

空气中氯丁二烯等八种有害气体气相色谱分析

王普根 江朝学

(四川长寿化工厂)

一、前言

氯丁橡胶在我国只有十多年的生产史,工艺既复杂又落后,厂房空气污染严重。过去对空气中微量乙炔、乙烯基乙炔、乙醛、氯丁二烯、二乙烯基乙炔、苯、二甲苯、二氯丁烯均采用化学比色法进行测定。但其中有些操作复杂,有些准确性差,有些(如二乙烯基乙炔)目前尚无分析方法。尤其当几种气体共存时,相互干扰,无法分析。

气相色谱分析具有操作简单、快速、灵敏度高、准确等特点。我们于1969年5月使用了氢火焰离子化检测器,以聚乙二醇己二酸酯——阿皮松L混合柱分离了氯丁橡胶厂房空气中八种有害气体,并对车间及厂房周围空气进行了定性和定量分析。

二、实验部分

1. 仪器

国产 SP-02 型气相色谱仪

色谱柱:长2米,内径4毫米不锈钢管

固定相:担体6201,60—80目分别涂以20%聚乙二醇己二酸酯(英国产品)和阿皮松L

阿皮松 L:聚乙二醇己二酸酯 = 1:5

柱温:100℃

氮气:30毫升/分

氢气:60毫升/分

氧气:240毫升/分

记录仪: EWC-02 型 50 毫伏,纸速为

2.33 厘米/分

2. 标准样品

乙炔、乙烯基乙炔、氯丁二烯为车间精制品,纯度99%以上

乙醛:由三聚乙醛(分析纯)解聚后蒸馏所得,纯度99%以上

二乙烯基乙炔:氯丁橡胶碳氢相受槽样,经减压蒸馏后,用制备色谱进行精制,用色谱归一化法计算,纯度98%以上

二氯丁烯:氯丁车间二氯丁烯受槽样,经二次减压蒸馏后,用制备色谱提纯,用色谱归一化法计算,纯度99%以上

苯、二甲苯:化学纯

3. 操作步骤

取处理过的6201担体,按重量比涂固定液,烘干装柱,共装8克

仪器稳定后,以1毫升注射器取被测空气进行分析,对所得峰高或峰面积进行计算,以确定空气中有害物的含量。

4. 固定液的选择

表1 各组分在不同固定相中的相对保留值

相对值 组分	固定液 丙二醇、 1,2-二丙 腈醚	聚乙二 醇己二 酸脂	四氯邻苯 二甲酸 二丁酯	硅橡胶
乙炔	0.0735	0.0667	0.0306	0.0476
乙烯基乙炔	0.3560	0.3333	0.1735	0.2540
乙醛	0.7794	0.6998	0.3294	1.571
氯丁二烯	1.000	1.000	1.000	1.000
二乙烯基乙炔	1.8670	1.849	1.613	1.826
苯	2.265	2.049	2.245	1.826
二甲苯	9.016	9.149	5.399	9.243

对四种固定液进行了比较,其中丙二醇、1,2-二丙腈醚在高温时,虽然分离良好,但固定液流失严重,仪器无法稳定。所以选用聚乙二醇己二酸酯和阿皮松 L 混合柱。其它固定液的实验结果见表 1。

以上固定液与 6201 担体之比为 5/100。由表可知,除硅橡胶外,其余三种固定液对各组分都有较好的分离效果,但在四氯邻苯二甲酸二丁酯上,乙醛拖尾现象比聚乙二醇己二酸酯严重。乙醛峰在不同固定相上的对称

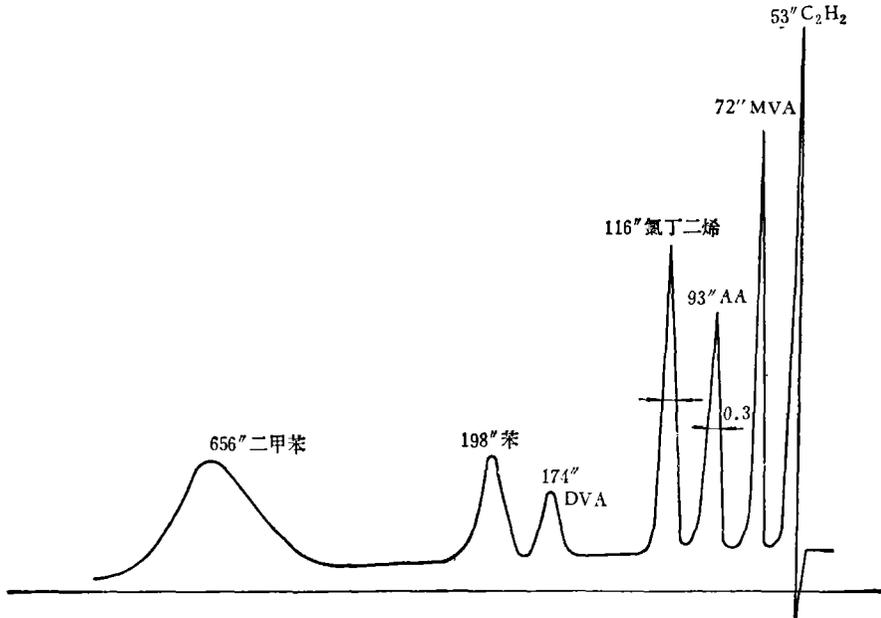


图 1 各组分在聚乙二醇己二酸酯柱的色谱图(不含二氯丁烯)
柱长: 2 米 内径: 4 毫米 柱温: 70°C
N₂ = 42 毫升/分 H₂ = 42 毫升/分 O₂ = 240 毫升/分

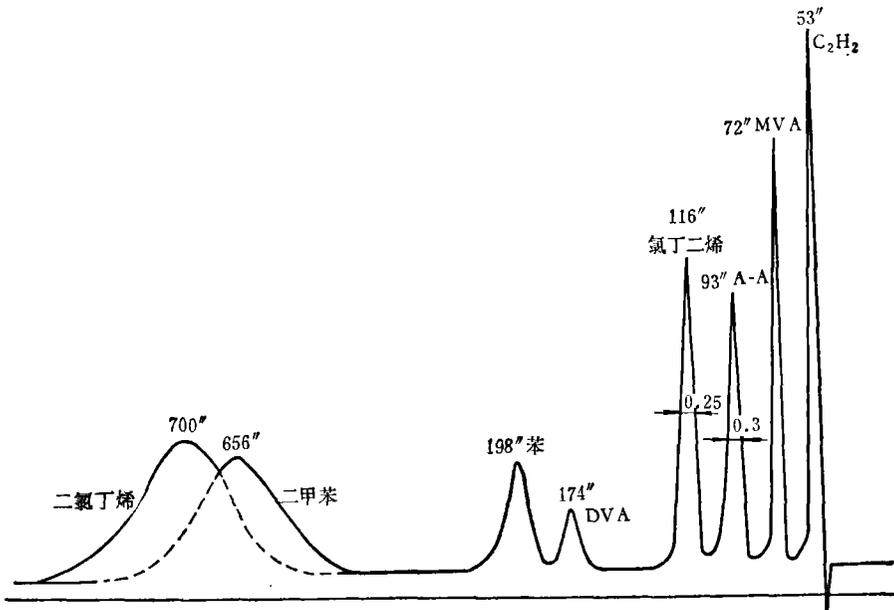


图 2 在聚乙二醇己二酸酯柱上的色谱图(含有二氯丁烯)(条件同图 1)

度列表 2。

聚乙二醇己二酸酯使用温度高，稳定性较好。为解决该柱乙醛拖尾现象，我们加入 1/5 阿皮松 L 于聚乙二醇己二酸酯内，其混合柱所得结果较为理想，乙醛峰半宽度减少，不拖尾，同时使二甲苯和二氯丁烯得到良好的分离。见图 1、2、3。

表 2 不同固定相中乙醛的对称度

结果 项目	固定相	丙二醇、 1,2-二丙 腈醚	聚乙二 醇己二 酸酯	四氯邻苯 二甲酸 二丁酯	硅橡胶
对称度		0.000	0.11	0.282	0.644

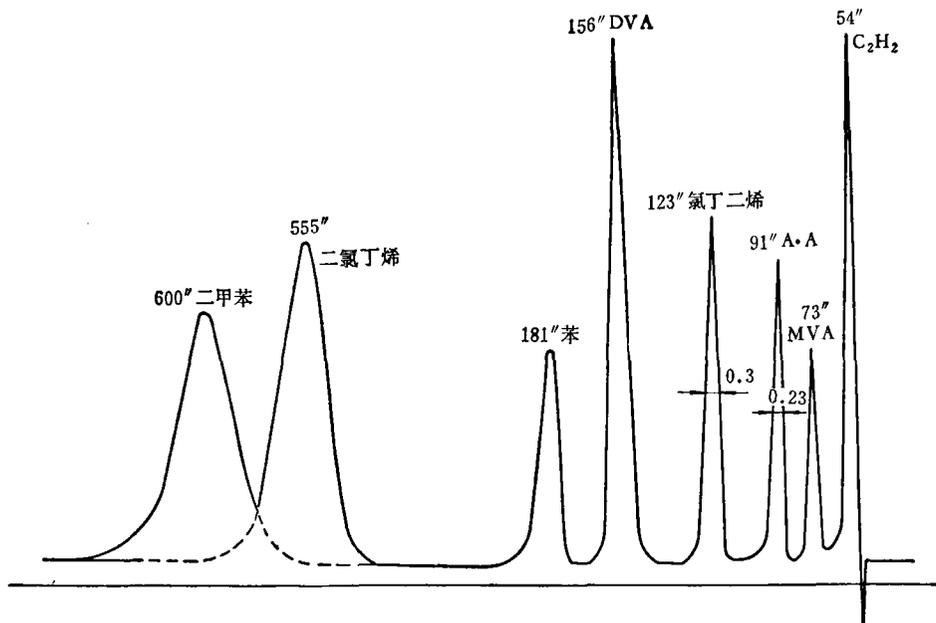


图 3 在混合柱上的色谱图 (含有二氯丁烯)

柱长: 2 米 内径: 4 毫米 柱温: 100°C
 固定液: 阿皮松 L: 巨乙二醇己二酸酯 = 1:5
 固定液: 担体 = 20:100
 $N_2 = 30$ 毫升/分, $H_2 = 60$ 毫升/分, $O_2 = 240$ 毫升/分

三、定量分析

1. 配样

先将安瓿球称好的液体纯样品放入预先校正好的 10 升玻璃瓶中，密封后抽真空。然后把安瓿球打破使液体汽化，用注射器注入纯气样，用空气充成正压，摇匀，标定时用 100 毫升注射器稀释到所需的浓度。

2. 进样量的影响

为提高检测器的灵敏度，曾加大进样量，但增大至一定体积时，峰形的半宽度增加，使峰高发生偏差。因此，选择适当的进样量是

必要的。

用氯丁二烯浓度为 0.0737 毫克/升的气体，不同进样量与峰高的关系见图 4。

结果表明，当进样量大于 1 毫升时，峰高与进样量明显不成直线关系，故采用的进样量为 1 毫升。

3. 标准曲线的制作

对采用上述配样法的气样进行标定，将所得不同浓度的气样与峰高或面积的关系制作标准曲线，见图 5。

在一定浓度范围内，气体浓度与峰高或面积成线性关系，重复性好。若样品浓度高

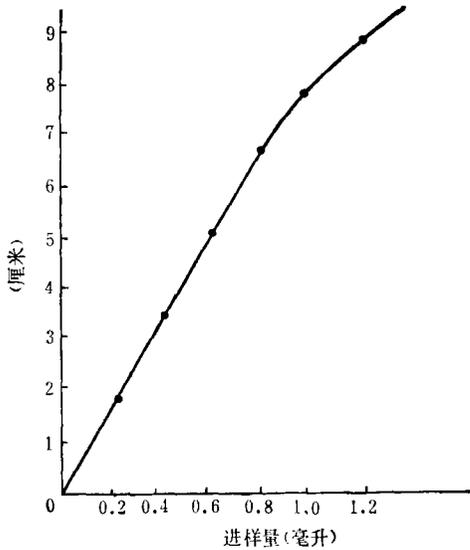


图4 进样量与峰高的关系图

时,可稀释后再分析。

4. 最小检出浓度

采用以 2 毫米峰高为检出组分的灵敏度。标定时,以接近氯丁二烯浓度 2 毫克/米³ 选样 1 毫升得峰高,求得最小检出浓度与查曲线相符。表 3 为查曲线所得各组分的最小检出浓度。根据组分的最小检出浓度和卫生标准,说明仪器的灵敏度能满足样品分析的需要。其中苯已达到测定大气级标准。

5. 定量计算

从标准曲线求得各组分 $K_i = \frac{C_i}{h_i}$ (毫克/米³/毫米)以苯作为标准物。设 $S_{\text{苯}}$ 为 1,求得各组分的相对灵敏度 $S_i = \frac{K_i}{K_{\text{苯}}} = \frac{C_i}{h_i} \cdot \frac{h_{\text{苯}}}{C_{\text{苯}}}$, 其结果见表 4。

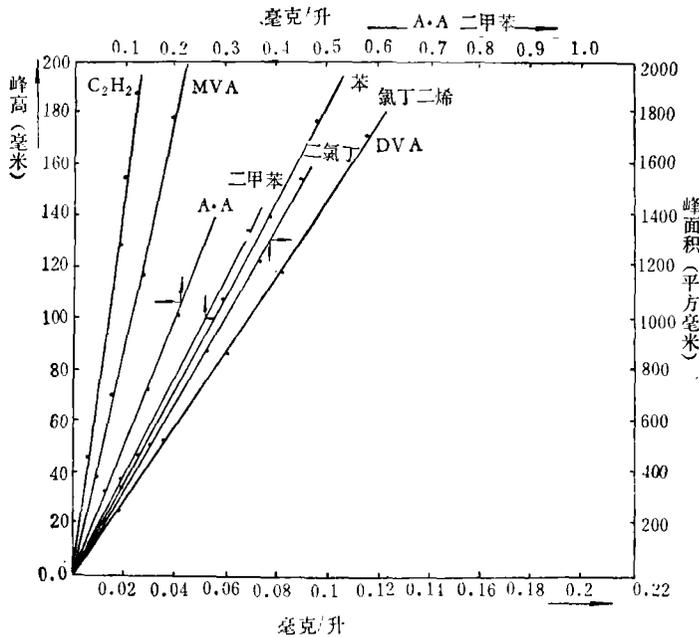


图5 标准曲线

表3 各组分最小检出浓度和卫生标准

结果 (毫克/米 ³) 名称	组分	乙 炔	乙烯基 乙炔	乙 醛	氯丁二烯	二乙烯 基乙炔	苯	二甲苯	二氯丁烯*
最小检出浓度		0.27	0.45	3.9	1.36	1.33	1.1	10.4	2.32
卫生标准		500	10	5	2		50	100	

* 二氯丁烯进样量 10 毫升,其余均为 1 毫升。

表4 各组分的相对灵敏度

结果 名称	组分	乙炔	乙烯基 乙炔	乙醛	氯丁二烯	二乙烯 基乙炔	苯	二甲苯	二氯丁烯
		S_i	0.24	0.40	3.48	1.23	1.20	1.00	2.34

为消除仪器操作误差,每天分析前注入苯的标准气样(适当浓度),求得 K_i 值作标准曲线的校正,所以 $C_i = K_i h_i = K_i S_i h_i$.

6. 分析结果与误差

为验证结果的准确性,采用化学法作对照试验,结果见表5.

结果表明,最大相对误差在 $\pm 6\%$ 左右,这对痕量分析是许可的.

表5 色谱法与化学分析法的结果比较

结果 组分 (毫克/米 ³)	方法	化学法	色谱法	相对 误差 (%)	备注
乙炔	1	25.4	24.7	-2.8	人工配样
	2	12.6	12.2	-3.2	
乙烯基乙炔	1	52.9	54.7	+3.4	人工配样
	2	39.7	41.6	+4.8	
氯丁二烯	1	24.2	23.2	-4.2	人工配样
	2	82.6	77.6	-6.1	
苯	1	9.0	8.7	-3.3	厂房空气
	2	270.0	275.0	+1.85	

四、讨 论

1. 关于采样方法,本实验是用注射器在车间现场抽取空气,这只能代表操作岗位空气中某种毒物瞬时的浓度.因此,在同一点进行测定必须多分析几次方能有代表性.注

射器取样法具有快速、携带方便等优点,但不能代表平均浓度.

2. 标准曲线需作二次以上,取平均值制作曲线.我们在标定过程中,相对误差小于6%,仪器灵敏度重复性良好.

3. 由于二甲苯二氯丁烯出峰较晚,采用峰面积定量法时二氯丁烯灵敏度达不到卫生标准要求,故需加大进样量至10毫升.

4. 配气过程中,发现配气后4小时内气体浓度稳定,4小时后分析结果偏低,可能是气体被玻璃瓶吸附.

5. 用SP-02型仪器作大气中氯丁二烯等有害气体分析灵敏度达不到大气监测要求.如采用100型气相色谱仪,则大气样可不经浓缩,直接进样5毫升,氯丁二烯最小能测至0.06毫克/米³,达到测定大气中最大允许浓度标准(氯丁二烯0.1毫克/米³).

五、结 语

本实验探讨了采用氢火焰离子化检测器气相色谱仪测定空气中有害气体的含量,具有操作简单、快速、准确、灵敏度高等优点.氯丁橡胶厂房空气中微量氯丁二烯等八种有害气体如同时存在,可在15分钟内同时获得结果,其灵敏度在 10^{-8} — 10^{-10} 克.应用高灵敏度气相色谱仪并加大进样量5—10毫升,可作为大气中氯丁二烯等有害气体的检测,简化了大气采样需经浓缩等操作.