

参 考 文 献

[1] 美国专利 3807005.

[2] 日本专利 K74119858.

[3] Ger. offem. 2442828.

[4] 日本专利 K74122474.

气相色谱法测定大气中总烃的取样和进样

张 荣 贤

(北京石化总公司监测站)

一、在非自动监测系统中,分析大气中总烃,需要选择可靠的采样器械将样品从采样点取回.我们曾同时用100毫升玻璃注射器和500毫升聚乙烯袋取样分析.在近百次分析中,用后者所取样品的分析结果均高于前者.为探明:1.两种取样方法所得分析数据何者更可靠;2.用聚乙烯袋取样时所用充样二连球是否会引起数据偏高,作了以下实验.

取A样(用100毫升玻璃注射器所取之样)、B样(用二连球充入聚乙烯袋之样)、C样(用玻璃注射器充入聚乙烯袋之样)、D样(先将聚乙烯袋抽空后再充入样品).

取样后即刻分析,放置半小时、2小时、8小时,而后分析,所得结果列于表1.

从表1可以看出,上述四种方法取的样即刻分析所得结果相近;对A样,8小时内分

表 1 不同采样方法的分析结果

取样点 放置时间	I				II				III				IV			
	样品															
	A ppm	B ppm	C ppm	D ppm	A ppm	B ppm	C ppm	D ppm	A ppm	B ppm	C ppm	D ppm	A ppm	B ppm	C ppm	D ppm
即刻分析	0.9	1.0	1.1	1.0	0.7	0.8	0.9	0.8	0.4	0.5	0.6	0.6	0.4	0.5	0.5	0.6
30 分钟	0.9	1.6	1.5	1.2	0.7	1.2	1.5	1.4	0.4	0.8	1.1	0.8	0.4	0.8	1.0	0.9
120 分钟	1.0	2.1	1.7	1.5	0.7	1.3	1.7	1.8	0.5	1.1	1.5	1.1	0.5	1.0	1.3	1.1
480 分钟	0.9	2.1	1.8	1.5	0.7	1.4	1.7	1.9	0.4	1.2	1.4	1.2	0.5	1.0	1.0	1.0

析结果不变.而对B、C样,半小时后分析所得数据已无规则增高.由此可以断定,用注射器取样8小时内进行分析,均能反映采样点总烃浓度.聚乙烯袋取样分析结果偏高不是用二连球充样引起的.为了进一步了解聚乙烯袋取样分析结果偏高是否由于袋所吸附的有机物缓缓放出所致,因而取D样.从表1中D的数据看,所得结果与B、C并无规律性差别.用新购入聚乙烯袋取样重复上述试验,所得结果见表2.

由表2数据表明,用聚乙烯袋取样分析结果偏高,不是由于吸附物解吸所致,而可能是聚乙烯袋本身会放出有机气体.所以,聚

表 2 新聚乙烯袋取样分析结果

结果 (ppm)	即刻分析	30 分钟分析	120 分钟分析
新聚乙烯袋 1	2.15	2.84	3.49
新聚乙烯袋 2	1.66	2.20	2.87

乙烯袋不适合作总烃分析的取样器械.

二、总烃样品中含有 C_7-C_8 高沸点烃类化合物,当总烃分析用六通阀直接进样时,由于气路系统从定量管到色谱柱入口均处于冷态,高沸点化合物在此会产生吸附而使峰形变宽,此时以峰高定量就会影响结果.

下转 18 页

表 6 Cr(III) 离子在塑料瓶壁上的吸附与解吸

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
振荡时间(小时)	5	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	5.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
放置时间(天)	23	23	23	23	23	23	23	23	16	16	16	16	16	16
溶液的 pH	4.4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
振荡、放置前 500ml 溶液内共含 Cr^{3+} μg	25.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
振荡、放置后 500ml 溶液中共含 Cr^{3+} μg	25.3	14.9	13.6	12.2	13.8	13.5	13.0	12.0	7.5	7.8	7.5	7.5	7.5	7.7
振荡、放置过程中瓶 壁吸附 Cr(III) μg	0.2	7.6	8.9	10.3	8.7	9.0	9.5	10.5	3.8	3.5	3.8	3.8	3.8	3.6
0.15N H_2SO_4 从瓶壁 解吸下的 Cr(III) μg	0	4.3	4.9	5.8	3.8	4.2	5.0	3.9	1.3	1.3	1.3	1.3	1.40	1.2

看出,在酸性条件下 ($\text{pH}=4.4$), 瓶壁对 Cr^{3+} 几乎没有吸附作用,因此在 0.15N H_2SO_4 解吸液中也未发现 Cr^{3+} , 进一步证明了在酸性条件下瓶壁对 Cr(III) 没有吸附作用。而在 $\text{pH}=6.5$ 的近中性溶液中有相当数量的 Cr(III) 在振荡放置过程中确实吸附在瓶壁上,虽用大量自然水能冲洗掉一部分被吸附的 Cr(III) ,但仍有相当数量的 Cr(III) 牢固地吸附在瓶壁表面。只有用 0.15N H_2SO_4 才能把它解吸下来。

三、结 论

通过实验发现,在酸性、中性及碱性 ($\text{pH} < 9$) 介质中,塑料器壁对六价铬均无明显的

吸附作用。在酸性介质中 ($\text{pH} < 5$) 塑料器壁对三价铬离子也没有明显的吸附作用。而在中性及碱性介质中塑料器壁对三价铬离子有明显的吸附作用,此吸附作用的特点是随着溶液与器壁接触时间的增长吸附量不断增加。已被瓶壁吸附的 Cr(III) 不能被水完全解吸,只有用酸才能解吸它。

参 考 文 献

- [1] Shendrikar, A. D. et al., *Anal. Chim. Acta*, **72**, 91 (1974).
- [2] Kepek, F., *Chem. Rev.*, **71**, 357(1971).
- [3] Gould, R. F. ed., *Adsorption from Aqueous Solutions*, ACS Publication, 1968.
- [4] *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, APHA AWWA WPCF 13th ed., 1971.

上接 61 页

样品在色谱系统冷区,停留时间以定量管为最长,改善定量管吸附会有利于改善峰形。为此在原色谱仪附件不锈钢定量管和玻璃定量管(加工的)上试验,发现不锈钢定量管对 C_7 以上烃如二甲苯、乙苯等有明显吸附,导致色谱峰变宽。当以玻璃定量管进样时,由于表面吸附得到改善,则峰形尖锐。实验所得色谱峰区域宽度数据列于表 3。

表 3 不同定量管对色谱峰形的影响

峰宽度 (mm)	甲烷	苯	甲苯	二甲苯	乙苯
定量管					
玻 璃	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
不 锈 钢	0.6	0.6	0.8	1.1	1.1

必须指出,实验所用不锈钢定量管是严格清洗过的,即用 10% NaOH 浸泡 6 小时,用水洗净,再用乙醇清洗 5 次,200℃ 烘干。