

监测技术 ·

热脱附 - 气相色谱法测定环境空气中芳烃和卤代烃

李英堂, 李 伟, 赖荣晖

(齐鲁石化公司环境监测站, 山东 淄博 255400)

摘 要:建立了热脱附 - 气相色谱法测定环境空气中 9 种芳烃和卤代烃方法。阐述了样品管制备、采样袋预处理、现场采样和实验富集等过程。采用保留时间定性、外标法定量。进行了自动热脱附仪的吸附和解吸效率的试验, 各组分的吸附效率均在 97% 以上, 解吸效率达 98.9%。最低检出质量浓度氯乙烯为 0.0003 mg/m^3 、1,2-二氯乙烷和 1,2-二氯丙烷为 0.0002 mg/m^3 、苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、苯乙烯和邻二甲苯均为 0.0001 mg/m^3 。试图以不更换 Tenax TA 吸附剂标准冷阱来测定齐鲁石化环境空气中特征污染物乙烯, 由于冷阱对乙烯的二级吸附未能很好地解决, 试验效果不理想, 有待进一步研究。

关键词:热脱附 - 气相色谱法; 芳烃; 卤代烃; 环境空气; 石油化工

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2004)01-0029-03

To Determine Aromatic Hydrocarbon and Halogenated Hydrocarbon in Ambient Air with Heat Desorption - GC

LI Ying-tang, LI Wei, LAI Rong-hui

(Environmental Monitoring Station of Qilu Petrochemistry Industry Corporation, Zibo, Shandong 255400, China)

Abstract: Method to determine nine kinds of aromatic hydrocarbon and halogenated hydrocarbon in ambient air with heat desorption - GC was studied. The procedure about sample vitro making, sample bag pre-treat, sampling and enrichment in-site was discussed. To detect with retention time method for qualitative analysis, and with external standard method for quantitative analysis. Experiment was undertaken to test the effect of absorption and de-absorption of automatic heat desorption. All elements' absorption effect was more than 97%, the average de-absorption effect was 98.9%. The lowest detection mass concentration was that: chloroethane was 0.0003 mg/m^3 , 1,2-dichloroethane and 1,2-dichloropropane were 0.0002 mg/m^3 , benzene, methyl benzene, p-dimethylbenzene, vinylbenzene and o-dimethylbenzene were all 0.0001 mg/m^3 . Try to detect the characteristic pollutant of ethylene in ambient air, without changing Tenax TA absorbent standard cool trap, but the test result was not good because of the absorption of ethylene.

Key words: Heat desorption - GC; Aromatic hydrocarbon; Halogenated hydrocarbon; Ambient air; Petrochemistry industry

石油化工企业环境空气中的污染物大部分为芳烃和卤代烃, 一般用气相色谱法测定。气体采样常以活性炭吸附, 再解吸到有机试剂中, 采取直接进样或顶空进样分析, 操作步骤较多。今采用自动热脱附装置, 简化了操作过程, 并提高了分析精度。

1 试验

1.1 主要仪器和试剂

Auto System XL 气相色谱仪带 FID 检测器, PE 公司; ATD 400 自动热脱附仪, PE 公司。氯乙烯、

1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯标准气, 中国标准物质研究中心配制。

1.2 样品管的制备

取长 90 mm、外径 6.4 mm 底端装有不锈钢丝网的不锈钢空管(PE 公司), 用真空泵装填 60 目 ~

收稿日期: 2003-03-24; 修订日期: 2003-11-03

作者简介: 李英堂(1962—), 男, 山东莱州人, 工程师, 大学, 从事环境监测和管理工作。

80 目 Tenax TA 吸附剂达到空管标线,再用安装器压好另一端不锈钢丝网。将装填好的样品管放入 300 加热炉恒温烘烤 8 h,放入热脱附仪中,通高纯氮,在 300 吹扫 1 h,本底测定符合要求即可。

1.3 采样袋的预处理

新购的 5 L 无吸附气袋,在使用前用高纯氮充满气袋,并保持 12 h,进行总烃测定,检验是否有残留有机溶剂。如有残留溶剂,再用高纯氮充满气袋,打开气袋阀,放入 100 烘箱中烘 8 h,中间可用高纯氮置换数次。这样可消除气袋残留有机溶剂对分析的影响,使用过的气袋也可用此法处理。

1.4 现场采样

现场采样有 2 种方法,一是用 KC-6D 型大气采样器在现场连接样品管,按一定校正流量定时采样富集。Tenax TA 吸附剂对有机物有较强的扩散吸附能力,为克服采样误差,采样后要及时用密封帽将样品管封好,带回实验室进行热脱附分析。另一种是在现场用处理过的 5 L 无吸附气袋采样,置换后充满气袋,关上阀,带回实验室进行富集和热脱附分析。后者可避免现场采样富集过程中由于电源、仪器等问题造成的误差,同时解决了多点采样时采样器不足或现场无交流电源等问题。

1.5 实验室富集

将现场采集的 5 L 气样,用 KC-6D 型大气采样器连接样品管,以样品管校正流量为 0.10 L/min 采集 30 min,并换算成标准状态(273K,101.3 kPa)下的富集气量。

1.6 分析条件

1.6.1 气相色谱仪分析条件

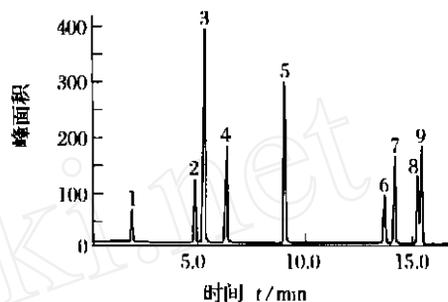
AT-5 非极性石英毛细管柱 30 m x 0.32 mm x 1.0 μm。柱温 40,保持 2 min,以 3 /min 升温,至 85 时,再以 40 /min 升温至 250 /min,保持 2 min;进样器温度 250;检测器温度 250;载气 N₂ 流量 2.0 mL/min; H₂ 40 mL/min; 空气 350 mL/min。

1.6.2 自动热脱附仪脱附条件

样品管热脱附温度 300;热脱附时间 15 min。冷阱为装填 Tenax TA 吸附剂(60 目~80 目)20 mg 标准冷阱;冷阱捕集温度 -25,升温速率 2400 /min;热脱附温度 300;热脱附保持时间 25 min;冷阱进口分流 20 mL/min;冷阱出口分流 10 mL/min;传输线温度 200。

1.7 定性

用待测物与标样的保留时间对照定性,保留时间的范围为绝对保留时间 ±0.2%。氯乙烯、1,2-二氯乙烷、苯、1,2-二氯丙烷、甲苯、乙苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯绝对保留时间分别为 1.970 min、4.897 min、5.283 min、6.357 min、9.047 min、13.690 min、14.140 min、15.262 min 和 15.410 min。各组分分离的色谱图见图 1。从分离情况看,各组分达到了较好的分离,特别是对难以分离的苯乙烯和邻二甲苯。



1—氯乙烯; 2—1,2-二氯乙烷; 3—苯; 4—1,2-二氯丙烷; 5—甲苯; 6—乙苯; 7—对二甲苯; 8—苯乙烯; 9—邻二甲苯

图 1 测定组分分离色谱峰

1.8 定量

采用外标法定量。用 ALPHA-2 样品吸附采样器(PE 公司),以 5.0 mL/min 流量采集各测定组分标准气 0.5 min,然后分别对吸附管进行热脱附色谱分析,测定各组分的校正因子,校正因子=(峰面积测定均值-空白测定均值)/校正量,见表 1。

1.9 空白

样品管和冷阱中装填 Tenax TA 吸附剂,它为聚 2,6-二苯基对苯醚(最高使用温度 375),在热脱附过程中,会产生极微量的有机物,能在灵敏度较高的色谱分析中被检测出,故需作空白测定。处理好的样品管和冷阱的本底空白值基本上是固定的,见表 1。

1.10 吸附效率

采用 ALPHA-2 样品吸附采样器串联 2 只样品管,以 5.0 mL/min 流量,采集各测定组分标准气 0.5 min,对前、后样品管分别进行热脱附色谱分析,按吸附效率=(前样品管测定值-样品管空白值)/(前样品管测定值+后样品管测定值-2倍样品管空白值)计算各组分的吸附效率,见表 1。

1.11 解吸效率

解吸效率完全同测定吸附效率方法,只是用一只样品管采集标准气,然后对其作两次热脱附色谱分析。按解吸效率 = (吸附标样管第一次测定值 - 吸附管空白值) / (吸附标样管第一次测定值 + 吸附标样管第二次测定值 - 2 倍吸附管空白值) 计算各组分的解吸效率,见表 1。

1.12 精密度

用 ALPHA - 2 样品吸附采样器以 5.0 mL/min、每次 0.5 min 重复采集各组分标准气,进行热脱附色谱分析,计算其相对标准偏差,见表 1。

1.13 最低检出质量浓度

实验测得各测定组分最低检出峰面积响应值为 3 000,则各组分最低检出质量浓度 = 3 000 / (校正因子 × 富集气量),见表 1。

表 1 方法的实验性能指标

测定物	保留时间 t/min	校正因子	空白测定值 m/μg	吸附效率 / %	解吸效率 / %	相对标准差 / %	最低检出质量浓度 /(mg·m ⁻³)
氯乙烯	1.970	3.806e + 6	0.012 0	97.3	98.9	8.3	0.000 3
1,2- 二氯乙烷	4.897	4.335e + 6	0.000 7	99.8	99.9	5.6	0.000 2
苯	5.283	1.853e + 7	0.003 4	99.5	99.9	5.5	0.000 1
1,2- 二氯丙烷	6.357	5.596e + 6	0.000 5	99.9	99.9	5.3	0.000 2
甲苯	9.047	1.223e + 7	0.001 5	98.6	99.9	5.7	0.000 1
乙苯	13.690	8.855e + 6	0.000 5	98.0	99.9	5.9	0.000 1
对二甲苯	14.140	9.254e + 6	0.001 4	98.9	99.9	6.0	0.000 1
苯乙烯	15.262	8.194e + 6	0.004 1	98.0	99.9	5.6	0.000 1
邻二甲苯	15.410	8.679e + 6	0.000 3	97.9	99.9	5.9	0.000 1

1.14 样品分析

根据齐鲁石化的布局特点,选取具代表性的 5 个监测点位,进行了 2 次/月监测,各测定组分的检出率为 100 %。

2 结果与讨论

通过对环境空气中有机污染物分析及分析方法的探讨,认为热脱附与气相色谱仪联用,是目前国内进行环境空气中有机物分析较先进的一种分析技术。由于二级热脱附产生的组分带宽约为 1 s,因此采用二级热脱附方式是毛细管色谱分析中最佳选择。

从方法的实验性能指标及环境空气监测分析的结果看,该方法适合齐鲁石化环境空气中芳烃和

卤代烃的监测,能准确反映环境空气中有机物的污染状况及环境质量状况。

Tenax TA 吸附剂在常温下对低碳烃类的吸附效果较差。由于 ATD 400 自动热脱附仪的冷阱不能经常更换,曾试图在不更换 Tenax TA 吸附剂标准冷阱的情况下,对齐鲁石化环境空气中特征污染物乙烯进行分析,样品管中分别填装了 5A 分子筛和 TDX - 01、TDX - 02,进行多次吸附和脱附试验,效果均不理想。原因是尽管解决了样品管对乙烯的富集问题,但由于冷阱没有更换,冷阱对乙烯的二级吸附问题没有得到解决。因此,用热脱附对环境空气中芳烃与卤代烃富集分析,若要同时兼顾测定乙烯,还需作进一步地试验研究。

· 简讯 ·

南水北调东线江苏段 2003 年 11 月水质状况

按照《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002)进行评价,2003 年 11 月份江苏省南水北调 13 个水质监控断面中,仅有 4 个断面符合 Ⅲ 类标准。徐州单集闸、李集桥和沙庄桥 3 个断面水质为 Ⅲ 类,超 Ⅲ 类标准的项目为溶解氧、高锰酸盐指数、化学需氧量和氨氮;徐州蔺家坝、宿迁马陵翻水站、临淮乡、淮安五岔河口、扬州三垛西大桥、江都西闸 6 个断面水质为 Ⅳ 类,超 Ⅳ 类标准的项目为溶解氧、高锰酸盐指数、化学需氧量和氨氮。与 2002 年同期相比,3 个断面水质变差,3 个断面水质好转,4 个断面水质持平(2002 年有 3 个断面没测)。

摘自江苏省环境监测中心《环境监测工作通讯》2003 年第 11 期