

Tenax-TA 吸附管的快速活化方法探讨

孙银生^{1,2} 王志立¹ 荣耀^{1,2} 张伟² 施俊生¹

(1. 河南省核工业地质局 河南信阳 464000; 2. 河南省核工业放射性核素检测中心 河南郑州 450002)

摘要: 利用气相色谱—热解吸仪器的吹扫功能, 选择戊烷作为 Tenax-TA 吸附管的活化洗脱剂, 实现了对 Tenax-TA 吸附管的快速活化。将活化时间由原来的 6~8h 降为 1h, 并对活化机理进行了探讨。

关键词: 活化 Tenax-TA 吸附管 洗脱剂

中图分类号: S124+3

文献标识码: A

文章编号: 1674-098X(2008)08(c)-0014-02

Tenax-TA 吸附管作为采集室内空气中 TVOC 的采样管, 经过解吸或长时间存放后, 吸附剂中会残留或吸附部分杂质, 影响吸附管内吸附剂的性能, 使用前必须进行活化再生处理^[1]。按照现有的活化规程, 将吸附管置于 320℃ 恒温炉中, 通入 40ml/min 流量的高纯氮气, 直至用气相色谱仪检测吸附管中无杂质峰为止^[2]。活化过程需要 6~8 小时方可满足分析测试要求, 成本高、效率低, 无法满足日常检测工作的需要。本文利用热解吸的吹扫功能, 选择合适的洗脱剂, 实现了对 Tenax-TA 采样管的快速活化。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC112A 气相色谱仪, HD-D 型热解吸仪(上海精密科学仪器有限公司); 微量进样器(宁波镇海玻璃仪器厂): 10 μ L;

所用试剂戊烷、甲醇、异丙醇均为色谱纯试剂。

1.2 实验方法

Tenax-TA 吸附管经加热解吸后, 用 10 μ L 微量进样器吸取洗脱剂 1.5 μ L, 通过热解吸进样口注入吸附管中, 在 50~80ml/min 氮气流量下, 吹扫 60min。然后进行色谱定量分析检查。

解吸后的吸附管中残留的峰面积约为 $1.1 \times 10^3 \text{ uAv}$, 新购吸附管谱图峰面积约为 $1.7 \times 10^7 \text{ uAv}$ 。两者之间相差 10 倍以上, 因此本实验采用新购的 Texan-TA 吸附管进行实验。吸附管活化至 1h 后, 根据谱图中是否有杂质峰来判断活化结果^[1]。为了定量的说明问题, 本文以谱图中峰面积大小判定活化的效果。

2 结果与讨论

2.1 洗脱剂的选择

参照 Tenax-TA 吸附剂提纯原理^[1], 能够有效洗脱吸附管内杂质峰的有甲醇、戊烷、异丙醇等。表 1 实验结果说明戊烷的活化效果较好。甲醇和异丙醇的峰面积残留值较高且谱图中出现面积较大的异常峰。

2.2 戊烷加入量对活化结果的影响

固定洗脱气流量, 分次注入 1~2.5 μ L 的戊烷试剂。表 2 结果说明, 不同量的戊烷对杂质峰的洗脱效果基本相同, 但戊烷自身的残留量逐渐增加。而加入量为 1.0 μ L 时, 杂质峰面积略有偏高。故本实验选用 1.5 μ L。

2.3 洗脱气流量对活化结果的影响

改变洗脱气流量, 注入戊烷 1.5 μ L。

表 3 结果说明, 改变洗脱气流量, 对杂质峰面积影响较小。在 60~100ml/min 的流量范围内, 杂质峰面积和值比较接近; 但在 80~100ml/min 的流量范围内, 戊烷峰面积残留值明显减小, 考虑到该峰为洗脱剂引入峰, 应尽量减小, 故本实验选取 80ml/min 作为洗脱气流量。

2.4 洗脱时间对活化结果的影响

按照 2.2, 2.3 节选定的条件, 实验洗脱时间为 30, 40, 60, 90min 时的洗脱效果。表 4 结果说明, 洗脱时间在 60min 之后, 峰面积明显降低。结合生产实际, 将活化洗脱

时间定为 1h。

2.5 改进前后活化结果的比较

按照 2.2, 2.3, 2.4 节选定的条件, 选用样品解吸后的采样管及新购的采样管进行活化实验。与改进前的活化效果比较, 残留杂质峰出现的位置基本相同, 残留的背景值均较低, 残留峰面积约在 $1.01 \times 10^3 \sim 2.3 \times 10^3 \text{ uAv}$ 之间。

2.6 残留峰面积对样品结果的影响

设采样温度 20℃, 大气压力 100.0kPa, 采样体积 10L。表 5 计算结果表明, 改进后的活化方法引起结果的变化, 比改进前略

表 1 不同洗脱剂活化效果

洗脱剂 面积 (uAv)	甲 醇	戊 烷	异 丙 醇
杂质峰	2.9×10^7	1.7×10^3	3.2×10^8
洗脱剂残留	3.2×10^7	1.0×10^4	3.2×10^5
合计	6.10×10^7	1.81×10^5	3.20×10^8

表 2 戊烷加入量对活化结果的影响

加入量 (μ L)	戊烷峰面积 (uAv)	杂质峰面积 (uAv)
1.0	2.05×10^3	2.642×10^4
1.5	2.65×10^3	2.324×10^4
2.0	4.70×10^3	2.600×10^4
2.5	9.60×10^3	2.585×10^4

表 3 洗脱气流量对活化结果的影响

洗 脱 气 流 量 (ml/min)	戊烷峰面积 (uAv)	杂质峰面积 (uAv)	峰 面 积 总 和 (uAv)
60	2.998×10^3	2.224×10^4	2.524×10^4
80	2.222×10^3	2.286×10^4	2.508×10^4
100	1.991×10^3	2.395×10^4	2.594×10^4

表 4 洗脱时间对活化结果的影响

洗 脱 时 间 (min)	戊烷峰面积 (uAv)	杂质峰面积 (uAv)	峰面积总和 (uAv)
30	6.579×10^3	4.772×10^4	5.430×10^4
40	3.109×10^3	2.354×10^4	2.665×10^4
60	1.007×10^3	1.326×10^3	2.333×10^3
90	6.92×10^2	1.202×10^3	1.894×10^3

表 5 改进前后活化方法对样品结果的影响

活化时间 比较参数	峰面积总合 (uAv)	换算为空气中的浓 度 (mg/m ³)	标准方法检 出限
改进前 6h 活化结果	1.31×10^3	0.0050	0.01 mg/m ³
改进后 1h 活化结果	2.08×10^3	0.0078	

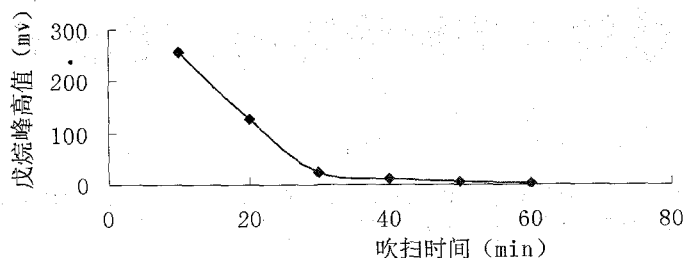


图1 吹扫时间对戊烷峰高值的影响

有提高,但均低于该方法的检测限。由于最终结果需扣除室外空白或静态空白^[2],所以不会对检测结果造成影响。

2.7 戊烷活化机理探讨

Tenax-TA 吸附剂可吸附物质为芳香族、非极性(bp > 100℃)和低挥发极性化合物(bp > 150℃)^[3]。戊烷作为非极性有机物,沸点仅 36℃,可见在室温下,戊烷是不易被 Tenax-TA 吸附剂保留的物质。

在室温下,分次注入戊烷 1.5 μL,洗

脱气按不同时间段吹扫,然后进行热解吸。从图 1 中看出:室温下,随着吹扫时间增长,戊烷的峰高值逐渐降低。说明戊烷在活化过程中不被 Tenax-TA 吸附剂保留,而是通过缓慢释放而起作用的。戊烷分子在高温汽化后,分子的热运动可能使高温下释放出的气体在戊烷分子和吸附剂之间建立了瞬间的气固相平衡。由于戊烷分子的不断流出,平衡不断被打破,而将其它杂质气体快速带出。戊烷分子由于自身的非

极性和不被保留的性质,而又逐渐被释放出来。

3 结语

利用气相色谱-热解吸仪器的吹扫功能,选择戊烷作为 Tenax-TA 吸附管的洗脱剂,在戊烷加入量为 1.5 μL,氮气流量为 80ml/min 时,对吸附管活化 1h,完全能够满足生产的要求,本方法已应用于生产,成倍的提高了工作效率,活化成本降低 50% 以上。

参考文献

- [1] 室内空气质量标准. 实施指南[S]. 中国标准出版社, 112-120.
- [2] 民用建筑工程室内环境污染控制规范[S]. 辅导教材. 中国计划出版社, 281.
- [3] 刘虎威. 气相色谱方法及应用[M]. 化学工业出版社, 167-168.

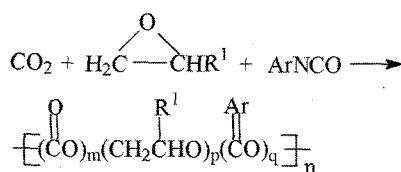
(上接 13 页)

首先与环氧化物络合,然后两种单体轮流插入活性中心,如果两个二氧化碳分子同时与一个催化活性中心络合,可使其封闭而失去活性。

利用二氧化碳和环氧化物合成的脂肪族聚碳酸酯,其共聚产物是无定形的^{[1][2]}、具有水解性^[13]、热稳定性高^[13]、燃烧热低^[14],与环氧丙烷、环氧乙烷的共聚物的拉伸强度和弹性模量超过聚乙烯和聚丙烯。

中科院长春应用化学、中科院广州化学所等科研部门都在进行相关研究,并相继通过了中试的鉴定验收。此类工艺是二氧化碳固定与利用的很好途径,既利用了工业废气,又生产出了全降解塑料,替代使用后或消耗后难以回收、并对环境造成危害的塑料制品,从而有效利用二氧化碳,减轻二氧化碳对环境的污染以及由不可降解塑料造成的“白色污染”。

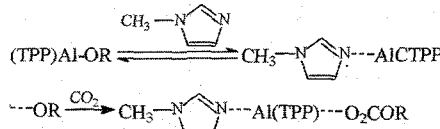
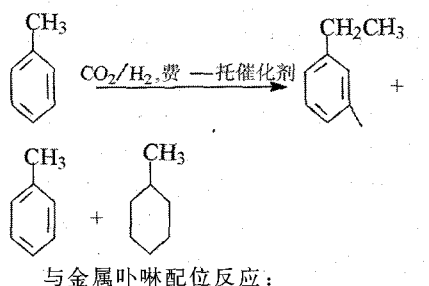
在二氧化碳共聚中还可加入第三单体,合成的三元共聚单体具有不同的性能。有效的第三单体包括另一种环氧化物、环状酸酐、己内酯、(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈、异氰酸苯酯(PI)等^[15]。例如二氧化碳、环氧化物和异氰酸苯酯形成一种聚亚氨碳酸酯结构^[15],如下式:



此外,利用二氧化碳和二胺进行缩聚反应合成聚脲,产物的结晶度高,熔点为 320℃,可拉伸为高强度纤维^[16]。

e. 其他合成应用^[17]

芳烃的烷基化:



现在,人们对植物光合作用的机理有了进一步的了解,正在研究模拟生物固定 CO₂,实现“人工光合作用”。已成功研究出一种新的优异的铝卟啉配合催化剂,可以“捕集”固定 CO₂,为开发利用 CO₂ 开辟了新的途径。

4 结语

由于环境恶化和资源匮乏,人们开发利用 CO₂ 的积极性随之增加。CO₂ 大规模固定不仅能生产出有价值的化工产品,而且具有良好的环境效益。随着我国国民经济的迅速发展和有关新技术的普遍采用,对商品二氧化碳的需求量也将迅速上升,必将形成广阔的资源市场。

参考文献

- [1] 任广铭. CO₂ 对豆芽产量及质量的作用[J]. 食品科学, 1987, (8): 44-50.
- [2] 李富友. CO₂ 化学[J]. 化学教育, 1995, (2): 4-8.
- [3] 邱生鲁. 化学工程师技术全书[M]. 北京:

化学工业出版社, 2001: 1011.

- [4] 汪廷魁, 浅谈利用 CO₂ 灭菌杀虫概况[J]. 植物保护, 1993, (2): 30-32.
- [5] 胡逢恺, 二氧化碳的应用进展[J]. 黄山高等专科学校学报, 2001, 3(2): 108-109.
- [6] 杨淑英, 我国 CO₂ 研究现状[J]. 天然气化工, 1991, (3): 47-49, 63.
- [7] 天津化工研究院等编, 无机化工产品手册[M]. (二版), 化学工业出版社, 1993.
- [8] 化工部科技情报所, 化工产品手册, 有机化工原料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [9] 中国化工产品大全编委会, 中国化工产品大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [10] 许勇. CO₂ 加氢合成甲醇反应的研究进展[J]. 天然气化工, 1992, (6): 28-32.
- [11] 姚佩芳, 等, 合成甲醇的新方法——均相络合催化法[J]. 天然气化工, 1992, (6): 24-27.
- [12] Udipi K, Giham J K. J Appl Polym Sci, 1974, 18: 1575.
- [13] Rokicki A, Kuran W. J Macromol Chem, 1981, C21: 135.
- [14] Inoue S. Chemtech, 1976, 6: 558.
- [15] 陈立班, 二氧化碳共聚物的合成、性质和应用[J]. 高分子通报, 1999(9), 128-133.
- [16] Yamazaki N, Tguchi, Higashi F. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1975, 13: 785.
- [17] 邱生鲁. 化学工程师技术全书[M]. 化学工业出版社, 2001: 1020-1023.