

短柱气相色谱法研究焚烧炉飞灰上 萘的氯化反应及其产物

龙耀庭 陆妙琴

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

Hoffman R V Eiceman G A

(Department of Chemistry, New Mexico State University, Las Cruces, NM 88001-30001, USA)

摘 要

本文用0.3mBenton-34/OV-1短填充柱气相色谱法研究了萘在焚烧炉飞灰上的氯化反应产物。实验表明, 飞灰表面性质对氯化有促进作用, 这种促进作用与飞灰的来源或表面性质有强烈关系。文中对有关分析方法和萘在焚烧炉飞灰上氯化反应的结果作了讨论。

关键词: 短柱气相色谱法, 萘, 氯萘, 氯化反应

氯萘是吸附在焚烧炉飞灰上的萘在焚烧过程中形成的主要氯化产物, 其中, 氯萘异构体(1-氯萘和2-氯萘)中的2-氯萘是环境中的重要污染物之一。虽然有关它们的分析方法已有许多报导^[1,2], 然而其分离效果大多不大理想。近来, 液晶固定相受到注意^[3,4], 不过, 目前尚处于研究阶段, 一般实验室无法直接采用。本文报导了我们在研究焚烧炉飞灰上萘的氯化机制时, 采用的一种Benton-34/OV-1混合固定相短填充柱气相色谱法。此法在分析焚烧过程中的飞灰表面所生成的萘的各类氯化物及其单氯异构体(1-氯萘和2-氯萘)时, 对1-氯萘和2-氯萘的分辨本领明显优于通常采用的SE和OV类石英毛细管柱。由于采用了短柱, 其分析时间短、速度快, 工作温度也比较低, 减少了柱流失, 延长了柱寿命, 同时柱子对样品的吸附也得到降低, 从而改进了结果的可靠性。下面将叙述它在研究焚烧过程中飞灰表面生成的氯化萘的应用情况。

实 验 部 分

1. 仪器和试剂

仪器 HP-5880A型气相色谱仪(GC), 配以氢火焰检测器(FID)。5% Benton-34+10%OV-1/Chromosorb W AW DMCS玻璃填充柱。

其制备方法为: 称取1.2gOV-1, 加入约150ml氯仿, 回流至完全溶解(12h)。称取0.6gBenton-34, 溶于甲苯(约100ml, 使用磁搅拌及超声振荡)。合并上述二溶液于500ml圆底烧瓶中摇匀, 加入12g 80-100目的Chromosorb W AW DMCS担体, 将

烧瓶置于旋转蒸发浓缩器中浓缩至溶剂蒸干。然后转移固定相到烧杯中,于70—80℃烘干、冷却、装柱。柱内径为2 mm,长柱柱长为2 m,短柱为0.3m;DB-5石英毛细管柱为25m。HP-5995气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)配以计算机数据处理系统及X-Y绘图仪。

试剂 萘、1-氯萘、2-氯萘纯度为99%。二氯甲烷为分析纯。氯化氢为钢瓶气体(>99%)。氮气钢瓶气体纯度为99.999%以上。

飞灰 分别采自美国芝加哥(Chicago)的Emil Nigro、哈密尔顿(Hamilton)的R.E.Clement和加拿大多伦多(Toronto)焚烧炉。煤灰采自美国芝加哥发电厂。

2. 操作步骤

2.1 飞灰样品处理

飞灰样品在使用前,先经过机械筛分,随后在索氏提取器中用二氯甲烷或丙酮:己烷(1:1)连续回流提取24h,以除去飞灰上吸附的所有有机物,然后取100—120目部分在200℃下干燥1 h。存放于玻璃瓶中备用。空白氯化实验表明,实验中不加入萘时飞灰上没有任何有机物出现。

2.2 标准曲线的绘制

柱温: Benton-34/OV-1短柱为110℃,长柱为180℃; DB-5, SuperOX I及RSL系列石英毛细管柱为100℃,三分钟后程序升温至220℃(10℃/min),在220℃下保持15min。

以峰高定量。横坐标为组份相对峰高,纵坐标为组分浓度。绘制标准曲线如图1。线性范围大于 10^3 。

2.3 样品的提取和分析

吸附在飞灰上的萘经过HCl氯化反应后,用有机溶剂经往复泵流动萃取后,加入内标物(正十四烷),萃取液用旋转蒸发浓缩器浓缩至1 ml,然后转移到尖底浓缩器中,在纯氮气流下进一步浓缩至0.1ml。浓缩液分别供GC和GC/MS作萘的氯化产物分析鉴别。

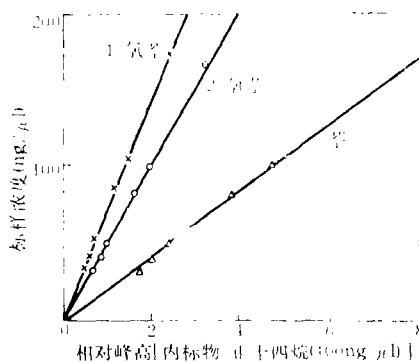


图1 萘、1-氯萘和2-氯萘的标定曲线
Fig. 1 The calibration curves of naphthalene, 1-chloronaphthalene, and 2-chloronaphthalene

结果与讨论

1. 萘、氯萘的分析

实验结果表明,当采用25m长的DB-5石英毛细管柱时,其1-氯萘、2-氯萘异构体的分离效果不理想,降低柱温也无多大改进,反而延长了分析时间,降低了灵敏度。为此,我们考察了RSL-150(30m), 200(15m), 300(30m), 400(15m), 500(25m)以及极性更强的SuperOX I石英柱(15m)。其分离情况示于图2。这些不同极性的石英毛细管柱都无法得到满意的结果,后改用2 m长的Benton-34/OV-1填充柱后(柱

温为 180°C),可以得到相当满意的分离效果(见图3)。实验表明,长期在此温度下使用,柱流失严重,组份的保留时间不断改变,然而,降低温度则1-氯萘和2-氯萘出峰时间过长,实用价值受到限制。

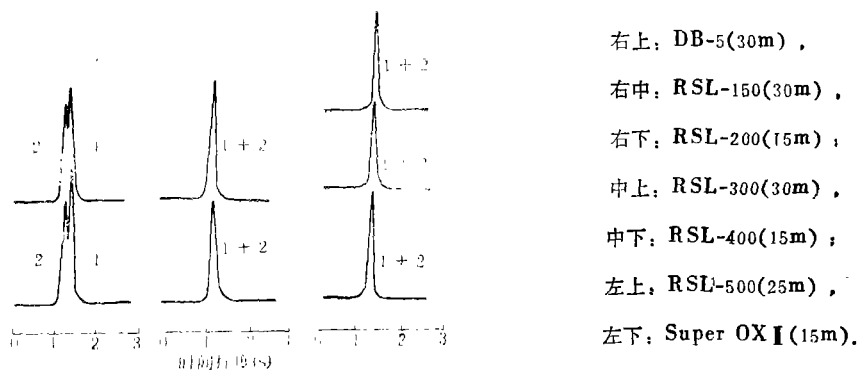


图2 不同极性石英毛细管柱的分离效果
(1) 1-氯萘, (2) 2-氯萘

Fig.2 The effects of fused silica capillary column type on separation

缩短柱长后,用0.3m的Benton-34/OV-1短柱在分离1-氯萘和2-氯萘时,工作柱温可以降至 110°C ,而1-氯萘和2-氯萘的分离仍保持原有效果(图4)。Benton-34/OV-1短柱在分离萘、1-氯萘和2-氯萘时,柱子基本没有流失,两种柱子的流失情况见图5。

为保持较长时间分析周期数据的可比性,我们采用内标物正十四烷定量。选取正十四烷做内标的原因,一方面是由于它在工作条件下很稳定,另一方面,它在分析焚烧过程中飞灰表面吸附所产生的萘的氯化物异构时,其保留时间可以避开对高氯代产物和来自飞灰的硅氧烷类化合物峰的干扰。图6为5% Benton-34+10% OV-1混合固定相填

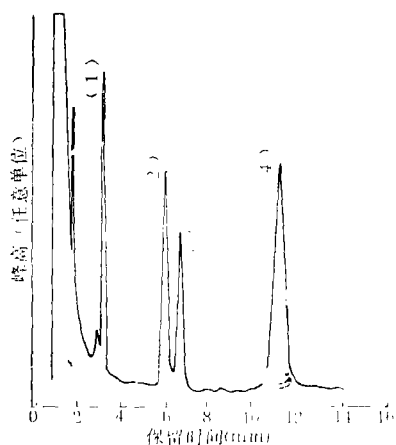


图3 Benton-34/OV-1填充柱
对分离的影响

(1) 萘, (2) 2-氯萘,
(3) 1-氯萘, (4) 正十四烷

Fig.3 The effects of 5% Benton-34+10% OV-1 packed column on the separation

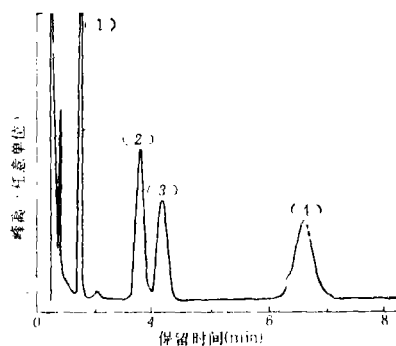


图4 5% Benton-34+10% OV-1固定相
对分离的影响

(1) 萘, (2) 2-氯萘,
(3) 1-氯萘, (4) 正十四烷

Fig.4 The effects of 5% Benton-34+10% OV-1 short packed column on the separation

充柱(柱温110℃)分析实例。

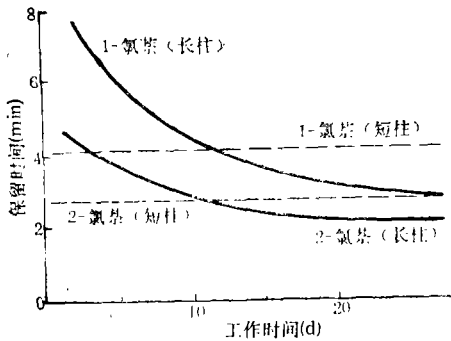


图5 长、短柱流失对保留时间的影响

Fig.5 The effects of column flood of variable column length on retention time

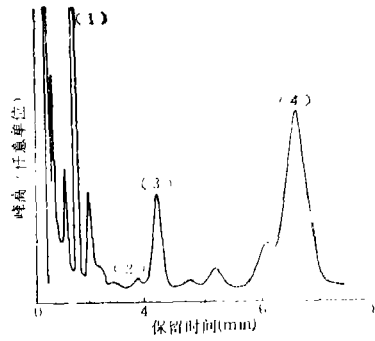


图6 氯化产物中单氯异构体的测定

(1)萘, (2)2-氯萘, (3)1-氯萘, (4)正十四烷
Fig.6 The measurements of monochloro-isomers in chlorinated products

萘、1-氯萘和2-氯萘的标定曲线(图1)表明,萘在氢火焰鉴定器(FID)上的响应值比氯萘高得多,而1-氯萘的响应值比2-氯萘略低。这种萘、1-氯萘和2-氯萘之间的响应值的差别在峰高定量模式中是非常明显的。但是,应该指出的是,在面积定量模式中,其响应差别较小。

在分析焚烧过程中飞灰表面吸附所产生的萘的氯化物异构体时,本工作仅对焚烧过程中飞灰产生的各类高氯化物总量感到兴趣,故对高氯萘采用DB-5石英毛细管柱气相色谱-质谱-单离子监测法(GC-MS-SIM)测定其总氯萘含量。由于采用了熔融石英毛细管柱,大大减小了质谱测定时的化学噪音。此外,在作色谱单离子测定时,同时测定其分子峰的氯元素同位素峰强度比例,以确定多氯萘含氯个数的质谱依据。分析结果按氯取代的数目给出各类氯萘的含量。图7示出焚烧过程中飞灰表面吸附所产生的各类氯化物的GC-MS-SIM测定结果。

2. 萘的氯化反应

实验结果表明,萘和氯萘在焚烧过程产生的飞灰表面上为不可逆化学吸附,其吸附容量与飞灰的来源和性质有关(见表1)。在同一种飞灰表面上,对萘和氯萘的吸附可以是非常不同的,它对萘的吸附远大于氯萘(萘的回收率仅为氯萘的1/4至1/22左右),其中多伦多的焚烧炉飞灰对萘的吸附最为严重(回收率仅为1.5%),煤灰次之(6.2%),哈密尔顿更次之(7.1%),但芝加哥焚烧炉的飞灰则例外,后者对萘和氯萘的吸附能力几乎相同(两者都在70%左右)。另外,不同来源的焚烧炉飞灰对萘在气态氯化氢氯化时的影响也不同,其氯化能力的顺序是:芝加哥>煤灰>多伦多>哈密尔顿。然而,从表2可以看出,所有的飞灰样品在某种程度上对萘的氯化都有一定的促进作用。在没有飞灰存在时,萘与氯化氢几乎不发生作用,

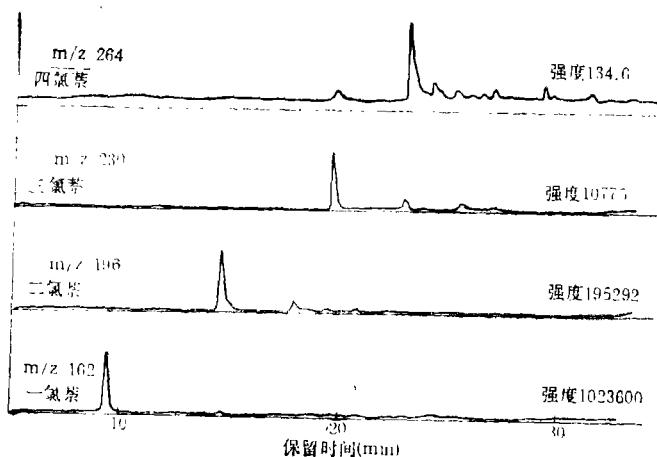


图 7 萘在飞灰表面上氯化产物的GC-MS-SIM测定

熔融石英毛细管柱: 长25m, 内径0.35m, DB-5固定相;

柱温: 100°C(3 min), 以10°C/min程序升温至220°C(15min)

Fig.7 The measurement of chlorinated products of naphthalene on fly ash surface

表 1 吸附在飞灰上的萘、氯萘异构体的回收率

(100°C下, 用50ml/min的He处理20min)

Table 1 The recoveries of naphthalene and chloronaphthalene isomers adsorbed on fly ash from municipal incinerators

化合物	Chicago(%)	煤灰(%)	Toronto(%)	Hamilton(%)
萘	65.2±2.2	6.2±1.8	1.5±0.5	7.1±0.5
1-氯萘	64.5±1.4	43.6±2.2	21.0±3.6	30.0±1.0
2-氯萘	72.2±1.4	52.0±5.0	33.8±6.0	28.4±0.2

表 2 吸附在飞灰上的萘(100μg)的氯化反应产率(100°C)

Table 2 The product yields from chlorination reaction of naphthalene with gaseous HCl

化合物	Chicago(%)	煤灰(%)	Toronto(%)	Hamilton(%)
萘	3.45±0.21	92.83±4.71	5.32±0.17	19.6±1.4
1-氯萘	14.27±0.24	8.04±0.23	1.11±0.03	0.34±0.01
2-氯萘	0.98±0.11	0.60±0.12	0.0	0.0
二氯萘	2.93±0.19	4.21±0.21	4.13±0.34	0.94±0.06

参 考 文 献

- [1] Sauter A D et al., 1981. Fused Silica Capillary Column GC/MS for the Analysis of Priority Pollutants. *HRC&CC*, 4:366
- [2] Ponkow J F, Ligoeki M P, Rosen M E et al., 1988. *Anal. Chem.* 60 :40-47
- [3] Chiavari G, Pastorelli L, 1974. The Gas Chromatographic Separation of Isomeric 1- and 2-Substituted Naphthalenes on Liquid Crystals as Stationary Phases. *Chromatographia*, 7:30-33
- [4] Sakagami S, Nakamizo M, 1984. Application of Liquid Crystals for Gas-Liquid Chromatography. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 57:1157
- [5] Hoffman R V, Eiceman G A, Long Yao-Ting et al., 1990. Mechanism of Chlorination of Aromatic Compounds on the Surface of Fly Ash from Municipal Incinerators *ES&T*, 24:1635-1641

1991年5月31日收到。

STUDY OF PRODUCTS OF CHLORINATION REACTION
OF NAPHTHALENE ADSORBED ON FLY ASH FROM
MUNICIPAL INCINERATORS BY SHORT PACKED
COLUMN GAS CHROMATOGRAPHY

Long Yaoting Li Miaogin

(Research Center for Eco-Environmental Science, Academy Sinica, Beijing, 100085)

Hoffman R V Eiceman G A

(Department of Chemistry, New Mexico State University, Las Cruces, NM 88001-30001, USA)

ABSTRACT

An improved packed column gas chromatographic method for determining chlorinated products of naphthalene on fly ash from municipal incinerators is described. Satisfactory separation of monochloro-isomers (1-chloronaphthalene and 2-chloronaphthalene) were achieved. The column flood can almost be ignored. Polychloronaphthalene products were determined by using GC-MS.

Keywords: short packed column gas chromatography, naphthalene, chloronaphthalene, chlorination reaction

作者声明：陆妙琴等在《环境化学》第11卷第2期发表的“光电离色谱法测定大气中痕量异戊二烯和单萜化合物”一文，系国家自然科学基金资助项目。