

室内空气中芳香烃的测定与污染源模拟*

张林 戴树桂 宋丽香 白志鹏 袁著革

(南开大学环境科学系, 天津 300071)

摘要 采用 Tenax 树脂吸附-热解吸/氢火焰气相色谱法定量测定室内空气中芳香烃类有机污染物(苯、甲苯、邻、间、对二甲苯、乙苯等)。现场采样测定了某办公楼装修前后室内空气环境中芳香烃浓度。为考察污染物的来源,设计并开展了模拟实验研究,对4种常用室内装饰材料挥发有机污染物进行研究;采用毛细管气相色谱-质谱联用技术对模拟室污染源挥发出的多种烷基苯类化合物进行定性鉴定。

关键词 芳香烃, 室内空气, 模拟研究, 污染源, GC/MS, GC/FID.

Determination and Simulated Research of Some Aromatic Hydrocarbons in Indoor Air

Zhang Lin Dai Shugui Song Lixiang Bai Zhipeng Xi Zhuge

(Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The concentrations of aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, o, m, p-xylene, ethylbenzene) were determined by Tenax adsorption-thermal desorption/GC(FID). The change trend of the concentration of pollutants were conducted in field investigation before and after newly decorated office building. In simulated study, the emissions of some sources including wall paper, plastic floorboard, paint, and glued wood were tested. The volatile organic compounds(VOCs) in indoor air were analysed qualitatively with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

Keywords aromatic hydrocarbons, indoor air, simulated research, pollution source, GC/MS, GC/FID.

挥发性有机污染物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是室内空气中普遍存在、且组成复杂的一类污染物^[1,2]。其中芳香烃(苯及其烷基取代物)是VOCs中主要的组成成分之一,其所表现出的毒性、刺激性、致癌作用和具有的特殊气味,能导致人体呈现种种不适反应,对人体健康造成较大影响^[3,4]。Tenax树脂吸附/热解吸法具有简便、可靠、灵敏等优点^[5,6],特别适合采样体积较小的室内环境VOCs的分析。本文建立了室内环境中芳香烃的定性及定量分析方法,并对某办公楼装修前后室内空气环境中芳香烃进行定量测定。本实验设计并开展了典型室内空气污染源模拟研

究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津GC-9A气相色谱仪,具氢火焰离子化检测器(FID)(日本岛津公司);HP5890 GC/5971A MSD气相色谱-质谱联用系统(美国惠普公司);GS-3交直流两用大气采样机(上海宏伟仪表厂);RTF-901型吸附浓缩/热解吸装置(中科院兰州大气物理研究所);Tenax-TA树

* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 29377276
张林:男,34岁,在职博士,助理研究员
收稿日期:1997-12-03

脂采样管(70×5mm 玻璃管,内装40—60目,200mg Tenax-TA 树脂)。

实验所用试剂均采用分析纯试剂,用作标准的苯、甲苯、乙苯、二甲苯选用色谱纯或优级纯;Tenax-TA 树脂使用前经丙酮/正己烷(60/40V/V)混合溶剂索氏提取清洗,并于氮气流下300℃保持4h。

1.2 样品的采集

在室内采样点采样时,连接Tenax树脂采样管与采样泵,保持采样管垂直放置,采样流量控制在0.1L/min,采样时间一般控制在0.5—1h,精确记录采样时间。采样后,采样管两端用硅胶帽密封,条件允许可存放于冰箱中保存。

1.3 仪器分析条件

(1) 热脱附操作步骤 将已采样的吸附管装入热脱附装置中,按如下程序进行脱附进样:室温保持20s(载气打开,吹除采样管中氧气);关闭载气,将脱附仪进样针插入色谱仪进样口,然后打开热脱附仪温度控制器,以50℃/min的升温速度升温至脱附终点温度250℃,保持3min;打开载气开关,开始脱附进样,待色谱仪分析完成,通冷却水使热脱附装置冷却至室温。

(2) GC 分析条件 色谱柱:3.5%的有机皂土-34和2.5%邻苯二甲酸二壬酯/Chromosob WAWDMCS 80—100目,1.8m×2mm不锈钢柱。载气(N₂):16.2ml/min,压力:190kPa;H₂流量:20ml/min,空气流量:200ml/min;进样口温度:130℃,柱温:60℃,检测室温度:190℃。

(3) GC/MS 测定条件 色谱柱:HP-1型石英毛细柱,25m×0.22mm;柱温:程序升温30℃保持2min,以10℃/min升至250℃,保持4min;进样口温度:250℃;色-质传输线温度:280℃;载气:氦气(He),0.5ml/min;进样方式:分流进样,30:1;质谱电离源:电子轰击源(EI)。

2 结果与讨论

2.1 分析方法精确度与准确度

为了验证方法的可靠性和实际样品的干扰

情况,进行样品加标回收实验。将现场平行采样后的2只采样管,任取其中1只用微量注射器加入标准混合溶液。以上述分析方法测定2只平行采样管加标前后有机物浓度;标准加入量和测定结果见表1,计算6种有机污染物的加标回收率。另取6只空白Tenax采样管,按表中标准加入量的数值加入标准溶液,按同样分析方法测定,计算测定结果的平均相对标准偏差,同时列于表1中。

表1 分析方法的回收率与相对标准偏差(RSD)

化合物	加标前样品	标准加入	加标后样品	回收	RSD
	测定值/ μg	量/ μg	测定值/ μg	率/%	/%
苯	3.62	4.05	7.37	92.7	9.48
甲苯	4.87	4.00	8.73	96.4	8.07
乙苯	3.17	4.00	7.69	93.1	7.54
邻二甲苯	2.90	4.05	6.57	90.5	10.31
间二甲苯	4.43	4.00	8.04	91.8	9.73
对二甲苯	2.28	3.96	5.99	92.4	9.90

2.2 室内环境现场采样测定

本实验选取某办公楼装修前后室内环境,采样流量控制在0.1L/min,采样时间控制为1h,经GC-FID定量测定芳香烃类化合物的浓度,室内环境条件及测定结果见表2(表2中数据为3次采样测定结果的算术平均值)。

表2 室内环境中芳香烃类化合物的测定结果/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

地点	苯	甲苯	乙苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
办公室 ¹⁾	0.024	0.026	未检出	0.012	未检出	0.009
办公室 ²⁾	0.164	0.248	0.105	0.153	0.090	0.320
办公室 ³⁾	0.109	0.168	0.075	0.121	0.069	0.187
办公室 ⁴⁾	0.054	0.086	0.031	0.051	0.025	0.079
办公室 ⁵⁾	0.037	0.042	0.019	0.026	0.018	0.036

1) 室内房间面积:26m²,室温18℃,室内装修前采样测定结果
2) 室温18℃,装修进行中,材料有木板,壁纸,粘合剂,涂料,油漆等
3) 室温19℃,装修完成后第10d采样测定结果
4) 室温23℃,装修完成后第31d采样测定结果
5) 室温20℃,装修完成后约1年采样测定结果

在室内环境中用Tenax树脂采样,可同时检测出苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯。由测定结果可知,通过室内装修,房间内空气中芳香烃水平较之装修前显著提高。装

修后 1a, 室内空气中芳香烃水平仍高于装修前本底水平, 说明某些建筑装饰材料, 会不断释放某些污染物质, 特别是有机污染物污染室内空气。

2.3 典型污染源的模拟研究

实验中选择壁纸、地板革、胶合板、油漆等 4 种常用室内装饰材料。通过模拟装置, 采用 Tenax 树脂采样管采样, 采样流量 0.1L/min, 采样时间 1h. 样品的定性分析采用美国惠普公司 5890 GC/5971A MSD 气相色谱-质谱联用系统, 各色谱峰的定性鉴定利用美国标准局 NBS75K 标准质谱库的计算机检索系统, 同时以标准物质的色谱保留时间加以确证。

实验装置所用模拟小室(1m × 1m × 1m, 如图 1 所示)由不锈钢材料和玻璃制成, 门、窗等交接处采用聚四氟乙烯作为密封材料, 采样导管为聚四氟乙烯管。这些材料可以有效地减少小室的壁效应。样品由门放入, 门用螺丝拧上, 以防止外界引入 VOCs。

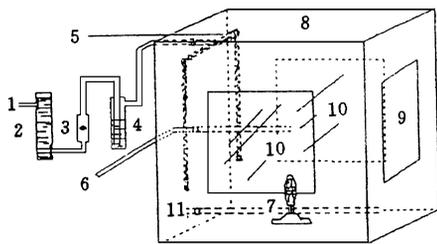


图 1 模拟装置结构示意图

1. 无油气体压缩机空气出口 2. 活性炭净化管 3. 流量计
4. 湿度调节装置 5. 带孔的不锈钢管(均匀进气)
6. 采样口 7. 风扇 8. 箱体 9. 门 10. 窗 11. 出气口

将壁纸(塑料发泡壁纸), 地板革(塑料地板革)和胶合板(天津某木业公司生产的三合板)剪成 80 × 80cm 小块, 每块三边均为切口, 油漆(某牌号醇酸调合漆)均匀涂于 20 × 80cm 的平面玻璃上, 分别放入模拟装置中, 进气口为清洁空气入口(连有活性炭过滤装置); 采样口接 Tenax 采样管和抽气泵, 待实验材料放入后, 关闭进出气口, 平衡放置 24h 后, 打开两通气口, 进行采样。方法的检出限采用 3 倍标准偏差, 经实验测定芳香烃为 10^{-9} g. 定性分析结果见表 3。

表 3 典型污染源模拟研究定性分析结果

污染源	VOCs 检出数	芳香烃定性检出结果
壁纸	35	苯、甲苯、乙苯、二甲苯、丙基苯
地板革	46	苯、甲苯、乙苯、二甲苯、1,3-二乙苯、1-丁基壬苯、1-乙癸苯、1-戊庚苯
油漆	55	苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲基苯、2-乙基-1,4-二甲苯、甲基(1-甲乙基)苯
胶合板	20	苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲基苯、1-甲乙基苯

从模拟实验中芳香烃类化合物的定性分析结果可以看出, 这 4 种材料是室内空气中芳香烃的污染来源。

3 结语

室内装饰材料的使用, 是导致室内空气中芳香烃的种类和数量增加的主要原因之一。这些材料会持续向空气中释放有机污染物。现场实验调查表明, 经使用木制胶合板、塑料壁纸、粘合剂、涂料、油漆等装饰材料装修的办公楼完成 1 年后建筑物室内空气中 6 种芳香烃浓度仍高于装修前水平。通过模拟实验也说明, 壁纸, 地板革, 胶合板和油漆是室内空气中芳香烃化合物污染的重要来源之一。

参 考 文 献

- 1 Weetman DF. Volatile organic chemicals in the environment. *Indoor Environment*, 1994, **3**: 55—57
- 2 Molhave TJ. Volatile organic compounds, indoor air quality and health. *Indoor Air*, 1991, **1**: 357—376
- 3 Hillel SK. Exposure of humans volatile organic mixture. *Arch of Environmental Health*, 1992, **47**(1): 39—43
- 4 Chen BH, Hong CJ. Indoor air pollution and its health effects in China—A review. *Environ. Technol.*, 1992, **19**: 301—312
- 5 William TW, Linda F, Norma TM et al. Methods for Determination of Indoor Air Pollutants. EPA Methods, U. S. EPA, Park Ridge, U. S. A., 1993: 104—188
- 6 Mastrogiacomo AR, Pierini E, Sampaolo L. A Comparison of the Critical Parameters of Some Adsorbents Employed in Trapping and Thermal Desorption of Organic Pollutants. *Chromatographia*, 1995, **41**(9): 599—604