

文章编号: 1005—8893 (2005) 01—0028—03

气相色谱测定环境空气中苯系物方法改进^{*}

雷春生¹, 周家斌², 王春江², 牟玉静³

(1. 江苏工业学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213016; 2. 石油大学(北京) 资源与信息学院, 北京 102249; 3. 中国科学院生态环境中心, 北京 100085)

摘要: 对常规气相色谱测定环境空气中痕量挥发性苯系物作了改进, 将样品经过石英管第一次富集在热解吸炉中解吸, 然后到六通阀的定量管中进行第二次富集, 再解吸到色谱柱中。该方法缩短了进样途径, 提高了回收率。实验结果表明: 苯、甲苯、邻二甲苯、对二甲苯的回收率分别为 102.9%~103.6%、96.5%~97.2%、93.2%~94.2%、91.2%~91.6%; 相对标准偏差分别为 0.94%、0.61%、0.55%、0.65%。

关键词: 苯; 甲苯; 邻二甲苯; 对二甲苯; 气相色谱

中图分类号: X 503.1

文献标识码: A

苯、甲苯、二甲苯是日常环境监测工作中最常测定的挥发性有机污染物^[1]。GC—FID^[2]是目前测定苯系物最为常用的一种方法, 杜晓刚^[3]等用毛细管色谱法测定溶剂型木器涂料中三苯含量, 探讨了分析条件。而环境空气中挥发性苯系物浓度相对较低, 一般为 10^{-9} 级^[4], 在实际样品分析过程中, 需要预先富集。由于解吸时间和解吸途径不一, 导致了有机成分大量损耗, 回收率较低, 影响分析结果^[5]。本实验从改变进样途径出发, 把六通阀置于气相色谱外 (如图 1a), 样品经过 Tenax GC 富集, 在热解吸炉中解吸到六通阀定量管中, 进行第二次富集, 然后再解吸到色谱柱中, 这样缩短了进样途径, 避免有机成分在热解吸后进入色谱柱过程中因温度过低而损耗。

1 实验部分

1.1 仪器试剂及色谱条件

苯、甲苯、邻二甲苯、对二甲苯 (分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司); GDX—203 和玻璃微球 80~100 目 (天津市化学试剂厂), Tenax GC (60~80 目, Alltech Associates Inc.)。

GC112A 型气相色谱仪, 配有氢火焰离子检测器 (FID) 及 HD—III 型热解吸仪, 聚四氟乙烯柱 (1.8 m×3 mm) 填充 GDX—203 为色谱分离柱, 进样口温度为 220℃, 柱温为 190℃, 检测器温度为 220℃; 载气高纯氮气, 柱前压 0.18 MPa, 空气流量为 252.3 mL/min, 高纯氮气流量为 21.0 mL/min。

1.2 标气的配制

标气采用静态配气方法配制, 将已知体积的配气瓶, 用水反复校正其体积。通入高纯氮气, 一端流出, 流速控制在 400 mL/min。约 5 min 后, 配气瓶内空气完全排出, 关闭活塞, 高纯氮停止通入。此时分别加入 5 μ L 苯、甲苯、邻二甲苯、对二甲苯, 再加入 100 mL 高纯氮, 使瓶内气体产生正压。同时加热至 108℃, 保持恒温。换算出常温下各物质的质量浓度 (mg/m^3), 然后分别取 1 mL 标气直接进样和富集之后解析进样, 记录下这两种情况下的峰面积。用保留时间定性, 峰面积定量。

1.3 实验装置

样品中的苯、甲苯、二甲苯采用二次富集方法

* 收稿日期: 2005—02—23

作者简介: 雷春生 (1978—), 男, 湖南衡阳人, 硕士, 主要从事大气环境监测, 环境规划与管理等教学与研究。

进行分析测定。首先，气袋中的苯、甲苯和二甲苯按图 1a 方式富集到石英富集管中，然后将石英富集管放入热解析炉（220 °C）中，经高纯氮进一步富集在六通阀的定量管中（如图 1b 所示），移开液

氮，在室温下放置约 30 s，使定量管中液氮挥发。此时，定量管处于冷冻状态，然后迅速用 220 °C 的恒温炉加热定量管，同时转动六通阀，样品中的苯、甲苯和二甲苯经色谱柱分离后，由 FID 检测。

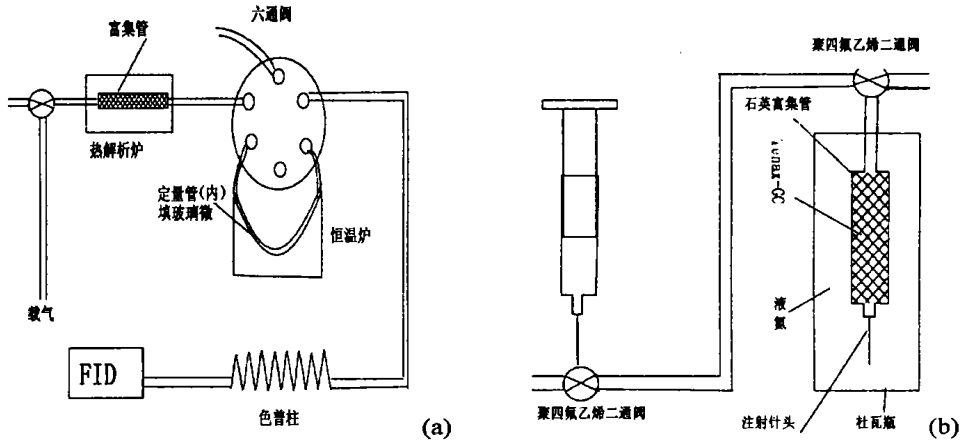


图 1 苯系物富集及进样装置图

Fig. 1 Installation diagram of enrichment and injection for benzene analogues

2 结果与讨论

2.1 苯、甲苯、邻、对二甲苯标准曲线

为了消除高纯氮气中本身含有的微量有机成分，取 200 mL 高纯氮气做空白实验，求得每种物质峰面积的净响应值。以每种物质的实际含量为横坐标，净相应值为纵坐标，得到如图 2 所示的几种物质的标准曲线。图 2 表明，检测物的实际含量与净相应值呈良好的线性相关，苯、甲苯、邻二甲苯、对二甲苯相关系数（*r*）分别为 0.999 4、0.999 3、0.998 8、0.997 6。图 3 是 4 种物质的色谱图。

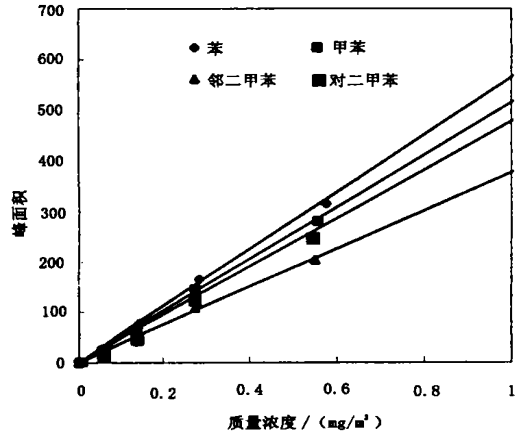


图 2 苯系物的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of benzene analogues

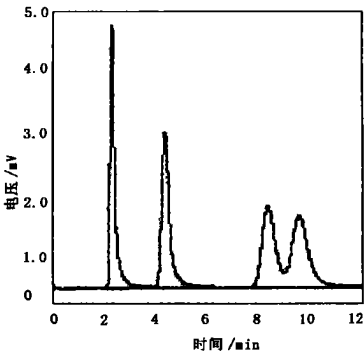


图 3 苯系物的色谱图

Fig. 3 Gas chromatograph chart of benzene analogues

2.2 分析结果的精密度

取 1 mL 标气采用直接进样和用高纯氮稀释后富集进样两种方式，分别做 3 次平行实验，结果如表 1 所示。在直接进样和富集进样条件下方法的准确度和精密度都很好，相对标准偏差都少于 1%。可见 4 种物质物质的重现性非常良好，适合环境大气中实际样品的分析。

2.3 回收率

把所配好的标气分别取 0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL，在两种不同进样情况下分析。根据富集后峰面积浓度响应值比进样时峰面积浓度响应值，求其回收率，见表 2。

表 1 直接与富集进样下 4 种物质的重现性

Table 1 Reproductivity of benzene analogues in direct injection and enrichment injection mode

实验编号	ρ (苯) / (mg/m ³)		ρ (甲苯) / (mg/m ³)		ρ (邻二甲苯) / (mg/m ³)		ρ (对二甲苯) / (mg/m ³)	
	直接	富集	直接	富集	直接	富集	直接	富集
1	1. 563 9	1. 602 9	1. 544 4	1. 495 2	1. 559 9	1. 471 6	1. 535 1	1. 405 6
2	1. 529 9	1. 578 6	1. 523 1	1. 472 7	1. 548 8	1. 458 4	1. 511 9	1. 382 5
3	1. 570 2	1. 614 1	1. 534 3	1. 483 9	1. 563 5	1. 461 2	1. 523 7	1. 394 5
平均值	1. 554 7	1. 598 5	1. 533 9	1. 483 9	1. 557 4	1. 463 7	1. 523 6	1. 394 1
相对标准偏差/ %	0. 90	0. 94	0. 59	0. 61	0. 39	0. 55	0. 59	0. 65

表 2 直接与富集进样下 4 种物质在不同质量浓度下的回收率

Table 2 Recoveries of benzene analogues in direct injection and enrichment injection mode

体积/ mL	ρ (苯) / (mg/m ³)			ρ (甲苯) / (mg/m ³)			ρ (邻二甲苯) / (mg/m ³)			ρ (对二甲苯) / (mg/m ³)		
	直接	富集	回收率/ %	直接	富集	回收率/ %	直接	富集	回收率/ %	直接	富集	回收率/ %
0. 10	0. 055	0. 057	103. 6	0. 057	0. 055	96. 5	0. 059	0. 055	93. 2	0. 059	0. 054	91. 5
0. 25	0. 139	0. 143	102. 9	0. 143	0. 139	97. 2	0. 147	0. 138	93. 9	0. 148	0. 135	91. 2
0. 50	0. 277	0. 287	103. 6	0. 286	0. 277	96. 9	0. 293	0. 276	94. 2	0. 296	0. 271	91. 6
1. 00	0. 555	0. 574	103. 4	0. 572	0. 554	96. 9	0. 587	0. 551	93. 9	0. 592	0. 541	91. 4
2. 00	1. 109	1. 148	103. 5	1. 144	1. 108	96. 9	1. 174	1. 102	93. 9	1. 184	1. 083	91. 5

检测结果表明, 苯、甲苯、二甲苯的回收率在 90% 以上。在 5 种不同的质量浓度下经过两次富集后再解吸所得到的回收率都相差不大, 解吸效率随着相对分子质量的增大而减少。这可能是因为玻璃微球钢管和富集管对苯等有机成分的滞留作用, 相对分子质量大的滞留系数要大一些。

3 结 论

本文对常规气相色谱测定环境空气中苯、甲苯、邻、对二甲苯等痕量挥发性有机物作了改进, 经过二次富集缩短了进样途径, 减少了有机成分的损耗, 提高了回收率, 且其准确度和精密度都非常好, 操作简易, 是一种可靠的分析环境空气中痕量挥发性有机污染物的方法。

参考文献:

- [1] 杭世平. 空气中有害物质测定方法 [M]. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 290—303.
- [2] Singh GB, Salas LJ, Cantrell BK, et al. Distribution of Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air [J]. Atmos Environ, 1985, 19: 1 911—1 919.
- [3] 杜晓刚, 杨扬. 毛细管色谱法测定溶剂型木器涂料中三苯含量 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15 (1): 36—38.
- [4] 吴鹏章, 张逸, 牟玉静 等. 光离子色谱在室内空气苯分析中的应用 [J]. 环境化学, 2004, 23 (1): 21—25.
- [5] Gnenke LD, Craig JC, Wester RC, et al. Quantitative Analysis of Benzene by Selected Ion Monitoring/Gas Chromatography/Mass Spectrometry [J]. J Anal Toxicol, 1986, 10: 225—232.

Improved Determination Method of Benzene Analogues by Gas Chromatography

LEI Chun—sheng¹, ZHOU Jia—bin², WANG Chun—jiang², MU Yu—jing³

(1. Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016; 2. College of Natural Resources and Information Technology, University of Petroleum, Beijing 102249; 3. Research Center for Eco—Environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract: The conventional determination method of benzene analogues by gas chromatography was improved. Air samples were trapped and purged through quartz column and valve successively. The condensed samples were then purged in gas chromatograph. The method shortens the injection process and improves recovery of target compounds. The results showed that recoveries of benzene, toluene, ortho—xylene and para—xylene were 102.9%~103.6%, 96.5%~97.2%, 93.2%~94.2% and 91.2%~91.6%, respectively. The relative standards were 0.94%, 0.61%, 0.55% and 0.65%, respectively.

Key words: Benzene; Toluene; ortho—Xylene; para—Xylene; gas chromatography