

大气中氯乙烯测定方法的研究

潘才元

(中国科技大学近代化学系)

鲍建广 王志明

(合肥市化工研究所)

一、引 言

聚氯乙烯是世界上最大的塑料产品之一。虽然已进行了四十多年的工业生产,但对氯乙烯单体毒性的足够认识,还是近几年的事^[1]。1974年以来,各国对大气中存在的氯乙烯进行了严格的控制,不少国家规定大气中氯乙烯浓度不能超过1ppm^[2]。我国正在制定大气中氯乙烯的允许浓度。为此,我们研究它的测定方法。

目前,国外大多数采用氢火焰离子化鉴定器的气相色谱法^[3,4]。对于ppb级的样品分析,先行富集,再色谱分析。从已发表的文章来看,一般采用配气瓶和注射器两种静态配气方法^[3,5]。其优点是设备简单、操作方便,但配气时要逐步稀释,误差较大。尤其是当配制标准气样的浓度较低时,由于配气瓶瓶壁吸附等原因,引起的误差更大。为此,我们改用聚四氟乙烯作渗透膜,氯乙烯以一定的速率透过渗透膜的方法进行动态配气。此法能消除静态配气中一些误差来源,因而测试结果相对误差小,分析结果比较稳定。

对于浓度为ppb级的分析样品,一般先经过冷冻富集^[5]或活性炭吸附^[6,7,8]。活性炭对氯乙烯的吸附能力很强,可在常温下进行富集。但解吸困难,常压下要在300℃以上进行热解吸,而且氯乙烯容易发生热分解。我们采用6201红色担体作吸附剂,在-45—-50℃下进行富集。此法的优点是:解吸温度低,氯乙烯回收率高。

对于适用于氯乙烯分析的色谱单体和固

定液,前人研究甚少,一般采用的担体有高分子微球,白色硅藻土和保温砖等;固定液有聚乙二醇,邻苯二甲酸二丁酯等^[10]。我国聚氯乙烯工业在进行氯乙烯单体成分分析时,采用的担体为6201红色担体,固定液为 β 、 β' -氧二丙腈^[9]。这些担体和固定液制成的色谱柱都有缺点:如高分子微球能将氯乙烯与乙炔分开,而与杂质乙醛峰重叠;再如101白色担体与聚乙二醇配制的色谱柱能把氯乙烯与乙醛分开,但与乙炔不能完全分离。所以,我们用3%聚乙二醇-400涂敷在101白色担体上,然后与10%GDX-301混合均匀制成的色谱柱,其分离效果和稳定性都较好。

本文对标准样品的配制方法,样品的富集和色谱柱的选择等进行了探讨,以建立大气中氯乙烯测定的可靠方法。

二、实 验 部 分

(一) 仪器、设备和试剂

北分厂生产的SP-2305气相色谱仪;半导体致冷装置及动态配气装置均为自己组装。六通阀经改制后,有富集、解吸和进样三个位置。

氯乙烯、乙炔的含量均大于99%;解聚多聚乙醛制得乙醛,纯化后,乙醛含量大于99%。

(二) 实验步骤

1. 色谱分离条件的选择

为了准确测定氯乙烯浓度,我们对色谱分离条件作了选择。最后确定条件为,流速:

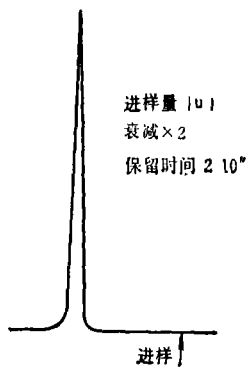


图 1 氯乙烯色谱图

进样量: $1\mu\text{l}$; 衰减: $\times 2$; 保留时间: $2'10''$

氢 40 毫升/分, 氮 40 毫升/分; 检测室温度: 110°C ; 柱温: 60°C ; 汽化室温度: 110°C ; 柱长: 3 米。图 1 为按此条件所作的氯乙烯色谱图。

2. 标准气样的配制

我们采用渗透管法配制不同浓度的氯乙烯标准气样。流程

如图 2

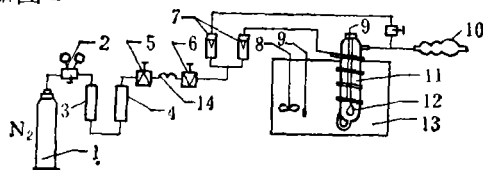


图 2 渗透管法配气装置

1. N_2 瓶 2. 减压阀 3. 活性炭+变色硅胶 4. 分子筛
5. 稳压阀 6. 针形阀 7. 转子流量计 8. 电动搅拌器
9. 温度计 10. 混合器 11. 气体发生瓶 12. 安瓶瓶 (渗透管) 13. 恒温水浴 14. 阻力管。

(1) 渗透速率的测定

将纯氯乙烯液体装在 15—20 毫升的安瓶瓶内, 瓶的颈部固定一聚四氟乙烯帽, 组成渗透管。然后将它放在气体发生瓶中, 在 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 恒温。渗透膜经活化后, 氯乙烯以一定的速率渗透到管外, 由经过净化的氮气流带走。每隔 24 小时用精密天平(未恒温、恒湿)快速称量渗透管的重量, 按下式计算渗透率:

$$\text{渗透率}(\text{微克/分}) = \frac{W_1 - W_2}{t_2 - t_1} \times 1000 \quad (1)$$

式(1)中 W_2 、 W_1 分别是 t_2 、 t_1 时渗透管的重量。纪录一系列的称重数据, 用公式(1)计算渗透率。或者以称重数据为纵坐标、时间为横坐标, 绘制渗透管的渗透率特性曲线(见图 3)直线斜率为渗透率。本试验所用渗透管的渗透率为 1.01 ± 0.08 微克/分。

(2) 氯乙烯标准气样的配制

我们用皂膜流量计测定气体的流速, 然

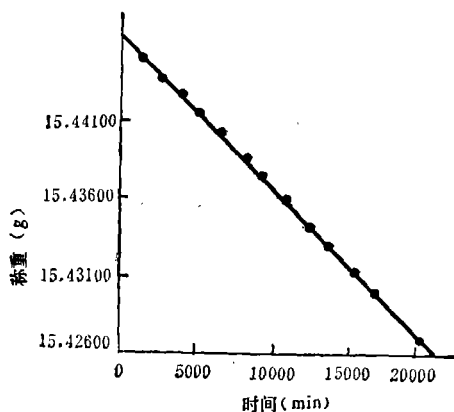


图 3 渗透管的渗透率特性曲线

后用下式进行校正,

$$V = V_0 \frac{P_0 - P_w}{P_0} \quad (2)$$

式中, V 为出口的真实流速(毫升/分); V_0 为皂膜流量计测得的出口流速(毫升/分); P_0 为大气压力; P_w 为测定时水的饱和蒸汽压。最后按下式计算氯乙烯标准气样的浓度 C :

$$C(\text{微克/升}) = \frac{\mu}{r} \times 1000 \quad (3)$$

式中 μ 为氯乙烯渗透率。

(3) 工作曲线的绘制

作氯乙烯浓度大于 1ppm 的工作曲线时, 可取不同浓度的氯乙烯直接进样进行色谱分析, 得到不同峰高的色谱图, 由此作工作曲线。

在分析 1ppm 以下的标准样时, 先在半导体致冷器内进行冷却富集。我们采用的富集管为 $\phi 3 \times 100$ 毫米的不锈钢管, 弯成 U 型, 管中充填 40—60 目 6201 红色担体。为了减少死体积, 管的两端用 $\phi 1.5 \times 300$ 毫米的不锈钢管作连接管, 固定在改制的六通阀上。将 U 型管放入 -50°C 的冷阱中。用 100 毫升注射器, 将 100 毫升标准浓度的氯乙烯气体匀速地注入富集管中(约 2 分钟), 富集被测物质。转动六通阀到中间位置, 使富集管密闭。然后将富集管加热到 150°C — 170°C 进行热解吸(约 1 分钟), 转动六通阀到进样

位置, 30—45 秒钟后, 旋转六通阀回到富集位置, 便可进行下一次富集操作。

将不同浓度 (0.01—1ppm) 的样品, 按上法进行色谱分析, 得到不同的色谱峰, 以浓度和峰高作图, 就可得标准曲线 (见图 4)。

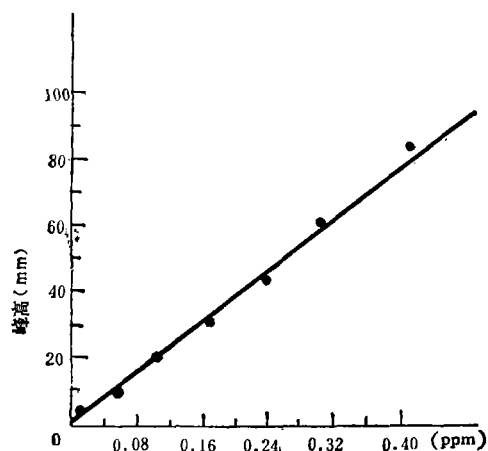


图 4 标准曲线

富集温度 -50°C ; 吸收剂: 6201 红色担体;
解吸温度: $150-170^{\circ}\text{C}$; 进样体积: 100ml

(4) 样品的测定

用 100 毫升注射器取欲分析的大气样品。若样品的浓度大, 可取 3 毫升直接进行色谱分析; 若样品浓度为 ppb 级, 则要经过

表 1 合肥化工厂环境大气中氯乙烯的测定

时间 (1980 年)	采样地点 离车间距离 (m)	浓度 (mg/m^3)	风向
3 月 29 日	正西 20	0.26	东南
	正西 100	0.20	
	正西 600	0.22	
4 月 1 日	正西 100	0.13	西南
	正北 100	1.70	
	东北 400	1.40	
4 月 3 日	正西 500	0.23	南
	正西 300	0.11	
	正北 350	1.30	
	东北 400	0.30	
	西北 350	2.80	

预冷富集, 然后进行色谱分析, 测得峰高, 由标准曲线查得大气样品的浓度。

我们对合肥化工厂的环境大气作了氯乙烯的浓度分析, (结果见表 1, 图 5)。

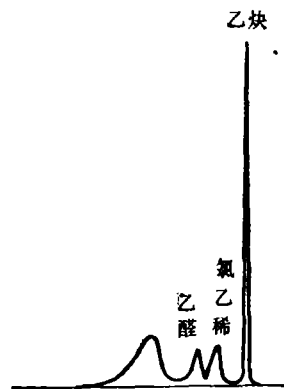


图 5 合肥化工厂环境气样色谱图
(29 日、正西 100 米处)

三、结果和讨论

(一) 色谱柱的选择

在乙炔法生产的氯乙烯中, 难与氯乙烯分离的杂质为乙炔和乙醛。我们用氯乙烯与这两个化合物的相对保留值来评价色谱柱分离性能的好坏。不同色谱柱的分离效果见表 2。

表 2 不同色谱柱的分离效果

(样品: 配制氯乙烯与乙炔或乙醛的混合样)

色谱柱的类型	γ_1^*	γ_2^*
6201 红色担体(酸处理) 固定液: 15% β , β' -氧二丙腈	1.51	—
6201 红色担体(碱处理) 固定液: 15% β , β' -氧二丙腈	1.42	3.63
101 白色担体 固定液: 3% PEG-400	1.13	1.56
GDX-301	9.60	0.97
401 有机担体	9.16	1.02

* γ_1 , γ_2 分别表示为, 乙炔和乙醛的校正保留值与氯乙烯校正保留值的比值。

从表 2 可以看出, GDX-301、401 有机

而静态配气设备简单,操作也方便。所以,在实际工作中,特别在配制 ppm 级的标准样时,还有可取之处。

4. 方法的误差及稳定性

我们对已知浓度的样品进行了测量,结果见表 4。本方法的相对标准偏差为 7.6%。

使用本方法时,工作曲线间隔一定时间要进行核对。我们的试验证明,在 20 天内使用同一标准曲线,对浓度为 ppb 级的样品,相对误差为 $\pm 14\%$ 。

杨承宗教授对本工作提出了宝贵意见,并修改了本文,特此致谢。

参 考 文 献

[1] Falk, H., *J. Am. Med. Assoc.*, **59**, 230(1974).

- [2] Clark, G., *Job. Salf. Health.*, **3**, 4(1975).
[3] Ravey, M., Klopstock, J., *J. Chromat. Sci.*, **13**(11), 552(1975).
[4] Bianchi, A. et al., *C. A.*, **83**, 47587a.
[5] Inves, N. F., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **58**(3), 447(1975).
[6] Lao, R. C. et al., *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, **37**(1), 1—7 (1976).
[7] Myers, S. A. et al., *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, **36**(5), 332 (1975).
[8] Ahlstrom, D. H., Kilgour, R. S. et al., *Anal. Chem.*, **47**(8), 1411 (1975).
[9] 天津化工厂编:“聚氯乙烯生产工业分析”, p. 125—130, 燃料化学工业出版社。
[10] Rohrschneider, H. et al., *Chromatographia* **7**(9), 554 (1974). Berens, A. R. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**(12), 3169 (1975). Hammer, S. K., *Chem. Abst.*, **89** 33617K.

国产催化剂用于湿式催化 氧化水中有机物的可能性

胡克源 张秋波 温德勤
李 忠 焦玉英 秦 涛

(中国科学院环境化学研究所)

一、前 言

湿式催化氧化正在发展成为一种新的废水处理方法。湿式催化氧化法是在一个三相体系中,于一定温度和压力下,有机物在固体催化剂表面被空气中的氧氧化为二氧化碳和水,以达到去除污染物,净化水质的目的。它是湿式空气氧化法的进一步发展。

湿式空气氧化是处理高浓度有机废水的有效方法,已被广泛采用^[1]。而湿式催化氧化即使在较温和的条件下,对于有机物的去除效果也比单纯的湿式空气氧化强^[2]。对于处理中、高浓度以及含毒性大而又难以氧化

的有机物废水,湿式催化氧化法更具有吸引力。它在经济上潜力也很大^[2,3]。因此,这一方法日益受到人们重视。在应用湿式催化氧化法处理工业废水的开发工作上已达中试规模阶段,并认为其具有经济竞争力^[2]。

本工作是我们对湿式催化氧化研究工作的一部分。考察了几种国产催化剂对几种典型有机污染物的催化初活性,以及影响初活性的一些因素。

二、实 验

(一) 原材料及试剂

本实验所用催化剂均系工业产品。它们