

图像法探讨 Tenax TA 吸附/二次热解吸气相色谱法测定苯系物的解吸效率变化的机理

叶梦西, 巫静, 罗海鲲, 杨丽萍, 纪浩丹

(广州市环境保护科学研究院, 广州 510620)

摘 要:通过图像描出解吸温度、解吸时间、解吸流量对解吸效率变化的关系,并找出它们的内在联系,为不同的二次热解吸仪快速建立起具有最高解吸效率时的仪器参数提供参考。

关键词:图像法;解吸效率;苯系物;机理

doi:10.3969/j.issn.1007-2217.2012.01.008

由于人类活动越来越多地向我们生存的大气空间排放各种各样的有害气体,环境的污染越来越受到人们的重视,而苯系物又是排放的有机气体的罪魁祸首,因此检测苯系物的准确度与人的身体健康息息相关。吸附管浓缩法由于具有设备简单、操作简便、样品保存时间较长等优点,成为目前使用最广泛的苯系物的采样方法。常用的吸附剂有活性炭和 Tenax TA 吸附剂等,通过吸附剂采样后可通过热解吸,将苯系物从固体吸附剂上转移至气相色谱进行分析。目前,关于解吸效率与解吸参数的报道不少^[1-3],大多集中在特定仪器、特定参数条件下取得好的解吸效果。本实验从各参数变化作了一系列实验,用图像法绘出解吸效率与这些参数之间的变化趋势,并加以阐释,找到了提高解吸效率的共性问题,为不同的热解吸仪快速建立起具有最高解吸效率时的解吸参数提供了有力的参考。

1 实验仪器与试剂

1.1 仪器

HP 5890 Series II 气相色谱仪配 FID 检测器, HP 3365 化学工作站; 二次快速热解吸仪, Auto TDS-III 型, 北京踏实科贸有限责任公司; BTH-10 型活化仪, 北京踏实科贸有限责任公司; Tenax-TA 吸附管, 北京劳动保护研究所。

1.2 色谱条件

色谱柱: AE. 苯系物分析专用柱, 4m×1/8, 兰州安泰; 氮气流量: 30 mL/min, 空气流量:

300 mL/min, 氢气流量: 25 mL/min; 进样口温度: 200 °C; 柱温: 78 °C; 检测器温度: 200 °C。

1.3 热解吸条件

二次解吸温度: 260 °C; 二次解吸时间: 2 min; 二次进样时间: 40 s; 传输线温度: 100 °C。

1.4 Tenax 吸附管活化

Tenax 吸附管在使用前应通氮气加热活化, 活化时间不小于 30 min, 活化至无杂质峰。

1.5 标准样品

本实验用的标准样品为环境保护标准样品研究院提供的甲醇中 7 种苯系物 GSB07-1043 1999 332412, 各化合物浓度如下表 1。

表 1 原液中各化合物的浓度

化合物	苯	甲苯	乙苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯	苯乙烯
浓度/(mg/L)	78.3	75.7	75.3	75.4	75.6	75.9	78.1

1.6 配制浓度使用甲醇

色谱纯, 美国 Tedia 产品 (product of Tedia, United States of America)

2 实验方法与步骤

按照表 1 给出的仪器及分析条件, 调节好色谱仪 HP5890 的各个参数, 从以下三个方面进行实验。

2.1 不同吸附质量下解吸效率的探讨

将上述标准样分别用甲醇 (1.6) 稀释 10 倍、5 倍、2 倍、1 倍组成一个浓度系列, 取各浓度点

样 2 μL 进样,再将原液样另取 4 μL ,这样就组成一个各化合物质量均不相同的五个样品^[4]。下面对不同吸附质量下解吸效率的探讨就是在这五个样品中进行实验的,选取 7 种化合物中的苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯 6 种作了探讨。由于在同等条件下,甲苯的响应值最大,作出的图像更直观,因此本文的图像都是以甲苯为代表绘制的,其他化合物与甲苯类似。

解吸效率的测定:用解吸测得的样品浓度与直接进样测出的样品浓度相比较(可理解为解吸测得的样品峰面积占直接进样测出的样品峰面积的百分比),即解吸效率=解吸测得的样品峰面积*100%/直接进样测出的样品峰面积^[1]。

本实验数据都是两次测量的平均值,将上述制得的五个样直接从柱头进样,得到峰面积数据如表 2。

表 2 不同进样质量直接进样各化合物的峰面积

稀释 倍数 (相对 原液)	进 样 体 积 / μL	苯		甲苯		乙苯	
		质量 /ng	峰面积	质量 /ng	峰面积	质量 /ng	峰面积
10 倍	2	15.66	12553	15.14	12396	15.06	6895
5 倍	2	31.32	22557	30.28	24973	30.12	15664
2 倍	2	78.30	52985	75.70	59683	75.30	40012
原液	2	156.60	107806	151.4	111850	150.60	80140
原液	4	313.20	224453	302.80	235537	301.20	155791

稀释 倍数 (相对 原液)	进 样 体 积 / μL	对二甲苯		间二甲苯		邻二甲苯	
		质量 /ng	峰面积	质量 /ng	峰面积	质量 /ng	峰面积
10 倍	2	15.08	7694	15.12	8249	15.18	8413
5 倍	2	30.16	15024	30.24	15987	30.36	17162
2 倍	2	75.40	33084	75.60	39625	75.90	33458
原液	2	150.80	68870	151.20	84021	151.80	80202
原液	4	301.60	141268	302.40	169446	303.60	119785

取原液样 2 μL 于注入已活化好的 Tanax 吸附管中^[5],用纯 N_2 以 40 mL/min 的速率采样 5 min(本实验中的二次解吸仪有此功能)制得一吸

附样,然后将其置于温控加热槽中解吸,其它浓度样依此类推。(本实验中所有解吸样都是在用纯 N_2 以 40 mL/min 的速率采样 5 min 制备而得)。在解吸温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 、解吸时间 5 min、解吸流量 40 mL/min 的条件下解吸进样,记录下各化合物的峰面积,并同表 2 中的数据计算出各化合物对应的解吸效率。各化合物被 Tanax 吸附不同质量对应的解吸效率如表 3。

表 3 不同进样质量吸附/解吸进样各化合物的峰面积及对应的解吸效率

稀释 倍数 (相 对原 液)	进 样 体 积 / μL	苯			甲苯			乙苯		
		质量 /ng	峰面 积	解吸 率 /%	质量 /ng	峰面 积	解吸 率 /%	质量 /ng	峰面 积	解吸 率 /%
10 倍	2	15.66	11716	93.3	15.14	11558	93.2	15.06	6410	93.0
5 倍	2	31.32	20597	91.3	30.28	22986	92.0	30.12	14554	92.9
2 倍	2	78.30	49582	93.6	75.70	55613	93.2	75.30	37100	92.7
原液	2	156.60	99694	92.5	151.40	103882	92.9	150.60	73187	91.3
原液	4	313.20	205565	91.6	302.80	216660	92.0	301.20	142425	91.4

稀释 倍数 (相 对原 液)	进 样 体 积 / μL	对二甲苯			间二甲苯			邻二甲苯		
		质量 /ng	峰 面积	解吸 率 /%	质量 /ng	峰 面积	解吸 率 /%	质量 /ng	峰 面积	解吸 率 /%
10 倍	2	15.08	7231	94.0	15.12	8002	97.0	15.18	7787	92.6
5 倍	2	30.16	13680	91.1	30.24	15242	95.3	30.36	15982	93.1
2 倍	2	75.40	30706	92.8	75.60	37592	94.9	75.90	31225	93.3
原液	2	150.80	64322	93.4	151.20	79212	94.3	151.80	73798	92.0
原液	4	301.60	128996	91.3	302.40	156709	92.5	303.60	109002	91.0

由表 3 的数据绘制吸附质量与解吸效率关系图 1。由表 3 和图 1 可以看出,在本实验范围内,解吸效率与被 Tanax 吸附的化合物的质量的多少无关,这一点比较重要,它是保证标准曲线线性的重要依据,也是测量结果准确度有力的依据。从理论上讲,我们可以作出如下解释:被吸附质量较多的物质,会被解吸气慢慢带出 Tanax 管,剩下在管中的可以看成是吸附质量较小时的状态,此时就可看成是吸附较小质量时的解吸率,因此吸附质量与解吸效率无关。在实际环境测量中就是采样体积相同,解吸效率与环境空气被吸附的苯系物浓度的高低无关。

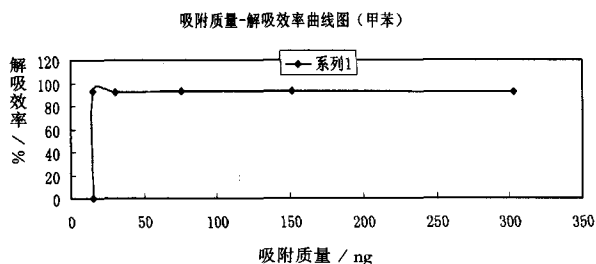


图1 吸附质量 - 解吸效率曲线图(甲苯)

2.2 不同解吸温度下解吸效率的探讨

选用原液,进样量为 2 μL ,连续两次直接进样,取各化合物峰面积的平均值得到下表4。

表4 原液直接进样各化合物的峰面积

化合物	浓度 (mg/L)	进样量 (μL)	直接进样 峰面积
苯	78.3	2	107806
甲苯	75.7	2	111850
乙苯	75.3	2	80140
对二甲苯	75.4	2	68870
间二甲苯	75.6	2	84021
邻二甲苯	75.9	2	80202

取原液样 2 μL 制作吸附样,在解吸时间 5 min、解吸流量 40 mL/min 的条件下,记录各化合物的峰面积,并同表4中的数据计算出各化合物对应的解吸效率。各化合物在不同解吸温度下的解吸效率数据如表5。

表5 不同解吸温度下原液吸附/解吸进样各化合物的峰面积及对应的解吸效率

解吸 温度 / $^{\circ}\text{C}$	苯		甲苯		乙苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
150	81666	75.8	81545	72.9	58830	73.4
200	91147	84.5	92692	82.9	65362	81.6
250	94739	87.9	98446	88.0	69738	87.0
280	99239	92.1	102439	91.6	71458	89.2
300	99694	92.5	103582	92.6	73187	91.3
320	99945	92.7	103637	92.7	73348	91.5
350	99694	92.5	103718	92.7	73252	91.4

解吸 温度 / $^{\circ}\text{C}$	对二甲苯		间二甲苯		邻二甲苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
150	51813	75.2	65296	77.7	65354	81.5
200	58891	85.5	69262	82.4	71161	88.7
250	60024	87.2	75204	89.5	72061	89.8
280	63039	91.5	78245	93.1	73112	91.2
300	64322	93.4	79212	94.3	73798	92.0
320	63049	91.5	78437	93.4	73636	91.8
350	64167	93.2	79212	94.3	73864	92.1

由表5的数据绘制解吸温度与解吸效率关系图2。由图2可以看出,在解吸时间和解吸流量都恒定时,随着解吸温度的升高,各化合物的解吸效率也逐渐提高,到达某一温度区域时,解吸效率变化不大。

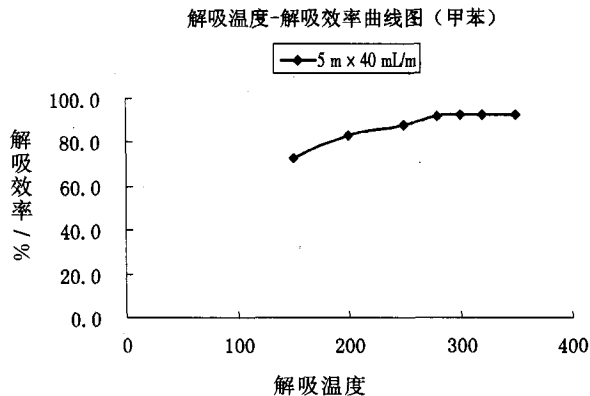


图2 解吸温度 - 解吸效率曲线图(甲苯)

2.3 不同解吸流量、不同解吸时间下解吸效率的探讨

选用原液样 2 μL 制作吸附样,在解吸温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 、解吸流量 20 mL/min 的条件下,记录各化合物的峰面积,并同表4中的数据计算出各化合物对应的解吸效率。该样中各化合物在不同解吸时间对应的解吸效率如表6。

表6 解吸流量 20 mL/min 时不同解吸时间下各化合物的峰面积及对应的解吸效率

时间 /min	苯		甲苯		乙苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
2	61165	56.7	65171	58.3	47982	59.9
3	65268	60.5	70517	63.0	50005	62.4
4	71164	66.0	75342	67.4	52947	66.1

时间 /min	苯		甲苯		乙苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
5	79694	73.9	81358	72.7	57187	71.4
6	85214	79.0	86998	77.8	64178	80.1
8	94123	87.3	97654	87.3	70112	87.5
10	98976	91.8	102086	91.3	73164	91.3

时间 /min	对二甲苯		间二甲苯		邻二甲苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
2	41889	60.8	52823	62.9	49576	61.8
3	45771	66.5	54643	65.0	51533	64.3
4	46275	67.2	57274	68.2	56507	70.5
5	49322	71.6	60274	71.7	59798	74.6
6	55683	80.9	68643	81.7	66103	82.4
8	59816	86.9	74378	88.5	70608	88.0
10	63129	91.7	78832	93.8	73642	91.8

选用原液样 2 μL 制作吸附样, 在解吸温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 、解吸流量 30 mL/min 的条件下, 记录各化合物的峰面积, 并同表 4 中的数据计算出各化合物对应的解吸效率。该样中各化合物在不同解吸时间对应的解吸效率如表 7。

表 7 解吸流量 30 mL/min 时不同解吸时间下各化合物的峰面积及对应的解吸效率

时间 /min	苯		甲苯		乙苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
2	67165	62.3	69771	62.4	51982	64.9
3	73268	68.0	76517	68.4	55005	68.6
4	86143	79.9	87842	78.5	61947	77.3
5	93763	87.0	96563	86.3	69468	86.7
6	99268	92.1	102939	92.0	73334	91.5
10	98739	91.6	103938	92.9	73184	91.3

时间 /min	对二甲苯		间二甲苯		邻二甲苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
2	45889	66.6	55823	66.4	57576	71.8
3	49771	72.3	61643	73.4	62533	78.0
4	54275	78.8	64274	76.5	64507	80.4
5	59919	87.0	69191	82.3	69643	86.8
6	65134	94.6	78541	93.5	73658	91.8
10	64976	94.3	78829	93.8	73549	91.7

选用原液样 2 μL 制作吸附样, 在解吸温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 、解吸流量 40 mL/min 的条件下, 记录各化合物的峰面积, 并同表 4 中的数据计算出各化合物对应的解吸效率。该样中各化合物在不同解吸时间对应的解吸效率如表 8。

表 8 解吸流量 40 mL/min 时不同解吸时间下各化合物的峰面积及对应的解吸效率

时间 /min	苯		甲苯		乙苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
2	72165	66.9	73771	66.0	56982	71.1
3	85268	79.1	86517	77.4	65005	81.1
4	94064	87.3	97842	87.5	69947	87.3
5	99694	92.5	103582	92.6	73187	91.3
6	99174	92.0	103947	92.9	73216	91.4
10	98976	91.8	104086	93.1	72964	91.0

时间 /min	对二甲苯		间二甲苯		邻二甲苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
2	49889	72.4	59823	71.2	64576	80.5
3	53771	78.1	67643	80.5	69533	86.7
4	58275	84.6	77274	92	72507	90.4
5	64322	93.4	79212	94.3	73798	92.0
6	64429	93.6	79541	94.7	73658	91.8
10	64598	93.8	79832	95	73549	91.7

选用原液样 2 μL 制作吸附样, 在解吸温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 、解吸流量 50 mL/min 的条件下, 记录各化合物的峰面积, 并同表 4 中的数据计算出各化合物对应的解吸效率。该样中各化合物在不同解吸时间对应的解吸效率如表 9。

表 9 解吸流量 50 mL/min 时不同解吸时间下各化合物的峰面积及对应的解吸效率

时间 /min	苯		甲苯		乙苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
2	74165	68.8	81771	73.1	58236	72.7
3	89268	82.8	95517	85.4	67005	83.6
4	94064	87.3	99842	89.3	73947	92.3
5	99821	92.6	104043	93.0	74025	92.4
6	99179	92.0	103447	92.5	73848	92.1
10	98128	91.0	104086	93.1	73092	91.2

时间 /min	对二甲苯		间二甲苯		邻二甲苯	
	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%	峰面积	解吸率/%
2	51173	74.3	67823	80.7	65534	81.7
3	57196	83.0	72643	86.5	70533	87.9
4	63275	91.9	76938	91.6	73512	91.7
5	64579	93.8	79825	95.0	75224	93.8
6	64368	93.5	78439	93.4	73746	92.0
10	63969	92.9	77956	92.8	73941	92.2

由表6、表7、表8、表9的数据绘制解吸流量与解吸效率关系图3。从图3可以看出,解吸温度恒定,在解吸效率的变化段内,同一解吸时间下,解吸流量越大,解吸效率越高;同一解吸流量下,解吸时间越长,解吸效率越高。

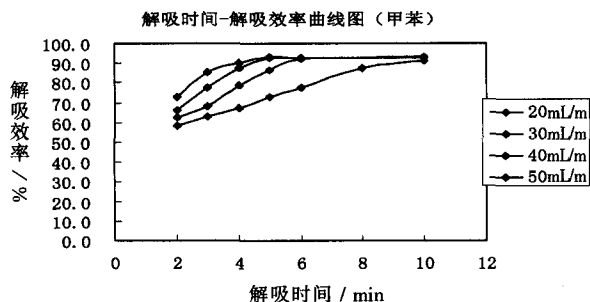


图3 解吸时间—解吸效率曲线图(甲苯)

3 讨论

通过上面的实验,我们查明了了解吸效率与被吸附的化合物的质量无关。

下面着重探讨解吸温度、解吸时间和解吸流量与解吸效率的内在联系。解吸效率的主要贡献来源于被带到进样口化合物的质量,而被带到进样口化合物的质量又取决于被脱附了的化合物的量和被带走的彻底程度。温度升高,化合物的气化速率加快,获得的动能越大,更易从吸附剂中被脱附出来,因此解吸效率会升高,当温度升高到各化合物被脱附的极限时,解吸效率变化不大。本实验中各化合物的气化温度均

低于 150 ℃,因此,在 300 ℃的高温下,各化合物瞬间被气化,在本实验中,最短解吸时间 2 min 已足令各化合物气化完全,从这方面考虑,解吸时间本身对解吸效率的贡献不大,解吸效率随时间加长而提高应源于时间的增加,解吸气体体积的变大才是对解吸效率提高的直接贡献。解吸气体体积越大,被脱附了的化合物被带到进样口的几率越大,化合物被带走得越完全,解吸效率也就提高了。流量的变化也是影响解吸气体体积变化而引起解吸效率变化的。从图3找出时间与解吸流量乘积相同的点,我们发现这些点解吸效率大致相当。

4 结论

解吸效率与被 Tanax 吸附的化合物的质量多少无关。影响 Tenax TA 吸附/二次热解苯系物的解吸效率的直接因素是解吸温度^[3]和解吸气体体积。解吸效率随温度的升高而提高,随解吸气体体积的增加而提高,当两者都达到某一值时,解吸效率变化不大。解吸时间和解吸流量是影响到解吸气体体积变化而间接引起解吸效率变化的。因此,不同的热解吸仪,参考本文中图2和图3解吸效率的变化趋势,很快就可建立起具有最高解吸效率时的解吸参数。

参考文献:

- [1] 李学智,李海松,滕翔.室内空气中总挥发性有机化合物(TVOC)测定中热解吸参数的探讨[J].安阳工学院学报,2008(2):40-42.
- [2] 冯丽,贾瑜玲,翟莉,等.气相色谱法测定空气中苯系物的热解吸和溶剂解吸比研究[J].中国测试技术,2005,31(6):125-129.
- [3] 杨秀培.毛细管气相色谱法测定室内空气中的总挥发性有机物[J].西华师范大学学报:自然科学版,2004,25(2):210-212.
- [4] HJ 583-2010 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法[S],2010.
- [5] GB 50325-2010 民用建筑工程室内环境污染控制规范[S].2011:[6].

欢迎订阅

欢迎来稿