

气相色谱法测定建材市场空气中的苯、甲苯和二甲苯

林建原, 刘俊波

(浙江万里学院生物与环境学院, 浙江 宁波 315100)

摘 要 :采用活性炭吸附—CS₂ 解析毛细管气相色谱法,对建材市场空气中的苯、甲苯、二甲苯进行了测定。采用活性炭管采集样品,经 CS₂ 解析, FID 做检测器,考察了苯、甲苯、二甲苯的线性关系。经实验测得解吸率在 90%以上,苯、甲苯、二甲苯的加标回收率在 96.6%~102.1%,线性方程的相对系数在 0.999 以上。该方法采样装置体积小、噪音低、操作简便,适用于同时进行苯、甲苯、二甲苯的快速测定。

关键词 :气相色谱法; 苯; 甲苯; 二甲苯

中图分类号: X830.2 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2009.12.027 文章编号: 1003-6504(2009)12-0121-04

Determination of Benzene, Toluene and Xylene in Building Materials Market Air by Gas Chromatography

LIN Jian-yuan, LIU Jun-bo

(School of Biomedical and Environmental Science, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China)

Abstract : Benzene, toluene and xylene in building materials market air were determined by using activated charcoal adsorption-CS₂ analysis capillary vessel gas chromatography. Activated carbon tube was used to collect samples with FID detector. Linearity of benzene, toluene and xylene were studied, results showed that after process experiment, samples desorption rate was above 90%, Canadian sign returns ratio of benzene, toluene and xylene was 96.6%~102.1%, relative coefficient of linear equation above 0.999. The sampling devices were small size, low noise and easy to operate, which are applicable for fast determining benzene, toluene and xylene simultaneously.

Key words : gas chromatography; benzene; toluene; xylene

苯、甲苯和二甲苯属于挥发性有机物,对人体中枢神经系统具有麻醉刺激作用。建材市场中苯、甲苯和二甲苯来源主要以销售的建筑材料和装饰材料为主^[1-2]。本实验采用活性炭管采集,经过热解吸收及二硫化碳提取^[3],再经色谱柱分离,用氢火焰离子检测器检测,以保留时间定性,峰面积定量,建立了一种快速同时测定建材市场中苯、甲苯和二甲苯的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

GS-1C 空气采样器(上海宏宇环保应用研究所):流量范围 0.2~1L/min,流量稳定,使用时用皂膜流量计校准采样系列在采样前和采样后的流量,流量误差应<5%;

Agilent 6890 气相色谱仪(带有氢火焰离子化检测器 FID);

毛细管柱: HP-5(30m×0.25mm×0.25μm);

DP-300 型氢气发生器;

采样管:长 50mm,外径 6mm 的玻璃管,装入 40~80 目无定型活性炭,两端用少量玻璃棉固定,装管后再用纯氮气于 300~350℃温度条件下吹 5~10min,然后套上塑料帽封紧管的两端;

微量注射器: 1μL, 10μL(大连中汇达科学仪器有限公司);

具塞刻度试管:容积 1mL, 2mL, 5mL,经水洗、蒸馏水洗,烘干后备用。

1.2 试剂

苯、甲苯、二甲苯(淄博市临淄鲁辉化工有限公司),试剂均为色谱纯;

二硫化碳(宜兴市化学试剂三厂),分析纯,需纯化。干燥、重蒸馏,储于冰箱中备用;

高纯氮: 99.99%,压缩空气。

1.3 实验步骤

1.3.1 采样管的处理

收稿日期: 2008-08-07,修回: 2008-10-14

基金项目: 浙江省精品课程“无机及分析化学”建设项目(浙教高教 2005-180)

作者简介: 林建原(1965-),女,副教授,主要从事仪器分析研究工作。(手机)13989383566(电子信箱)linjianyuan@yahoo.com.cn

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

将现有的采样管在使用前于 350℃下通 N₂ 老化 20min。

1.3.2 二硫化碳预处理

二硫化碳预处理^[4]：向 250mL 的 CS₂ 中加入 20mL 浓硫酸、1mL 甲醛，充分振荡，静置分层，重复多次至 CS₂ 无色为止。再用 20%的碳酸钠溶液洗至中性，用无水硫酸钠干燥。蒸馏，截取 46℃~47℃的馏分。经气相色谱检验，在苯和甲苯之间无峰时才可使用，若有峰需重新纯化。纯化好的 CS₂ 放入冰箱中密封备用。

1.3.3 色谱分析条件

毛细管柱 HP-1 19091Z-413 (30m×0.32mm×0.50 μm)，载气 N₂(99.99%)30mL/min，空气 300mL/min，氢气 50mL/min。程序升温：初始温度 35℃，保持3min，升温速率 5℃/min，升温至 150℃，保持 4min，汽化室温度 200℃，检测器温度 200℃。

1.3.4 标准溶液的配制

于 3 个 50mL 容量瓶中，先加入少量二硫化碳，用 10μL 注射器准确量取一定量的苯、甲苯和二甲苯 (20℃时 1μL 苯重 0.8787mg，1μL 甲苯重 0.866mg，1μL 邻、间、对二甲苯重 0.8802mg、0.8642mg、0.8611mg 分别注入容量瓶中，加入二硫化碳至刻度，配成一定含量的储备液。再取一定量逐级稀释成所需浓度苯、甲苯和二甲苯含量为的混合标准液。分别取 1μL 进样，测量保留时间及峰面积，每个含量重复 3 次，取面积的平均值，以苯、甲苯和二甲苯的含量(μg)为横坐标，平均峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

1.3.5 样品采集

采样：在建材市场采集了 5 个不同场所的样品。在采样现场打开活性炭管两断封口，两端孔径至少 2mm，采样时，将活性炭管连接于大气采样器路中，放置于离地 1.5m 高处，以 0.5L/min 的流速采集 1h。浓度过低可适当增加采样时间，并纪录采样当时的流量、时间、温度和气压，采样结束后，再用橡皮套封闭采样管的两端，放入冰箱以备分析。

空白管的采样：将采样管带到采样现场，打开采样管的两端，不进行采样，然后用橡胶管密封，带回实验室与样品一起进行分析，分析的结果则为过程空白。

采样后将采样管的前后两端活性炭分别移入 5mL 的具塞刻度试管中，加入已经纯化好的 CS₂ 1.00mL，震荡，放置 30min 后吸取 2.0μL 上层清液注入色谱仪，记录保留时间和峰面积，以保留时间定性，峰面积定量。

2 结果分析

2.1 标准曲线的绘制

在最优化色谱条件下对所配制的每一份标准溶液平行进样，以组分的浓度为横坐标，以平均峰面积为纵坐标绘制各组分的标准工作曲线，线性回归方程如表 1 所示。

表 1 线性回归方程和相关系数
Table 1 The linear regression equation and correlation coefficient

测定组分	线性回归方程	相关系数
苯	y=268.2x-0.365	0.9996
甲苯	y=219.1x-2.362	0.9996
二甲苯(间,对)	y=152.3x-7.203	0.9992
二甲苯(邻)	y=138.6x-4.848	0.9991

由结果可知，相关系数大于 0.999，测定组分的峰面积与组分浓度呈良好的线性关系，能够满足检测分析的需求。

2.2 各个采样点的色谱分析

各样品的采样地点如表 2 所示。

表 2 采样地点
Table 2 Sampling Locations

样品编号	采样地点
样品 1	窗帘专卖场所
样品 2	床上用品专卖场所
样品 3	地毯专卖场所
样品 4	沙发专卖场所
样品 5	塑料管专卖场所

各采样点的色谱分析结果见表 3~7 所示。

表 3 样品 1 的含量分析结果
Table 3 Analysis Results of Sample 1

成分	含量(μg)	峰面积(Pa·s)	保留时间(min)
苯	0.1911	50.902	11.183
甲苯	0.5248	112.65	13.630
二甲苯(间,对)	0.3477	45.763	15.827
二甲苯(邻)	0.1708	18.820	16.363

表 4 样品 2 的含量分析结果
Table 4 Analysis Results of Sample 2

成分	含量(μg)	峰面积(Pa·s)	保留时间(min)
苯	0.1245	33.028	11.185
甲苯	0.4628	99.063	13.632
二甲苯(间,对)	0.6290	88.630	15.828
二甲苯(邻)	0.3561	44.512	16.365

表 5 样品 3 的含量分析结果
Table 5 Analysis Results of Sample 3

成分	含量(μg)	峰面积(Pa·s)	保留时间(min)
苯	0.1201	31.851	11.177
甲苯	0.4236	90.476	13.626
二甲苯(间,对)	0.3647	48.356	15.823
二甲苯(邻)	0.2090	24.115	16.361

表 6 样品 4 的含量分析结果
Table 6 Analysis Results of Sample 4

成分	含量(μg)	峰面积(Pa·s)	保留时间(min)
苯	0.1589	42.263	11.177
甲苯	0.6048	130.17	13.625
二甲苯(间,对)	0.7094	100.87	15.822
二甲苯(邻)	0.4100	51.974	16.359

表 7 样品 5 的含量分析结果
Table 7 Analysis Results of Sample 5

成分	含量(μg)	峰面积(Pa·s)	保留时间(min)
苯	0.1716	45.918	11.176
甲苯	0.5591	120.16	13.624
二甲苯(间,对)	0.3836	51.239	15.820
二甲苯(邻)	0.2118	24.506	16.359

2.3 活性炭吸附—CS₂ 解吸速率

将采集的样品用已纯化的 CS₂ 解吸,每隔一段时间进样,以 240min 内,计算解吸效率,结果见表 8。

表 8 活性炭吸附—CS₂ 解吸速率
Table 8 Activated carbon adsorption-CS₂ desorption rate

时间(min)	10	15	30	60	90	120	240
苯(%)	53.2	69.5	94.3	96.3	97.7	98.1	99.1
甲苯(%)	32.4	50.1	93.1	96.0	97.4	99.1	100.0
二甲苯(%)	26.4	46.2	92.2	95.4	98.1	99.5	99.7

由表 8 可知,活性炭吸附—CS₂ 溶剂解吸的速度比较快,在 30min 时解吸 90%以上,在 30min 以后解吸效率变化不大,故采集到的样品用 CS₂ 解吸 30min 后便可进行实验,稳定性较好。

2.4 活性炭吸附的加标回收率

在相同条件下(采样管、采样流量、采样时间等条件相同),同时采集四个配制的空气平行样品。取其中两个样品测定本底值,另外两个样品各加入一定量的标准混合气体,测定加标后样品值,计算加标回收率,结果见表 9。

表 9 样品的加标回收率
Table 9 Recovery of Samples

测定成分	样品本底值(μg)	加入量(μg)	测得值(μg)	回收率(%)
苯	0.1589	0.1575	0.3175	100.7
	0.1716	0.1692	0.3386	98.7
甲苯	0.6048	0.6042	1.2090	100.0
	0.5591	0.5578	1.1284	102.1
二甲苯(间,对)	0.7094	0.7081	1.3982	97.3
	0.3836	0.3832	0.7615	98.6
二甲苯(邻)	0.4100	0.4089	0.8048	96.6
	0.2118	0.2110	0.4165	97.0

由表 9 可知,苯、甲苯、二甲苯(间,对)和二甲苯(邻)的加标回收率均在 96.6%~102.1%之间,准确度高。

2.5 精密度实验

从表 10 可知,6 次分析结果各组份的变异系数在色谱定量分析允许的范围之内,该方法的精密度较好,能满足检测的要求。

表 10 精密度实验结果
Table 10 Precision Results of experiment (n=6)

测定成分	6 次均值(μg)	样品实际量(μg)	标准偏差(%)	变异系数(%)
苯	0.1760	0.1716	0.35	1.99
甲苯	0.5500	0.5591	0.55	1.00
二甲苯(间,对)	0.3753	0.3836	0.42	1.12
二甲苯(邻)	0.2201	0.2118	0.45	2.04

2.6 样品测定结果的计算

2.6.1 将采样体积换算成标准状态下的采样体积

$$V_0 = \frac{V_t \cdot T_0 \cdot P}{(273+t) \cdot P_0}$$

式中:V₀—标准状态下的采样体积(L);V_t—实际情况下的采样体积(L);T₀—标准状态下的绝对温度(273K);t—采样时监测点的温度(℃);P₀—标准状态的大气压力(Pa);P—采样时监测点的大气压力(Pa)。

2.6.2 用二硫化碳提取法时,空气中苯、甲苯和二甲苯浓度的计算

$$C = \frac{\text{分析结果中显示的苯(甲苯或二甲苯)含量}(\mu\text{g})}{V_0 \cdot E_s} \times 1000$$

式中:C—苯(甲苯或二甲苯)的含量(μg/m³);V₀—换算成标准状态下的采样体积(L);E_s—由实验确定的二硫化碳的提取的效率(本实验为 95%)。

从表 11 计算结果可知,各个采样点苯的浓度明显小于甲苯和二甲苯的浓度,其中以甲苯和二甲苯(间,对)浓度最高。

表 11 样品测定结果
Table 11 Determination Results of Samples (μg/m³)

采样地点	苯	甲苯	二甲苯(间,对)	二甲苯(邻)
地毯	4.445	15.68	13.50	7.736
床上用品	4.608	17.13	23.28	13.18
塑料管	6.211	20.12	13.81	7.622
窗帘	7.073	19.42	12.87	6.318
沙发	6.388	20.69	14.20	7.839

2.7 检出限

气相色谱的检出限以 3 倍空白噪音表示,对应的浓度为最低检出浓度。以 10 倍空白噪音表示方法的定量下限,对应的浓度为最低定量浓度(最低检测质量浓度)^[4-5]。当分析方法的空白值在仪器上无响应时,则以测定低浓度样品来确定,即被测组分在仪器上能够响应的最小量。本法以最小出峰量进样,平行测定 10 次,以 3 倍噪声值表示方法的检出限(μg),10 倍噪声值表示方法的定量下限(μg)。若用 1mL 二硫化碳解吸,进样量 1μL 时,本方法最低检出限苯为 0.004mg/m³,甲苯为 0.0035 为 mg/m³,二甲苯为 0.004mg/m³。

3 结论

本文采用活性炭吸附—CS₂(溶剂)解吸,苯、甲苯、二甲苯在 30min 时解吸 90%以上,苯、甲苯和二甲苯的加标回收率为 96.6%~102.1%,测定结果的变异系数<3%,此方法适用于同时进行苯、甲苯、二甲苯的快速测定。

[参考文献]

[1] 宋广生. 室内环境质量评价及检测手册[M]. 北京:机械工业出版社, 2003.

- Song Guang-sheng. Assessment of Indoor Environment and Inspection Guidulines Manual[M]. Peking:Mechanical Industry Press, 2003.(in Chinese)
- [2] 柳庸行. 气相色谱在环境监测分析中的应用[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989.
- Liu Yong-xing. Application of Gas Chromatography in Environmental Monitoring Analyses[M]. Peking: Chinese Environment Science Press, 1989.(in Chinese)
- [3] 李冰清, 吴诗剑, 马微. 空气中苯系物测定方法的比较[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(3): 55-56.
- Li Bing-qing, Wu Shi-jian, Ma Wei. Comparison of BTEX detection in air[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 28(3):55-56.(in Chinese)
- [4] 罗晓璐, 沈学优. 杭州市城市空气中苯系物的污染现状及来源解析[J]. 浙江大学学报(理学版), 2003, 30(5): 570-573.
- Luo Xiao-lu, Shen Xue-you. Source analysis and pollution survey of BTEX in the air of Hangzhou[J]. Journal of Zhejiang University(Science Edition), 2003, 30(5):570-573.(in Chinese)
- [5] 李雪春. 毛细管气相色谱法测定室内空气中苯含量 [J]. 色谱, 2004, 22(5): 563-565.
- Li Xue-chun. Determination of benzene content in indoor air by capillary gas chromatography[J]. Journal of Chromatography, 2004, 22(5):563-565.(in Chinese)
- [6] 张卫国, 殷忠, 李雪春. 室内空气中苯系物的溶剂解吸—气相色谱法测定[J]. 环保科技, 2007, 134: 30-37.
- Zhang Wei-guo, Yin Zhong, Li Xue-chun. Determination of BTEX in indoor air by dissolved desorption-GC[J]. Environmental Protection and Technology, 2007, 134:30-37.(in Chinese)

(上接第 116 页)

- Ma Xing-fa, Zhang Shui-ming, Qian Min-ren. The research on organochlorine pesticides pollution to soil, plants and water in Wu County[J]. Environmental Science, 1986, 6: 9-15.(in Chinese)
- [8] Xing Y, Lu Y, Dawson R W, et al. A spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China[J]. Chemosphere, 2005, 60: 731-739.
- [9] Zhang J, Qiu L, He J, et al. Occurrence and congeners specific of polychlorinated biphenyls in agricultural soils from Southern Jiangsu, China[J]. J Environ Sci, 2007, 19: 338-42.
- [10] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京:科学出版社, 2004: 520.
- Zhou Qi-xing, Song Yu-fang. Remediation of Contaminated Soils: Principles and Methods[M]. Beijing: Science Press, 2004: 520.(in Chinese)
- [11] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuary sediments[J]. Environ Manag, 1995, 19: 81-97.
- [12] 丁爱芳, 潘根兴, 张旭辉. 吴江市水稻土中多环芳烃(PAHs)含量及来源的研究[J]. 农业环境科学, 2005, 24(6): 128-132.
- Ding Ai-fang, Pan Gen-xin, Zhang Xu-hui. Contents and origin analysis of PAHs in paddy soils of Wujiang County [J]. Journal of Agro-environmental Science, 2005, 24(6): 128-132.(in Chinese)
- [13] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the levels of soils contamination[J]. Appl Geochem, 1996, 11: 121-7.
- [14] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of AH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 489-515.
- ※ 致谢 感谢国土资源部中国地质调查局与江苏省人民政府合作项目——“江苏省国土生态地球化学调查”(20031230008 和 200312300009-03)合作研究专题的经费支持。