

毛细管气相色谱法在河口气溶胶中脂肪烃分析的应用

叶新荣

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州 310012)

国内用气相色谱法分析河口以及海洋环境气溶胶中脂肪烃尚未见详细报道。本文用化学键合玻璃毛细管气相色谱法分析测定长江口海域气溶胶中的正构烷烃和异构烷烃, 获得了较满意的结果。

I. 实验

I. 1. 仪器与试剂

I. 1.1. 主要仪器设备

上海分析仪器厂的 103 型气相色谱仪; 氢火焰离子化检测器; CDMC-1 型色谱数据处理机; SH-高容量悬浮微粒捕集器; ZFQ 81 型旋转蒸发器。

I. 1.2. 试剂

色谱标准样品: $n-C_{12}$ — $n-C_{36}$ 正构烷烃, 姥鲛烷, 植烷和异三十烷(内标物)。溶剂: 氯仿(分析纯)、正己烷(优级纯), 二氯甲烷(分析纯), 使用前都经全玻璃蒸馏装置重蒸。层析硅胶: 80~140 目, 使用前活化。

I. 2. 气溶胶试样的收集与预处理

用装有玻璃纤维滤纸的 SH-高容量悬浮微粒捕集器来收集试样, 为了降低空白值, 在使用前用二氯甲烷进行预萃取, 放在干净器皿中待用, 捕集器安装在船头, 离海平面大约 8m, 在船行驶时收集试样, 船停驶时马上关闭捕集器。收集试样后, 用干净镊子取出玻璃纤维滤纸, 放在玻璃器皿中冷藏, 运回实验室。

把气溶胶试样的滤纸装入索氏抽提器中, 用氯仿溶剂萃取 48h, 萃取液在低于 40°C 水浴下用旋转蒸发器减压蒸发至近干, 然后把萃取物用少量正己烷溶解, 转移到硅胶层析柱中进行柱层析分离, 用正己烷淋洗脂肪烃馏份, 收集的脂肪烃馏份再经旋转蒸发器减压浓缩, 加入适量内标物质(异三十烷), 然后用 10 μ l 注射器取 1 μ l 试样注入气相色谱, 分析测定正构烷烃和支链烷烃组分的含量。

I. 3. 毛细管气相色谱分析

I. 3.1. 色谱条件

色谱柱 长 30m, 内径 0.23 mm MPPS 化学键合玻璃毛细管色谱柱(天津化学试剂二厂产品)。

检测器 氢火焰离子化检测器(FID), FID 温度 300°C。

柱温 100~290°C, 以 5°C/min 的升温速率程序升温, 并在 290°C 保持 20min。

进样器 温度 300°C, 用分流进样, 分流比 1:10, 进样量 1 μ l。

载气为高纯氮(N_2), 柱前压 0.9kg/cm², 尾气气为 N_2 , 流速为 35mL/min, 氢气流速 50ml/min, 空气流速 350 mL/min。

放大器 R10¹⁰, 衰减 1/2, 记录仪 2mV。

I. 3.2. 定性分析

分别称取 $n-C_{14}$ — $n-C_{36}$ 正构烷烃标样 10 mg, 溶解于正己烷溶液中, 然后转移到 50mL 容量瓶中, 再将正己烷稀释到刻度, 得每个正构烷烃的浓度为 0.2 g/L。在上述色谱条件下取 1 μ l 标样注入气相色谱, 经色谱分离得到每个正构烷烃标样出峰的保留时间, 作为试样鉴定的保留时间。

I. 3.3. 定量分析

采用内标法测定每个正构烷烃和支链烷烃的含量。在每个试样中加入内标物 5 μ g, 即加入浓度为 10 mg/L 的内标溶液 0.5mL。试样经毛细管气相色谱分离, 烷烃组分峰和内标物峰都由 CDMC-1 型色谱数据处理机积分峰面积, 然后计算并打印出烷烃组分的含量。其计算公式为:

$$\text{含量} = X_i = \frac{m_s \cdot A_i \cdot f_{s,i}}{A_s \cdot V}$$

式中: X_i 为试样组分 i 的含量; m_s 为加入内标物的质量; A_i 为组分 i 的峰面积; A_s 为内标物质的峰面积; $f_{s,i}$ 为组分与内标物相比的校正因子; V 为收集气体的体积。

最后得到正构烷烃和支链烷烃在大气中的含量 (ng/m^3)。

II. 结果与讨论

II. 1. 方法的精密度

为了检验色谱方法的精密度, 用 $n-C_{19}$ — $n-C_{28}$ 8 个正构烷烃标样配制的溶液作 6 次气相色谱测定, 采用峰面积归一化计算(正构烷烃标样的 6 次平行计算结果略), 相对标准偏差为 1.17~4.94%, 表明色谱方法精密度较好。(8 个正烷烃标样每次结果加和为

100%)

II. 2. 方法的回收率

本方法采用内标法定量,回收率实验使用空白玻璃纤维滤纸为基质样,加入已知量的正构烷烃标样混合物和内标物,用上述预处理方法的全过程(萃取、浓缩、分离和色谱分析),内标法计算(数据略)。实验结果表明本方法具有较好的回收率(96.3%~100.5%,相对误差为-5.6%~+0.5%)。

空白实验也经过实验全过程,各烷烃的空白均可忽略不计。

II. 3. 毛细管色谱柱的性能

MPPS 化学键合玻璃毛细管色谱柱热稳定性比较好,柱温升到 300℃,固定相很少流失,程序升温从 100~300℃ 记录仪基线漂移很小,基线稳定,没有噪声,因此提高了仪器的灵敏度。在 220℃ 柱温下,正十九烷的检测限为 $5.5 \times 10^{-10} \text{g/s}$,为测定气溶胶中微量烷烃提供了有利条件。

在河口和海洋上空的低对流层中,气溶胶中的有机物来自天然物质(植物蜡、树脂碎屑和藻类成因的类脂残余物)、矿物燃料(石油残余物)和人类合成三个方面,其中含有 n-C₁₄—n-C₃₅ 的正构烷烃,支链烷烃和环烷烃,填充柱气相色谱缺乏足够的分离效能,而毛细管气相色谱具有较高柱效, MPPS 化学键合玻璃毛细管的柱效即理论塔片数 n 为 1150 板/m,因此能较好地分离气溶胶中的脂肪烃。图 1 为长江口气溶胶中脂肪烃的玻璃毛细管气相色谱图。烷烃组分峰形尖锐、对称,反映了这毛细管色谱柱的高分离效率。

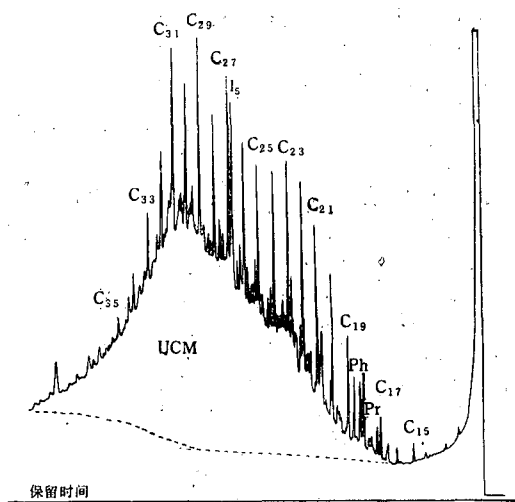


图 1 长江口气溶胶中脂肪烃馏份的毛细管气相色谱

II. 4 应用

使用上述测定方法,将图 1 的测定结果列于表 1。

海洋科学, 1991 年 3 月, 第 2 期

表 1 气溶胶中脂肪烃馏份的分析结果

碳数	烷烃组分	含量 (ng/m ³)	碳数	烷烃组分	含量 (ng/m ³)
C ₁₅	正十五烷	0.5	C ₁₆	正二十六烷	5.4
C ₁₆	正十六烷	0.4	C ₂₇	正二十七烷	9.6
C ₁₇	正十七烷	1.5	C ₂₈	正二十八烷	6.1
Pr	姥鲛烷	0.9	C ₂₉	正二十九烷	9.6
C ₁₈	正十八烷	2.9	C ₃₀	正三十烷	6.4
Ph	植烷	2.3	C ₃₁	正三十一烷	9.2
C ₁₉	正十九烷	4.2	C ₃₂	正三十二烷	6.2
C ₂₀	正二十烷	5.1	C ₃₃	正三十三烷	3.8
C ₂₁	正二十一烷	7.4	C ₃₄	正三十四烷	2.5
C ₂₂	正二十二烷	7.3	C ₃₅	正三十五烷	1.3
C ₂₃	正二十三烷	7.9	C ₃₆	正三十六烷	1.0
C ₂₄	正二十四烷	5.1	IS	内标物质	5.0
C ₂₅	正二十五烷	5.9	总量		112.5

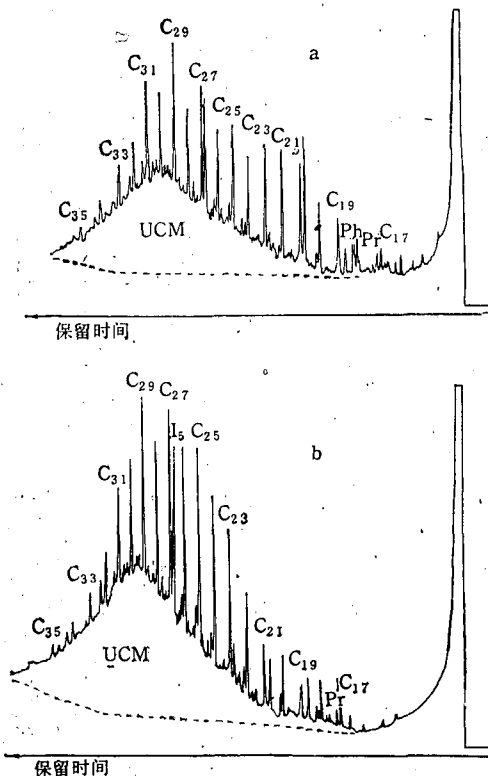


图 2 长江口海域气溶胶中脂肪烃馏份的毛细管气相色谱
a. 长江口内河段试样, b. 海区试样

可以清楚看到,奇数碳 n-C₂₇, n-C₂₉, 和 n-C₃₁ 的含量占优势,表明这些烷烃为陆源高等植物蜡的物征。

图 1 中烷烃的气相色谱图有两个特征,即由分离组分的峰和未分辨的复杂混合物 (UCM) 的驼峰组成。烷烃的总量包括分离组分和 UCM 物质, UCM

物质具有与降解石油残余物的联系，并与人为污染物有关。因此烷烃馏份中 UCM 物质的大量存在(大驼峰的出现)表明大气受石油烃残余物污染。气溶胶的烷烃馏份驼峰较大，可认为受石油烃的轻度沾污。图 2 a 和 b 分别为长江口内河段和海区气溶胶中烷烃的气相色谱图，色谱图峰形分布与图 1 相似，都出现 UCM 物质的驼峰。内河段正构烷烃的总量为 $166\text{ng}/\text{m}^3$ ，河口区气溶胶中正构烷烃的总量为 $109\text{ng}/\text{m}^3$ ，海区气溶胶中正构烷烃总量为 $84\text{ng}/\text{m}^3$ 。

III. 结语

应用气相色谱法测定气溶胶中脂肪烃含量，通过

气相色谱图中各个正构烷烃和异构烷烃组分含量分布，UCM 物质的驼峰状态可以鉴别其物质来源，判断大气环境是否遭受人为物质和石油烃残余物的污染，探讨有机物质的海气界面交换及其通量。所以毛细管气相色谱法是研究石油烃在海洋大气环境中迁移和归宿的有效分析手段，也可为海洋大气环境中石油烃污染状况提供更多的信息和科学依据。