

气相色谱法测定空气中苯系物的 热解吸和溶剂解吸比对研究

冯 丽¹, 贾瑜玲¹, 翟 莉², 但德忠¹

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065; 2. 成都市疾病预防控制中心, 四川 成都 610021)

摘 要: 针对测定工作场所空气中苯系物的标准方法热解吸和溶剂解吸气相色谱法在实际应用中存在的问题, 分别考察和对比了这两种方法, 特别对影响热解吸效率的因素进行了详细研究, 发现改善热解吸方式能提高活性炭管的合格率和热解吸效率; 不同温度下需要的解吸时间不同, 延长热解吸时间有利于提高样品解吸率; 并对标准方法 GBZ/T160.42-2004 提出了相应的改进措施。

关键词: 苯系物; 空气; 热解吸; 溶剂解吸; 气相色谱法(GC)

中图分类号: X830.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-4984(2005)06-0125-05

Comparison study on thermal desorption and solvent desorption methods for determination of alkyl benzenes in indoor air by gas chromatography

FENG Li¹, JIA Yu ling¹, ZHAI Li², DAN De zhong¹

(1. School of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Chinese Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610021, China)

Abstract: The standard methods for determination of alkyl benzenes in the air, thermal desorption gas chromatography and solvent desorption gas chromatography, have some problems in practice which affect the accuracy, repeatability and application. In order to improve them, several performance indices for the two methods have been examined and compared in this paper. Specific study has been done on the factors that would affect the desorption efficiency of thermal desorption. It was found that to improve the desorption way would increase the eligibility ratio and desorption efficiency of activated carbon tube. Different time was required for desorption under various temperature. Prolongation of the desorption time was beneficial to full desorption. Also, the standard thermal desorption methods were found to be well accord with analytical results of benzene, but not with that of toluene or xylene. Some suggestions were given with reference to the standard for indoor air.

Key words: Alkyl benzenes; Air; Thermal desorption; Solvent desorption; GC

1 引 言

苯系物为芳香烃类化合物, 主要包括苯、甲苯、二甲苯等^[1], 具有毒性及致癌性。在我国, 由于各种含苯溶剂的大量应用, 除造成职业接触苯与含苯溶剂的人数达 50 万人外, 也导致室内外环境空气中苯的普遍存在。为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》和《工作场所有害因素职业接触限值》, 制订了测定工作场所苯系物的标准方法, 即 GB/T16045-1995(苯)、GB/T16048-1995(甲苯)、GB/T16051-1995(二甲苯)等。最近, 上述系列标准经修订后将同类化合物的同种监测方法和不同种监测方法归并为一个标准

方法(GBZ/T160.42-2004)^[2], 并于 2004 年 12 月 1 日起实施。其中, 测定空气中苯系物主要采用溶剂解吸气相色谱法和热解吸气相色谱法。溶剂解吸法可靠, 设备简单, 应用广泛, 但要求较大的样品采集量^[3, 4]; 加之二硫化碳对人体有害, 一定程度上限制了其应用。热解吸法操作简便, 灵敏度高, 但方法条件尚不够明确, 实际应用中存在较多的问题, 测定结果的准确度和重现性较差。

针对此情况, 本文对两种方法进行考察和对比, 对影响热解吸率的因素进行了详细研究, 发现改善热解吸方式能提高活性炭管的合格率和热解吸率; 不同温度下, 需要的解吸时间不同, 确定了苯系物较佳的解吸温度; 延长热解吸时间有助于样品解吸完全; 标准方法热解吸对苯效果好, 对甲苯和二甲苯重现性很差。对此, 提出了改进的热解吸条件和方式,

收稿日期: 2005-02-05; 收到修改稿日期: 2005-04-17

作者简介: 冯 丽(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 环境监测与仪器分析。

参照《室内空气质量标准》，将热解吸仪确定为与气相色谱相连的热解吸仪或带冷阱的二次解吸仪^[5]，能取得好的效果。

2 实验部分

2.1 仪器及主要试剂

2.1.1 仪器

热解吸仪: YU-0828 型, 江苏省建湖电子仪器仪表厂生产。由温度控制系统、流量调节系统、加热炉等部分组成。调温范围为室温~ 450℃, 控温精度± 0.5℃, 流量范围 0~ 100mL/min 连续可调。

气相色谱仪: 4019A 型, 氢焰离子化检测器(FID), A5000 气相色谱工作站, 北京东西电子研究所;

高纯氢气发生器: G101 型, 北京东西电子研究所;

空白活性炭管: GH-1 型, 6×120mm, 内装 100mg 活性炭, 江苏省建湖电子仪器仪表厂生产;

苯、甲苯、二甲苯标准活性炭管: 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所;

注射器及微量注射器: 100mL, 10mL, 5mL, 1mL; 10μL, 1μL。

2.1.2 主要试剂

苯标准溶液: 0.8787mg/μL(20℃), 色标, 分子量 82.02, 天津市光复精细化工研究所;

甲苯标准溶液: 0.8668 mg/μL(20℃), 色标, 分子量 92.14, 天津市光复精细化工研究所;

二甲苯标准溶液: 0.8669 mg/μL(20℃), 分析纯, 分子量 106.17, 成都化学试剂厂;

二硫化碳标准溶液: 色标, 分子量 76.14, 天津市光复精细化工研究所。

2.2 气相色谱条件

色谱柱: 2m×4mm, 担体 6201, 5% PEG 6000, 60~80 目

柱温: 90℃

汽化室温度、检测室温度: 160℃

载气(高纯氮气): 0.2MPa, 40mL/min

2.3 活性炭管的预处理

市售活性炭管使用前, 仍需高温下氮气吹扫再活化, 并且进行 0 管检验。热解吸仪温度设为 350℃, 开启载气(高纯氮气), 以 50~60mL/min 流量吹扫 5min, 用 100mL 干净取样管收集解吸气体, 进样 1mL, 气相色谱检验其空白值, 检出值小于仪器噪声(50μV)3 倍为合格炭管。筛选合格的炭管存于干燥器内, 存放时间不超过一个星期, 否则需重新活化

检验。

2.4 气相色谱法测定

2.4.1 热解吸-气相色谱法测定

按标准方法 GBZ/T160.42-2004 操作。用活性炭管采样, 热解吸后进样, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

用微量注射器准确抽取一定量的苯、甲苯、二甲苯标准溶液, 注入 100mL 已充 N₂ 气的注射器中, 配成一定浓度的苯、甲苯和二甲苯的混合气体。取一定量的混合气体, 用清洁空气稀释成苯、甲苯及二甲苯浓度均为 0.025、0.05、0.1、0.2、0.4μg/mL 的混合标准气体, 分别取 1mL 进样测定, 每个浓度重复测定 3 次, 绘制标准曲线。苯、甲苯和二甲苯的线性为:

苯: $Y = 4 \times 10^{-7}X - 0.0006 \quad R^2 = 0.9917$

甲苯: $Y = 5 \times 10^{-7}X + 0.0121 \quad R^2 = 0.9968$

二甲苯: $Y = 2 \times 10^{-6}X + 0.0005 \quad R^2 = 0.9935$

2.4.2 溶剂解吸-气相色谱法测定

按标准方法 GBZ/T160.42-2004 操作。用活性炭管采样, 二硫化碳解吸后进样, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

取 CS₂ 溶液 1mL 至 10mL 比色管中, 分别加入苯、甲苯和二甲苯标准溶液各 1μL, 混匀; 用砂轮割开一支已活化检验合格的炭管, 将其中活性炭倒入比色管中, 摇匀; 取上清液 0.2mL, 加入盛有 0.9mLCS₂ 标液的 10mL 比色管中, 混匀; 将混合液逐级稀释 2 倍, 配成如表 1 所示的标准系列。取 1μL 各稀释液和相应 CS₂ 空白试剂进样, 每个样进 3 次, 扣除空白后绘制标准曲线。苯、甲苯和二甲苯的线性为:

表 1 溶剂解吸-气相色谱法标准系列(μg/mL)

管号	1	2	3	4	5
苯	8.787	21.97	43.94	87.87	175.74
甲苯	8.669	21.67	43.35	86.69	173.38
二甲苯	8.668	21.67	43.34	86.68	173.36

苯: $Y = 9 \times 10^{-8}X + 0.0015 \quad R^2 = 0.9995$

甲苯: $Y = 9 \times 10^{-8}X + 0.0016 \quad R^2 = 1$

二甲苯: $Y = 9 \times 10^{-8}X + 0.002 \quad R^2 = 0.9994$

3 结果与讨论

3.1 热解吸-气相色谱法

3.1.1 热解吸方式的影响

按标准方法中热解吸步骤操作, 解吸量非常低。本实验改进解吸方式, 延长了解吸达到平衡的时间,

并与标准方法进行对比。以苯为例, 取 3 支含苯标准的炭管进行热解吸, 收集 100mL 气体, 进样 1mL, 每支样进样 3 次。三种热解吸方式如下:

(1) 将活性炭管放入 350℃ 的热解吸仪中, 温度有所下降, 待温度回升至 350℃ 后, 开启载气, 以 50mL/min 的流量吹扫, 并用 100mL 干净注射器收集解吸气体至其刻度。

(2) 将活性炭管放入 350℃ 的热解吸仪中, 开载气吹扫数秒, 排空解吸系统内的空气后(也称“氮气保护”), 关闭载气, 待温度回升至 350℃ 后, 计时 5min, 然后再开载气, 以 50mL/min 的流量吹扫, 100mL 干净注射器收集解吸气体至其刻度。

(3) 将活性炭管放入 350℃ 的热解吸仪中, 开载气吹扫数秒, 排空解吸系统内的空气后, 关闭载气, 待温度回升至 350℃ 后开载气, 以 50mL/min 的流量吹扫, 5min 后, 100mL 干净注射器收集解吸气体至其刻度。

结果见表 2, 方法(3) 色谱峰杂而乱; 方法(1) 炭管合格率 54.5%; 方法(2) 炭管合格率 91.7%。可见, 方法(2) 为较佳的解吸方法。方法(1) 中不合格的 5 支炭管用方法(2) 重新处理, 又有 3 支合格, 合格率达 60%。

表 2 活性炭管预处理(以苯为例)

热解吸方法	活性炭管数(支)	合格炭管数(支)	合格率(%)
(1)	11	6	54.5
(2)	12	11	91.7
(3)	干扰峰非常多		

3.1.2 时间和温度对解吸的影响

在相同条件下, 甲苯和二甲苯的热解吸效果不如苯, 可能是三者沸点不同所致。甲苯沸点(110.7℃) 和二甲苯沸点(144℃) 均高于苯(80.1℃)。以甲苯为例, 考察解吸时间和温度对热解吸效率的影响。温度考查范围设为 350±30℃; 考察 5min 后解吸效果随时间的变化。

取甲苯标液 0.1μL, 直接注入活性炭管中, 待吸附平衡后, 分别在 320℃、340℃、360℃和 380℃温度下热解吸, 每个温度点解吸两支炭管。热解吸操作: 将炭管插入热解吸仪, 载气吹扫数秒后关闭, 待温度回升至设定温度后计时, 4min 后开载气(50mL/min), 收集第一个 100mL 解吸气; 关闭载气, 10min 后收集第二个 100mL 解吸气, 同样操作, 继续收集 20min、30min、40min、50min、60min 及 70min 后的解吸气各 100mL, 气相色谱分别进样 0.5mL。检测结果见表

表 3 解吸时间和温度对解吸的影响(以甲苯为例)

时间(min)	测定含量(μg)			
	320℃	340℃	360℃	380℃
5	—	0.0134	—	—
10	0.0129	0.0252	0.0135	0.0136
20	0.0126	0.0425	0.0240	0.0131
30	0.0127	0.0507	0.0573	0.0143
40	—	0.0471	0.0829	0.0196
50	—	0.0513	0.0665	0.0263
60	—	0.0292	0.0526	0.0307
70	—	0.0250	—	0.0277
80	—	—	—	0.0244

注:— 表示解吸量太小, 可忽略

从表 3 可见, 时间和温度对解吸率有较大影响。在固定温度下, 解吸量随时间大致呈正态分布, 开始时解吸量较少, 随时间延长, 解吸量逐渐增大, 在某一时段达最大, 随后解吸量又逐渐减少。不同温度下, 最大解吸量的时段不同, 如 340℃, 30~50min 内, 解吸量最大; 380℃, 50~70min 内, 解吸量最大。另一方面, 最大解吸量随温度不同而变化。如 340℃ 时, 最大解吸量为 0.0513μg; 360℃, 为 0.0829μg; 380℃, 为 0.0307μg。

综合比较, 340℃ 出峰快, 360℃ 解吸率最高, 达最大值时间约 40min。然而, 即使在 360℃, 甲苯解吸率也不足 20%, 且解吸时间太长, 无实用性。

3.1.3 不同炭管对热解吸率的影响

实验结果表明, GH-1 型活性炭管对除苯外的甲苯和二甲苯的回收率都非常低。因此, 考察和比对了中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所研制的标准活性炭管(定值日期: 2003 年 7 月 10 日), 热解吸条件和操作步骤同 3.1.2, 气相色谱进样 1mL, 测定结果见表 4。结果表明, 对两种炭管, 三者回收率仍然很低。其中, 甲苯回收率小于 1%; 二甲苯基本检测不到。可见, 活性炭管的差异并非影响解吸率的主要因素。

表 4 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所标准炭管的热解吸结果

时间(min)	测定含量均值(μg)		
	苯	甲苯	二甲苯
5	0.0221	0.0126	0.0008
10	0.0166	0.0125	0
20	0.0171	0.0124	0
30	0.0166	0.0124	0
40	0.0171	0.0125	0
50	0.0183	0.0126	0
60	0.0182	0.0126	0

实验发现中国疾控中心炭管中标准物质是随解吸时间(5min~ 60min) 缓慢释放的,表现在 GC 检测值随时间差别不大(除去二甲苯外);标准活性炭管的好处是炭管插入热解吸仪后能迅速达到解吸平衡,从而大大缩短热解吸时间。但在 3.1.2 中,炭管解吸率随时间大致呈正态分布。原因可能是炭管中加入的各标液是采取直接注射方式,在炭管内未扩散均匀,形成了明显的浓度梯度,故解吸时出现上述规律。

3.1.4 活化对活性炭管的影响

徐东群等^[6] 在使用市售活性炭纤维前,将其在高纯氮气保护下于 550℃ 活化 8h,临用前在 20mL/min 高纯氮气流下于 375℃ 活化 5min。刘刚等^[7] 采集室内空气中的 VOCs 之前,将采样管高纯氮气的条件下于 200~ 300℃ 活化 2h。

本实验使用的是市售炭管,使用前将炭管活化时间延长至 3.5h,并与相同活化方式下仅活化 5min 的炭管作对比。以甲苯为例进行实验。取甲苯标液 1μL,注入已活化 3.5h 的炭管中,氮气保护下,于 360℃ 热解吸,具体操作同前,气相色谱进样 1mL。结果见表 5。对比不同活化时间两支炭管的解吸效果,活化 3.5h 的炭管,最大值出现的时间缩短了,但对甲苯解吸率无明显改善。

表 5 活化 3.5h 炭管的加标回收(以甲苯为例)

时间(min)	含量均值(μg)	
	活化 3.5h 的炭管	活化 5min 的炭管
5	0.0126	—
10	0.0203	0.0135
20	0.0618	0.0240
30	0.0705	0.0573
40	0.0496	0.0829
50	0.0339	0.0665
60	0.0243	0.0526

3.1.5 苯的加标回收率和精密度

采用直接注射法,取苯标准溶液 0.1μL,注入 5 支活性炭管中,待吸附均匀后,将炭管插入 350℃ 的热解吸仪,通载气数秒,然后关闭载气,待温度回升后,计时 3min,再以 50mL/min 的载气吹扫,用干净注射器收集 100mL 解吸气,气相色谱进样 0.5mL。测定结果见表 6。

采用 CS₂ 稀释法考察精密度。取苯、甲苯和二甲苯标准溶液各 0.1mL,加入盛 0.9mL CS₂ 溶液的 10mL 比色管中,混匀;取 0.5μL 液体,注入检验合格的活性炭管中,每支比色管注样 10 支;取 3 支含苯标准的活性炭管进行热解吸,收集 100mL 气体,进

样 1mL,每支进样 3 次。解吸 5min,结果见表 7。同样操作,甲苯和二甲苯未检出。

表 6 苯的回收率

样品编号	含量(μg)	测定值(μg)	回收率(%)
苯 1	0.43935	0.43880	99.9
苯 2	0.43935	0.43940	100.0
苯 3	0.43935	0.46240	105.2
苯 4	0.43935	0.41190	93.8

表 7 苯测定的精密度

样品	含量均值(μg)						RSD(%)	
	1	2	3	4	5	6		X _{平均}
苯	0.2407	0.2243	0.2114	0.2376	0.2181	0.2138	0.2243	5.52

比较双者测定结果发现,在相同条件下,对相同含量的苯,直接注射法测定结果高于 CS₂ 稀释法的测定结果。可见,用 CS₂ 稀释进样对活性炭管吸附和解吸均有较大影响。估计是 CS₂ 的加入对活性炭吸附性能产生了影响。

3.2 溶剂解吸-气相色谱法

3.2.1 标准活性炭管的溶剂解吸

将中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所标准活性炭管按标准方法进行溶剂解吸,测定结果见表 8。采用标准曲线法计算回收率,结果见表 9。

表 8 标准活性炭管的溶剂解吸结果

标准编号	苯		甲苯		二甲苯	
	标准值(μg)	测定含量(μg)	标准值(μg)	测定含量(μg)	标准值(μg)	测定含量(μg)
GBW(E)080237	29.7±1.2	27.15	69.2±3.0	70.24	50.9±2.2	51.36
GBW(E)080238	67.1±3.2	66.56	165.6±11.6	173.88	121.0±9.2	124.51

表 9 标准活性炭管的回收率

标准样品	回收率(%)		
	苯	甲苯	二甲苯
GBW(E)080237	91.4	101.5	100.9
GBW(E)080238	97.7	105.0	102.9

3.2.2 标准溶液的溶剂解吸

测定结果见表 10,回收率在正常范围内(100±10%),RSD 符合要求(<10%)。

表 10 标准溶液的溶剂解吸结果

物质	含量(μg)	测定值(μg)	回收率(%)	RSD(%) (n=6)
苯	0.1757	0.1704	97.0	2.17
甲苯	0.1734	0.1799	103.8	2.25
二甲苯	0.1734	0.1809	104.3	2.13

3.3 热解吸-气相色谱法与溶剂解吸-气相色谱法比对

测定结果见表 11。

表 11 热解吸-气相色谱法与溶剂解吸-气相色谱法对比

	苯		甲苯		二甲苯	
	热解吸	溶剂解吸	热解吸	溶剂解吸	热解吸	溶剂解吸
相关系数(R^2)	0.9917	0.9995	0.9968	1	0.9935	0.9994
标准炭管解吸率 (%)	< 10	91.4~97.0	< 1	101.5~105.0	-	100.9~102.9
加标回收率 (%)	93.8~105.3	97.0	< 20	103.8	-	104.3
RSD (%) (n=6)	5.52	2.17	-	2.25	-	2.13

注: - 表示未测出

从表 11 可见, 热解吸和溶剂解吸气相色谱法检测苯系物时差异明显。从标准曲线的相关性、测定精密度、标准管解吸率、加标回收率各方面考虑, 溶剂解吸法都明显好于热解吸法。除苯外, 热解吸法对甲苯和二甲苯的回收率极低。通过改变热解吸方式、解吸时间和温度、炭管活化条件等, 虽可以适当提高解吸率, 但仍无法满足要求。主要原因在于:

(1) 活性炭管对沸点较低的化合物苯有较好的效果, 但对沸点较高的甲苯和二甲苯, 其吸附、解吸率大大下降;

(2) 解吸后的进样方式有一定影响。本实验仅取数个 100mL 解吸气体, 由于炭管的解吸量是长时间连续释放, 故无法保证解吸气体全部进入色谱仪。这种影响对沸点较高的甲苯和二甲苯较明显;

(3) 一次热解吸仪无法满足要求, 对于浓度较低的气体效果差。

相比之下, 溶剂解吸法准确可靠, 对苯系物回收率都在 95% 以上, 精密度高。不足之处是分析过程中需要毫升级洗脱液, 这就需增加采样量, 延长采样时间, 且该法消耗大量有毒二硫化碳溶剂, 对环境及人体产生危害。

4 结 论

(1) GBZ/T 160. 42-2004 中热解吸-气相色谱法对热解吸条件交待不明确, 缺乏指导性。本实验证明, 不能与色谱相连的热解吸仪, 或是没有冷阱的普通一次解吸仪, 无法满足低浓度、沸点较高的甲苯和二甲苯的检测要求。其次, 按标准中“氮气以 50mL/min 流量于 350℃ 下解吸至 100mL, 解吸气供测定”

操作, 结果重现性非常差。

(2) 热解吸-气相色谱法只对苯效果好, 对甲苯和二甲苯无法满足要求, 准确性和重现性都很差; 溶剂解吸-气相色谱法对苯、甲苯和二甲苯的解吸效果好, 准确度高, 重现性好, 适合空气中苯系物的测定。

(3) 市售活性炭管在使用前需在适当温度下, 氮气吹扫进行活化处理, 活化时间约 5min, 检验合格方可使用。若不活化, 炭管不确定的空白值将影响测定结果的准确性。

(4) 解吸方式、解吸时间和温度对热解吸率有较大的影响。为了确保样品解吸完全, 解吸时间要足够长。不同温度下所需的解吸时间不同。

(5) 建议修改并明确标准方法 GBZ/T 160. 42-2004 中测定甲苯和二甲苯的热解吸操作条件。参照《室内空气质量标准》, 将热解吸仪规定为与气相色谱相连的热解吸仪, 或带冷阱的二次解吸仪, 用填充 Tenax-GC 采样管采集甲苯和二甲苯后直接连入气相色谱, 加热解吸进行分析。回收率在 98% 以上。

参考文献

[1] 杜忠贞, 谢平会, 杨征武. 大气中苯系物气相色谱分析现状[J]. 海峡预防医学杂志, 1999, 5(4): 45-46.
[2] GBZ/T 160. 42-2004, 工作场所空气有毒物质测定, 芳香烃类化合物[S].
[3] 李亚栋, 李 友, 应 波, 等. 室内空气污染物的监测方法[J]. 中国预防医学杂志, 2002, 3(9): 182-185.
[4] 徐伯洪, 阎慧芳. 工作场所有害物质监测方法[M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003.
[5] 关 胜. 室内空气中挥发性有机物快速测定方法研究[D]. 四川大学硕士研究生论文, 2004.
[6] 徐东群, 崔九思, 韩克勤, 等. 活性炭纤维吸附/热解吸/毛细管气相色谱法测定低浓度 VOCs 的方法[J]. 环境化学, 1999, 18(11): 566-572.
[7] 刘 刚, 虞爱旭, 吴 龙. 用吸附管采集分析室内空气中挥发性有机物[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(7): 819-820.