

# 使用气相色谱法分析测定 VOCs (苯系物) 能力考核样的经验总结

李耿钊

潮州市潮安区环境监测站, 中国·广东 潮州 515638

**摘要:** 随着工业化生产的迅猛发展, 近地层臭氧污染问题也是世界性的难题。因为臭氧是间接产物, 人为源的臭氧主要是由人为排放的 NO<sub>x</sub>、VOCs 等污染物的光化学反应生成。既然挥发性有机化合物 (VOCs) 和氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 是臭氧形成的重要前体物, 那么控制臭氧污染, 就要协同控制好挥发性有机化合物和氮氧化物的排放。

**关键词:** 气相色谱法; VOCs (苯系物); 盲样测定

## Experience Summary of Using Gas Chromatography to Analyze and Determine VOCs (Benzene Series) Ability Assessment Samples

Gengdian Li

Chao'an District Environmental Monitoring Station in Chaozhou City, Chaozhou, Guangdong, 515638, China

**Abstract:** With the rapid development of industrial production, the problem of near surface ozone pollution is also a global problem. Because ozone is an indirect product, anthropogenic ozone is mainly generated by photochemical reactions of pollutants such as NO<sub>x</sub> and VOCs emitted by humans. Since volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) are important precursors of ozone formation, controlling ozone pollution requires coordinated control of the emissions of volatile organic compounds and nitrogen oxides.

**Keywords:** gas chromatography; VOCs (benzene series); blind sample determination

### 1 引言

为环境管理提供有效的科学依据, 针对挥发性有机化合物 (VOCs) 的监测显得尤为重要。为提高检验监测能力水平, 更好地服务于行政执法, 运用气相色谱法参与了中国环境总站组织的“环境空气中 VOCs (苯系物) 能力考核 (手工法)”。目前, 同行中普遍运用较先进的气质联用设备直接进样法进行该项目分析实验。而气相色谱法实验程序繁琐, 稳定性差, 对操作人员的要求更高。首先, 先通过减压阀将标气从钢瓶中转移至采气袋, 再用气体采样仪器采集气袋里的标气到 Tenax 管中吸附, 然后通过热解吸仪把样品解吸至色谱仪进样分析。相比之下, 由于考核样是混合气体, 各组分物理性质不同, 不容易混匀; 而且在将样品转移过程中, 容易产生误差。因此, 采用气相色谱法分析难度较高。通过前期对采样仪器流量反复校准确保标气采样量的准确, 将标气从气袋采集到吸附管时控制合适的流速使多组分气体保持动态平衡, 分析过程中设置合理的升温程序、检测温度, 最后通过数据分析及筛选, 在分析的众多数据中报出最准确、最有代表性的两组数据, 最后使样品的准确度、精密度均符合要求, 最终取得较好效果。

### 2 分析方法和条件

#### 2.1 依据

HJ583—2010《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热

脱附-气相色谱法》、广东省地方标准 DB44/815—2010《印刷行业挥发性有机化合物排放标准》等方法标准, 采用气相色谱法进行监测。

①主要仪器设备: GC7820、热解吸仪、2061 采样仪、Tenax 吸附管、Tedlar 气体采样袋等。采用 DB-WAXETR 30m, 0.53mm, 1.00μm 色谱柱。

②使用苯系物标准样品钢瓶气对标准气体进行验证, 再用标准气体对考核样品进行分析。

③分析方法设置如下:

检测器: FID 280℃; 空气流量: 400mL/min; 氢气流量: 40mL/min; 尾吹氮气流量: 30mL/min; 进样口温度: 260℃; 模式: 分流; 分流比: 30 : 1; 分流流量: 60mL/min。

色谱柱: 流量: 2mL/min, 压力: 1.6295PSI; 程序升温: 70℃ (9min) -10℃/min-170℃ (0min)。

#### 2.2 操作步骤

①采用 7030L 皂膜流量校准仪校准 2061 采样仪。7030L 皂膜流量校准仪采用红外光电传感技术, 抗干扰能力强、对小气体流量的测量和标定数据准确, 确保采样量准确; 采用富集效果较好的珀金埃尔默吸附管, 该吸附管具有优异的吸附性能、良好的线性关系和重现性等优势, 确保实验结果的准确可靠; 采用聚氟乙烯薄膜 (PVF) 制成采气袋, 该采气袋具有极低的渗透率, 良好的化学惰性和强度, 抗溶解

性和抗污染性，耐强酸强碱，确保样品采集过程采样量准确。

②对吸附管及采气袋进行空白测试，确保出峰无影响。吸附管按厂家要求活化；采气袋采样前应使用高纯氮气清洗 2~3 次后，再用样品气同样清洗 2~3 次。清洗时，应注意尽量抽空采气袋里面的气体，测试结果符合质控要求。

③由于是多组分气体，各种物质的物理性质不同，很容易出现浓度不均匀情况，所以钢瓶气装好减压阀后应平卧，打开一级减压阀，锁紧二级减压阀，检查气密性是否漏气，再静置 24 小时，并且在装入气袋进行分析采集前，不能摇晃钢瓶，摇晃钢瓶会使数据偏高于真实值。钢瓶气输出到气袋时，二级减压阀开启不能大，以小于 50mL/min 的流速输出到气袋，若流量较大大会使钢瓶气内气体发生扰动，使

输出到气袋的浓度不稳定。在减压阀输出口处与采气袋嘴接上约 2cm 长导管，再用胶垫密封住导管。使用双头针进行连接，这样可以隔绝外界环境，减少误差。采样时，应先打开二级减压阀排除气体后，再连接上采气袋，然后迅速打开采气袋阀门，让气体输入气袋内。

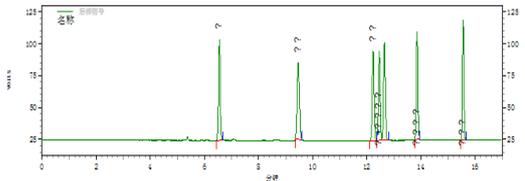
④考核样浓度预测，建立标准曲线需参考预测值。当曲线中间浓度点与样品浓度接近时，准确度较高，所以该环节也很重要。对样品进行了两次测试，平行性很好，可采用预测浓度进行标准曲线点位浓度设计，详见图 1。

⑤使用标准物质建立标准曲线。根据预测浓度设计 7 个点位的标准曲线，见表 1。

外标法报告

第 1 页 (共 1 页)

方法名称: D:\7820A\2022\220729标准曲线.net  
 数据文件: D:\7820A\2022\能力考核2022-10\考核样预测-147147-200ml-2min.rs1\考核样预测-147147-200ml-2min.dat  
 用户: 系统 (系统)  
 采集时间: 2022/10/18 9:35:23 (GMT +08:00)  
 打印时间: 2023/12/10 15:45:32 (GMT +08:00)

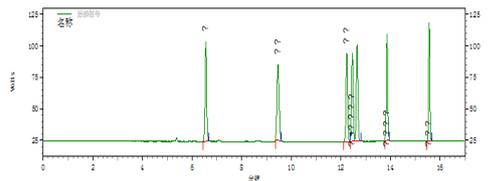


后部信号 峰 #	结果 名称	保留时间	面积	含量
1	苯	6.555	2601186	347.721
2	甲苯	9.463	2782611	443.649
3	乙苯	12.237	2447472	506.643
4	对+间二甲苯	12.463	5069187	1093.132
5	邻二甲苯	13.858	2644354	615.461
6	苯乙烯	15.556	2509197	601.423
总计			18054007	3608.029

外标法报告

第 1 页 (共 1 页)

方法名称: D:\7820A\2022\220729标准曲线.net  
 数据文件: D:\7820A\2022\能力考核2022-10\考核样预测-147147-200ml-2min.rs1\考核样预测-147147-200ml-2min.dat  
 用户: 系统 (系统)  
 采集时间: 2022/10/18 9:35:23 (GMT +08:00)  
 打印时间: 2023/12/10 15:49:39 (GMT +08:00)



后部信号 峰 #	结果 名称	保留时间	面积	含量
1	苯	6.555	2601186	347.721
2	甲苯	9.463	2782611	443.649
3	乙苯	12.237	2447472	506.643
4	对+间二甲苯	12.463	5069187	1093.132
5	邻二甲苯	13.858	2644354	615.461
6	苯乙烯	15.556	2509197	601.423
总计			18054007	3608.029

图 1 两次考核样的预测测试浓度报告单

表 1 各组分设计浓度值

点位 物质	苯 (ng)	甲苯 (ng)	乙苯 (ng)	对+间二 甲苯 (ng)	邻二甲 苯 (ng)	苯乙烯 (ng)
1	324.8	388.7	448.2	888.7	442.3	437.5
2	389.5	466.1	537.5	1065.9	530.5	524.7
3	454.4	543.8	627.0	1243.4	618.9	612.1
4	518.9	621.0	716.1	1419.9	706.7	699.0
5	648.2	775.8	894.5	1773.8	882.9	873.2
6	777.9	930.9	1073.4	2128.6	1059.4	1047.8
7	901.8	1079.2	1244.5	2467.7	1228.2	1214.7

⑥依据设计的浓度点位进行采样分析，制作标准曲线。每种物质曲线都有五个不同浓度点位以上，结果符合质控要求，见表 2。

### 3 结果及讨论

#### 3.1 标准样品试验

①用此方法对大连大特气体有限公司的标准物质二次不同进样量进行测定，测量结果计算见表 3 (a)。

②标准物质结果见表 3 (b)。

表 2 标准曲线结果

项目	标准曲线	线性系数
苯	Y=0.000121643x+0.000000	R=0.9992
甲苯	Y=0.000131924x+0.000000	R=0.9991
乙苯	Y=0.000152542x+0.000000	R=0.9994
对+间二甲苯	Y=0.000156067x+0.000000	R=0.9994
邻二甲苯	Y=0.000160991x+0.000000	R=0.9982
苯乙烯	Y=0.000159959x+0.000000	R=0.9993

③标准物质标准值 (mol/mol) 见表 4。

#### 3.2 考核样实验

①考核样进行了多次测试，其中 6 次测试结果平行性最佳，以这 6 次测试结果为准。

②考核样测试结果表 5。

#### 3.3 准确度分析

标准样品测定结果相对偏差计算结果见表 6。

表 3 (a) 标准物质测试结果

样品名称	标 -1600-1479.6mL				
项目	含量 (ng)	采气量	浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PPM 转 $\text{mg}/\text{m}^3$ 系数	PPB
苯	513.3	1.479	346.9	3.48	99.4
甲苯	601.9		406.8	4.11	98.9
乙苯	695.2		469.9	4.73	99.1
对 + 间二甲苯	1386.8		937.3	4.73	197.7
邻二甲苯	686.8		464.2	4.64	99.9
苯乙烯	683.3		461.8	4.73	97.4

表 3 (b) 标准物质测试结果

样品名称	标 2400-2217.4mL				
项目	含量 (ng)	采气量	浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PPM 转 $\text{mg}/\text{m}^3$ 系数	PPB
苯	769.2	2.217	346.9	3.48	99.4
甲苯	917.4		413.7	4.11	100.5
乙苯	1061.1		478.5	4.73	100.9
对 + 间二甲苯	2108.4		950.8	4.73	200.6
邻二甲苯	1039.6		468.8	4.64	100.9
苯乙烯	1039.9		468.9	4.73	98.9

表 4 标准气体标准值

物质	苯	甲苯	乙苯	对 + 间二甲苯	邻二甲苯	苯乙烯
标准值	$100.49 \times 10^{-9}$	$101.91 \times 10^{-9}$	$101.99 \times 10^{-9}$	$202.04 \times 10^{-9}$	$100.66 \times 10^{-9}$	$101.48 \times 10^{-9}$

表 5 (a) 考核样第一次测试结果

样品名称	考 -300-277.3mL			
项目	含量 (ng)	采气量	浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PPB
苯	544.7	0.277	1964.3	563.2
甲苯	745.7		2689.2	653.7
乙苯	884.3		3189.2	672.8
对 + 间二甲苯	1955.7		7052.6	1488.0
邻二甲苯	1098.8		3962.7	853.4
苯乙烯	1044.6		3767.0	794.8

表 5 (d) 考核样第四次测试结果

样品名称	考 -300-277.7mL			
项目	含量 (ng)	采气量	浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PPB
苯	548.8	0.277	1976.5	566.8
甲苯	750.9		2704.3	657.4
乙苯	893.3		3216.8	678.7
对 + 间二甲苯	1983.3		7142.1	1506.9
邻二甲苯	1116.1		4019.1	865.6
苯乙烯	1067.4		3843.8	811.0

表 5 (b) 考核样第二次测试结果

样品名称	考 -300-277.8mL			
项目	含量 (ng)	采气量	浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PPB
苯	548.4	0.277	1974.4	566.1
甲苯	748.5		2694.4	655.0
乙苯	888.5		3198.4	674.8
对 + 间二甲苯	1965.0		7073.4	1492.4
邻二甲苯	1104.9		3977.3	856.6
苯乙烯	1047.8		3772.0	795.8

表 5 (e) 考核样第五次测试结果

样品名称	考 -300-278.3mL			
项目	含量 (ng)	采气量	浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PPB
苯	548.2	0.278	1970.1	564.9
甲苯	746.9		2683.9	652.4
乙苯	888.0		3190.9	673.2
对 + 间二甲苯	1969.8		7078.0	1493.3
邻二甲苯	1109.2		3985.7	858.4
苯乙烯	1058.2		3802.5	802.2

表 5 (c) 考核样第三次测试结果

样品名称	考 -300-277.8mL			
项目	含量 (ng)	采气量	浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PPB
苯	548.9	0.277	1975.9	566.6
甲苯	750.6		2702.1	656.9
乙苯	894.0		3218.1	678.9
对 + 间二甲苯	1982.5		7136.6	1505.5
邻二甲苯	1115.2		4014.4	864.5
苯乙烯	1064.7		3832.9	808.7

表 5 (f) 考核样第六次测试结果

样品名称	考 -300-277.8			
项目	含量 (ng)	采气量	浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PPB
苯	541.1	0.277	1948.5	558.7
甲苯	745.4		2684.3	652.5
乙苯	866.9		3121.7	658.6
对 + 间二甲苯	1933.6		6963.1	1469.1
邻二甲苯	1090.5		3927.2	845.8
苯乙烯	1049.0		3777.7	797.0

表 6 标准样品相对偏差计算结果

序号	样品名称	相对误差 %	
		进样量 1600mL	进样量 2400mL
1	苯	-0.95	-0.95
2	甲苯	-2.95	-1.29
3	乙苯	-2.79	-1.00
4	对 + 间二甲苯	-2.21	-0.80
5	邻二甲苯	-0.92	-0.31
6	苯乙烯	-3.97	-2.49

### 3.4 精密度分析

对同一样品进行 6 次测定，样品的相对标准偏差结果见表 7。

表 7 相对标准偏差

序号	样品名称	相对标准偏差 %
1	苯	0.544
2	甲苯	0.326
3	乙苯	1.108
4	对 + 间二甲苯	0.923
5	邻二甲苯	0.858
6	苯乙烯	0.863

## 4 结论

用气相色谱法测定 VOCs (苯系物) 是行之有效的。其

准确度、精密度、相关系数都符合实验室质量控制的要求。实验过程需注意问题小结：

准备阶段：①校准采样器，保证采样流量准确性；②老化吸附管，清洗采气袋，并做空白验证，确保空白管出峰无影响；③确定采样体积的计算方式：实际体积、参比体积、标准体积。用标准体积；④选择合适色谱柱和分析方法设置，确保各物质出峰分离度（对、间二甲苯除外）。

实验阶段：①气体采集过程如前文所述，确保采样量准确；②对考核样进行浓度预测，对谱图各种物质峰面积进行比对，计算出标样与考核样每种相同物质之间倍率关系。如果有两个以上不同浓度点的倍率接近，基本就可以确定下来给物质考核样与标样的倍率；③考核样浓度预测完毕后，通过计算，设计出曲线各个浓度点的采样量。（注意中间浓度点浓度与考核样接近）；④考核样分析过程中，尽量多次不同进样量（进样量应掌握在曲线中间几个浓度点）分析样品；⑤通过分析精密度筛选出最终结果的数据。

### 参考文献：

- [1] HJ583—2010 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法[S].
- [2] DB44/815—2010 印刷行业挥发性有机化合物排放标准[S].
- [3] 国家环境保护总局.空气和废气监测分析方法(第四版增补版)[Z].2003.