



行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告
應用 Polydimethylsiloxane(PDMS)作為研究
環境污染的新方法

New Strategies in Environmental Samples Preparation
Based on Polydimethylsiloxane(PDMS) Sorption

計畫編號：NSC 89-2113-M-032-025

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：薛文發 淡江大學化學系

一、中文摘要

本研究的目的是在使用聚二甲基矽氧化物(Polydimethylsiloxane, 簡稱 PDMS)來採樣及探討環境大氣中的含硫污染物。研究方法的進行是環境中的硫化物經 Polydimethylsiloxane 採樣管採樣後, 配合變溫熱脫附法和 GC/Flameless SCD 的分離及偵測來分析污染地區的含硫污染物。使用 Polydimethylsiloxane 來採樣環境污染物是一種新方法, 和使用固態吸附劑採樣不同。固態吸附劑以吸附的方式採樣, 而 Polydimethylsiloxane 以分配平衡濃縮的方式採樣。Polydimethylsiloxane 可適用於大氣或水樣品的採樣, 尤其有利於具揮發性和中度揮發性(semi-volatile)污染物的研究。本研究計畫則著重於石化區和養豬場大氣中含硫污染物的研究。另外, 無火燄式硫化學發光偵測器(Flameless SCD)對硫化物的偵測很靈敏, 其線性關係較 FPD 好。

關鍵詞：分配平衡濃縮；聚二甲基矽氧化物；熱脫附；環境樣品；硫化物；無火燄式硫化學發光偵測器。

Abstract

The primary goals of this research program was analyzing the trace level sulfur compounds in the atmosphere by the applicability of cartridges packed with a sorption material, Polydimethylsiloxane

(PDMS) phase behaves as a liquid in which solutes can dissolve (Partition). Sampling is stopped when all analytes are thermally desorbed onto the capillary GC column. The approach is referred to as equilibrium sorptive enrichment (ESE). In ESE, analyte enrichment factors are no longer dependent on the sample volume but solely on the partitioning equilibrium constant (K), sample pressure and temperature. In the equilibrium mode, higher preconcentration factors can be achieved. This is especially advantageous for volatile and semi-volatile analytes. The availability of the equilibrium mode is an exclusive advantage of sorption materials due to the absence of displacement effects by water or other analytes as in the case on adsorbents. The use of PDMS exhibits additional advantage such as a very high inertness. PDMS can also be used for the enrichment of gaseous and water sample. In this research program, based on PDMS sampling method, we will also use GC with flameless sulfur chemiluminescence detector (SCD) to study the fingerprints of sulfur pollutants in air from petroleum company and hogger.

Keywords: Sorptive preconcentration ; Polydimethylsiloxane ; Thermal Desorption ; Environment samples ; Sulfur pollutants ; Flameless SCD.

二、緣由與目的

近兩年來荷蘭的 Eric Baltussen 等研

究小組提出聚二甲基矽氧化合物 (Polydimethylsiloxane, 簡稱 PDMS) 以分配平衡濃縮的方式來採樣環境污染物, 已發表的論文包括水中的 dichloropropenes 和 trichlorobenzens (1999 年), 水中的各種 phenols (1990 年), 空氣中的碳氫化合物 (1999 年), 水中的 pesticides 和多苯環碳氫化合物 (PAHs) (1998 年), 和天然氣 (natural gas) 分析 (1997)。使用 Polydimethylsiloxane 來採樣環境污染物是一種新方法。PDMS 尤其適合於對揮發性和中度揮發性 (semi-volatiles) 污染物的採樣, 和 SPME (solid-phase microextraction) 採樣比較, SPME 針頭所塗的滯留相的量相對很少, 所以能採集的污染物也是很少量, 所以使用 PDMS 比 SPME 採樣污染物的濃度可大於幾百倍, 也因此增加了靈敏度。和使用吸附劑 (adsorbents) 採樣比較, 吸附劑是以吸附方式採樣, 因此熱脫附的溫度比較高, 易使分析物產生分解 (degradation), 而且 PDMS 也較一般吸附劑具有惰性 (inertness)。因此使用 PDMS 來採樣具有對熱的穩定度 (good thermal stability) 和高度惰性 (high degree of inertness) 的優點。據本人所知, 目前國內尚未有人使用 PDMS 來做環境樣品採集的研究。

空氣污染中會產生惡臭者通常稱之為惡臭物質。惡臭物質一般多為複合性氣體, 其中又以硫化物為主要物質。惡臭物質的主要發生源中, 石油煉製工廠為最普遍且複雜的發生源之一。因為石油煉製過程中之原油與產品大都帶有產生惡臭物質 (主要為石油中不純物之化合物, 如硫化物)。根據國外的研究報告, 石油煉製工廠所排放的惡臭物質, 屬硫化物類的有 H_2S , COS , CS_2 , CH_3SH , CH_3SCH_3 和 CH_3SSCH_3 為代表性的惡臭物質。另外, 養豬廠也是惡臭物質的發生源之一。本研究的目的即在使用 Polydimethylsiloxane (PDMS) 以分配平衡濃縮的方式採集石化區之有關工廠, 廢水處理廠及養豬廠所排放之含硫化合物, 並配合無火燄式硫化學發光偵測器 (Flameless SCE) 來偵測含硫化合物, 並探討其指紋圖譜。一般說來, 惡臭的含硫污染物屬於具揮發性或中度揮發性的物質,

應很適合用 PDMS 來採樣。另外, 對於硫化物著偵測, 無火燄式硫化學發光偵測器的感應線與關係和靈敏度比 FPD 好, 是近年來新開發的一種偵測器。

一般說來, 測定大氣中含硫污染物的微量分析並不容易, 中外皆然, 本實驗室從事於環境中硫化物的研究也有一段時間。本研究計畫題出新構想, 即使用 PDMS 以分配平衡濃縮的方式來採樣大氣中含硫污染物, 並探討指紋圖譜。

三、研究方法

(一) Polydimethylsiloxane (PDMS) 採樣管的製備

PDMS 採樣管的製備, 我們將採二種方式進行研究, 並比較其優缺點。第一種, 以 PDMS 塗在吸附劑上, 厚度在 10% 以上, 以減少受吸附劑的影響, 至於多少的百分比比較好, 這樣進一步做實驗探討。第二種, 以混合式 (mixed) 的方式配製, 即一部分吸附劑塗上 PDMS, 另一部分純粹是吸附劑以一定的比例混合, 這種方式的前題, 使用的吸附劑不會使要分析的硫化物產生分解 (degradation), 而有這樣的構想是希望應用到 PDMS 和吸附劑的優點。至於吸附劑的使用, 我們先以 Tenax 作為探討對象。另外, 關於採樣管的款式, 我們將採樣 HP6890 氣體層析儀的 glass liner 作為採樣管, 採樣管長 7.8cm, 內徑 4 mm 和外徑 6 mm。填充 PDMS 的量, 我們設計達到採樣管的 5-6 cm 長。有一點要說明的是採樣管不一定要採用 HP6890 的 glass liner, 這是我們使用 HP6890 做分析, 應是視使用的儀器而定。採樣管配製完成後需做前處理, 即在通氦氣 (Helium) 之下, 在 $250^{\circ}C$ 加熱 10 小時以上。PDMS 本身是非極性 (nonpolar), 對於極性的溶質具有較小的親和力 (affinity), 很適合於對環境中具揮發性和中度揮發性污染物, 以分配平衡濃縮的方式採樣。

(二) 使用 PDMS 採樣管配合變溫熱脫附方法

首先使用 PDMS 採樣管和採樣袋到特定地區採集空氣樣品 (如果使用採樣袋採樣, 可把採樣袋中的空氣樣品抽至採樣管

中濃縮)，再把採樣管置於 GC 的注射系統內，以進行變溫熱脫附步驟，把污染物帶至毛細管柱的前端(置於含有液態氮的 Dewar flask 之中)，然後進行 GC 的分析工作。由於 PDMS 是以分配平衡濃縮的方式採樣，因此進行熱脫附時，溫度不必很高，一般在 200°C~250°C，這也是它的優點。根據 Erik Baltussen 等人的研究(J. of Chromatogr. A 805, 237-247, 1998)，PDMS 在進行空白試驗，有可能產生 siloxane 斷裂產物的小波峰，這很容易判斷出，不至於干擾到分析物的分析。在本研究計畫中，因是使用 flameless SCD 來偵測硫化物，所以這些 siloxane 斷裂產物的小波峰，均不會出現。

(三) 分析大氣中含硫污染物的 GC 條件

根據我們實驗室的經驗，一般分析含硫污染物時，Gas Pro GSC-column 是一支很好的管柱。目前這支管柱已由 Astec 公司授權 J&W 公司出品。分析條件如下：

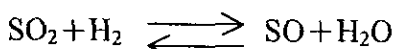
8°C/min
80°C(1min) —————> 250°C

(四) 無火燄式硫化學發光偵測器(flameless SCD)使用之探討

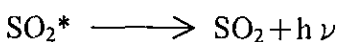
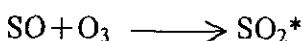
圖一，即為 flameless SCD 和 GC 連接之 block diagram，無火燄形成 SO 自由基不經由火燄的燃燒形成，而是經由反應形成，所以有一反應器。下式的反應首先在反應器中進行：

778°C
R-S- + O₂(air) —————> SO₂, SO₃ + other products

然後形成物再和由反應器上方通來的氫氣作用，如下式：



所形成的 SO 自由基和 SCD 的 reaction cell 之中的 O₃ 作用，如下式：



無火燄式的 SCD，因為整個系統是在封閉中，因此所有的反應物皆會在全部收集到 SCD 的 reaction cell 中，然後再經 PMT (photomultiplier tube) 偵測。

(五) 使用 PTV 注射法對含硫污染物檢量線

之建立及大氣中含硫污染物之定量

所謂變溫氣化注射法(PTV)是把樣品注射到注入系統時，溫度是保持在室溫或冷的狀態，待樣品注入後再以變溫方式，使樣品氣化並進入毛細分析管的前一小段。這種 PTV 注射法所做的檢量線就很正確而不會產生固定誤差。PTV 有好幾個優點。建立污染物檢量線時，標準硫化物的氣體分別以 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 和 1.0 L 的體積，經 PDMS 採樣管而導入注射系統，再以 PTV 方式進行分析。每一點做三次實驗，而求得以 log(amount of sulfide, ng) 為 X 座標，log(area) 為 Y 座標的檢量線。硫化物的揮發性高，如果不使用 PTV 注射法，而用傳統注射法則所得的結果誤差很大。大氣中的含硫污染物經採樣分析後，再經標準物的檢量線做分析而求得定量濃度。

四、結果與討論

(一) PDMS 採樣管的製備

1. 對於 PDMS 塗在吸附劑上的多少重量百分比比較為恰當，我們做了一系列的實驗，分別以 15%，25%，35%，50% 和 65% 的 PDMS 吸附 100 ml 煤氣，並以煤氣中的十五種成份做比較，其結果如表一所示。由表一可以看出，從 15% 到 50%，這十五種成份的吸附量隨 PDMS 的重量百分比的增加而增加，但到 65% 時，反而下降。在 50% 之前，煤氣成份的吸附量隨 PDMS 的重量百分比增加，可能是吸附面積增加而且 PDMS 的厚度也增加，因此吸附量也增加。但百分比達到 65%，吸附劑和 PDMS 混合物顆粒變大，填充吸附管時顆粒之間的空隙也變大，反而降低了吸附量。本實驗所使用的吸附劑為 Gas Chrom Q, 80/100 mesh。圖二，為使用 PDMS 吸附 100 ml 煤氣，所得的層析圖(FID)。由層析圖可知，PDMS 對煤氣的各種成份來說是一種很好的吸附劑，而且也可以了解到煤氣成份的複雜性。我們比較的這十五種成份，其滯留時間分別由 16.604 到 29.76 分鐘。我們進一步想去了解，在這個滯留時間範圍可能是那些化合物。圖三是我們注射 C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀ 的直鏈烷類到同樣分析條件所得的層析圖，其滯

留時間分別為 12.48, 15.487, 18.213, 20.667 和 22.967 分鐘, 很顯然我們比較的這十五種煤氣成份, 應是碳數大於 C₇ 的化合物。另外可看出, 煤氣中大量的成份應是小於 C₆ 的化合物。

2. 除了吸附劑使用 Gas Chrom Q 外, 我們也嘗試使用別種吸附劑, 例如 Silcoport 100/120 mesh。表二為比較十二種煤氣成份的吸附情形。由表中可知 50% PDMS 塗在 Silcoport 的吸附量較 50% PDMS 塗在 Gas Chrom Q 好, 這樣的結果需要進一步的探討。Silcoport 使用的大小為 100/120 mesh, 而 Gas Chrom Q 則為 80/100 mesh。使用 Silcoport 的另一原因是 Gas Chrom Q 已停產。

(二) 使用 PDMS 採樣管配合變溫熱脫附方法

使用 PDMS 採樣管到無機化學實驗室採集 2 L 的空氣, 並應用變溫熱脫附法加以分析, 圖四為其層析圖。圖五則為 PDMS 吸附管的空白試驗。

(三) 使用 PDMS 採樣管分析煤氣中的含硫化合物

圖六為 PDMS 吸附管使用無火燄式硫化學發光偵測器(Flameless SCD)所得的空白測驗層析圖。和圖五相比較, 使用 FID 偵測的空白測驗較為乾淨, 而 SCD 的空白測驗在滯留時間 6.7 分鐘之前有較大的一支波峰。這一個波峰可能是含硫化合物或非硫化物, 但濃度較高的碳氫化合物。圖七則為 PDMS 吸附 100 ml 煤氣所得的 SCD 的層析圖。煤氣中有很多成份在 SCD 上都有感應, 尤其滯留時間在 13.4 和 26.7 分鐘之間。和圖二比較, 在滯留時間 13.4 分鐘之前的主要成份是碳氫化合物, 所以這些成份在 FID 上有強的感應, 但 SCD 感應上就較少。相對地, 在滯留時間介於 13.4 和 26.7 分鐘的成份在 SCD 的感應就比 FID 強。煤氣中所含的碳氫化合物, 甲烷是主要成份, 其它還有乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷等。煤氣中含硫化物經 SCD 偵測, 而鑑定出含有硫化氫、硫化甲基、1-丙硫醇、1-丁硫醇、二硫化甲基、1-戊硫醇、1-己硫醇、硫化丙基和 1-庚硫醇。

五、成果自評

由本研究結果顯示, 使用 PDMS 來採樣空氣中的碳氫化合物和含硫化合物是一種很好的方法。PDMS 以分配平衡方式採集樣品, 具有對熱的穩定度和高度惰性的優點, 是值得推廣的。

六、參考文獻

1. Carel A. Cramers, Hans Gerd Janssen, Pat Sandra, and Erik Baltussen, Proceeding of 21st International Sym. On Capillary Chromatography & Electrophoresis. P4, (1999).
2. Erik Baltussen, Frank David, Pat Sanda and Carel Cramers, Proceeding of 21st International Sym. On Capillary Chromatography & Electrophoresis. P9, (1999).
3. Erik Baltussen, Frank David, Pat Sanda, Hans Gerd Janssen and Carel Cramers, J. Microcolumn Separations, 11 (6) 471-474 (1999).
4. Erik Baltussen, Frank David, Pat Sanda, Hans Gerd Janssen and Carel Cramers, J. of Chromatogr. A 805, 237-247 (1998)
5. Erik Baltussen, Frank David, Pat Sanda, Hans Gerd Janssen and Carel Cramers, J. High Resol. Chromatogr. 20, 385-393 (1997)

七、表與圖

表一、不同百分比 PDMS 採樣 100ml 煤氣所得到的波峰面積

波峰滯留時間 (min)	波峰面積	PDMS 的重量				
		15%	25%	35%	50%	65%
16.607		312440.7	499930.0	878194.7	1170772.7	1016056.0
17.847		211745.3	251814.7	354983.7	504858.3	311822.7
18		109959.0	134773.0	171903.7	252851.7	151299.3
18.327		137661.3	170164.0	240018.0	252669.0	158226.0
18.433		2058909.0	2494127.3	3662271.0	5388733.0	3145423.0
19.22		503070.0	318630.3	663543.0	937018.0	592752.7
19.54		612915.7	725430.0	1052427.7	1372264.7	774637.7
19.76		668318.4	708417.0	1015833.3	6168278.0	1011019.0
20.013		187757.3	213429.3	226167.0	232400.3	145531.3
22.467		265239.7	283785.3	315698.3	397615.7	271402.0
22.567		248869.7	366244.7	362016.0	416916.0	276977.3
22.98		118156.3	154853.0	126097.7	140430.7	94856.3
23.267		123465.0	149028.7	140389.3	145107.3	116408.7
27.38		155388.7	193245.3	153000.3	166593.0	127067.7
29.76		122710.3	147331.0	208843.0	268882.3	176257.7

註：1. 面積為三次平均值

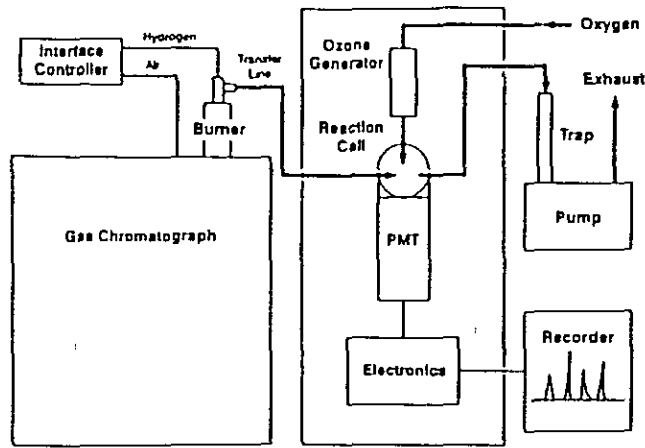
2. 吸附劑重量為 0.14 克(Gas Chrom Q 加 PDMS)

表二、比較 PDMS 在 Silcoport 和 Gas Chrom Q 的吸附量

波峰滯留時間 (min)	波峰面積	吸附劑	
		50% PDMS on Silcoport	50% PDMS on Gas Chrom Q
14.513		955953.0	884380.0
15.007		785644.3	703570.0
15.56		135108.7	118154.7
16.433		179864.7	159408.3
16.613		10809373.0	9561366.0
17.213		1440638.0	1200224.0
17.327		16307402.0	14241306.0
19.3		594753.7	486958.7
19.62		123843.0	102414.0
19.847		159135.0	134143.0
22.367		92953.0	85073.0
25.253		103457.0	90646.3

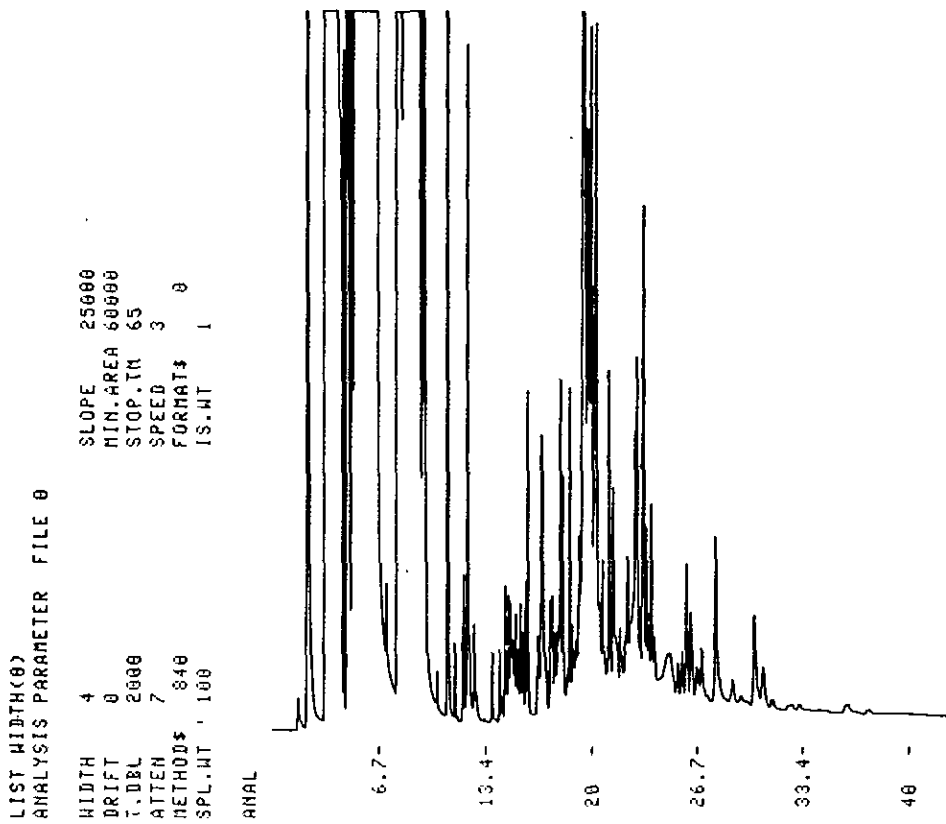
註：1. 面積為三次平均值

2. 吸附劑重量為 0.14 克



Block diagram of a flameless SCD system for selective detection of sulfur-containing compounds by GC.

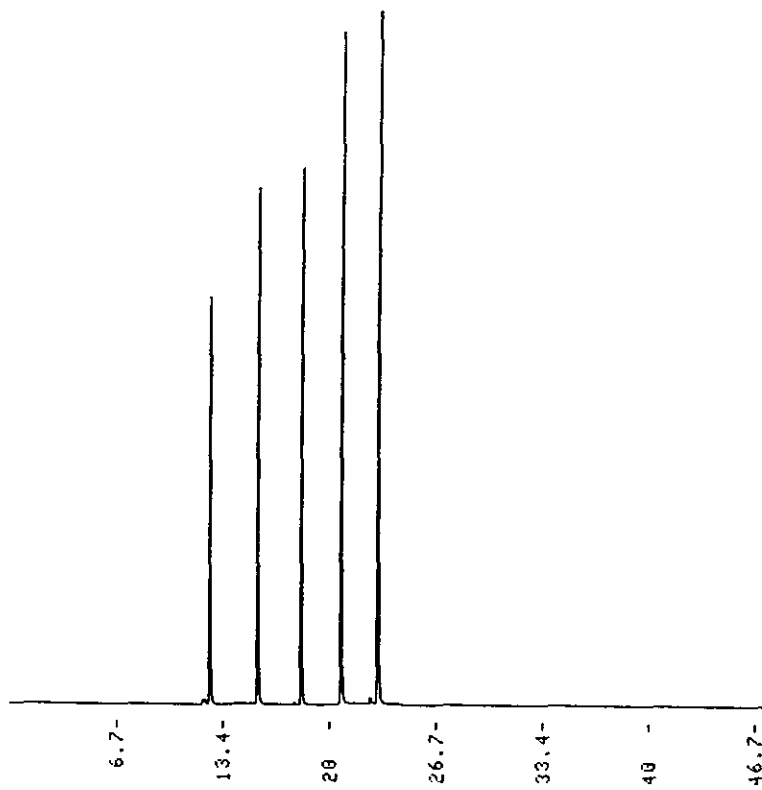
10



圖二、PDMS 吸附 100 ml 煤氣並經熱脫附的氣體層析圖(FID)。

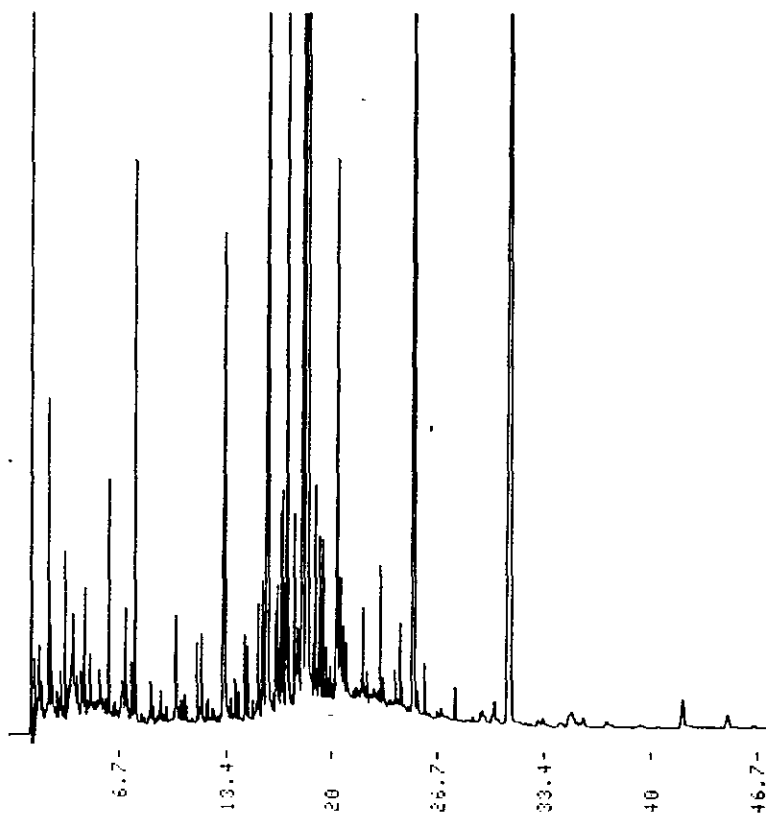
LIST WIDTH(0)
 ANALYSIS PARAMETER FILE 0.

WIDTH	4	SLOPE	15000
DRIFT	0	MIN.AREA	45000
T.DBL	2000	STOP.TM	120
ATTEN	10	SPEED	3
METHOD	848	FORMAT	0
SPL.WT	100	IS.WT	1



圖三、C₆~C₁₀的氣體層析圖(FID)。

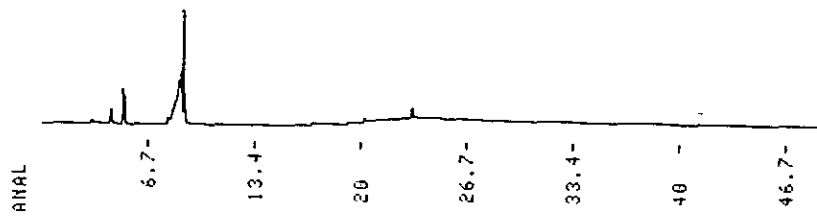
WIDTH	4	SLOPE	25000
DRIFT	0	MIN.AREA	60000
T.DBL	2000	STOP.TM	65
ATTEN	3	SPEED	3
METHOD	841	FORMAT	0
SPL.WT	100	IS.WT	1



圖四、PDMS採集2L無機化學實驗室空氣樣品的層析圖(FID)。

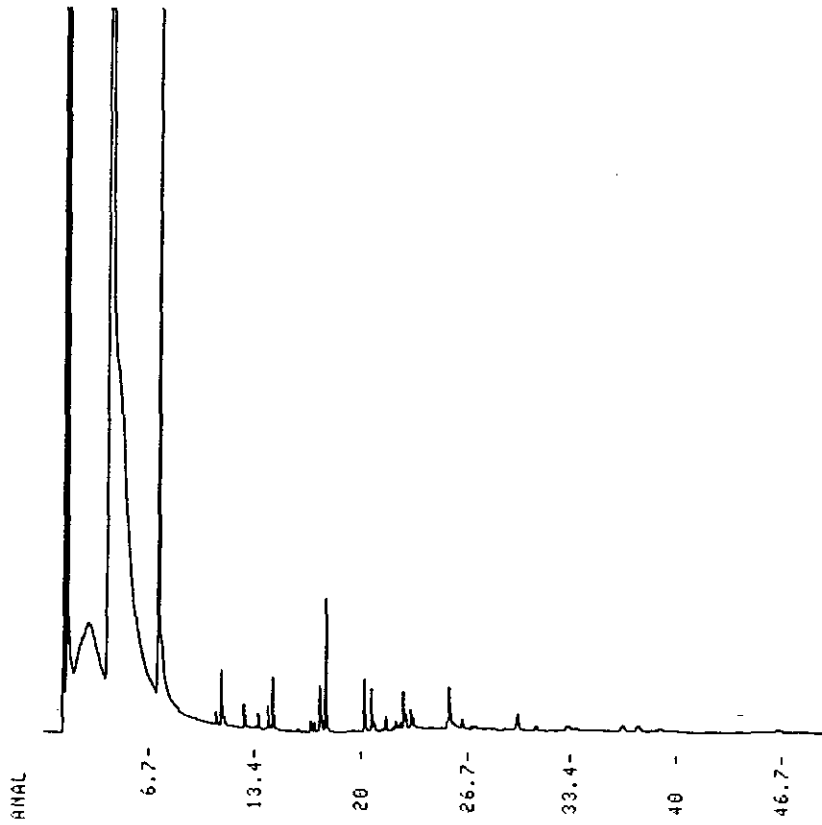
LIST WIDTH(0)
ANALYSIS PARAMETER FILE 0

WIDTH	4	SLOPE	25000
DRIFT	0	MIN.AREA	50000
T.DBL	2000	STOP.TM	65
ATTEN	8	SPEED	3
METHOD\$	940	FORMAT\$	0
SPL.NT	100	IS.WT	1



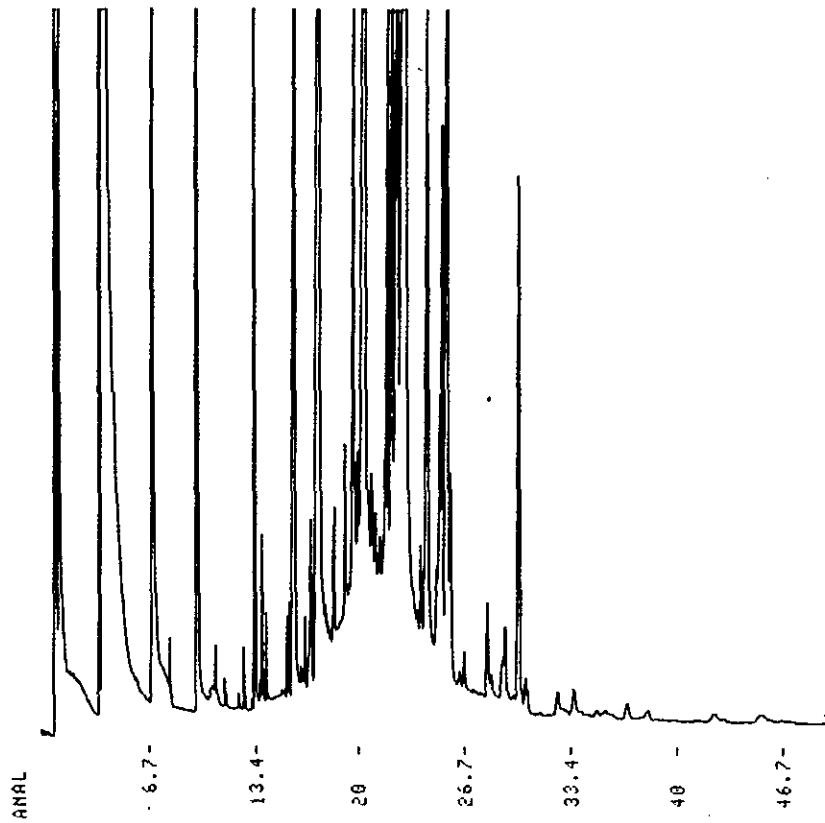
圖五、PDMS 的空白試驗(FID)。

WIDTH 4 SLOPE 38485
 DRIFT 0 MIN.AREA 10000
 T.DBL 2000 STOP.TM 120
 ATTN 8 SPEED 3
 METHOD\$ 848 FORMAT\$ 0
 SPL.WT 100 .IS.WT 1



圖六、PDMS 的空白試驗(Flameless SCD)。

WIDTH 4 SLOPE 38485
 DRIFT 0 MIN.AREA 10000
 T.DBL 2000 STOP.TM 120
 ATTN 8 SPEED 3
 METHOD\$ 848 FORMAT\$ 0
 SPL.WT 100 .IS.WT 1



圖七、PDMS 吸附 100 ml 煤氣並經熱脫附的氣體層析圖(Flameless SCD)。