

# 直接进样气相色谱法测定固定污染源废气中

## 7 种常见挥发性有机物

蒋力民

(浙江鑫晟环境检测有限公司, 浙江 温州 325000)

**摘要:** 用六通阀直接进样毛细柱气相色谱法测定固定污染源废气中丙酮、乙酸乙酯、甲苯、乙酸丁酯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯。固定污染源废气中 7 种挥发性有机物用聚氟乙烯袋采集直接进样, DB-WAX UI (30m×0.53mm×1μm) 毛细柱分离, FID 检测器检测。结果表明丙酮、乙酸乙酯、甲苯、乙酸丁酯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯浓度分别在 1.3~26.7mg/m<sup>3</sup>、2.0~40.9mg/m<sup>3</sup>、2.1~42.0mg/m<sup>3</sup>、2.6~52.9mg/m<sup>3</sup>、2.4~47.4mg/m<sup>3</sup>、2.4~48.4mg/m<sup>3</sup>、2.4~48.4mg/m<sup>3</sup> 范围内线性关系良好, 平均加标回收率在 97.1%~110%, 相对标准偏差在 1.5%~5.9%。本方法适用于固定污染源废气中 7 种常见挥发性有机物的测定。

**关键词:** 固定污染源废气; 挥发性有机物; 直接进样; 稀释倍数

固定污染源废气挥发性有机物测定常见的国标有固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱<sup>[1]</sup>, 该方法灵敏度高但耗时长成本高, 对于浓度高的废气样品还需要预判浓度来确定稀释倍数。固定污染源废气苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法<sup>[2]</sup>, 该方法直接进样较为方便但无法测定固定污染源废气中常见的丙酮、乙酸乙酯和乙酸丁酯。本法采用六通阀直接进样测定固定污染源废气中常见的 7 种挥发性有机物具有操作简单快速的特点, 同时可以应用于固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法中气袋采集样品稀释倍数的预判。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

气相色谱仪: GC-2010 Plus 带 FID 检测器(日本岛津公司), 气体进样惰性六通阀(VICI), 100ml 玻璃注射器, 聚氟乙烯采样袋 3L (潍坊聚凯电子科技有限公司), 氮气中丙酮、乙酸乙酯、甲苯、乙酸丁酯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯标准混合气体分别为 10.3、10.4、10.2、10.2、10.0、10.2、10.2μmol/mol(上海伟创标准气体分析技术有限公司), 氮气中苯、乙苯、邻二甲苯标准混合气体分别为 1.9、10.2、10.4μmol/mol(上海伟创标准气体分析技术有限公司), 氮气中甲醇 201mg/m<sup>3</sup>(上海伟创标准气体分析技术有限公司)

### 1.2 方法

### 1.2.1 标准曲线的绘制

用高纯氮气将氮气中丙酮、乙酸乙酯、甲苯、乙酸丁酯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯标准混合气依次稀释，分别得到丙酮 1.34、5.34、13.4、21.4、26.7mg/m<sup>3</sup>；乙酸乙酯 2.04、8.18、20.4、32.7、40.9mg/m<sup>3</sup>；甲苯 2.10、8.40、21.0、33.6、42.0mg/m<sup>3</sup>；乙酸丁酯 2.64、10.6、26.4、42.3、52.9mg/m<sup>3</sup>；对二甲苯 2.37、9.48、23.7、37.9、47.4mg/m<sup>3</sup>；间二甲苯 2.42、9.68、24.2、38.7、48.4mg/m<sup>3</sup>；邻二甲苯 2.42、9.68、24.2、38.7、48.4mg/m<sup>3</sup> 浓度的标准系列。六通阀进样 1ml，以各挥发性有机物浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，用最小二乘法绘制标准曲线。

### 1.2.2 样品处理及测定

将采过样的聚氟乙烯采样袋接入六通阀直接进样 1ml。

气相色谱分析条件：色谱柱 DB-WAX UI (30m×0.53mm×1μm)，FID 检测器，初始柱温 35°C 保持 2min，升温速率 10°C/min 升至 80°C 保持 5min。气化室温度和检测器分别为 180°C 和 200°C。载气：高纯氮气，恒线速度控制模式，线速度 35.0cm/s，分流进样，分流比 8，高纯氢气流量 40ml/min，空气流量 400ml/min，尾吹气流量 30ml/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线、线性范围和检出限

混合气体中含丙酮、乙酸乙酯、甲苯、乙酸丁酯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯浓度分别在 1.3~26.7mg/m<sup>3</sup>、2.0~40.9mg/m<sup>3</sup>、2.1~42.0mg/m<sup>3</sup>、2.6~52.9mg/m<sup>3</sup>、2.4~47.4mg/m<sup>3</sup>、2.4~48.4mg/m<sup>3</sup>、2.4~48.4mg/m<sup>3</sup> 范围内线性关系良好标准曲线方程分别为：

$$\text{丙酮 } y=730.790x-57.6526(r=0.9998)$$

$$\text{乙酸乙酯 } y=573.968x-18.7270(r=0.9999)$$

$$\text{甲苯 } y=1493.88x+33.3730(r=0.9999)$$

$$\text{乙酸丁酯 } y=640.408x-27.9837(r=0.9998)$$

$$\text{对二甲苯 } y=1409.41x+74.3333(r=0.9995)$$

$$\text{间二甲苯 } y=1385.19x+35.4224(r=0.9997)$$

$$\text{邻二甲苯 } y=1345.65x+38.5462(r=0.9994)$$

按环境监测分析方法标准制订技术导则 HJ168-2020 计算，丙酮、乙酸乙酯、甲苯、乙酸丁酯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯检出限分别为 0.3mg/m<sup>3</sup>、0.4mg/m<sup>3</sup>、0.3mg/m<sup>3</sup>、0.5mg/m<sup>3</sup>、0.3mg/m<sup>3</sup>、0.3mg/m<sup>3</sup>、0.4mg/m<sup>3</sup>。以 4 倍方法检测限为方法定量限，方法定量限

分别为 1.2mg/m<sup>3</sup>、1.6mg/m<sup>3</sup>、1.2mg/m<sup>3</sup>、2.0mg/m<sup>3</sup>、1.2mg/m<sup>3</sup>、1.2mg/m<sup>3</sup>、1.6mg/m<sup>3</sup>。根据工业涂装工序大气污染物排放标准<sup>[3]</sup>。苯系物大气排放限值为 40mg/m<sup>3</sup>，大气污染特别排放限值 20mg/m<sup>3</sup>；乙酸酯类大气排放限值为 60mg/m<sup>3</sup>，大气污染特别排放限值 50mg/m<sup>3</sup>，可见本法满足排放标准的要求。

## 2.2 精密度和准确度

通过配制低、中、高浓度空白加标样品，重复测定 6 次并计算相对标准偏差和回收率。实验室内的相对标准偏差为 1.5%~5.9%，平均加标回收率为 97.1%~110%。见表 1

表 1 精密度和加标回收率试验结果(n=6)

化合物	回收率%	RSD%
	低、中、高	低、中、高
丙酮	107、98.5、106	4.6、3.0、1.6
乙酸乙酯	102、100、102	5.6、3.2、1.5
甲苯	104、99.5、104	3.0、3.5、2.8
乙酸丁酯	105、100、105	5.9、4.3、3.4
对二甲苯	108、98.3、108	4.9、4.6、4.2
间二甲苯	110、98.8、110	4.0、4.4、4.1
邻二甲苯	106、97.1、106	4.6、4.5、5.4

## 2.3 毛细管柱的选择

因目标物含对二甲苯,间二甲苯选择极性毛细柱,比较了安捷伦超高惰性柱 DB-WAX UI (30m×0.53mm×1μm) 与 HP-INNOWAX (30m×0.32mm×0.5μm) 毛细柱分析 7 种挥发性有机物。发现 DB-WAX UI (30m×0.53mm×1μm) 大口径厚液膜柱由于柱容量大可以选择更低的分流比从而灵敏度更高。国标固定污染源废气苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法,亦采用聚乙二醇大口径厚液膜毛细柱所以选择 DB-WAX UI (30m×0.53mm×1μm)。

## 2.4 气化室温度的选择

分别选择 130℃、150℃、180℃、200℃气化室温度,结果发现 180℃时峰形最佳,所以选择气化室温度为 180℃。

## 2.5 分流比的选择

比较选择 5、8、10 分流比。分流比为 5 时峰变宽，实际样品分离度下降。分流比为 10 时灵敏度降低。分流比为 8 时峰形好，具有较高灵敏度，所以选择分流比为 8。

## 2.6 干扰试验

实际废气样品成分比较复杂，选择 10 种挥发性有机物进行干扰测试。配制含丙酮、乙酸乙酯、甲醇、苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯混合气按照方法设定的色谱条件分离测试，结果见图 1。图 1 表明各种有机物基本上实现分离。谱图中各色谱峰依次为丙酮（3.26min）、乙酸乙酯（4.22min）、甲醇（4.42min）、苯（5.08min）、甲苯（6.76min）、乙酸丁酯（7.36min）、乙苯（8.66min）、对二甲苯（8.86min）、间二甲苯（9.04min）、邻二甲苯（10.4min）。

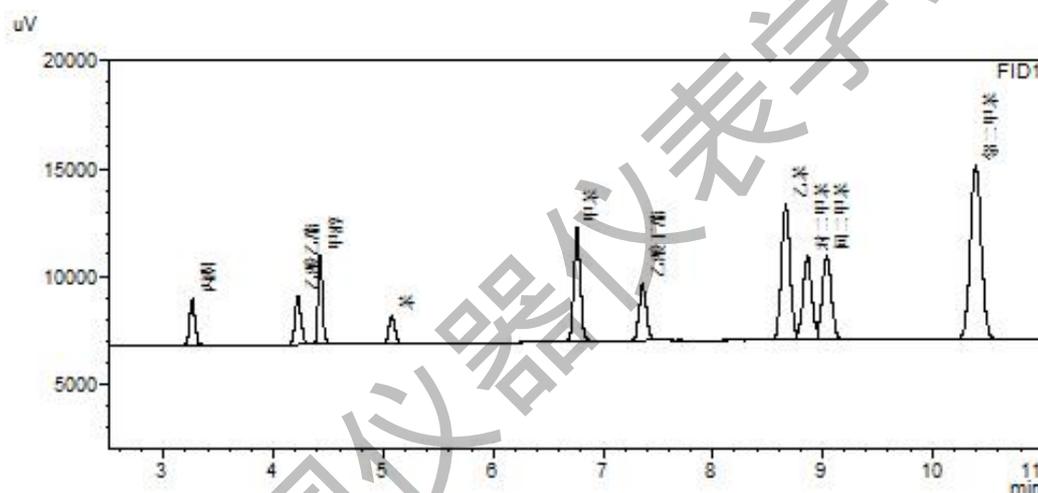


图 1 干扰试验色谱图

## 2.7 实际样品测定及 HJ734-2014 气袋样品稀释倍数的预判

在应用固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法 HJ734-2014 测定固定污染源废气挥发性有机物时发现该标准的测定上限太低。以标准曲线最高点 1000ng，气袋里废气样品最少转移 150ml 来计算，测定上限仅为 6.7mg/m<sup>3</sup>，而实际采集的气袋样品经常超过测定上限，所以要预判浓度来确定稀释倍数。准确的预判稀释倍数对于数据的准确性和提高工作效率是很关键的。HJ734-2014 提到可以用非甲烷总烃预监测浓度。非甲烷总烃预监测浓度来确定稀释倍数的缺点是它测的是总浓度，无法知道各组分的浓度，其次非甲烷总烃对于含氧化合物测定灵敏度低于烃类<sup>[4]</sup>，对预估稀释倍数产生困难。

某一固定污染源排气筒气袋采集的样品测定非甲烷总烃为 10.6mg/m<sup>3</sup>，预判稀释倍数为 2。样品稀释 2 倍采集 150ml 用 HJ734-2014 测得乙酸乙酯超过标准曲线最高点，预判稀

释倍数失败，这是因为该废气样品以乙酸乙酯为主，其非甲烷总烃响应低导致。用本法直接进样测得废气中丙酮  $1.4\text{mg}/\text{m}^3$ ，乙酸乙酯  $27.9\text{mg}/\text{m}^3$ ，甲苯  $1.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。实际样品色谱图见图 2，预判稀释倍数为 5。样品稀释 5 倍采集 150ml 用 HJ734-2014 测得乙酸乙酯为 811ng 未超过标准曲线最高点。

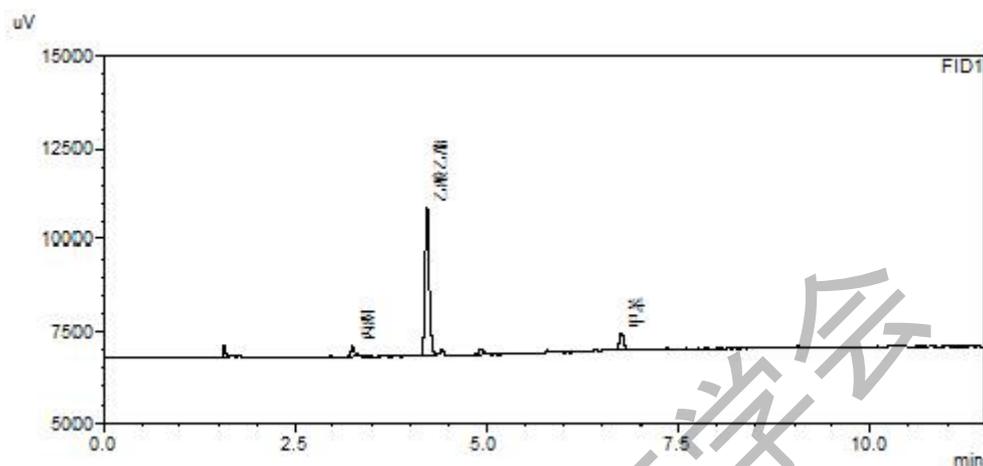


图 2 实际样品色谱图

### 3 结论

采用六通阀直接进样气相色谱法测定固定污染源废气中 7 种常见挥发性有机物方便快捷，同时可应用于固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法气袋采集样品稀释倍数的预判和数据比对具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] HJ734-2014 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法 [S].
- [2] HJ1261-2022 固定污染源废气 苯系物的测定气袋采样/直接进样-气相色谱法[S].
- [3] DB33/2146-2018 工业涂装工序大气污染物排放标准[S].
- [4]李明芳.大气中挥发性有机物与非甲烷总烃的定量比较[J].中国新技术新产品, 2019(8):51