

室内空气中苯系物的溶剂解析气相色谱法测定

刘跟生, 林爱杰, 张兆波

摘要: [目的] 通过实验检测溶剂解析气相色谱法测定室内空气中苯系物的有效性。[方法] 采用活性炭管吸附空气中苯系物, 经二硫化碳解析后通过气相色谱(DB-FFAP色谱柱, FID检测器)检测苯系物浓度。[结果] 苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯在DB-FFAP色谱柱上分离良好, 标准曲线的线性相关系数均为0.9999, 质控样品浓度在标样定值范围内, 相对标准偏差为0.55%~0.87%, 样品平均解析效率为90.5%~101.5%。某用户新装修房屋的卧室、客厅及书房等室内二甲苯浓度均超过0.20 mg/m³, 苯、甲苯、乙苯浓度较低。[结论] 溶剂解析气相色谱法准确性好, 适用于室内空气中苯系物的浓度测定。

关键词: 气相色谱; 苯系物; 室内空气

Determination of Benzene Series Chemicals in Room Air by Solvent Desorption Gas Chromatography
LIU Gen-sheng, LIN Ai-jie, ZHANG Zhao-bo (Chemical and Environmental Engineering Research Institute, Shandong Electric Power Research Institute, Ji'nan, Shandong, 250002, China)

Abstract: [Objective] Using solvent desorption gas chromatography to estimate the concentration of the benzene series chemicals in room air. [Methods] Charcoal adsorption and carbon disulfide desorption were used for the sampling of benzene series chemicals and analysis was performed by gas chromatography (DB-FFAP column, FID). [Results] Benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, m-xylene, and p-xylene were well separated in the DB-FFAP column. The correlation coefficients of regression curves of benzene series chemicals were all greater than 0.9999. The concentration of the quality control samples was within the framework of the certified value. The relative standard deviation 0.55%-0.87% was obtained. The efficiencies of carbon disulfide desorption were between 90.5%-101.5%. The total xylene concentrations of the bedroom, sitting room and study room in a newly renovated house were exceeding 0.20 mg/m³, while the concentrations of benzene, toluene, and ethylbenzene were low. [Conclusion] The method is compatible with concentration detection of benzene series chemicals in room air.

Key Words: gas chromatography; benzene series; room air

室内空气中的苯系物主要来自装修中可能用到的油漆、油漆稀释剂、胶黏剂、涂料、合成板材、壁纸、吸(隔)声材料等^[1]。苯系物对人体具有极大的毒性, 因此室内空气质量标准中对室内苯系物的浓度有强制性要求^[2]。苯系物的测定多采用气相色谱法^[3-6], 常用的方法有二硫化碳萃取法^[7]、静态顶空法^[8]、吹扫捕集法^[9]及固相微萃取法^[10]等。

本实验拟用活性炭管采集室内空气中的苯系物, 二硫化碳解析, 解析液通过DB-FFAP毛细管色谱柱分离, 火焰离子化(FID)检测器对苯系物组分进行检测, 检验该方法对苯系物的分离、定量测定效果, 以为室内空气中苯系物的检测提供一种有效准确的检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

6890N气相色谱仪(配备FID检测器)及DB-FFAP毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)(美国Agilent公司); 溶剂解析型活性炭管(前后段各装100 mg、50 mg活性炭); QC-1S型大气

采样仪(流量1~1.5 L/min)(北京劳动保护科学研究所); 1.5 mL溶剂解析瓶(美国Agilent公司)。

1.2 试剂

苯(色标, 99.78%, 批号: 20080821, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 甲苯(色标, 99.86%, 批号: 20081210, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 乙苯(色标, 99.37%, 批号: 20080313, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 对二甲苯(色标, 99.52%, 批号: 20080625, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 邻二甲苯(色标, ≥ 99.5%, 批号: WTN20090220, 国药集团化学试剂有限公司); 间二甲苯(色标, ≥ 99.5%, 批号: WBDH20080313, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 气相色谱条件

进样口参数: 温度250℃, 分流比40:1; 色谱柱: DB-FFAP毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 载气: He, 流量0.6 mL/min; 检测器参数: FID检测器, 温度250℃, H₂流量35 mL/min, 空气流量350 mL/min; 柱温箱参数: 程序升温从50℃(7 min)到70℃(1 min), 升温速率40℃/min。

1.4 标准溶液的配制

通过实验测定, 20℃时, 苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯各1 μL的质量分别为0.878 7、0.866 9、0.867 0、

[作者简介] 刘跟生(1982—), 男, 硕士, 工程师; 研究方向: 环境监测、仪器分析; E-mail: nutritiongen@163.com

[作者单位] 山东电力研究院化学环境工程研究所, 山东 济南 250002

0.8802、0.8642、0.8611 mg。

于 10 mL 容量瓶中加入 5 mL 二硫化碳, 然后用微量注射器分别准确加入苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的色标溶液各 10 μ L, 用二硫化碳定容至刻度, 混匀, 得到标准溶液 A; 准确量取标准溶液 A 5 mL 加入 10 mL 容量瓶中, 用二硫化碳定容至刻度, 混匀, 得到标准溶液 B; 准确量取标准溶液 B 2 mL 加入 10 mL 容量瓶中, 用二硫化碳定容至刻度, 混匀, 得到标准溶液 C; 准确量取标准溶液 C 2 mL 加入 10 mL 容量瓶中, 用二硫化碳定容至刻度, 混匀, 得到标准溶液 D; 准确量取标准溶液 D 1 mL 加入 10 mL 容量瓶中, 用二硫化碳定容至刻度, 混匀, 得到标准溶液 E。标准溶液 A、B、C、D、E 的浓度见表 1。

表 1 标准系列浓度 (μ g/mL)

系列号	苯	甲苯	乙苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
A	878.7	866.9	867.0	880.2	864.2	861.1
B	439.4	433.5	433.5	440.1	432.1	430.6
C	87.87	86.69	86.70	88.02	86.42	86.11
D	17.57	17.33	17.34	17.60	17.28	17.22
E	1.76	1.73	1.73	1.76	1.73	1.72

1.5 质控样品

质控样品选择环境保护部标准样品研究所的二硫化碳中苯系物, 其标准物质编号为 GSB 07-1402-2001, 取其两个批号 (332811 和 332809) 的标准样品作为质控样品, 打开后直接进样。

1.6 样品采集与处理

1.6.1 对象选择 选择某新装修家庭为调查对象, 考虑到此户家庭装修过程中存在的油漆、油漆稀释剂、胶黏剂等物质可能含有苯系物, 因此选择检测此户家庭居室空气中的苯系物。房屋面积: 客厅约 35 m^2 , 卧室 1 约 18 m^2 , 卧室 2 约 14 m^2 , 书房约 9 m^2 。装修情况: 客厅、卧室、书房全部采用壁纸; 除厨房、洗手间外其他房间采用实木复合地板; 2 个卧室的橱柜及书房的书柜为人工现场制作; 装修结束后房屋门窗敞开通风。检测条件: 时间为该房屋装修结束后 1 个月, 采样前关闭门窗 12 h, 客厅、卧室 1、卧室 2、书房各设置 1 个采样点, 每个采样点采集 3 个样本。

1.6.2 样品的采集 在采样现场用小砂轮割开活性炭管两头熔封端, 将活性炭管与 QC-1 型大气采样仪相连, 以 1.0 L/min 速度采集 45 min 空气。采样后将活性炭管的两端套上塑料帽, 待分析。

1.6.3 样品的处理 将采样管中的活性炭 (前后端) 倒入解析瓶中, 加入 1.0 mL 二硫化碳, 拧紧瓶盖, 振摇后静置 30 min, 解析液直接进样。

1.7 解析效率试验

于 10 mL 容量瓶中加入 5 mL 二硫化碳, 然后用微量注射器分别准确加入苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的色标溶液各 200 μ L, 用二硫化碳定容至刻度, 混匀, 得到标准溶液, 此标准溶液中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的浓度分别为: 17 574、17 338、17 340、17 604、17 284、17 222 μ g/mL。

取 18 支活性炭管, 分为 A、B、C 组, 每组 6 支, 同时设 3 支空白, 分别加入上述标准溶液 A 组 10 μ L, B 组 5 μ L, C 组 1 μ L。

扣紧两端管口塑料帽, 置于密封的塑料袋中低温储存, 静置过夜。次日将上述活性炭管中的活性炭 (前后端) 分别倒入解析瓶中, 各加入 1.0 mL 二硫化碳, 拧紧瓶盖, 振摇后静置 30 min, 解析液直接进样。

1.8 分析检测

取“1.4”“1.5”“1.6”“1.7”实验步骤中的标准溶液及样品 1 μ L, 按上述色谱条件进样, 测定色谱图, 记录保留时间供定性分析用, 记录峰面积供定量分析用。

1.9 结果计算^[2]

1.9.1 体积校正 按式 (1) 将采样体积换算成标准采样体积。

$$V_0 = V(293/273 + T) \cdot (P/101.3) \quad (1)$$

式中: V_0 —标准采样体积, L; V —采样体积, L; T —采样点的温度, $^{\circ}$ C; P —采样点的大气压, kPa。

1.9.2 室内空气中苯及苯系物的浓度计算 室内空气中苯及苯系物的浓度计算, 按式 (2) 进行。

$$C = (C_1 \times V_1) / (D \times V_0) \quad (2)$$

式中: C —空气中苯及苯系物的浓度, mg/m^3 ; C_1 —由标准曲线的回归方程式算得解析液中苯及苯系物的浓度, μ g/mL; V_1 —解析液的体积, mL; D —解析效率, %; V_0 —标准采样体积, L。

2 结果

2.1 色谱图

色谱图显示, 采用上述条件在 DB-FFAP 毛细管柱上能实现苯系物的完全分离。以保留时间定性, 以峰面积定量。见图 1、图 2。

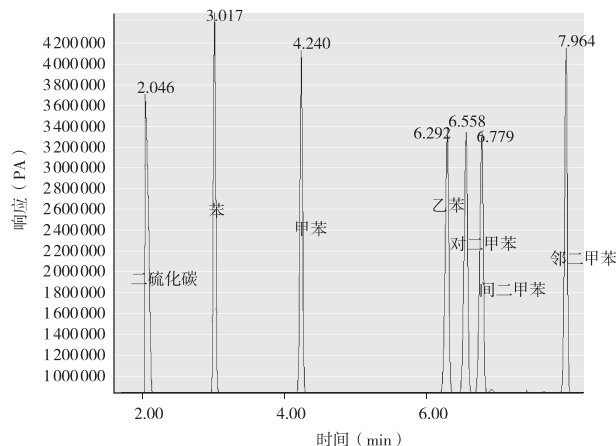


图 1 苯系物标准溶液色谱图

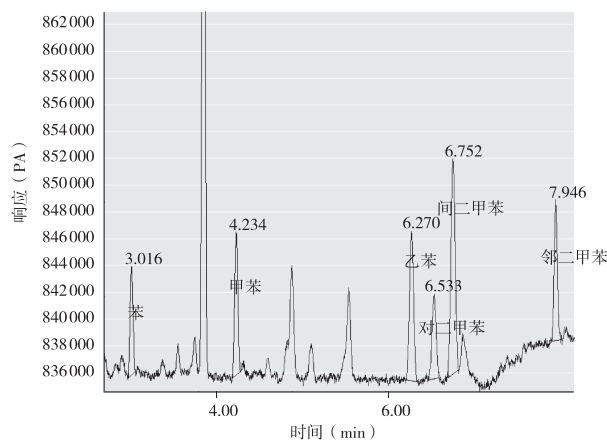


图 2 样品苯系物色谱图

2.2 线性范围

将标准溶液色谱图,以某一苯系物峰面积为纵坐标,以该物质的浓度为横坐标进行线性回归,得到的6种苯系物的回归方程式、相关系数及线性范围(表2)。表2显示,苯系物的标准曲线相关系数均为0.9999,因此本实验配制标准曲线线性拟合良好,为准确测量未知样品提供了基础。

表2 标准曲线回归方程及相关系数			
组分	回归方程	相关系数	线性浓度范围(μg/mL)
苯	$\hat{y}=99500X+227\,000$	0.9999	0~878.7
甲苯	$\hat{y}=99\,000X+216\,000$	0.9999	0~866.9
乙苯	$\hat{y}=103\,000X+198\,000$	0.9999	0~867.0
邻二甲苯	$\hat{y}=103\,000X+196\,000$	0.9999	0~880.2
对二甲苯	$\hat{y}=102\,000X+165\,000$	0.9999	0~864.2
间二甲苯	$\hat{y}=102\,000X+207\,000$	0.9999	0~861.1

2.3 质控样品测定及方法的精密度

按上述色谱条件对两支质控样品进行测定,每支质控样品分别测定6次,计算相对标准偏差(RSD)(%)。由表3、4可见,两支质控样品测定的结果显示RSD均<1%,表明此次试验方法的结果重现性好;两支质控样品的测定值全部在标样定值范围内,因此通过A-E标准溶液系列得出的标准曲线能够准确的对未知样品进行定量。

表3 二硫化碳中苯系物标准样品(批号:332809)测定结果			
组分	标样定值(μg/mL)	标样测定值	相对标准偏差(RSD)(%)
苯	84.9±6.5	85.3	0.68
甲苯	85.7±7.6	87.0	0.75
乙苯	84.5±7.9	83.2	0.65
邻二甲苯	102±9	102.4	0.87
间二甲苯	101±8	100.6	0.79
对二甲苯	101±8	101.1	0.81

表4 二硫化碳中苯系物标准样品(批号:332811)测定结果			
组分	标样定值(μg/mL)	标样测定值	相对标准偏差(RSD)(%)
苯	119±7	118.9	0.74
甲苯	119±10	122.2	0.55
乙苯	120±12	119.2	0.69
邻二甲苯	118±12	119.7	0.84
间二甲苯	119±9	117.9	0.71
对二甲苯	120±12	119.9	0.66

2.4 解析效率

由表5可见,苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的平均解析效率分别为95.8%、91.0%、92.2%、92.4%、95.0%、95.4%。

表5 苯系物平均解析效率试验结果(n=6)			
组分	加入量(μg)	测定平均值(μg)	平均解析效率(%)
苯	93.7	89.8	95.8
甲苯	92.5	84.1	91.0
乙苯	92.5	85.3	92.2
邻二甲苯	93.9	86.7	92.4
间二甲苯	92.2	87.6	95.0
对二甲苯	91.9	87.6	95.4

2.5 样品解析结果

由各样品的色谱图通过标准曲线计算得出的各解析液的浓度见表6。

表6 室内空气样品解析液中苯系物浓度检测结果(μg/mL, n=3)							
样品	苯	甲苯	乙苯	二甲苯			
				邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯	二甲苯总和
卧室1	1.9	3.1	4.4	6.0	6.2	2.2	14.4
卧室2	1.8	2.9	4.0	5.7	6.1	2.2	14.0
客厅	1.9	2.8	3.6	2.6	5.5	2.1	10.2
书房	1.9	3.4	4.2	2.8	5.9	2.1	10.8

室内空气样品苯系物浓度的测定结果通过“1.9.2”公式计算,见表7。检测结果显示,该用户新装修房屋中所有检测房间的苯、甲苯浓度较小,未超过标准限值要求,其中二甲苯浓度较大,超过标准限值的要求。

表7 室内空气样品中苯系物浓度检测结果(mg/m ³ , n=3)							
样品	苯	甲苯	乙苯	二甲苯			
				邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯	二甲苯总和
卧室1	0.04	0.08	0.11	0.14	0.15	0.05	0.34
卧室2	0.04	0.07	0.10	0.14	0.14	0.05	0.33
客厅	0.04	0.07	0.09	0.06	0.13	0.05	0.24
书房	0.04	0.08	0.10	0.07	0.14	0.05	0.26
国家标准 ^[2]	0.11	0.20	—	—	—	—	0.20

3 讨论

溶剂解析气相色谱法(通过DB-FFAP色谱柱)实现了苯系物的良好分离,经环境保护部标准样品研究所的标准物质所作质量控制,显示本实验所获标准曲线准确可靠。

根据A-E标准溶液色谱图的自动积分结果,通过线性回归得到回归方程的相关系数均在0.9999以上,表明在A-E标准溶液系列的配制过程操作严谨,此标准系列的标准曲线拟合良好,但并不能表明标准溶液系列中各标准溶液的浓度为其真实浓度。

由于苯系物及解析液二硫化碳均为挥发性较强的有机物质,在标准溶液的配制过程中上述溶液可能存在挥发,从而导致配制的标准溶液浓度产生误差。因此,在配制标准溶液过程中可以暂时将通风措施关闭,并且在向容量瓶加苯系物试剂的过程中及时将容量瓶盖好,防止已经加入容量瓶中溶液的挥发,从而使标准溶液的浓度更接近真实值。

在配制A标准溶液时,不宜采用称量法来得到加入到容量瓶中苯系物的准确质量。由于苯系物及二硫化碳具有较强的挥发性,当对其进行称量时不能得到恒定的质量数,而宜采用准确加入其体积数,然后通过密度来计算加入苯系物的量。

本实验色谱图中,在苯峰与甲苯峰之间存在一个较大的峰值,但由于本检测方法为气相色谱法,无法对此峰定性为何物质,今后可采用质谱等其他定性方法进一步研究。

通过质控样品可以对标准曲线的准确性进行检验,由于质控样品有其真实的浓度范围,当对质控样品进行检测后,通过标准曲线计算得出的质控样品浓度在质控样品的浓度范围内

(下转第252页)

表 2 鱼胆中 PCP 的检测结果

Table 2 The analytical results of PCP in fish gall bladder

样品编号	检测结果 (μg/kg)
1	<0.53
2	12.60
3	<0.53
4	<0.53
5	5.42
6	20.19
7	<0.53
8	31.56
9	<0.53

2 讨论

用 SPME 超声波辅助的萃取技术,测定鱼胆汁中的五氯酚受萃取头涂层厚度、解吸温度、萃取时间、超声波辅助前处理、酸度条件等多方面条件的影响,本实验对以上条件进行了优化。

萃取时间的长短会直接关系着萃取的效率。萃取时间短,萃取效率就低,但是,萃取时间太长,达到动态平衡后萃取效率非但不会随时间的延长而提高,反而会使分析时间加长,故本实验采用 80℃ 加热 20 min, SPME 萃取 10 min。解析温度亦会直接影响检测的结果,如果温度太低解析不完全,温度太高由将会增加固定相损伤从而缩短萃取头的寿命,本实验采用 280℃ 解析 3.5 min。

由于鱼胆汁的成分较为复杂,用超声波辅助萃取可以使水溶液中的空气气泡挤破压缩,从而使样品更为分散,增加样品分子与水分子之间的接触面积。本实验采用 40℃ 萃取 30 min,

取得了理想的效果。

由于本实验的关键在于酸度的控制,因此酸的种类选择尤其重要。本实验对常用的 HCl 和 H₂SO₄ 分别进行了实验,结果发现用 H₂SO₄ 效果较为理想,因为 HCl 是挥发性酸,当气液达到平衡时顶空气中将有一部分 HCl 酸雾,它不仅会影响酸度的控制也将使色谱峰中出现更多的杂峰从而影响结果的判断。

本研究采用自动固相微萃取气相色谱法检测鱼胆汁中的五氯酚,操作简便、快捷,灵敏度高,无溶剂污染,是检测鱼胆汁中五氯酚较为理想的方法,可用于大规模的环境监测分析。

参考文献:

- [1] HO HP, LEE RJ, LEE MR. Purge-assisted headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry for determination of chlorophenols in aqueous samples [J]. J Chromatogr A, 2008, 1213: 245-248.
- [2] 杨淑贞, 韩晓冬, 陈伟. 五氯酚对生物体的毒性研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2005, 22(5): 396-398.
- [3] 邵昌松, 赵萍, 徐小作, 等. 水中五氯酚的顶空固相微萃取气相色谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2004, 21(2): 107-109.
- [4] 曲丽娟, 鲜啟鸣, 邹惠仙. 固相微萃取—气相色谱法测定饮用水及其水源水中的氯酚 [J]. 环境污染与防治, 2004, 26(2): 154-157.
- [5] 谢秀琼. 现代中药制剂新技术 [M]. 北京: 化工出版社, 2004.

(收稿日期: 2010-05-20)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 徐新春; 校对: 洪琪)

(上接第 249 页)

时,则表明标准曲线的准确性好。本试验中,由标准曲线求得的两支质控样品的浓度均在标准样品的定值范围内,表明本标准曲线的准确性好,能够准确测量未知样品的浓度。

参考文献:

- [1] 崔九思. 室内空气污染检测方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1-33.
- [2] 中华人民共和国卫生部, 国家环境保护总局. GB/T 18883—2002 室内空气质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 11737—89 居住区大气中苯、甲苯和二甲苯卫生检验标准方法 气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [4] 国家环境保护局. GB/T 14677—1993 空气质量甲苯、二甲苯、苯乙炔的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.42—2007 工作场所空气有毒

物质测定 芳香烃类化合物 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.

- [6] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质检测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 149-150.
- [7] 周建钟, 周钰芳, 任媛媛, 等. 溶剂解析气相色谱法测定室内空气中的苯和苯系物 [J]. 湖南理工学院学报: 自然科学版, 2007, 20(2): 57-60.
- [8] 姜丽娟, 魏建荣. 顶空—毛细管柱气相色谱法测定水中苯系物方法 [J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(5): 546-547.
- [9] 许瑛华, 罗振奎, 李少霞. 吹扫捕集-GC/MS 法测定生活饮用水中 13 种苯系物的方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(8): 914-916.
- [10] 王森, 刘萍, 贾舍平, 等. 新型固相微萃取头测定胶粘剂中苯及同系物 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(6): 43-45.

(收稿日期: 2010-07-29)

(英文编审: 黄建权; 编辑: 洪琪; 校对: 郭薇薇)