

应用资料

TG-IR联用技术

翻译:

PerkinElmer大中华区



TG-IR联用技术用来分析土壤污染物

介绍

碳氢化合物进入土壤，使土壤受到污染可有几种途径，如燃料通过储存罐或者传输线泄露，雨水径流洗车地方只是两个例子。因此，测试土壤污染在环境监测或土地复垦中尤为重要。通过溶剂萃取法和红外光谱法测试总石油烃（碳氢化合物）（TPH）是一个灵敏的方法，但样品制备非常麻烦。而气相色谱分析提取物能提供更高的灵敏度和更详细的成分信息，但分析所需时间过长。

热重分析和红外光谱（TG-IR）联用技术可以提供关于污染物数量和性质的详细信息，而且无需样品制备。本文将介绍热重和红外（TG-IR）联用技术得到的数据及分析结果。

实验方法

将一份土壤样品和浓度大约为 10% m/m 的柴油混合，土壤样品为 17 毫克，放入 PerkinElmer TGA 4000 热重分析仪的坩埚中。TGA 4000 通过 TL8000 传输线和 10-cm 气体池与 PerkinElmer Spectrum™ 100 型红外光谱仪联接。传输线和气体池温度为 280℃，以避免任何重有机化合物的凝结。热重的反应气体为氮气，流速为 20 mL/min，天平吹扫气流速为 40 mL/min，共以 60 mL/min 流速通过传输线和气体池。以 20° C/min 的恒定速率从 30 ° C 加热到 800℃。红外光谱范围为 4000-600 cm⁻¹，分辨率为 8 cm⁻¹，每 12 秒采集一次数据（每个频谱合加 4 次干涉扫描）。Pyris™ 软件用来控制和分析热重数据，TimeBase™ 软件用来收集和分析同步的时间分辨红外数据。

结果讨论

该土壤样品的失重曲线如图1所示，总体来说，有三次显着的失重现象：第一次从略高于室温开始，第二次开始于 100℃ 左右，并一直持续到 250℃，第三次开始于 250℃ 左右，一直到 600℃ 左右。在 700℃，约 65% 的土壤仍然是未燃烧状态，这可被假定主要为无机材料。

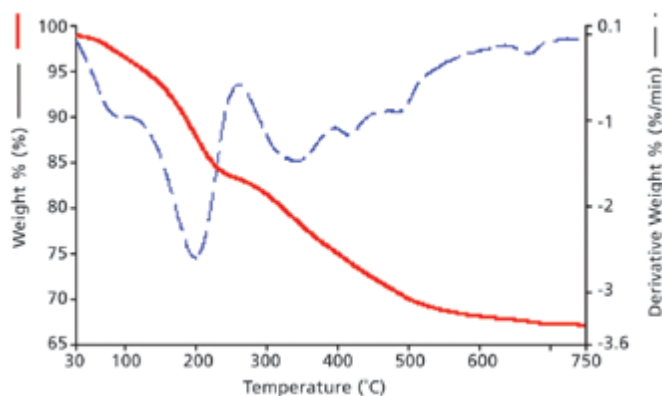


图1、被污染的土壤样品失重曲线（红色实线）和失重微分曲线（蓝色虚线）

红外吸收的平均强度由Gram-Schmidt 热像图和失重曲线及失重的微分曲线图，如图2所示。红外检测到的逸出气体的瞬时吸收浓度和重量损失率成正比（除其他因素外），因此可推断Gram-Schmidt 热像图和失重的微分曲线图之类似。

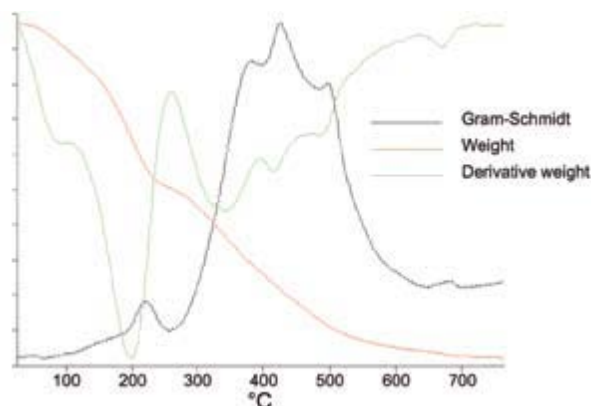


图2、被污染的土壤样品失重曲线（红色）、失重微分曲线（绿色）和 Gram-Schmidt 热像图（黑色）

图 3 显示了选定的红外波数区域的结果，并提供了分析过程中丰富的信息。在温度略高于室温时，可看到水蒸气的增加，表明土壤样品不是完全干燥的。热重曲线上第一段失重率大概占 5%。Gram-Schmidt 热像图中的第一个高峰发生在约 230℃，和第二次失重有关。由光谱图推断（图 4），这主要是水蒸汽，脂肪烃，波数约为 1745cm^{-1} 的酯的混合物。这表明污染物可能是柴油燃料和很大一部分生物柴油（脂肪酸甲酯）。

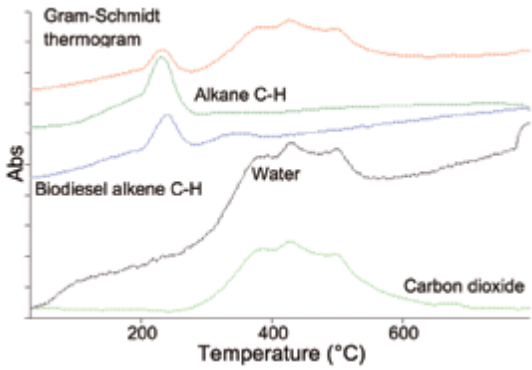


图3. 受污染土壤样品Temperature-based 吸收剖面图。红色: Gram-Schmidt t热像图显示整体吸收强度;深绿色: 2933 cm^{-1} 附近对应 C-H吸收峰, 对应脂肪烃（柴油和生物柴油）;蓝色: 3015 cm^{-1} 附近的烯烃C-H吸收峰, 对应生物柴油中的不饱和物质; 黑色: $3800\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$;之间水的吸收峰; 浅绿色: 2370 cm^{-1} 附近二氧化碳的吸收峰。

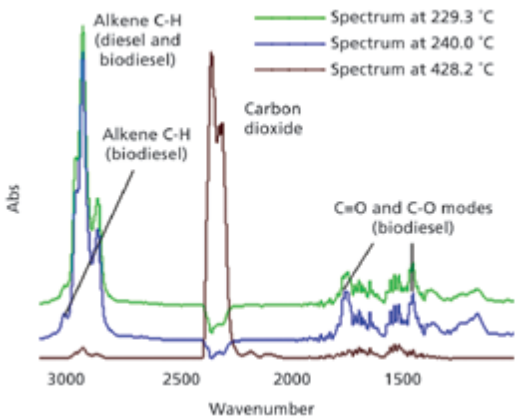


图4、受污染土壤样品TG-IR分析的几个选择光谱

酯的吸收高峰和水蒸汽的有所重叠，但在约 3015cm^{-1} 处还有另一个生物柴油选择性吸收峰，对应于烯烃不饱和脂肪酸链的C-H伸缩振动。将峰值强度和温度的关系作图（如图3所示），结果显示高峰出现有一点后移，大约在 240°C 左右。这一温度范围有10%的重量损失，这与已知的柴油浓度相符合，表明该热重红外联用技术可对污染物的数量以及详细的组成信息有一个大概的测试。

在更高的温度，逸出的主要气体是二氧化碳和水，由土壤中有机物燃烧而来，为最终的失重部分。TimeBase 软件还绘制出叠加的三维谱图，如图5所示。可以一目了然的看到吸收特征随时间演变的一个完整的数据集合。

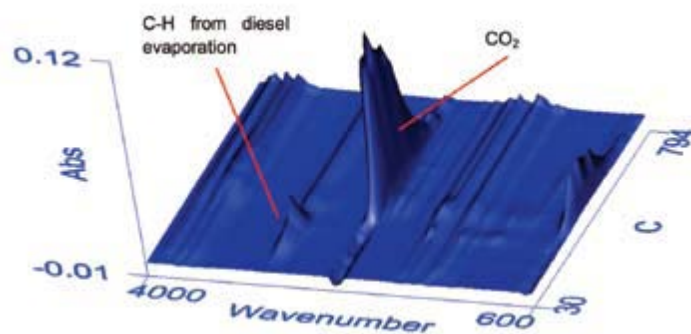


图 5. 受污染土壤样品的三维红外谱图.

在同样条件下，通过 TG-IR 联用分析了土壤样品中添加参照柴油/生物柴油的混合样品作为对比，结果如图 6 和图 7 所示。到 300℃ 为止，整个样品已经挥发完毕，在图 7 中，可以清楚地看到，生物柴油蒸发滞后于化石柴油。由于标准柴油样品中没有水，所以羰基随后直接被吸收。这些数据为证实目前的土壤污染中含有生物柴油/柴油混合物提供了强有力的证据。

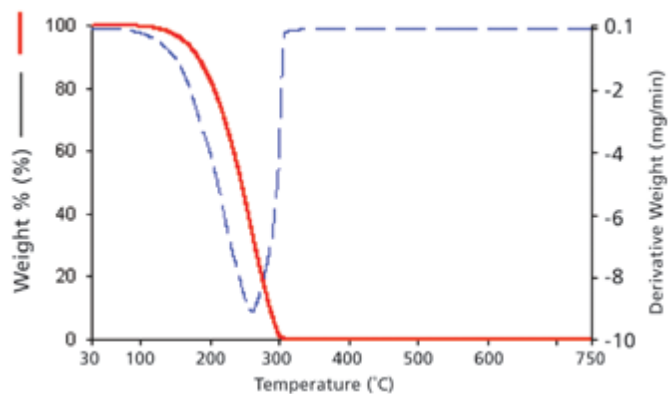


图 6. 生物柴油混合标准样品的失重曲线 (红色实线) 和失重微分曲线 (蓝色虚线)

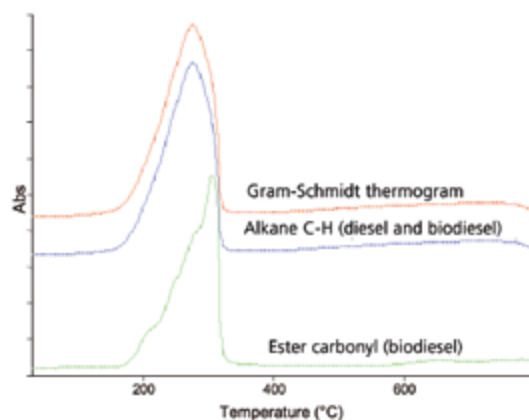


图 7. 生物柴油混合标准样品吸收强度随实现谱图。红线: Gram-Schmidt 热像图; 蓝线: 2933 cm^{-1} 附近 C-H 吸收峰; 绿线: 1745 cm^{-1} 附近羰基吸收峰.

结论

热重分析可对样品定量分析提供了有价值的信息，但对物质识别能力有限。而红外光谱具有定性分析逸出气体的能力。本文揭示了 TG-IR 联用技术，不仅可确定土壤中存在的柴油数量，还可检测到存在的小部分生物柴油燃料。在土壤分析领域，TG-IR 联用技术一个关键的优势是不用进行样品制备或溶剂萃取，分析速度更快捷，分析方法更方便。

PerkinElmer, Inc.

大中华区总部

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：(021) 3876 9510

传真：(021) 387 91316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

©2009 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer徽标和外观设计是PerkinElmer的注册商标。文中提及的其它非PerkinElmer及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。PerkinElmer保留随时更改此文档的权利，恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。