

GC 法测定固定污染源废气中氯苯类化合物

GC-155

摘要：本文建立了气相色谱仪检测固定污染源废气中 10 种氯苯类化合物的分析方法，分析结果表明：在此分析条件下，氯苯类化合物分离良好。参考标准 HJ1079-2019，在 1.0~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 5 个浓度点范围内，所有氯苯类组分的线性回归系数 R^2 大于 0.998。所有氯苯类的仪器检出限小于 0.04 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，实际测试信噪比均大于 3，标准中污染源及无组织废气检出限要求都在 0.2-0.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 之间，满足标准要求。采用次低点浓度 2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液重复 6 次测试得到所有物质的 RSD 都小于 4.0%，被测物质的空白样品加标回收率在 74.37%~104.87%，重复性和回收率良好。

关键词：气相色谱仪 固定污染源 氯苯类

氯苯类化合物 (chlorobenzenes,CBs) 是一类持久性有机污染物，广泛应用于医药、农药、染料、助剂等领域，可以合成多种重要的农药、医药和染料。由于氯苯类容易在含脂肪丰富的组织中蓄积，且大多有“三致”效应，因此也被列入环境优先控制污染物。

2019 年 12 月发布的 HJ 1079-2019《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》中规定了测定污染源中氯苯类的气相色谱检测方法及其检出限要求，

并将于 2020 年 6 月 30 日实施。与被替代标准 HJ/T 39-1999 和 HJ/T66-2001 相比，新标准检测的氯苯种类由 3 种增加至 10 种，检出限降低。

本文参考 HJ 1079-2019《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》标准，建立了污染源中氯苯类的气相色谱分析方法，分离良好，分析时间短，满足标准 HJ 1079-2019 要求。

■ 实验部分

1.1 仪器及前处理耗材

气相色谱仪：Nexis GC-2030

活性炭采样管： $\Phi 6 \times 80$ mm，内装椰壳活性炭，两段 (A)100 mg/(B)50 mg 玻璃材质采样管

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-624，(30 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm)

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _140 $^{\circ}\text{C}$ _
10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

进样口温度：260 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱压力：56.8 kPa

柱流量：1.8 ml/min

恒线速度：31.0 cm/s

进样方式：不分流进样

进样量：1.0 μL

检测器温度：300 $^{\circ}\text{C}$

氢气流量：32 mL/min

空气流量：200 mL/min

尾吹流量：24 mL/min

1.3 样品前处理

将采集到的固定污染源废气及厂界样品的活性炭吸附采样管，去掉两端的密封胶帽，A 段和 B 段分别转移至 2 ml 的进样瓶中，在各个进样瓶中加入 1.00 ml 的二硫化碳，密封。涡旋仪震荡 1 min，静置约 30 min，待测。

■ 结果讨论

2.1 标准溶液色谱图

以二硫化碳为溶剂配制浓度为 20.0 $\mu\text{g/ml}$ 的氯苯混合标准溶液，10 种氯苯化合物的色谱图见图 1，相关化合物信息见表 1。

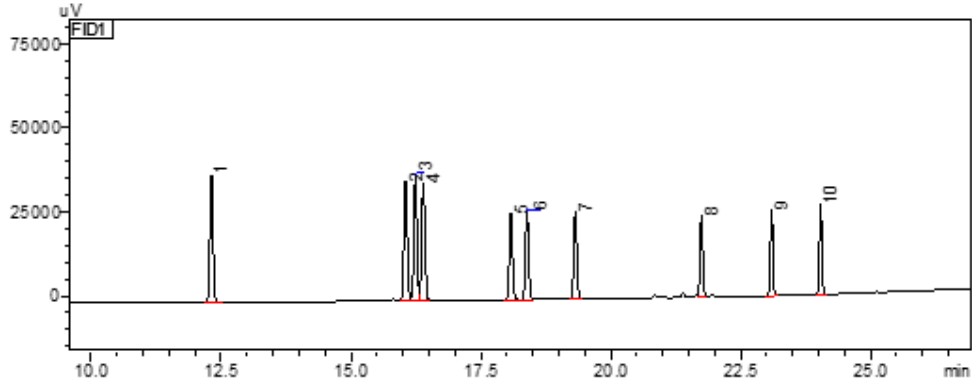


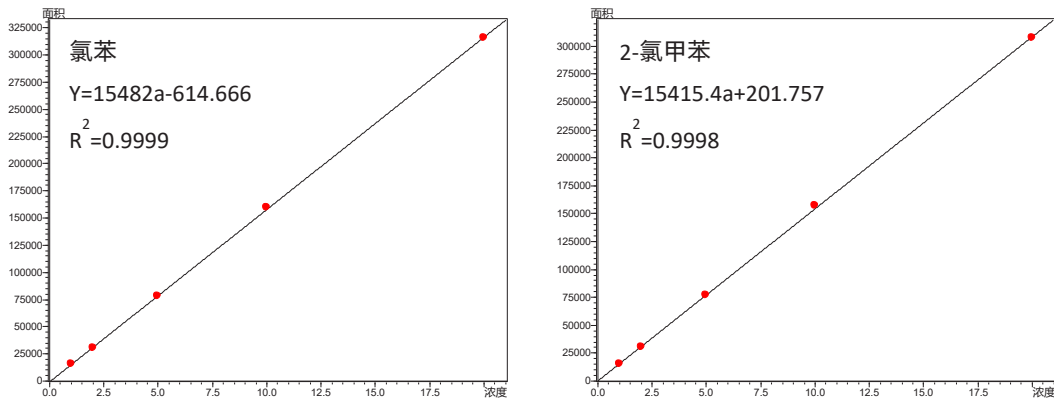
图 1 10 种氯苯类物质色谱图 (10.0 $\mu\text{g/ml}$)

表 1 氯苯类化合物信息

No.	组分名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	氯苯	chlorobenzene	108-90-7	12.316
2	2-氯甲苯	2-chlorotoluene	95-49-8	16.050
3	3-氯甲苯	3-chlorotoluene	108-41-8	16.241
4	4-氯甲苯	4-chlorotoluene	106-43-4	16.398
5	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene	95-50-1	18.083
6	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	541-73-1	18.385
7	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	106-46-7	19.319
8	1,3,5-三氯苯	1,3,5-trichlorobenzene	120-82-1	21.744
9	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	108-70-3	23.096
10	1,2,3-三氯苯	1,2,3-trichlorobenzene	87-61-6	24.042

2.2 标准曲线与检出限

配制 5 个不同浓度的系列标准品溶液，制作校准曲线，浓度分别为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/ml}$ 。以目标组分浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，见图 2。



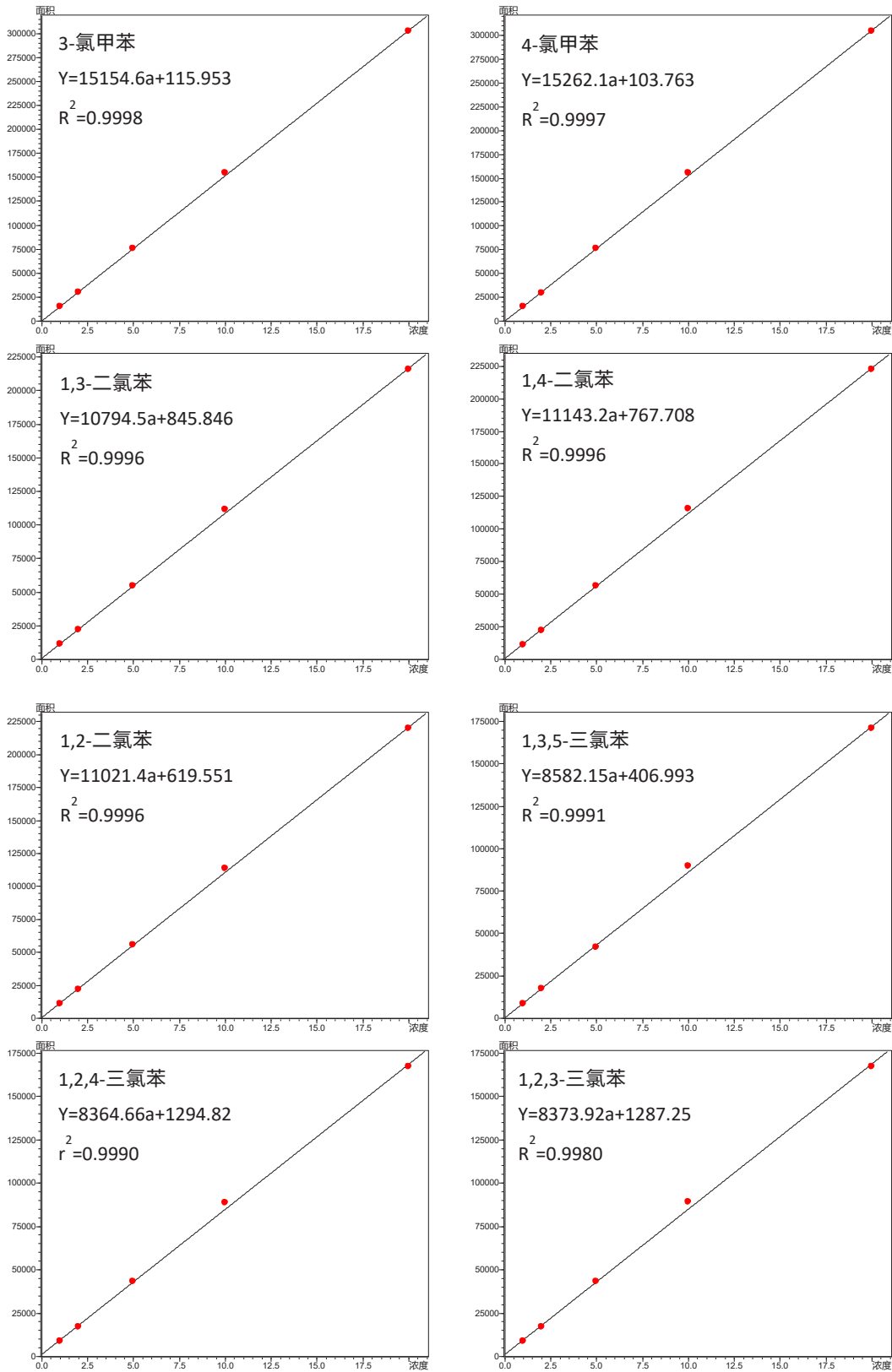


图 2 氯苯类校准曲线

以 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 浓度标样 3 倍信噪比计算仪器检出限，检出限结果如下表 2 所示。

表 2 氯苯类线性相关系数和仪器检出限 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

No.	组分名称	相关系数 r^2	检出限
1	氯苯	0.999	0.022
2	2-氯甲苯	0.999	0.022
3	3-氯甲苯	0.999	0.022
4	4-氯甲苯	0.999	0.024
5	1,3-二氯苯	0.999	0.031
6	1,4-二氯苯	0.999	0.028
7	1,2-二氯苯	0.999	0.030
8	1,3,5-三氯苯	0.999	0.033
9	1,2,4-三氯苯	0.999	0.028
10	1,2,3-三氯苯	0.998	0.026

2.3 重复性结果

取标线次低点 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，具体结果见表 3。

表 3 氯苯类组分重复性结果

No.	组分名称	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	氯苯	33761	33845	33728	32502	33430	34183	1.72
2	2-氯甲苯	33108	33079	33661	31838	32418	33541	2.11
3	3-氯甲苯	32360	32443	32257	31262	31871	32579	1.52
4	4-氯甲苯	32552	32547	32607	31253	31996	33079	1.96
5	1,3-二氯苯	23651	23671	23657	22515	23171	24912	3.33
6	1,4-二氯苯	24296	24399	24114	23173	23842	25168	2.73
7	1,2-二氯苯	23535	23521	23517	22945	22688	24173	2.23
8	1,3,5-三氯苯	18222	18155	18264	18049	18502	19492	2.89
9	1,2,4-三氯苯	18034	17879	17814	17951	17780	17472	1.09
10	1,2,3-三氯苯	17645	17600	17695	17102	17231	17382	1.39

2.4 实际样品测试

对某化工厂固定污染源及厂界样品进行前处理后，上机测试得到色谱图信息见图 3，具体测试结果见表 4。

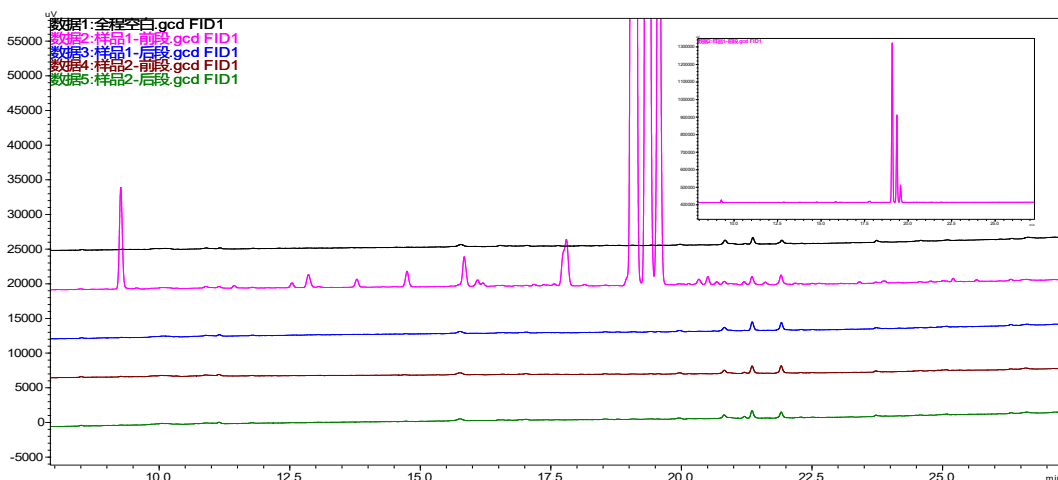


图 3 样品色谱图，从上依次为空白，1号前后段，2号前后段，右上角为1号前段全图

表 4 实际样品测试结果

No.	组分名称	结果浓度 (µg/ml)				
		样品 1 前段	样品 1 后段	样品 2 前段	样品 2 后段	全程空白
1	氯苯	0.22	N.D	N.D	N.D	N.D
2	2- 氯甲苯	0.26	N.D	N.D	N.D	N.D
3	3- 氯甲苯	0.12	N.D	N.D	N.D	N.D
4	4- 氯甲苯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
5	1,3- 二氯苯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
6	1,4- 二氯苯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7	1,2- 二氯苯	190.49	N.D	N.D	N.D	N.D
8	1,3,5- 三氯苯	0.55	N.D	N.D	N.D	N.D
9	1,2,4- 三氯苯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
10	1,2,3- 三氯苯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

注：N.D 表示未检出

2.5 回收率结果

对空白样进行加标实验，加标量为 5.0 µg/ml，平行三次，考察回收率及重复性，实际加标回收结果，RSD 及加标回收率见表 5。

表 5 加标回收率及重复性实验结果

No.	组分名称	加标浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	测定结果 ($\mu\text{g/ml}$)			RSD%	平均回收率 (%)
			1	2	3		
1	氯苯	5.0	5.126	5.290	5.248	1.632	104.43
2	2-氯甲苯	5.0	5.089	5.130	5.118	0.412	102.25
3	3-氯甲苯	5.0	5.219	5.263	5.248	0.427	104.87
4	4-氯甲苯	5.0	5.132	5.164	5.184	0.508	103.20
5	1,3-二氯苯	5.0	4.907	4.988	4.980	0.900	99.17
6	1,4-二氯苯	5.0	4.871	4.912	4.927	0.591	98.07
7	1,2-二氯苯	5.0	4.549	4.672	4.598	1.344	92.13
8	1,3,5-三氯苯	5.0	4.762	4.799	4.814	0.559	95.83
9	1,2,4-三氯苯	5.0	4.184	4.179	4.183	0.063	83.64
10	1,2,3-三氯苯	5.0	3.729	3.722	3.705	0.332	74.37

■ 结论

本文建立了气相色谱仪检测固定污染源废气中 10 种氯苯类化合物的分析方法，分析结果表明：参考标准 HJ 1079-2019，在 1.0-20.0 $\mu\text{g/ml}$ 浓度范围内，所有氯苯类的线性回归系数 R^2 大于 0.998。所有氯苯类的仪器检出限小于 0.04 $\mu\text{g/ml}$ ，满足标准要求。采用次低点浓度 2.0 $\mu\text{g/ml}$ 的标准溶液重复 6 次测试得到所有物质的 RSD 都小于 4.0%，被测物质的空白样品加标回收率在 74.37%~104.87%，重复性和回收率良好。本方法可应用于固定污染源废气中氯苯类化合物的测定。

岛津应用云

