

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2018.01.019

气相色谱法同时测定污染源废气中 11 种苯系物^①

屈春花¹, 马 艳², 李新科³

1. 重庆市大渡口区生态环境监测站, 重庆 400084; 2. 重庆市计量质量检测研究院, 重庆 401121;
3. 重庆大学 通信工程学院, 重庆 400044

摘要: 建立了毛细管柱气相色谱法同时测定废气中 11 种苯系物的方法, 废气经活性炭采集、二硫化碳解析后, 用 DB-WAX 毛细管柱分离, 氢火焰离子化检测器检测. 研究表明, 该方法测定的 11 种苯系物分离效果良好, 每种苯系物的标准曲线的相关系数均大于 0.999, 当采样体积为 10 L, 进样量为 1.00 μL 时, 11 种苯系物的方法检出限均小于 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$, 加标回收率为 98.4%~102.8%.

关键词: 苯系物; 废气; 气相色谱法

中图分类号: X132

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2018)01-0135-05

苯系物是环境中常见的单环芳香族烃类有机化合物, 毒性非常大, 对人的中枢神经和造血组织有很大的损害^[1], 由于苯系物具有挥发性, 对皮肤、眼睛和上呼吸道有刺激作用, 其中苯为世界卫生组织公布的具有致癌、致畸、致突变作用(三致作用)的有毒有害类污染物. 目前, 苯系化合物已经被世界卫生组织确定为强烈致癌物质. 环境标准中的苯系物^[2-3]通常是指单环芳烃中的苯、甲苯、二甲苯(间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯)、三甲苯(1,2,3-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯)、乙苯、异丙苯、苯乙烯共 11 种苯系物, 通常产生于摩托车及汽车整车制造表面涂装工艺, 摩托车及汽车配件制造表面涂装工艺, 制管、喷漆和烘干工艺等.

目前关于苯系物的分析方法和分析条件的文献很多, 主要是采用气相色谱法, 如 GC-FID^[4-6], GC-PID^[7], GC-MS^[8-9]等, 而关于废气中苯系物的测定一般需要进行前处理, 前处理方法包括全量空气法^[10]、固体吸附剂法、吹扫-捕集法^[11-13]、固相萃取法^[14]等. 现有环境标准监测方法通常是采用的固体吸附剂法, 但也只是同时测定空气中 8 种苯系物^[15], 或者单独测定废气中 3 种三甲苯^[16], 同时测定废气中 11 种苯系物的方法还未见报道. 本文使用活性炭吸附, 二硫化碳解析, 再经过毛细管柱分离, 可同时测定废气中的 11 种苯系物, 并确定了方法的检出限、准确度和精密度等性能指标, 取得了满意的效果.

1 实验部分

1.1 主要仪器

气相色谱仪: 岛津 GC2010 气相色谱仪, 配有毛细管柱及 FID 检测器, 日本岛津科技有限公司; 毛细管柱: DB-WAX(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm), 安捷伦科技有限公司; 智能烟气采样器崂应 3071, 青岛崂山应用技术研究所; 具磨口玻璃试管; 刻度为 1 mL 和 2 mL 的容量瓶.

① 收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 重庆市科技攻关资助项目(cstc2012gg-kp1A4005); 中央高校基本科研业务费专项(106112015CDJXY160003).

作者简介: 屈春花(1984-), 女, 四川广安人, 工程师, 硕士研究生, 主要从事仪器分析和环境检测.

通信作者: 李新科, 博士.

1.2 试剂与材料

苯、甲苯、二甲苯(间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯)、乙苯、异丙苯、苯乙烯 8 种苯系物为混标, 色谱纯, 质量浓度为 1 000 mg/L, 购于环境保护部标准样品研究所; 1,2,4-三甲苯为单标, 色谱纯, 质量浓度为 1 000 mg/L, 购于环境保护部标准样品研究所; 1,3,5-三甲苯为单标, 色谱纯, 质量浓度为 1 000 mg/L, 购于环境保护部标准样品研究所; 1,2,3-三甲苯为单标, 色谱纯, 质量浓度为 200 mg/L, 购于重庆新开阔贸易有限公司. 二硫化碳为色谱纯, 购于美国 TEDIA 天地有限公司; 活性碳管, A 段 1 00 mg 活性炭, B 段 50 mg 活性炭, 购于北京市劳动保护研究所.

1.3 色谱条件

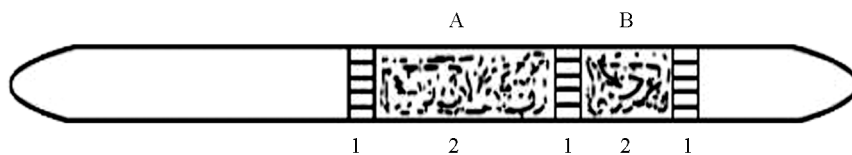
进样口温度: 200 ℃; 检测器温度: 200 ℃; 柱温箱温度 50 ℃保持 10 min, 以 25 ℃/min 的速度升温至 120 ℃, 保持 2 min; 分流进样, 分流比为 10:1; 色谱柱为 DB-WAX 毛细管柱, 柱流量为 0.80 mL/min, 采用恒流模式, 载气为氮气, 氮气尾吹流量为 30.0 mL/min, 氢气流量为 40.0 mL/min, 空气流量为 400 mL/min; 进样量为 1.00 μ L.

1.4 标准系列试剂的配置

分别取 200 μ L 8 种苯系物的混标、200 μ L 1,2,4-三甲苯单标、200 μ L 1,3,5-三甲苯单标和 1.00 mL 1,2,3-三甲苯单标于 2 mL 容量瓶中, 用二硫化碳定容, 得到浓度为 100 mg/L 的 11 种苯系物的混合标准储备液. 然后再用该储备液进行逐级稀释, 得到系列质量浓度为 5.0, 10.0, 20.0, 40.0, 60.0, 80.0, 100 mg/L 的标准使用液. 按上述色谱条件取 1.00 μ L 用于色谱检测, 以保留时间定性, 峰面积定量.

1.5 样品的采集与处理

采样前先对采样器进行流量校准, 然后敲开活性炭采样管的两端, 将采样管与采样器相连(A 段为气体入口), 检查采样系统的气密性, 以 0.5 L/min 的流量采集 20~30 min 样品, 根据现场温度和大气压计算采样体积约为 10 L. 采集好的样品, 立即用聚四氟乙烯帽将活性炭管的两端密封, 避光密闭保存, 室温下 8 h 内测定. 将活性炭采样管 A 段和 B 段中的活性炭取出, 分别放入磨口具塞试管中, 每个试管中各加入 1.00 mL 二硫化碳密闭, 轻轻振动, 在室温下解析 30 min 后, 取上清液待测定. B 段活性炭所收集的组分应小于 A 段的 25%, 否则应调整流量或采样时间, 重新采样. 活性炭管示意图见图 1.



1 为玻璃棉, 2 为活性炭, A 为 100 mg 活性炭, B 为 50 mg 活性炭.

图 1 活性炭采样管

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

在本试验中, 为了有效地分离 11 种苯系物, 特别是 3 种极性相近的二甲苯, 色谱柱温度采取了程序升温的方式, 先设置较低的温度, 待二甲苯出峰完之后再升温, 缩短了样品的分析时间并提高了三甲苯和苯乙烯的灵敏度. 对进样口和检测器的温度也进行了一定的优化, 检测器温度越高, 各苯系物的灵敏度也越高, 但温度太高会增大组分的响应值和基线噪声, 降低仪器的灵敏度. 由于大部分的苯系物都具有挥发性, 所以采用分流进样, 能有效地防止色谱柱污染并保持较好的分离效果.

2.2 标准曲线和检出限

按照试验方法对 11 种苯系物的混和标准溶液系列进行了测定, 分别以各组分的质量浓度 c 为横坐标, 对应的峰面积 A 为纵坐标绘制标准曲线, 11 种苯系物的质量浓度均在 10.0~100 mg/L 范围内呈线性, 其线性回归方程及相关系数见表 1.

表 1 11 种苯系物的线性回归方程和相关系数

出峰顺序	化合物名称	线性回归方程	相关系数 r
1	苯	$A = 6.34 \times 10^2 c - 1.62 \times 10^3$	0.999 6
2	甲苯	$A = 5.61 \times 10^2 c - 9.76 \times 10^2$	0.999 6
3	乙苯	$A = 5.50 \times 10^2 c - 4.34 \times 10^2$	0.999 6
4	对二甲苯	$A = 5.75 \times 10^2 c - 7.45 \times 10^2$	0.999 7
5	间二甲苯	$A = 5.53 \times 10^2 c - 6.20 \times 10^2$	0.999 7
6	异丙苯	$A = 5.55 \times 10^2 c - 6.89 \times 10^2$	0.999 5
7	邻二甲苯	$A = 5.59 \times 10^2 c - 4.55 \times 10^2$	0.999 8
8	1,2,4-三甲苯	$A = 5.05 \times 10^2 c - 5.25 \times 10^2$	0.999 6
9	苯乙烯	$A = 6.16 \times 10^2 c - 1.46 \times 10^3$	0.999 5
10	1,3,5-三甲苯	$A = 5.32 \times 10^2 c - 6.20 \times 10^2$	0.999 7
11	1,2,3-三甲苯	$A = 5.57 \times 10^2 c - 5.99 \times 10^2$	0.999 9

按照 HJ168-2010 附录 A(规范性附录)方法特性指标确认方法的要求^[17], 方法检出限的一般确定方法为: 当空白试验中未检出目标物质时, 按照样品分析的全部步骤, 对浓度为估计方法检出限 2~5 倍的样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定, 计算 n 次平行测定的标准偏差 S , 按公式 $\sigma_{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限. 本实验的方法检出限计算结果见表 2.

表 2 方法检出限

化合物名称	平行测定次数							检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
	1	2	3	4	5	6	7	
苯	5.06×10^{-2}	4.98×10^{-2}	5.04×10^{-2}	5.02×10^{-2}	4.95×10^{-2}	5.08×10^{-2}	5.01×10^{-2}	1.42×10^{-3}
甲苯	4.92×10^{-2}	4.87×10^{-2}	4.94×10^{-2}	4.88×10^{-2}	4.95×10^{-2}	4.90×10^{-2}	4.91×10^{-2}	9.25×10^{-4}
乙苯	5.08×10^{-2}	5.11×10^{-2}	5.03×10^{-2}	4.98×10^{-2}	5.07×10^{-2}	5.10×10^{-2}	5.06×10^{-2}	1.40×10^{-3}
对二甲苯	5.01×10^{-2}	4.98×10^{-2}	5.04×10^{-2}	4.93×10^{-2}	4.95×10^{-2}	4.97×10^{-2}	5.03×10^{-2}	1.29×10^{-3}
间二甲苯	5.02×10^{-2}	5.00×10^{-2}	4.97×10^{-2}	5.02×10^{-2}	4.99×10^{-2}	5.04×10^{-2}	5.01×10^{-2}	1.04×10^{-3}
异丙苯	4.89×10^{-2}	4.96×10^{-2}	5.00×10^{-2}	4.98×10^{-2}	4.92×10^{-2}	5.01×10^{-2}	4.95×10^{-2}	1.35×10^{-3}
邻二甲苯	5.03×10^{-2}	4.98×10^{-2}	5.04×10^{-2}	5.02×10^{-2}	4.93×10^{-2}	5.08×10^{-2}	5.01×10^{-2}	1.49×10^{-3}
1,2,4-三甲苯	5.12×10^{-2}	5.08×10^{-2}	5.04×10^{-2}	5.10×10^{-2}	5.07×10^{-2}	5.09×10^{-2}	5.13×10^{-2}	9.60×10^{-4}
苯乙烯	5.03×10^{-2}	4.98×10^{-2}	5.05×10^{-2}	5.07×10^{-2}	5.10×10^{-2}	5.08×10^{-2}	5.02×10^{-2}	1.28×10^{-3}
1,3,5-三甲苯	5.17×10^{-2}	5.20×10^{-2}	5.14×10^{-2}	5.18×10^{-2}	5.09×10^{-2}	5.15×10^{-2}	5.11×10^{-2}	1.22×10^{-3}
1,2,3-三甲苯	5.06×10^{-2}	4.98×10^{-2}	5.04×10^{-2}	5.02×10^{-2}	5.05×10^{-2}	5.08×10^{-2}	5.01×10^{-2}	1.06×10^{-3}

2.3 方法的精密度和回收实验

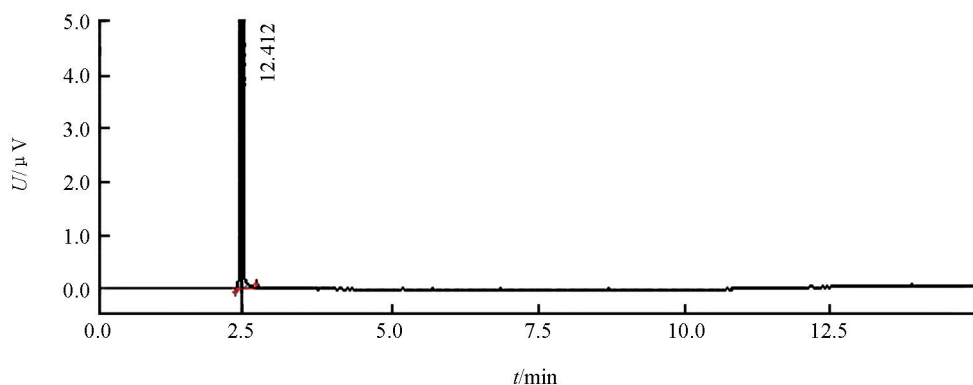
配制质量浓度为 5.00 mg/L 的 11 种苯系物混合标准溶液, 用此样品重复进样 6 次, 进行精密度的测定, 计算相对标准偏差(RSD). 将 100 μL 质量浓度为 50.0 mg/L 的混合标准溶液加入到空白活性炭管中, 按照样品分析的处理步骤, 用 1.00 mL 二硫化碳解析, 取上清液进行分析, 计算回收率, 结果见表 3.

表 3 方法精密度和回收率试验结果

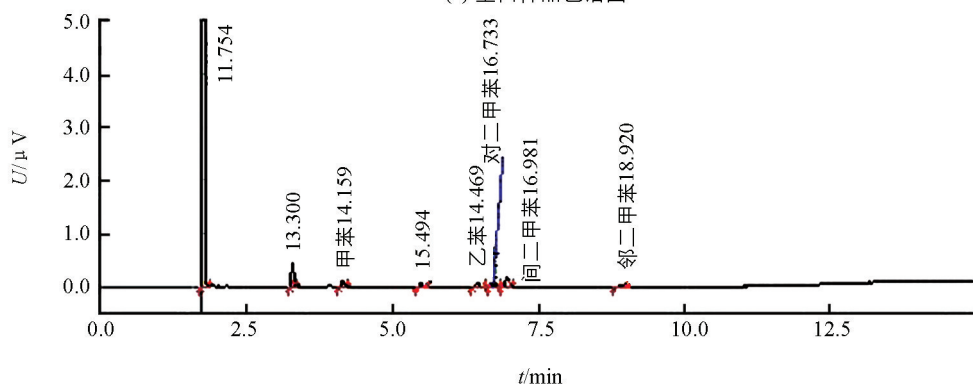
化合物名称	平行测定次数/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)						RSD/ %	平均加标 回收率/%
	1	2	3	4	5	6		
苯	5.06	5.02	5.04	5.08	5.01	4.98	0.72	100.6
甲苯	4.92	4.94	4.95	4.91	4.90	4.91	0.39	98.4
乙苯	5.08	5.03	5.06	5.07	5.10	5.05	0.48	101.3
对二甲苯	5.01	5.04	4.98	4.97	5.03	5.02	0.56	100.2
间二甲苯	5.02	5.00	5.02	4.99	5.04	5.01	0.35	100.3
异丙苯	4.96	5.00	4.98	4.92	5.01	4.95	0.67	99.4
邻二甲苯	5.03	5.04	5.02	5.08	5.01	4.98	0.66	100.5
1,2,4-三甲苯	5.12	5.08	5.04	5.10	5.07	5.09	0.54	101.7
苯乙烯	5.03	5.05	5.07	5.10	5.08	5.02	0.61	101.2
1,3,5-三甲苯	5.17	5.14	5.18	5.09	5.15	5.11	0.67	102.8
1,2,3-三甲苯	5.06	5.04	5.02	5.05	5.08	5.01	0.51	100.9

2.4 样品分析

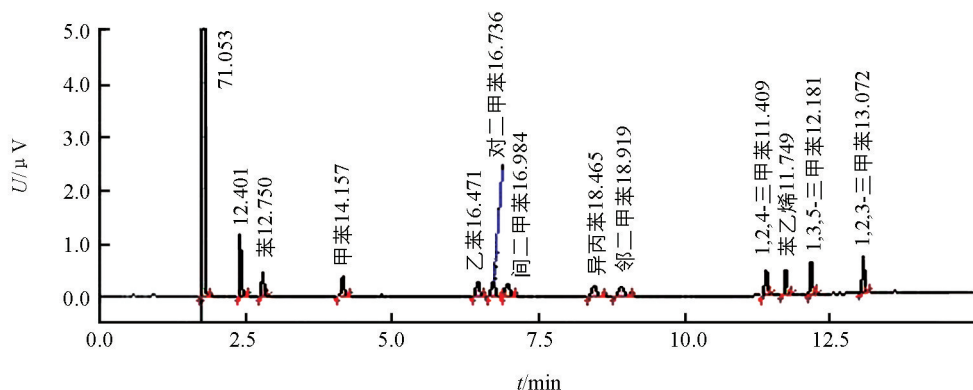
按照试验方法分别对一家具有喷漆工艺的重点污染源企业进行了苯系物采样,连续采集 3 组样品并及时进行了分析,结果表明,苯、甲苯、乙苯和二甲苯均有一定量的检出,其余苯系物均未检出.同时对空白活性炭管和加标量为 $5.00\ \mu\text{g}$ 的活性炭管进行了检测,其测定结果见图 2.



(a) 空白样品色谱图



(b) 实际样品色谱图



(c) 标准样品色谱图

质量浓度为 $10\ \text{mg/L}$.

图 2 样品色谱图

3 结 论

采用活性炭吸附/二硫化碳解析一气相色谱法同时测定废气中的 11 种苯系物,经色谱分析后的标准曲线和相关系数良好.该方法操作简单方便,省去了同一个样多次测定的麻烦,且回收率较高,方法精密度和检出限均能满足对污染源废气中苯系物的监测要求.

参考文献:

[1] 崔玲君. 地面水中微量 2,4-二硝基苯酚测定方法的探讨 [J]. 广东微量元素科学, 1999, 6(11): 45—47.

[2] 重庆市环境保护局, 重庆市质量技术监督局. 汽车整车制造表面涂装大气污染物排放标准 DB50/577-2015 [S]. 重庆, 2015.

[3] 重庆市环境保护局, 重庆市质量技术监督局. 摩托车及汽车配件制造表面涂装大气污染物排放标准 DB50/660-2016 [S]. 重庆, 2016.

[4] PRIKRYL P, KUBINEC R, JURDÁKOVÁ H, et al. Comparison of Needle Concentrator with SPME for GC Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes in Aqueous Samples [J]. Chromatographia, 2006, 64(1/2): 65—70.

[5] KUMAR A, TYAGI S K. Benzene and Toluene Profile in Ambient Air of Delhi as Determined by Active Sampling and Gc Analysis [J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2006, 65(3): 252—257.

[6] 贺红周, 赵毅, 李伟, 等. 农药助剂中苯及五种苯系物的气相色谱分析 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2012, 37(7): 130—134.

[7] ROMERO-TRIGUEROS C, DOVAL MIÑARRO M, GONZÁLEZ FERRADÁS E. Influence of Environmental Humidity on Measurements of Benzene in Ambient Air by Transportable GC-PID [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2017, 10(10): 4013—4022.

[8] PLEBANI C, TRANFO G, SALERNO A, et al. An Optimized Sampling and GC-MS Analysis Method for Benzene in Exhaled Breath, as a Biomarker for Occupational Exposure [J]. Talanta, 1999, 50(2): 409—412.

[9] 朱希希, 张祥志, 张宗祥. 预冷冻浓缩系统与气相色谱-质谱法测定空气中苯的测量不确定度评定 [J]. 环境监控与预警, 2014, 6(6): 34—36.

[10] 肖珊美, 何桂英, 陈彰跃. 苏码罐采样预浓缩-GC-MS 测定空气中的挥发性有机化合物 [J]. 光谱实验室, 2006, 23(4): 671—675.

[11] 金钰. 捕集阱顶空-气相色谱法测定水中低浓度苯系物 [J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1567—1570.

[12] 刘金巍, 刘芑岩, 李超, 等. 吹扫捕集-GC/MS 测定水中的挥发性卤代烃和苯系物 [J]. 分析试验室, 2008, 27(8): 75—78.

[13] 向传宝, 孙力平, 高士奇, 等. 顶空-毛细管柱气相色谱法测定水中八种苯系物的研究 [J]. 天津城市建设学院学报, 2011, 17(1): 44—47.

[14] 肖小华, 蔡积进, 胡玉玲, 等. 固相微萃取-气相色谱/质谱联用分析室内空气中的苯系物 [J]. 分析试验室, 2010, 29(5): 40—43.

[15] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解析-气相色谱法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

[16] 常森, 王崇臣, 宋程, 等. 气相色谱法测定环境空气和废气中的三甲苯 [J]. 环境化学, 2016, 35(2): 411—414.

[17] 中华人民共和国环境保护部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

Simultaneous Determination of 11 Kinds of Benzene in Exhaust Gas with Gas Chromatogr

QU Chun-hua¹, MA Yan², LI Xin-ke³

1. Dadukou District Ecological Environmental Monitoring Station of Chongqing, Chongqing 400084, China;
2. Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401121, China;
3. College of Communication Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract: A capillary column gas chromatographic method for the simultaneous determination of 11 benzenes in exhaust gas was established. Exhaust gas was collected by activated carbon and resolved by carbon disulfide. Then it was separated through the DB-WAX capillary column and detected by a hydrogen flame ionization detector. The results showed that this method gave a good separation effect of the 11 kinds of benzene compounds, and the correlation coefficient of the standard curve of each benzene was greater than 0.999. With a sampling volume of 10 L and an injection volume of 1.00 μL , this method gave a detection limit of $<1.50 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ and a recovery rate of 98.4%—102.8% for all the 11 kinds of benzene.

Key words: benzene; exhaust gas; gas chromatography

责任编辑 潘春燕

