.甲基乙基苯 28.正十一烷 29.2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷 30.十二碳烷烃

器：北京分析仪器厂8021型气体浓缩进样器和上海宏伟仪器厂GS-3型交直流大气采样器。

二、样品采集和分析

聚四氟乙烯气体采样袋用于气样收集。采样高度距液面约为1 m。采样袋预先用样品气清洗两次，然后再进行正式收集。

分析：待气体浓缩进样器冷至预定温度后，用注射器注入样品100或200ml，切换阀转至加热档，解冻后于设定温度下加热解吸，然后进行分析。气

体浓缩进样器和气相色谱仪操作条件如下：

浓缩进样器：冷却温度：-50°C，解吸温度：140°C，冷却时间：15分钟，解吸时间：4分钟

色谱分析条件：色谱柱：SE-30、SCOT玻璃柱，48m×0.45 mm i, d，柱温：60°C保持5min，然后以4°C/min程序升温至108°C，保持25min。检测器：150°C，汽化室：为150°C，载气：N₂ 15ml/min，分流比：1:10，

H₂ 40ml/min, 空气400ml/min。

实际样品的测定见图1。

图中所示有机物是根据GC/MS 鉴定结果标出的。但定量分析结果中的2-甲基苯乙烯则是根据色谱保留时间确定的。除烯烃(苯乙烯、2-甲基苯乙烯例外), 2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷及部分十二碳烷烃外, 所有物质皆用色谱法根据其保留时间进行了确证。

根据前述条件, 于1984年5月至8月间对向阳污水场曝气池、浮选池空气样品共进行了五次采样分析。测定结果的平均值见表1、表2。定量计算是根据外标法进行的, 对无有标样的物质则根据资料采用重量校正因子估算。

曝气池气样中主要有机物分析结果

(单位: mg/m³) 表1

化合物	含量	化合物	含量	化合物	含量
丁二烯	10.3	甲苯	20.9	正丙苯	2.16
环戊二烯	3.15	正辛烷	2.01	2-甲基苯乙烯	2.38
2-甲基戊烷	0.87	乙苯	14.5	甲基乙基苯	4.24
3-甲基戊烷	0.76	对二甲苯	15.8	C ₁₀ 烷烃	2.44
正己烷	0.90	苯乙烯	13.9	C ₁₁ 烷烃	1.57
苯	73.4	邻二甲苯	9.24	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	38.1
正庚烷	1.16	正壬烷	4.33	其它C ₁₂ 烷烃	3.41
甲基环己烷	1.37	异丙苯	37.1		

浮选池气样中主要有机物分析结果

(单位: mg/m³) 表2

化合物	含量	化合物	含量	化合物	含量
丁二烯	4.99	甲苯	8.29	正丙苯	0.50
环戊二烯	3.09	正辛烷	0.37	2-甲基苯乙烯	1.89
2-甲基戊烷	10.27	乙苯	6.60	甲基乙基苯	1.75
3-甲基戊烷	0.22	对二甲苯	4.06	C ₁₀ 烷烃	0.48
正己烷	0.46	苯乙烯	2.10	C ₁₁ 烷烃	1.64
苯	105	邻二甲苯	1.13	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	34.8
正庚烷	0.88	正壬烷	0.74	其它C ₁₂ 烷烃	4.24
甲基环己烷	0.58	异丙苯	18.4		

根据表1、表2、可以看出苯、苯乙烯、总烃含碳量等项指标均已超过国家规定的车间空气中有害物质的最高允许浓度, (其限值依次为50、5、100mg/m³)。此外, 甲苯、乙苯、二甲苯、异丙

苯及2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷等的含量也相当可观, 尽管我国尚未对这些物质在车间空气中的最高容许浓度作出规定。芳烃属于生物难降解物质, 尽管在曝气处理中芳烃和其它挥发性烃类的去除率有时高达95%以上, 但是这是一种假象。实际情况是, 在曝气过程中它们之中的大部分被逸散至空气中, 构成对空气环境的二次污染。空气中烃类的测定结果在一定程度上证实了上述结论。由于芳烃对人体的明显毒害作用, 采用不封闭式曝气装置处理石油化工污水, 显然不是十分适宜的。

结果和讨论

一、样品浓缩的回收率

采用气体浓缩进样器进行气样中有机物的冷冻浓缩、效率高、操作简便。根据北京分析仪器厂试验、吸附温度为-50~-30°C, 解吸温度为120°C时, C₁-C₇正构烷烃, 丁烯及苯、甲苯的回收率高达93~100%。本操作于-50°C进行样品浓缩, 140°C解吸, 用于C₁-C₁₂烃类分析, 足以满足定量分析的需要。

二、方法的精密性

采用实际样品、选用正己烷等九种有机物质进行了方法的精密性试验, 结果见表3。由表3可知, 方法的精密性较高, 最大相对标准偏差小于10%。

方法的精密性 表3

化合物	测定次数	浓度范围(mg/m ³)	平均值	SD	RSD
正己烷	6	2.90~3.31	3.14	0.17	5.53
苯	6	181~189	185	3.27	1.78
甲苯	6	37.2~40.3	38.7	1.12	2.91
乙苯	5	2.49~2.83	2.70	0.13	4.77
对二甲苯	5	13.3~16.5	15.0	1.43	9.53
苯乙烯	6	15.6~16.8	16.3	0.67	4.12
邻二甲苯	6	8.80~9.92	9.32	0.63	6.84
正壬烷	6	3.02~3.49	3.29	0.31	9.47
异丙苯	5	45.0~48.4	46.7	1.28	2.73

三、最低检测浓度

在试验条件下测定了2-甲基戊烷, 3-甲基戊烷, 正构C₁-C₇烷烃, 甲基环己烷、苯、甲苯、乙苯、丙苯、二甲苯和苯乙烯等十五种物质的最低

(下转第52页)

（上接第76页）

检测浓度。以二倍噪声计算，当取样量为200ml时，上述物质的最低检测浓度约在0.2~0.6mg/m³之间。如欲提方法的灵敏度，必须增加样品浓缩器的进样量。

结 论

采用气体浓缩进样器进行样品浓缩进样分析，大大提高了方法的灵敏度，可满足污染空气中有机

物测定要求。由于操作过程简便，易于规范化，且很少受到环境因素的干扰，因此方法精密度高。

参 考 文 献

- [1] Louw, C.W. and J.F. Richards, Atmospheric Environment, 11,703. (1977).
- [2] Tanaka, T.J. Chromatog., 153, 7, (1978).
- [3] Becka, J. and L.Feltl, ibid, 131, 179, (1977).