

提高污水中苯系物测定精准度

李超 朱正妮 王锦丽 张娣 王斌

中国石化塔河炼化质量计量检验中心 新疆 阿克苏 842000

摘要: 水质苯系物仪器目前无法成功绘制曲线, 做样分析时稳定性及重复性差, 同一样品, 分析结果差别较大, 且空白值较高, 无法消除干扰因素。因而本实验小组计划开展水质苯系物仪器的攻关, 探究曲线的制作方法, 使仪器稳定性及重复性符合标准要求, 最终培训岗位人员熟练使用水质苯系物仪器。

关键词: 苯系物; 空白值; 曲线的制作

1 引言

苯系物是指苯及衍生物的总称, 包括全部芳香族化合物。由于工业生产污染, 目前环境空气和污水中均可以检测出苯系物, 而苯系物又会挥发, 产生挥发性有机气体, 造成VOC气体污染, 苯系物气体气味难闻, 刺鼻臭气, 影响生物健康。污水中的苯系物具有生物毒性, 生物被污染影响后会造造成不可逆转的伤害。开展苯系物监测至关重要。公司按照环保要求开展废水总排中的苯系物测定, 同时地下水也需要分析苯系物, 严格监测废水和地下水苯系物排放量, 避免对外排环境和地下水系统造成污染, 牢记绿水青山就是金山银山, 以实际行动践行绿色无污染发展理念。本实验小组通过实验攻关, 以达到岗位人员熟悉掌握气相色谱法分析水中苯系物的实验原理及定性定量分析方法。通过培训使岗位人员掌握气相色谱仪的运行机理及日常实验操作步骤。能够判断水中苯系物分析时气相色谱仪条件的选择依据。牢记掌握气相色谱仪在日常实验分析中应注意的事项和实验分析安全方面的知识技能。

2 苯系物分析原理

将样品置于密闭的顶空瓶中, 在一定的温度和压力下, 顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发, 产生蒸气压, 在气液两相达到热力学动态平衡, 在一定的浓度范围内, 苯系物在气相中的浓度与水相中的浓度成正比。定量抽取气相部分用气相色谱分离, 氢火焰离子化检测器检测。根据保留时间定性, 工作曲线外标法定量^[1]。

本实验采用顶空法对实验水样进行预处理, 该方法可以将水样经过捕集吹扫加热转化成气相, 通过分析与实验水样组分一致的气相, 有效减少水样中的非挥发性成分干扰。当达到平衡条件时, 水样各组分可以在气相与液相之间遵循亨利定律。通过计算气相中的组分浓度, 从而计算出实验水样中各组分的浓度含量。

3 实验过程

本实验小组从试剂材料的选择与配制、仪器性能参数的设置、曲线的绘制、实验误差的来源与分析解决等方面进行探讨, 最终将实验误差降低至最小, 绘制出符合标准规程要求的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯的各组分曲线, 进行空白实验验证。

3.1 试剂

试剂名称	级别	生产厂家
甲醇	色谱纯	赛默飞世尔科技有限公司
盐酸	优级纯	天津市大茂化学试剂厂
氯化钠	优级纯	天津市大茂化学试剂厂
抗坏血酸	优级纯	天津市大茂化学试剂厂
1:1盐酸	/	/
高纯氮气	纯度 ≥ 99.999%	大连大特公司
高纯氩气	纯度 ≥ 99.999%	大连大特公司

3.2 仪器

3.2.1 棕色螺口采样瓶

3.2.2 本实验选择了岛津GC-2010Plus气相色谱仪, 此款设备性能较高, 拥有火焰离子化检测器(FID), 使得该仪器能够准确检测各种化合物

3.2.3 顶空进样器: 温度控制精度为±1℃。

3.2.4 具有聚四氟乙烯/硅氧烷密封垫的顶空瓶

3.2.5 移液管

3.2.6 玻璃微量注射器: 10μl~100μl。

3.2.7 我们购买甲醇中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)自行按照曲线的浓度点进行取样配制。

3.2.8 CDS7000E吹扫捕集浓缩仪: CDS7000E拥有耐用的特点, 在整体的外形设计上紧凑小巧却功能齐全。全新的CDS7000E吹扫捕集浓缩仪以泡沫传感器为基础, 避免样品路径被污染, 更新配置新的除湿阱, 除湿效率达99%, 现在样品的气路系统还可以因故障进行更换, 同

时新材料的样品路径可以保持长久的化学惰性。

3.3 分析步骤

3.3.1 曲线绘制

组分	母液浓度 ug/ml	取样量 ml	苯 mg/l	甲苯 mg/l	乙苯 mg/l	对二甲苯 mg/l	间二甲苯 mg/l	邻二甲苯 mg/l	苯乙烯 mg/l
苯	70.8	0.005	0.00708	0.00704	0.00687	0.0074	0.00704	0.00694	0.00703
甲苯	70.4	0.02	0.02832	0.02816	0.02748	0.02844	0.02816	0.02776	0.02812
乙苯	68.7	0.05	0.0708	0.0704	0.0687	0.0711	0.0704	0.0694	0.0703
对二甲苯	71.1	0.20	0.2832	0.2816	0.2748	0.2844	0.2816	0.2776	0.2812
间二甲苯	70.4	0.40	0.5664	0.5632	0.5496	0.5688	0.5632	0.5552	0.5624
邻二甲苯	69.4	0.80	1.1328	1.1264	1.0992	1.1376	1.1264	1.1104	1.1248
苯乙烯	70.3								

添加完标液后需要立刻将顶空瓶进行密闭，轻轻振荡摇匀，按照低浓度到高浓度的顺序逐一进样分析，记录标准溶液各组分的保留时间和响应值。以各组分的六个浓度点为横坐标，以各组分对应的响应值为纵坐标，建立工作曲线。因取样量体积较小，所以在取样过程中一定要认真严谨，稍微的偏差都会导致曲线的线性无法满足标准规程的相关要求。本实验小组在曲线绘制过程中因过失偏差导致曲线绘制失败多次，建议玻璃微量注射器定期更换新的，每次用完后及时用清水冲洗干净，晾干水分，以防结垢堵塞针管。

3.3.2 瓶塞垫片密封性误差测定

本实验小组考虑实验所用顶空瓶的密封性影响实验数据，以往日常分析中忽视顶空瓶的使用次数和密封性对实验造成的误差，认为密封性误差带来的影响微乎其微，可以直接忽略不计，因此在本实验小组曲线绘制成功后，使用标液（0.02832mg/L）进行新瓶塞和旧瓶塞密封性误差分析实验，依据实验数据探讨顶空瓶密封性对实验结果的影响。

3.3.3 氯化钠加入影响测定

本实验小组认为平时操作时未考虑到实际水样是否加入氯化钠会造成分析误差，氯化钠的盐析作用在有机物挥发上有着十分显著的效果。本实验小组以加入氯化钠与不加入氯化钠处理同一标液（0.2832mg/L），进行苯系物测定，从实验数据判断氯化钠加入与否的影响。

4 结果分析

4.1 曲线绘制结果

苯曲线，相关系数为 $R = 0.9996$ ，满足线性要求。

甲苯曲线，相关系数为 $R = 0.9997$ ，满足线性要求。

乙苯曲线，相关系数为 $R = 0.9998$ ，满足线性要求。

对二甲苯曲线，相关系数为 $R = 0.9997$ ，满足线性要求。

分别向6个顶空瓶中预先加入3g氯化钠，依据下表完成标准溶液制备：

间二甲苯曲线，相关系数为 $R = 0.9998$ ，满足线性要求。

邻二甲苯曲线，相关系数为 $R = 0.9996$ ，满足线性要求。

苯乙烯曲线，相关系数为 $R = 0.9999$ ，满足线性要求。

综上所述可以得出，本实验小组在使用全新的玻璃微量注射器后，严格按照各组分的浓度点取样量进行取样，可以成功的绘制出各组分的标准曲线。其中苯乙烯曲线，相关系数为 $R = 0.9999$ ，为本次实验最优曲线，相关系数最高。

4.2 瓶塞垫片密封性误差测定结果如图1所示



旧瓶塞

新瓶塞

图1

本实验小组进行实验验证，实验采用一个全新的顶空瓶和一个用了多次的顶空瓶进行对比实验，从实验数据得出全新的顶空瓶结果（苯：0.028mg/L、甲苯：0.019mg/L、乙苯：0.030mg/L、邻二甲苯：0.024mg/L、间二甲苯：0.029mg/L、对二甲苯：0.030mg/L、苯乙烯：0.029mg/L）大于用了多次的顶空瓶结果（苯：0.019mg/L、甲苯：0.015mg/L、乙苯：0.016mg/L、邻二甲苯：0.017mg/L、间二甲苯：0.016mg/L、对二甲苯：0.019mg/L、苯乙烯：0.018mg/L），全新的顶空瓶结果数据满足标液要求。因为用了多次的顶空瓶密封性不满足实验要求，所以造成实验数据偏低。

4.3 氯化钠的加入对比结果如图2所示

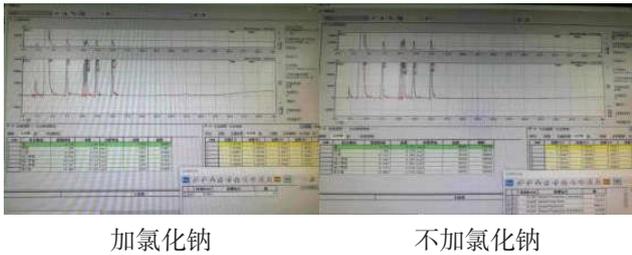


图2

氯化钠可以提高水样的离子浓度，降低有机化合物在水中溶解度的作用。添加氯化钠可以发挥盐析作用，进而使水样中的有机物挥发性得到提高，当达到最大挥发性时，各组分可以具有较高的灵敏度。从实验数据可以得出，加入氯化钠后实验数据结果（苯：0.271mg/L、甲苯：0.276mg/L、乙苯：0.256mg/L、邻二甲苯：0.270mg/L、间二甲苯：0.263mg/L、对二甲苯：0.263mg/L、苯乙烯：0.276mg/L）大于不加入氯化钠的实验结果（苯：0.164mg/L、甲苯：0.164mg/L、乙苯：0.136mg/L、邻二甲苯：0.143mg/L、间二甲苯：0.113mg/L、对二甲苯：0.139mg/L、苯乙烯：0.132mg/L），结果更稳定。所以每次进行实验分析时都应该加入氯化钠，以达到最大挥发性。

4.4 空白结果

绘制曲线后进行蒸馏水空白实验，空白也要加入氯化钠，从结果看出，各组分均未检出，空白满足实验要

求小于检出限0.002mg/l。

5 结束语

苯系物分析所用水样应单独采样，水样充满瓶不留空间，做好密封措施后，尽快送回化验室进行分析，从标液验证结果得出，顶空瓶瓶塞不能重复多次使用，在使用几次后应更换新的瓶塞进行分析，避免影响测定结果。空白、水样和标液测定前都应该加入一定量的氯化钠，起到盐析作用，从而提高分析准确性。

本实验小组针对气相色谱法分析水中苯系物的影响因素进行了简单的探讨。通过分析实验过程中误差来源，并寻求解决方法，本实验小组积攒了一些发现与见解。本实验小组的实验数据揭示，水中苯系物测定结果的精确性与可靠性深受误差影响。本实验存在局限性与未尽之处。还有其他的影响因素，需要我们进一步的探讨。水中苯系物的准确测定为环境保护工作贡献了重要力量。精准的监测数据可以为保护人类健康提供保证，减少苯系物的排放，应该从源头进行把控和治理，发展新的科技，解决苯系物产生的局限性，利用高新技术手段降解苯系物或者重复利用，作为个人，应当主动学习新的理论和技术，为碧水蓝天行动贡献自己的力量。

参考文献

- [1]HJ1067-2019 水质苯系物的测定 顶空/气相色谱法 [S].