

涂装废气中苯系物测定方法的改进

胡清启¹ 孙宁² 耿亚丹¹

1 宁波普洛赛斯检测科技有限公司 2 禹治环境科技(浙江)有限公司

DOI:10.12238/eep.v7i5.2069

[摘要] 在HJ 584-2010《环境空气苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》的基础上,通过改变程序升温条件,使得正丁醇和对二甲苯完全分离,从而避免了废气中正丁醇对苯系物检测的干扰,检测结果更加准确、可靠。

[关键词] 涂装废气; 苯系物; 气相色谱法

中图分类号: X701 **文献标识码:** A

Improvement of determination method of benzene series in paint exhaust gas

Qingqi Hu¹ Ning Sun² Yadan Geng¹

1 Ningbo Process testing Technology Co., LTD

2 Yuzhi Environmental Technology (Zhejiang) Co., LTD

[Abstract] On the basis of HJ 584-2010 "Determination of benzene series in ambient air by activated carbon adsorption/carbon disulfide desorption - gas chromatography", n-butanol and p-xylene were completely separated by changing the temperature program conditions, thus avoiding the interference of n-butanol in the waste gas to the detection of benzene series, and the detection results were more accurate and reliable.

[Key words] Painting exhaust gas; Benzene series; Gas chromatography

苯系物,是一类包含苯及其衍生物的有机化合物。苯系物对人体健康具有严重的危害性,它们可以通过呼吸道、胃肠道和皮肤、黏膜进入人体,对血液、神经、生殖系统造成损害,还可能引起光化学烟雾和二次污染,对环境造成严重影响。因此,国家及地方对废气中苯系物的排放也制定了一系列排放标准,如GB 16297-1996、GB 31570-2015、GB 37824-2019、GB 41616-2022、DB33/2146-2018等均对苯系物的排放作出具体规定。同时国家对废气中苯系物的检测也发布了一系列标准,如HJ 583-2010、HJ 584-2010、HJ 644-2013、HJ 734-2014、HJ 1261-2022等,在以上检测方法中,以HJ 584-2010方法最为简便、经济且适用范围较广而被广泛采用。

在涂装行业中,由于工艺中使用油漆、稀释剂、固化剂等均含有苯系物成分的原辅材料,在其排放的废气中苯系物尤为突出。笔者通过翻阅该行业中某公司塑机配件生产项目环境影响报告表,其涂装工序所用的油漆、稀释剂、固化剂成分中均含有二甲苯、乙苯和正丁醇,据了解,正丁醇有促进涂料流平作用,正丁醇与二甲苯的混合溶剂广泛用于氨基烘漆和环氧树脂漆。如果涂装废气中含有苯系物和正丁醇,按HJ 584-2010气相色谱条件进行测试分析,色谱图上正丁醇与对二甲苯完全重合,实验室在后期数据处理上可能会误把正丁醇当作对二甲苯,从而导

致检测结果的错误。鉴于此,笔者通过改变色谱程序升温条件,使得正丁醇和对二甲苯完全分离,从而避免了废气中正丁醇对苯系物检测的干扰,使得检测结果更加准确、可靠。另外对改进后方法的标准曲线及线性、准确度、精密度和检出限等做了大量试验和分析,验证了该方法的可行性,对测定涂装废气中苯系物具有指导意义,其它含正丁醇成分的废气中苯系物的检测也可作为参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器

气相色谱仪(FID检测器);

毛细管柱DB-FFAP, 30m×0.32mm×0.50 μm;

10 μL微量进样针;

其它一般实验室用仪器及玻璃器具。

1.2 试剂

苯(色谱纯);

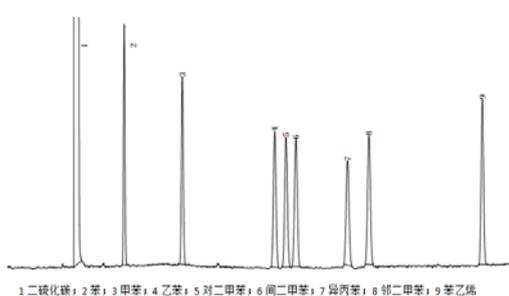
甲苯(色谱纯);

乙苯(色谱纯);

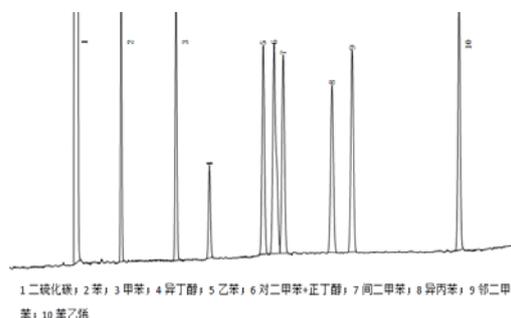
邻二甲苯(色谱纯);

对二甲苯(色谱纯);

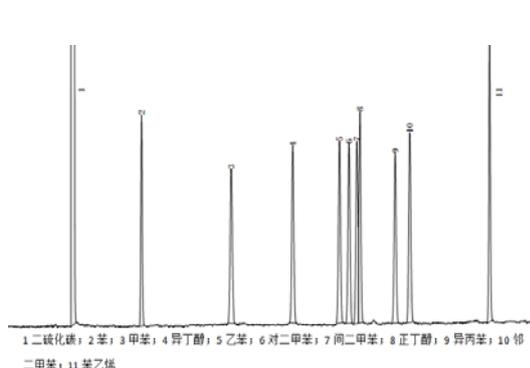
间二甲苯(色谱纯);



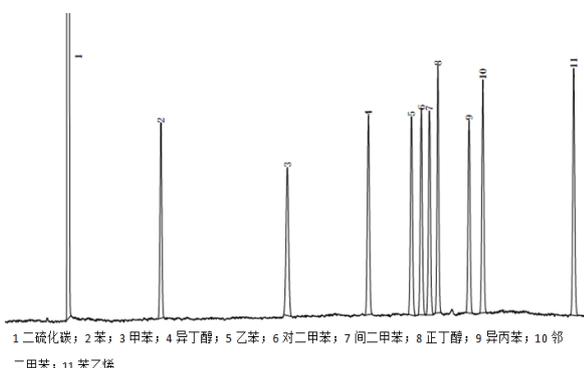
谱图 1



谱图 2



谱图 3



谱图 4

异丙苯(色谱纯);
 苯乙烯(色谱纯);
 异丁醇(色谱纯);
 正丁醇(色谱纯);
 二硫化碳(色谱纯, 科密欧);
 其它一般实验室清洗用试剂;
 去离子水。

1.3 试验方法

称取适量的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯和苯乙烯于一定体积的二硫化碳中配置苯系物混合标准贮备液, 另再称取适量的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、苯乙烯、异丁醇和正丁醇于一定体积的二硫化碳中配置苯系物及丁醇混合标准贮备液, 再通过稀释制备成相应的苯系物混合标准使用液和苯系物及丁醇混合标准使用液, 再按HJ 584-2010《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸气相色谱法》中气相色谱进样条件进样, 得出色谱图进行比较。

笔者通过改变HJ 584-2010中气相色谱升温程序进行摸索, 找出正丁醇最佳分离条件。在得出气相色谱最佳进样条件后, 在此基础上按照HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》要求进行方法验证, 包括标准曲线制作、精密度试验、加

标回收试验和检出限等。

2 试验过程

2.1 色谱条件摸索

程序升温条件	色谱图	组分分离效果
65℃保持10min, 以5℃速率升温到90℃保持2min(苯系物混合标准使用液进样1μL)	谱图 1	分离效果较为理想, 各组分均能达到基线分离
65℃保持10min, 以5℃速率升温到90℃保持2min(苯系物及丁醇混合标准使用液进样1μL)	谱图 2	对二甲苯和正丁醇出峰时间重合, 严重干扰检测结果
40℃保持10min, 以10℃速率升温到80℃保持1.5min, 再以5℃速率升温到90℃保持5min(苯系物及丁醇混合标准使用液进样1μL)	谱图 3	正丁醇与间二甲苯未完全分离
40℃保持10min, 以5℃速率升温到80℃保持1.5min, 再以10℃速率升温到90℃保持2min(苯系物及丁醇混合标准使用液进样1μL)	谱图 4	分离效果较为理想, 各组分均能达到基线分离

2.2 标准曲线制作

分别取适量苯系物混合标准贮备液,将其稀释配制质量浓度依次约为0.5mg/L、1.0mg/L、10mg/L、20mg/L、50mg/L的标准系列,在上述最优色谱条件下进样,制作标准曲线如下:

组分	工作曲线	相关系数 r
苯	$f(x)=624.46x-148.60$	0.9998
甲苯	$f(x)=684.61x-99.33$	0.9996
乙苯	$f(x)=696.21x-277.60$	0.9992
对二甲苯	$f(x)=690.18x-234.04$	0.9991
间二甲苯	$f(x)=716.06x-207.81$	0.9992
邻二甲苯	$f(x)=716.26x-166.92$	0.9996
异丙苯	$f(x)=638.96x-115.66$	0.9993
苯乙烯	$f(x)=669.09x-139.39$	0.9992

2.3 精密度试验

分别取适量苯系物混合标准贮备液,将其稀释配制质量浓度依次约为0.1mg/L、10mg/L、40mg/L的低、中、高三个浓度样品,在上述最优色谱条件下每个浓度样品进样6次,计算相对标准偏差如下:

组分	样品浓度	相对标准偏差 RSD, %	组分	样品浓度	相对标准偏差 RSD, %
苯	低 (0.1mg/L)	3.1	间二甲苯	低 (0.1mg/L)	3.4
	中 (10mg/L)	2.0		中 (10mg/L)	2.1
	高 (40mg/L)	1.5	甲苯	高 (40mg/L)	1.9
甲苯	低 (0.1mg/L)	2.9	邻二甲苯	低 (0.1mg/L)	2.4
	中 (10mg/L)	2.2		中 (10mg/L)	2.0
	高 (40mg/L)	1.3	甲苯	高 (40mg/L)	2.0
乙苯	低 (0.1mg/L)	3.6	异丙苯	低 (0.1mg/L)	2.8
	中 (10mg/L)	2.8		中 (10mg/L)	1.7
	高 (40mg/L)	2.4		高 (40mg/L)	1.8
对二甲苯	低 (0.1mg/L)	3.7	苯乙烯	低 (0.1mg/L)	3.0
	中 (10mg/L)	2.5		中 (10mg/L)	2.3
	高 (40mg/L)	2.6		高 (40mg/L)	1.6

2.4 加标回收试验

对苯系物中8个组分进行加标回收试验,加标量为10 μg,在上述最优色谱条件下重复进样6次,计算加标回收率如下:

组分	加标回收率	组分	加标回收率
苯	92.1%~103%	间二甲苯	92.6%~103%
甲苯	93.2%~101%	邻二甲苯	93.6%~102%
乙苯	90.9%~105%	异丙苯	92.8%~101%
对二甲苯	91.6%~103%	苯乙烯	91.9%~99.3%

2.5 检出限

色谱检测器恰能产生与基线噪声相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质最小量为检出限,一般为基线噪声的两倍。笔者以基线噪声的两倍对各组分检出限进行计算如下:

组分	检出限 (mg/m ³)	组分	检出限 (mg/m ³)
苯	1.0×10^{-3}	间二甲苯	1.4×10^{-3}
甲苯	1.0×10^{-3}	邻二甲苯	1.1×10^{-3}
乙苯	1.2×10^{-3}	异丙苯	1.1×10^{-3}
对二甲苯	1.3×10^{-3}	苯乙烯	1.3×10^{-3}

注: 采样方法过程参照 HJ 584-2010,以采样体积 10L 计。

3 分析与讨论

3.1 方法的符合性

从以上校准曲线的相关性、准确度、精密度实验结果来看,标准曲线的相关系数均大于0.999,加标回收率在90.9%~105%,相对标准偏差RSD为1.3%~3.7%,满足了一般检测方法对标准曲线、准确度和精密度的要求,色谱条件优化后的检出限仍满足HJ 584-2010方法要求。

3.2 方法的优势

笔者认为在测定含正丁醇的喷涂废气中苯系物时,优化后的色谱条件能使正丁醇与苯系物完全分离,能有效避免实验室在后期数据处理上误把正丁醇当作对二甲苯,保证检测结果的准确性。

4 结论

活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法测定涂装废气中苯系物改进后的方法在准确度、精密度和检出限方面基本能满足日常检测需要,方法可行,对含正丁醇的喷涂废气中苯系物时具有指导意义。

【参考文献】

[1]HJ 584-2010《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸 气相色谱法》[S].

[2]DB33/2146-2018工业涂装工序大气污染物排放标准[S].

作者简介:

胡清启(1988--),男,汉族,浙江宁波人,本科,工程师,研究方向: 环境检测及管理。

孙宁(1986--),女,汉族,浙江宁波人,本科,工程师,研究方向: 环境检测及管理。

耿亚丹(1992--),女,汉族,浙江宁波人,本科,助理工程师,研究方向: 环境检测及管理。