

· 监测技术 ·

氯苯类化合物在大气中分布特征探究

许行义, 刘劲松, 许亚璐, 钟光剑
(浙江省环境监测中心, 浙江 杭州 310012)

摘要:建立环境空气和有组织废气排放模拟污染源,以玻璃纤维滤膜+玻璃棉和活性炭为吸附材料采集大气中氯苯类化合物,使用气相色谱法测定各组分,考察氯苯类化合物在大气气相和颗粒物中的分布特征。结果显示,环境空气和固定污染源有组织排放废气中一氯代至四氯代苯类各组分主要分布在大气气相中,颗粒物中少有分布,说明现行环境监测方法以固体吸附剂采集测定大气中的氯苯类化合物可行。

关键词:氯苯类化合物;分布特征;气相色谱法;大气

中图分类号:O657.7⁺1 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2019)01-0048-03

Study on Distribution Characteristic of Chlorobenzenes in Atmosphere

XU Xing-yi, LIU Jin-song, XU Ya-lu, ZHONG Guang-jian
(Zhejiang Environmental Monitoring Center, Hangzhou, Zhejiang 310012, China)

Abstract: In this paper, chlorobenzenes from ambient air and simulated stationary pollution source were collected by glass fiber filter membrane plus glass wool, activated carbon as the adsorption material, and determined by gas chromatography. The distribution characteristic of chlorobenzenes in gaseous phase and particulate matter were discussed. The results showed that from monochlorobenzene to tetrachlorobenzene compounds in ambient air or stationary pollution source, each monomer was mainly distributed in gas phase, and rarely in particulate phase, confirming that current environmental monitoring method for chlorobenzenes determination by using solid adsorbent was feasible.

Key words: Chlorobenzenes; Distribution characteristic; Gas chromatography; Atmosphere

氯苯类化合物及其衍生物是化工、医药、制革、电子等行业广泛使用的化工原料、有机合成中间体和有机溶剂,具有不同程度的毒性、生物累积性和持久性,对环境具有潜在危害。其易在含脂肪丰富的组织中蓄积,且大多具有致癌、致畸、致突变性的特点,被很多国家列入环境优先控制污染物^[1]。

现行大气中氯苯类化合物监测方法,一般是利用固体吸附剂(如高分子多孔小球型载体 GDX 系列^[2-3]、活性炭^[4]等)捕集目标化合物后测定^[5],而有关氯苯类化合物在大气气相和颗粒物中分布特征的研究报道较少。今设置无组织和有组织废气模拟排放源,选择玻璃纤维滤膜+玻璃棉捕集大气颗粒物中氯苯类化合物、活性炭吸附剂捕集大气气相中氯苯类化合物,用气相色谱法测定各目标物,以考察氯苯类化合物在大气中的分布情况,为

环境监测实践中环境空气和污染源废气中氯苯类化合物的样品采集、监测方法提供客观依据。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 型气相色谱仪,配氢火焰离子化检测器(FID),美国安捷伦公司;色谱柱 35% 苯基-甲基聚硅氧烷 DB-35ms(30 m×250 μm×0.25 μm)。

吸附采样管:均为玻璃材质,A管规格φ6 mm×120 mm,内填玻璃纤维滤膜+玻璃棉;B管φ6 mm×80 mm,内填20~40目椰壳活性炭约150 mg;C管

收稿日期:2017-12-23;修订日期:2018-12-17

基金项目:国家环境保护标准制修订基金资助项目(2014-28)

作者简介:许行义(1962—),男,湖北省沙洋人,教授级高级工程师,本科,主要从事环境监测与评价工作。

ϕ 8 mm \times 200 mm, 内填约 40 mm 玻璃棉 + 1 000 mg 椰壳活性炭。环境空气中氯苯类化合物采用 A 管 + B 管串联的方式采集, 污染源有组织排放废气中氯苯类化合物采用 C 管采集, 其中玻璃纤维滤膜、玻璃棉主要用于捕集大气颗粒物中氯苯类化合物, 活性炭用于捕集气相中氯苯类化合物。

1 000 mg/L 编号为 S-67435-R1 的氯苯类化合物标准溶液(含氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯等), 美国 AccuStandard, Inc. 公司。解吸溶剂为二硫化碳。

1.2 样品采集与保存

环境空气和废气采样装置满足《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375—2007) 和《烟气采样器技术条件》(HJ/T 47—1999) 的有关要求, 采样前对大气采样器进行流量校准, 现场采样前检查采样系统的气密性。样品应避光密封, 4 $^{\circ}$ C 以下冷藏可保存 7 d。

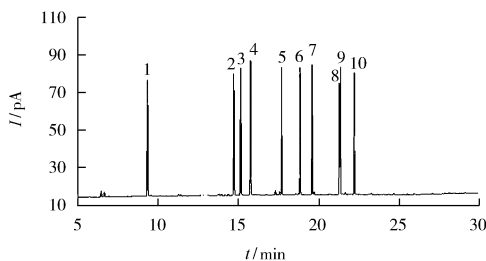
1.3 气相色谱条件

气相色谱条件参考文献[6]。

2 结果与分析

2.1 校准曲线的绘制

将 1 000 mg/L 编号为 S-67435-R1 的氯苯类化合物标准溶液配制成 1.00 mg/L ~ 20.0 mg/L 的混合标准系列, 在 1.3 条件下进样测定, 并绘制校准曲线。结果 10 种目标物的线性均为良好, 相关系数在 0.999 5 以上, 方法检出限为 0.02 mg/m³。混合标准溶液(5.00 mg/L) 的气相色谱峰见图 1。



1—氯苯; 2—1,3-二氯苯; 3—1,4-二氯苯; 4—1,2-二氯苯;
5—1,3,5-三氯苯; 6—1,2,4-三氯苯; 7—1,2,3-三氯苯; 8—
1,2,3,5-四氯苯; 9—1,2,4,5-四氯苯; 10—1,2,3,4-四氯苯。

图 1 氯苯类化合物气相色谱峰

Fig. 1 Gas chromatogram of chlorobenzene

2.2 有组织排放废气模拟源建立及分布特征试验

以氯苯类化合物标准品各约 2 g 配制成甲醇混合溶液, 选择在一个密闭的通风柜内, 将该混合溶液置于一敞开的瓷盘中, 瓷盘下以石墨加热板控温加热至约 200 $^{\circ}$ C, 通风柜内同时放置有细颗粒飞灰。以一台台扇将氯苯类混合物溶液和飞灰强制分散到通风柜内空间中, 样品采集时开启通风柜风机模拟有组织排放废气污染源, 见图 2。

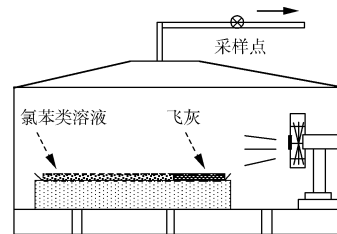


图 2 模拟有组织排放废气污染源示意

Fig. 2 Sketch of simulated stationary pollution source

选择 ϕ 8 mm \times 200 mm 吸附采样管 C 管, 以 0.5 L/min 流量采集有组织排放废气中氯苯类化合物 10 min。采样完毕, 于实验室内将采样管中的玻璃纤维滤膜和玻璃棉、活性炭分别转移至 5 mL 带塞试管中, 加入 3 mL、2 mL 二硫化碳溶剂解吸^[7], 在 1.3 分析条件下测定, 考察含不同氯原子的氯苯类化合物在污染源废气气相和颗粒物中的分布特征, 结果见表 1。由表 1 可知, 模拟的固定污染源有组织排放废气中一氯代至四氯代苯各组分也主要分布在气相中, 其含量约占氯苯类化合物总量的 90% 以上。

2.3 环境空气模拟源建立及分布特征试验

以氯苯类化合物标准品配制成质量各约 100 mg 的甲醇混合溶液, 选择在一个密闭的房间内(经测算其容积约为 11 m³), 将该溶液置于一敞开的瓷盘中, 以台扇和立扇在不同层面将氯苯类混合物强制分散到密闭房间中, 同时在台扇出风口摆放有一定量细颗粒状飞灰(废气处理设施布袋除尘器收集飞灰)。平衡约 30 min 后, 选择吸附采样管 A 管 + B 管串联的方式, 以 0.5 L/min 流量采集空气样品 40 min。样品采毕, 将 A 采样管中玻璃纤维滤膜 + 玻璃棉和 B 采样管中活性炭分别转移至 5 mL 带塞试管中, 各加入 2 mL 二硫化碳超声解吸 3 min^[5], 静置 40 min。在 1.3 分析条件下测定, 考察含不同氯原子的氯苯类化合物在大气气相和颗粒物中的分布特征, 结果见表 2。

表1 氯苯类化合物在污染源废气中分布

特征测定结果		mg/m ³					
Table 1 Result of chlorobenzenes from stationary pollution source		mg/m ³					
化合物	介质	1	2	3	4	5	6
氯苯	颗粒物	0.028	0.264	0.100	0.163	0.042	—
	气相	5.90	4.32	2.25	1.51	0.546	0.058
1,3-二氯苯	颗粒物	—	0.221	0.081	0.138	0.045	0.020
	气相	2.27	1.60	1.70	1.14	0.664	0.267
1,4-二氯苯	颗粒物	—	0.205	0.076	0.130	0.040	—
	气相	2.09	1.46	1.61	1.08	0.661	0.281
1,2-二氯苯	颗粒物	—	0.178	0.072	0.123	0.043	—
	气相	1.74	1.19	1.42	0.951	0.616	0.332
1,3,5-三氯苯	颗粒物	—	0.076	0.041	0.069	0.038	—
	气相	0.830	0.568	0.868	0.576	0.522	0.697
1,2,4-三氯苯	颗粒物	—	0.054	0.036	0.062	0.033	—
	气相	0.538	0.350	0.650	0.420	0.319	0.627
1,2,3-三氯苯	颗粒物	—	0.045	0.035	0.056	0.037	—
	气相	0.387	0.247	0.502	0.331	0.251	0.642
1,2,3,5-四氯苯	颗粒物	—	—	0.024	0.037	0.047	—
	气相	0.127	0.086	0.263	0.167	0.096	0.668
1,2,4,5-四氯苯	颗粒物	—	—	0.038	0.055	0.055	—
	气相	0.111	0.082	0.337	0.226	0.090	0.678
1,2,3,4-四氯苯	颗粒物	—	—	0.033	0.045	0.073	0.024
	气相	0.100	0.073	0.191	0.140	0.082	0.545
氯苯类	颗粒物	0.10	1.04	0.540	0.880	0.450	0.160
	气相	14.1	9.97	9.79	6.53	3.85	4.81
总量占比/%	颗粒物	0.700	9.40	5.20	11.9	10.5	3.20
	气相	99.3	90.6	94.8	88.1	89.5	96.8

表2 氯苯类化合物在环境空气中分布

特征测定结果		mg/m ³					
Table 2 Distribution characteristic of chlorobenzenes in ambient air		mg/m ³					
化合物	介质	1	2	3	4	5	6
一氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	3.79	3.82	3.82	4.00	4.00	3.56
1,3-二氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	3.22	3.34	3.38	3.53	3.53	3.15
1,4-二氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	3.30	3.42	3.45	3.62	3.62	3.22
1,2-二氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	2.96	3.06	3.10	3.26	3.25	2.90
1,3,5-三氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	1.64	1.72	1.81	1.84	1.87	1.66
1,2,4-三氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	1.18	1.23	1.32	1.34	1.35	1.20
1,2,3-三氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	0.952	0.980	1.06	1.08	1.09	0.971
1,2,3,5-四氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	0.445	0.446	0.516	0.506	0.520	0.461
1,2,4,5-四氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	0.152	0.152	0.177	0.174	0.177	0.158
1,2,3,4-四氯苯	颗粒物(A管)	—	—	—	—	—	—
	气相(B管)	0.300	0.284	0.333	0.332	0.338	0.300

由表2可知,大气中一氯代至四氯代苯类各化合物主要分布在气相中,颗粒物中分布较少(基本未检出)。

2.4 废气中氯苯类化合物的测定

根据上述试验结果,选用活性炭采样管测定浙江某化工企业厂界无组织排放废气中氯苯类化合物。结果表明,该化工企业厂界无组织排放废气中1,4-二氯苯、1,2,4,5-四氯苯化合物有检出,测定值为0.072 mg/m³~0.13 mg/m³,其余氯苯类化合物均未检出。

3 结语

通过建立环境空气和废气有组织排放模拟污染源,以玻璃纤维滤膜+玻璃棉和活性炭为吸附材料,采集测定大气气态和颗粒态中氯苯类化合物组分浓度的方式,考察了氯苯类化合物在大气气相和颗粒物中的分布特征。结果表明,环境空气中一氯代至四氯代苯类化合物各组分主要分布在气相中,颗粒物中少有分布;污染源有组织排放废气中一氯代至四氯代苯各组分也主要分布在气相中,其含量约占氯苯类化合物总量的90%以上。因此,现行环境监测方法以固体吸附剂采集、测定大气中氯苯类化合物有效可行。

[参考文献]

- [1] 许行义. 气相色谱法在环境监测中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [2] 国家环境保护总局. HJ/T 39—1999 固定污染源废气中氯苯类的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [3] 国家环境保护总局. HJ/T 66—2001 大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GBZ/T 300.81—2017 工作场所空气有毒物质测定 第81部分: 氯苯、二氯苯和三氯苯[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [5] 许亚璐, 许行义, 钟光剑, 等. 大气中氯苯类化合物在常用吸附剂上的性能探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 46-49.
- [6] 杨丽莉, 母应锋, 胡恩宇, 等. Tenax 富集-毛细管气相色谱法同时测定环境空气中12种氯苯类化合物[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(1): 104-106.
- [7] 朱月芳, 朱剑禾, 秦红兵, 等. XAD-7 吸附-毛细管柱气相色谱法测定工作场所空气中乙二醇[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(6): 48-50.