

5A 分子筛气相色谱法测定痕量 CFC12

张朝能^{1,2}, 宁平¹, 杨月红¹, 马彩霞^{1,3}, 全红梅²

(1 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2 昆明市环境科学研究院, 云南 昆明 650032; 3 云南省环保产业科技开发中心, 云南 昆明 650032)

摘 要:采用 5A 分子筛气相色谱电子捕获检测器测定气体样品中的 CFC12, 介绍了填充柱的制备方法。方法线性良好, 用峰高定量略优于用峰面积, 检出限为 $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (进样体积以 1 mL 计), 标准样品测定的 $\text{RSD} \leq 6.7\%$, 加标回收率为 $92.3\% \sim 103\%$ 。

关键词: CFC12; 5A 分子筛; 气相色谱法; 电子捕获检测器; 气体样品

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2009)02-0029-02

Determination of Trace Freon F-12 by 5A Molecular Sieve Adsorption Gas Chromatography

ZHANG Chao-neng^{1,2}, NING Ping¹, YANG Yue-hong¹, MA Cai-xia^{1,3}, QUAN Hong-mei²

(1 Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China; 2 Kunming Institute of Environmental Science, Kunming, Yunnan 650032, China; 3 Yunnan Sci-Tech Development of Environmental Protection Industry, Kunming, Yunnan 650032, China)

Abstract: The freon F-12 in gas sample was determined by 5A molecular sieve gas chromatography with ECD. The packing method was described. The tests produced the following results: a good linearity; quantity with peak height better than that with peak area; detection limits $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (by injective volume to 1 mL); RSD of standard sample $\leq 6.7\%$; spiked recoveries $92.3\% \sim 103\%$.

Key words: CFC12; 5A molecular sieve; Gas chromatography; ECD; Gas sample

随着氟利昂逐步停止生产、销售和使用, 被替换下来的氟利昂应集中销毁。为了解氟利昂的分解效率和排放浓度, 需要测定氟利昂的含量。氟利昂中的 CFC12 通常用气相色谱法测定, 分析中常采用毛细管柱^[1]和多孔硅胶 (Porasil) 填充柱^[2], 以及电子捕获检测器 (ECD)^[3-4]。今开发了 5A 分子筛填充柱分离 CFC12, 再采用气相色谱法测定, 效果较好。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6820 型气相色谱仪, Cericity 色谱工作站, ECD 检测器, 美国安捷伦公司; $1.83 \text{ m} \times 3.2 \text{ mm}$ 不锈钢填充柱, 委托中科院兰州化学物理研究所制造。CFC12 标准气体 (纯度 $> 99.8\%$),

常熟市鸿嘉氟科技有限公司; 5A 分子筛固定相, 粒径 $198 \mu\text{m} \sim 246 \mu\text{m}$ 。

1.2 填充柱制备

用 50 g/L NaOH 溶液抽洗不锈钢填充柱四五次, 再用蒸馏水冲洗至中性, 然后依次用丙酮、蒸馏水冲洗, 最后烘干备用。用玻璃棉将填充柱接检测器的一端塞牢, 经缓冲瓶与真空泵连接, 柱的另一端接一漏斗, 徐徐倒入 5A 分子筛, 边抽真空边轻敲柱管, 直至分子筛不再进入, 用玻璃棉塞紧端口。

1.3 色谱条件

进气口温度 120°C ; 柱温 40°C ; 检测器温度

收稿日期: 2008-09-26; 修订日期: 2009-01-14

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目 (2004E0022M)

作者简介: 张朝能 (1966—), 男, 湖北广水人, 高级工程师, 博士, 从事空气污染控制研究。

325 ;载气为高纯 N_2 , 恒定流量 10 mL/min; 不分流进样。

1.4 试验方法

1.4.1 标准样品配制

取 1 mL CFC12 标准气体, 用新鲜空气稀释定容至 100 mL 注射器 (预先放入 1 个聚四氟乙烯薄片) 中, 摇动注射器, 使气体混合均匀, 得 1% CFC12 标准样品, 再逐级稀释配制成体积分数分别为 1×10^{-4} 、 5×10^{-5} 、 1×10^{-5} 、 5×10^{-6} 、 1×10^{-6} 、 5×10^{-7} 、 1×10^{-7} 、 5×10^{-8} 、 1×10^{-8} 、 5×10^{-9} 的 CFC12 标准样品。

1.4.2 样品测定

1 mL 5×10^{-7} CFC12 标准样品色谱峰见图 1。根据 5A 分子筛孔径, 孔径小于且接近于其的气体分子易于被分离。CFC12、氧气的分子直径分别为 0.49 nm^[5]、0.36 nm^[6], ECD 检测器对含氧和卤素的物质有很高的选择性^[7], 由此可判断图 1 中前后两峰分别为 CFC12 峰和氧气峰, 保留时间分别为 0.833 min 和 1.816 min。

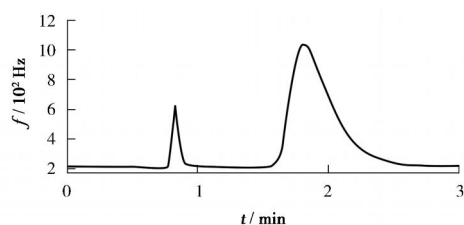


图 1 CFC12 标准样品色谱峰

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

采用外标法定量。取 CFC12 标准样品, 在上述色谱条件下, 进样 1 mL, 测定保留时间和峰高 (或峰面积), 每个点重复测定 3 次取均值。以峰高或峰面积为自变量, 体积分数为因变量, 绘制标准曲线, 回归方程分别为: $\varphi = 0.0648 + 2.09 \times 10^{-4} H$, $r = 0.9997$; $\varphi = 0.895 + 2.53 \times 10^{-5} S$, $r = 0.9992$ 。采用峰高或峰面积定量, 线性均较好, 用峰高定量效果更佳。

2.2 检出限

以信噪比为 3 倍时的 CFC12 检出质量计算检出限为 2.7×10^{-11} g, 当进样体积为 1 mL 时, 方法检出限为 $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.3 精密度试验

用该方法重复测定 5×10^{-7} CFC12 标准样品 10 次, 峰高、峰面积的相对标准偏差分别为 5.0%、6.7%, 也表明用峰高定量略好于用峰面积。

2.4 加标回收试验

移取 0.2 mL CFC12 标准气体注入 100 mL 注射器, 稀释至满刻度, 再从中移取 0.1 mL ~ 0.4 mL 注入另一支 100 mL 注射器, 稀释至约 110 mL, 摇匀后取 1 mL 测定, 同时取 1 mL 5×10^{-4} CFC12 标准样品作加标回收试验, 平行测定 9 次, 回收率为 92.3% ~ 103%, 平均回收率为 98.7%, RSD 为 4.1%。

2.5 样品测定

将气体全玻璃注射器反复抽气置换 6 次后, 采集 CFC12 水解尾气样品, 采气完毕注射器直接用硅橡胶帽密封, 回实验室后精确吸取 1 mL, 用该方法测定。若样品中 CFC12 体积分数低, 则可增加取样体积最多至 5 mL; 若样品中 CFC12 体积分数过高, 则可用纯净空气稀释至检测范围内测定。每个样品重复测定 3 次, 以保留时间定性, 峰高定量。

3 结语

采用 5A 分子筛气相色谱法测定气体样品中的 CFC12, 填充柱容量大, ECD 灵敏度高, 方法线性范围宽, 响应时间短, 省去了繁琐的样品富集过程, 提高了分析效率。采用手动进样, 避免了配备昂贵的自动进样设备, 降低了分析成本。

[参考文献]

- [1] 廖上富, 刘红秀. HP-1 毛细管色谱柱在氟里昂微量杂质检测中的应用 [J]. 有机氟工业, 2002 (3): 51 - 52.
- [2] 袁忠义, 侯洁, 许辉, 等. 氟里昂气体的快速高效气相色谱分析 [J]. 分析试验室, 2006, 25 (3): 95 - 97.
- [3] 叶贵标, 李维喜, 汪泳三, 等. 气相色谱 - 电子捕获检测法分析烟丝产品中膨化剂氟利昂的残留量 [J]. 色谱, 2006, 24 (1): 107.
- [4] SOUSA S R, BIALKOWSKI S E. Comparison of gas chromatography detection limits and relative responses of common alternative fluorocarbons using electron capture, atomic emission, and mass spectrometry detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2001 (433): 181 - 186.
- [5] 王聪海. 分子筛吸附干燥在 CFC12 生产中的应用 [J]. 有机氟工业, 1994 (2): 29.
- [6] 陈为通, 沙逸仙, 常理文. 气相色谱手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1977: 63.
- [7] 缪建洋, 曾建, 马军. 气相色谱法直接进样测定环境空气中的卤代烃 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15 (2): 29 - 30.