

# 热脱附法分析环境空气中苯系物的影响因素

黄小玲 关凯强 李彩霞 徐文才 黄蕾

中国石化塔河炼化质量计量检验中心 新疆 阿克苏 842000

**摘要:** 本研究旨在探讨热脱附法在分析环境空气中苯系物时的影响因素。通过对采样监测点位的选取, 采样流量及时间, 吸附管, 环境因素, 样品的输送保存, 前处理热脱附, 仪器校准和计算结果等方面的研究, 明确了各因素对苯系物测定结果准确性和精密度的影响。实验结果表明, 采样流量、采样时间、热脱附温度和时间以及色谱柱类型等均会显著影响苯系物的分析结果。优化这些因素可以提高热脱附法分析环境空气中苯系物的性能, 为准确评估环境空气质量提供可靠的技术支持。

**关键词:** 苯系物; 环境空气; 热脱附; 影响因素

## 1 引言

苯系物通常包括苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯以及苯乙烯等化合物, 属于挥发性有机物(VOCs)的范畴。在企业中, 苯系物的监测直接对接国家环保标准要求, 目前国家标准将色谱热脱附分析方法作为分析环境空气中苯系物的主要手段之一。热脱附气相色谱法是将空气中的苯系物利用Tenax吸附管采集, 其测定方式遵循相关标准<sup>[1]</sup>。借助热脱附仪进行高温加热, 促使样品从吸附剂上脱离吸附, 通过氮气充当载气进入冷阱, 在冷阱中实现浓缩和富集, 随后快速加热, 使样品瞬间气化并随载气直接进入气相色谱展开分析。

热脱附法作为一种有效的样品前处理技术, 在环境空气中苯系物的检测中得到了广泛应用, 相关研究表明<sup>[2]</sup>, 气相色谱(GC)或气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析方法, 在环境空气中苯系物的检测中得到了广泛应用。在实际操作中, 热脱附法的分析结果受到多种因素的影响, 如采样过程中的吸附剂选择、采样流量和时间, 热脱附过程中的温度、时间和载气流速, 以及色谱分析条件中的色谱柱类型、升温程序和载气种类及流速等。为了提高热脱附法分析环境空气中苯系物的准确性和可靠性, 有必要系统地研究这些影响因素, 并对分析方法进行优化。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

2.1.1 气相色谱分析仪(配备氢火焰离子化检测器, FID)

本实验选用了岛津GC-2010Plus TD20气相色谱仪, 这款设备性能优越, 配备火焰离子化检测器(FID), 能够精准检测各类化合物。它能检测到低浓度的样品, 对于复杂混合物中的微量成分也能进行准确剖析。其可提

供可靠且可重复的分析结果, 有助于确保数据的质量与可靠性。能够有效分离各种复杂的化合物, 包括挥发性和半挥发性有机物。并且, 其精确的柱温箱温度控制, 能保证色谱柱在最佳温度条件下运行, 从而优化分离成效。

### 2.1.2 热脱附仪

拥有一级和二级脱附的能力。当采样管安装到热脱附仪上后, 其两端以及整个系统都必须密封良好, 防止漏气。本实验选择岛津公司TD20热脱附进行实验, 该设备能有效处理气体样品, 使得样品顺利进入色谱柱进行分析。同时, 岛津公司的色谱柱的应用在整套设备中也是重要部分之一, 其自身分离性能优势较强, 尤其在挥发性有机化合物的分离效果更好, 该设备能够实现较高的分辨率与准确的定性定量分析<sup>[3]</sup>。

2.1.3 甲醇中7种苯系物标准溶液(包括苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯)

2.1.4 吸附管(Tenax TA或Carbopack B)

2.1.5 玻璃微量注射器: 1 μL~100 μL。

2.1.6 燃烧气: 氢气, 纯度99.99%

2.1.7 载气: 氮气, 纯度99.999%

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 标准曲线的绘制

将苯系物标准物溶液用甲醇分别稀释成5、10、20、50和100 μg/mL的标准溶液, 然后通过微量注射器(1 μL)将标准溶液注入老化后的吸附管进行吸附。完成吸附的吸附管, 会通过热脱附仪的解吸处理, 随后进入气相色谱仪进行分析。在此过程中, 我们以峰面积作为纵坐标, 浓度作为横坐标, 进而绘制出标准曲线。

### 2.2.2 样品采集

采样点位的确定决定最终数据的准确性, 所选的采样点位要具有较好的代表性, 监测数据能反映一定空间

范围内的空气质量水平或空气中所测污染物的浓度。监测点位的布设和数量要满足监测目的及要求。监测点位应地处相对安全，条件相对便利的地方，周围20米范围内不得有阻碍空气流通的高大建筑，树木或其他障碍物，采样口距地面高度1.5以上，距支撑物表面1m以上。在不同的环境地点，使用大气采样器以一定的流量和时间采集环境空气样品，采样过程中注意避免吸附管受到污染，采样时，将吸附管与采样器连接，确保气流通过吸附管。

### 2.2.3 热脱附条件优化

分别设置不同的热脱附温度（200-350℃）、热脱附时间（2-10min）和载气流速（20-80mL/min），考察其对苯系物脱附效果的影响。

### 2.2.4 色谱分析条件优化

选择不同类型的色谱柱（如DB-1、DB-WAX、DB-624等），设置不同的升温程序（如初始温度30-80℃），以及不同的载气（氮气、氦气）和载气流速（1-3mL/min），考察其对苯系物分离和检测的影响。而脱附时间设定为10分钟，确保阱内的化合物能够完全脱附。将分流比例设置为20：1，保证样品在各个位置分配的均匀效果；设置出口分流为20mL/min，提升实验中系统的稳定性；脱附流量设置为21mL/min，保证阱内的化合物脱附的顺利；实验中应用了二阶段脱附模式，依据化合物不同沸点范围开展实现分阶段脱附的效果。

## 3 结果与讨论

### 3.1 采样环节的影响

#### 3.1.1 采样流量及时间的控制

在进行采样之前，需要对采样泵进行校准，以确保流量计量的准确性。采样管填充物数量有限，吸附有机物能力有限，对于高浓度的有机废气，采样管易达到饱和，从而使样品击穿，导致结果偏低，同时流量过大，会

导致吸附不完全，也会导致测定结果偏低。因此采样流量一般在0.5-1.0L/min，采样时间在15-120min，具体情况根据气相色谱仪的灵敏度以及采样管的吸附容量来确定。

#### 3.1.2 环境因素的影响

需要注意采样时的温度、湿度、风速和扬尘等因素，因为这些环境因素会对采样效率产生影响。在采样过程中，应保持温度变化相对稳定，冬季需要进行加热采样。如果空气中的水蒸气过多，也会对采样效率造成影响，因此湿度应小于90%，风速应低于2.5m/s。采样时应在下风口进行，如果风速过大（大于2.5m/s），则需要将采样管放置在百叶箱或透风箱中。如果现场大气中含有较多颗粒物，可以在采样管前端连接过滤头。

#### 3.1.3 样品的运输保存

样品采集完成后，必须迅速且谨慎地采取一系列保护措施。首先，要立即盖好采样管帽，以防止样品受到外界污染和成分变化。随后，将其放入恒温恒湿的样品箱中，放入后需再次对样品箱进行密封处理。这是为了最大程度地降低外界因素对样品的影响，避免样品在运输过程中因发生碰撞或剧烈振动而损坏。同时，要注意避免阳光直射样品箱，保持样品处于相对稳定的环境中，以确保其性质不受光照影响。在室温条件下，采集的样品应在8小时内完成测定。这是因为随着时间的推移，样品中的成分可能会发生变化，从而影响测定结果的准确性。如果无法在8小时内及时进行分析，就应当将样品放置在4℃的冰箱中保存，并且要确保在30天内完成分析。严格遵守这些时间和保存条件的要求，能够有效保证样品的有效性和测定结果的可靠性。

### 3.2 分析过程的影响

#### 3.2.1 前处理热脱附

采样管内的载气流向应与采样时的方向相反，放置时需注意方向。仪器分析条件设置如下表1：

表1 色谱仪分析条件设置参数

采样管初始温度	40℃	干吹温度	40℃	采样管脱附温度	250℃
聚焦管初始温度	40℃	干吹时间	2 min	采样管脱附时间	3 min
采样管脱附流量	30 ml/min	聚焦管脱附温度	250℃	聚焦管脱附时间	3 min

#### 3.2.2 色谱分析条件的影响

色谱柱的选择是重要因素之一，色谱柱的升温程序对分析结果也有很大影响，载气的种类和流速同样会影响苯系物的分离和检测。在进行连续测试时，如果发现被测物的保留时间超过了校准曲线中目标化合物的保留时间，应该使用标准样品确定保留时间，以确保数据的准确性。每批样品中都应带有一个中间浓度点的校核，中间浓度校核的测定值与校准曲线中相对应的浓度点的

相对误差不应超过20%。如果超过了允许的范围，则需要重新制作标准曲线。

#### 3.2.3 采样管残余组分的影响

吸吸附管的主要污染是Tenax采样管的样品残留，残留量低于校准曲线最低点的25%时无影响。使用前要抽取一定数量（建议每20个抽1个）进行空白吸附或脱附效率测试，结果须符合要求。新填充的采样管要用老化装置或热脱附仪老化，重复使用的采样管在320℃下老化至少

20分钟。老化后两端立即用密封帽密封,放密封袋或保护管中,两周内使用,否则重新老化。不同温度下采样

管安全采样体积不同,如20℃时,苯系物各组分在填充100mg Tenax-TA吸附管中的安全采样体积可参考下表2。

表2 苯系物的安全采样量

组分名称	安全采样体积/L	组分名称	安全采样体积/L
苯	3.2	二甲苯	150
甲苯	19	异丙苯	240
乙苯	90	苯乙烯	150

不同样品浓度下,仪器于脱附进程中或许难以将苯系物彻底清除,致使部分采样管内有样品留存。而且,分析结束后,倘若采样管未得到及时密封,处于高温环境时,环境里的苯系物易侵入采样管,导致组分残留。为处理这一状况,倘若实验室拥有专门用于清理采样管残余组分的设施,那么可在采样前把残余组分清除掉,

并即刻对采样管进行封存。要是没有专用的清理设施,能够借助仪器自身,通过空烧采样管的方式,结束后即刻封存采样管。上述这些举措能够在较大程度上降低采样管内组分的残余量,减少干扰。以新疆某炼化企业厂界为例,具体的分析数据见下表3:

表3 采样管组分残留对苯系物分析数据的影响

组分名称	未清理残留 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	利用设施清理 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	利用分析仪空烧 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
苯	2.71	1.97	1.85
甲苯	1.82	1.12	1.32
乙苯	1.05	0.722	0.704
二甲苯	3.44	1.94	0.593
苯乙烯	1.26	0.965	0.530

#### 4 结语

本研究针对热脱附法分析环境空气中苯系物的影响因素进行了全面且深入的探讨。本研究聚焦于环境空气中苯系物分析的热脱附法,对其影响要素展开了详尽而系统的考察。通过细致分析采样流程中的多个变量,如流量调控、时长设定、吸附管预处理技巧、环境变量考量及样品流转与存储条件,以及后续分析步骤中的热脱附优化、色谱分析参数调整与采样管残留物管理,我们累积了一系列宝贵的发现与见解。

实验数据揭示,苯系物测定结果的精确性与可靠性深受上述各环节因素的深刻影响。在采集阶段,精确调控采样流量与时长、强化吸附管预处理流程、细致监控环境条件并确保样品在运输与保存过程中的稳定性,是确保样本质量的核心所在。而在分析阶段,通过精心调整热脱附参数与色谱分析条件,我们能够显著提升分析精度与分离效能,同时,有效处理采样管中的残留成分,亦能大幅降低外部干扰。

综上所述,本研究不仅为热脱附法在环境空气苯系物分析中的应用铺设了坚实的理论与实践基础,更为提升环境监测工作的整体质量与可信度贡献了重要力量。其深远意义在于,通过精确评估环境空气质量,为公众健康保驾护航,并为环保策略的科学制定提供了坚实的数据支撑。同时,这一研究也启示我们,企业应积极拥抱技术创新,不断探索更高效、精准的监测手段,让数据成为驱动绿色转型与可持续发展的强大动力。

#### 参考文献

- [1]环境保护部.HJ 583-2010环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [2]王伯光,周炎,冯志诚.环境空气中挥发性有机化合物监测技术综述[J].环境科学与技术,2014,37(5):76-83.
- [3]胡冠九,王荟,朱冰清.环境空气中苯系物的测定方法研究进展[J].环境监测管理与技术,2013,25(3):12-17.