

居住区大气中苯、甲苯和二甲苯 卫生检验标准方法 气相色谱法

GB 11737—89

Standard method for hygienic examination of
benzene, toluene and xylene in air of
residential areas—Gas chromatography

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定居住区大气中苯、甲苯和二甲苯的浓度。

本标准适用于居住区大气中苯、甲苯和二甲苯浓度的测定。也适用于室内空气中苯、甲苯和二甲苯浓度的测定。

1.1 检出下限

当采样量为10L，热解吸为100 mL 气体样品，进样1 mL时，苯、甲苯和二甲苯的检出下限分别为0.005 mg/m³、0.01 mg/m³和0.02 mg/m³；若用1 mL 二硫化碳提取的液体样品，进样1 μL时，苯、甲苯和二甲苯的检出下限分别为0.025 mg/m³、0.05 mg/m³和0.1 mg/m³。

1.2 测定范围

当用活性炭管采气样10L，热解吸时，苯的测量范围为0.005~10 mg/m³，甲苯为0.01~10 mg/m³，二甲苯为0.02~10 mg/m³；二硫化碳提取时，苯的测量范围为0.025~20 mg/m³，甲苯为0.05~20 mg/m³，二甲苯为0.1~20 mg/m³。

1.3 干扰与排除

当空气中水蒸气或水雾量太大，以致在炭管中凝结时，严重影响活性炭管的穿透容量及采样效率，空气湿度在90%时，活性炭管的采样效率仍然符合要求，空气中的其他污染物的干扰由于采用了气相色谱分离技术，选择合适的色谱分离条件已予以消除。

2 原理

空气中苯、甲苯和二甲苯用活性炭管采集，然后经热解吸或用二硫化碳提取出来，再经聚乙二醇6000色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰高定量。

3 试剂和材料

3.1 苯：色谱纯。

3.2 甲苯：色谱纯。

3.3 二甲苯：色谱纯。

3.4 二硫化碳：分析纯，需经纯化处理，处理方法见附录A（补充件）。

3.5 色谱固定液：聚乙二醇6000。

3.6 6201担体：60~80目。

3.7 椰子壳活性炭：20~40目，用于装活性炭采样管。

3.8 纯氮：99.99%。

4 仪器与设备

4.1 活性炭采样管：用长150 mm，内径3.5~4.0 mm，外径6 mm的玻璃管，装入100 mg 椰子壳活性炭，两端用少量玻璃棉固定。装好管后再用纯氮气于300~350℃温度条件下吹5~10 min，然后套上塑料帽封紧管的两端。此管放于干燥器中可保存5天。若将玻璃管熔封，此管可稳定三个月。

4.2 空气采样器

流量范围0.2~1 L/min，流量稳定。使用时用皂膜流量计校准采样系列在采样前和采样后的流量。流量误差应小于5%。

4.3 注射器：1 mL，100 mL。体积刻度误差应校正。

4.4 微量注射器：1 μ L，10 μ L。体积刻度误差应校正。

4.5 热解吸装置：热解吸装置主要由加热器、控温器、测温表及气体流量控制器等部分组成。调温范围为100~400℃，控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，热解吸气体为氮气，流量调节范围为50~100 mL/min，读数误差 ± 1 mL/min。所用的热解吸装置的结构应使活性炭管能方便地插入加热器中，并且各部分受热均匀。

4.6 具塞刻度试管：2 mL。

4.7 气相色谱仪：附氢火焰离子化检测器。

4.8 色谱柱：长2 m、内径4 mm不锈钢柱，内填充聚乙二醇6000-6201担体（5:100）固定相。

5 采样

在采样地点打开活性炭管，两端孔径至少2 mm，与空气采样器入气口垂直连接，以0.5 L/min的速度，抽取10 L空气。采样后，将管的两端套上塑料帽，并记录采样时的温度和大气压力。样品可保存5天。

6 分析步骤

6.1 色谱分析条件

由于色谱分析条件常因实验条件不同而有差异，所以应根据所用气相色谱仪的型号和性能，制定能分析苯、甲苯和二甲苯的最佳的色谱分析条件。附录B（参考件）所列举色谱分析条件是一个实例。

6.2 绘制标准曲线和测定计算因子

在作样品分析的相同条件下，绘制标准曲线和测定计算因子。

6.2.1 用混合标准气体绘制标准曲线

用微量注射器准确取一定量的苯、甲苯和二甲苯（于20℃时，1 μ L苯重0.8787 mg，甲苯重0.8669 mg，邻、间、对二甲苯分别重0.8802，0.8642，0.8611 mg）分别注入100 mL注射器中，以氮气为本底气，配成一定浓度的标准气体。取一定量的苯、甲苯和二甲苯标准气体分别注入同一个100 mL注射器中相混合，再用氮气逐级稀释成0.02~2.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内四个浓度点的苯、甲苯和二甲苯的混合气体。取1 mL进样，测量保留时间及峰高。每个浓度重复3次，取峰高的平均值。分别以苯、甲苯和二甲苯的含量（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，平均峰高（mm）为纵坐标，绘制标准曲线。并计算回归线的斜率，以斜率的倒数 B_g [$\mu\text{g}/(\text{mL}\cdot\text{mm})$]作样品测定的计算因子。

6.2.2 用标准溶液绘制标准曲线

于3个50 mL容量瓶中，先加入少量二硫化碳，用10 μ L注射器准确量取一定量的苯、甲苯和二甲苯分别注入容量瓶中，加二硫化碳至刻度，配成一定浓度的贮备液。临用前取一定量的贮备液用二硫化碳逐级稀释成苯、甲苯和二甲苯含量为0.005，0.01，0.05，0.2 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准液。分别取1 μ L进样，测量保留时间及峰高，每个浓度重复3次，取峰高的平均值，以苯、甲苯和二甲苯的含量（ $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ）为横坐标，平均峰高（mm）为纵坐标，绘制标准曲线。并计算回归线的斜率，以斜率的倒数 B_s [$\mu\text{g}/(\mu\text{L}\cdot\text{mm})$]作样品测定的计算因子。

6.2.3 测定校正因子

当仪器的稳定性能差,可用单点校正法求校正因子。在样品测定的同时,分别取零浓度和与样品热解吸气(或二硫化碳提取液)中含苯、甲苯和二甲苯浓度相接近的标准气体1 mL或标准溶液1 μ L,按6.2.1或6.2.2操作,测量零浓度和标准的色谱峰高(mm)和保留时间,用式(1)计算校正因子。

$$f = \frac{c_s}{h_s - h_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中: f ——校正因子, $\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{mm})$ (对热解吸气样)或 $\mu\text{g}/(\mu\text{L} \cdot \text{mm})$ (对二硫化碳提取液样);

c_s ——标准气体或标准溶液浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 或 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$;

h_0 、 h_s ——零浓度、标准的平均峰高, mm。

6.3 样品分析

6.3.1 热解吸法进样

将已采样的活性炭管与100 mL注射器相连,置于热解吸装置上,用氮气以50~60 mL/min的速度于350 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸,解吸体积为100 mL,取1 mL解吸气进色谱柱,用保留时间定性,峰高(mm)定量。每个样品作三次分析,求峰高的平均值。同时,取一个未采样的活性炭管,按样品管同样操作,测定空白管的平均峰高。

6.3.2 二硫化碳提取法进样

将活性炭倒入具塞刻度试管中,加1.0 mL二硫化碳,塞紧管塞,放置1 h,并不时振摇,取1 μ L进色谱柱,用保留时间定性,峰高(mm)定量。每个样品作三次分析,求峰高的平均值。同时,取一个未经采样的活性炭管按样品管同样操作,测量空白管的平均峰高(mm)。

7 结果计算

7.1 将采样体积按式(2)换算成标准状态下的采样体积。

$$V_0 = V_t \cdot \frac{T_0}{273 + t} \cdot \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_0 ——换算成标准状态下的采样体积, L;

V_t ——采样体积, L;

T_0 ——标准状态的绝对温度, 273 K;

t ——采样时采样点的温度, $^{\circ}\text{C}$;

p_0 ——标准状态的大气压力, 101.3 kPa;

p ——采样时采样点的大气压力, kPa。

7.2 用热解吸法时,空气中苯、甲苯和二甲苯浓度按式(3)计算。

$$c = \frac{(h - h_0) \cdot B_g}{V_0 \cdot E_g} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中: c ——空气中苯或甲苯、二甲苯的浓度, mg/m^3 ;

h ——样品峰高的平均值, mm;

h_0 ——空白管的峰高, mm;

B_g ——由6.2.1得到的计算因子, $\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{mm})$;

E_g ——由实验确定的热解吸效率。

7.3 用二硫化碳提取法时,空气中苯、甲苯和二甲苯浓度按式(4)计算。

$$c = \frac{(h - h_0) \cdot B_s}{V_0 \cdot E_s} \times 1000 \dots\dots\dots (4)$$

式中: c ——苯或甲苯、二甲苯的浓度, mg/m^3 ;

B_s ——由6.2.2得到的校正因子, $\mu\text{g}/(\mu\text{L} \cdot \text{mm})$;

E_s ——由实验确定的二硫化碳提取的效率。

7.4 用校正因子时空气中苯、甲苯、二甲苯浓度按式(5)计算。

$$c = \frac{(h - h_0) \cdot f}{V_0 \cdot E_g} \times 100 \text{ 或 } c = \frac{(h - h_0) \cdot f}{V_0 \cdot E_s} \times 1000 \dots\dots\dots (5)$$

式中： f ——由6.2.3得到的校正因子， $\text{mg}/(\text{mL} \cdot \text{mm})$ (对热解吸气样) 或 $\mu\text{g}/(\mu\text{L} \cdot \text{mm})$ (对用二硫化碳提取液样)。

8 精密度和准确度

8.1 精密度

8.1.1 用热解吸法苯浓度为0.1, 0.5和2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的气样, 重复测定的变异系数分别为7%, 6%和4%, 甲苯浓度为0.1, 0.5和2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 气样, 重复测定的变异系数为9%, 7%和4%, 二甲苯的浓度为0.1, 0.5和2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 气样, 重复测定的变异系数为9%, 6%和5%。

8.1.2 用二硫化碳提取法苯的浓度为8.78和21.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的液体样品, 重复测定的变异系数为7%和5%, 甲苯浓度为17.3和43.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 液体样品, 重复测定的变异系数分别为5%和4%, 二甲苯浓度为35.2和87.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 液体样品, 重复测定的变异系数为5%和7%。

8.2 准确度

用热解吸法对苯含量为5, 50和500 μg 的回收率分别为96%, 97%和97%, 甲苯含量为10, 100和1000 μg 的回收率分别为90%, 91%和94%, 二甲苯含量95.5 μg 的回收率为82%, 二硫化碳提取法, 对苯含量为0.5, 21.1和200 μg 的回收率分别为95%, 94%和91%, 甲苯含量为0.5, 41.6和500 μg 的回收率分别为99%, 99%和93%, 二甲苯含量为0.5, 34.4和500 μg 的回收率分别为101%, 100%和90%。

附录 A
二硫化碳的纯化方法
(补充件)

二硫化碳用 5 % 的浓硫酸甲醛溶液反复提取, 直至硫酸无色为止, 用蒸馏水洗二硫化碳至中性, 再用无水硫酸钠干燥, 重蒸馏, 贮于冰箱中备用。

附录 B
气相色谱法分析空气中苯、甲苯和二甲苯的实例
(参考件)

B1 色谱条件

B1.1 色谱柱温度: 90℃;

B1.2 检测室温度: 150℃;

B1.3 汽化室温度: 150℃;

B1.4 载气: 氮, 50 mL/min。

B2 用 B1 的色谱条件操作的色谱图见图 B1 和图 B2。

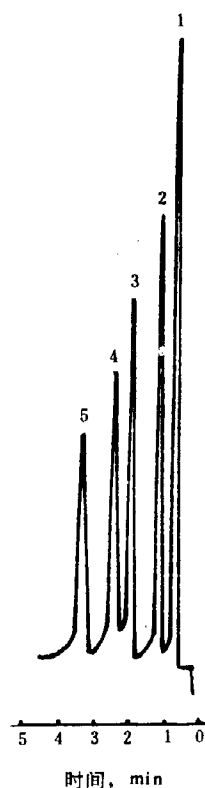


图 B1 用热解吸法色谱图

1—苯; 2—甲苯; 3—对、间二甲苯;

4—邻二甲苯; 5—苯乙烯

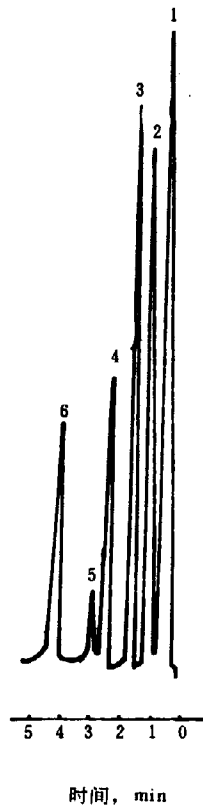


图 B 2 用二硫化碳提取法色谱图

1—二硫化碳； 2—苯； 3—甲苯； 4—对、间二甲苯；
5—邻二甲苯； 6—苯乙烯

附加说明：

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由广东省职业病防治院、杭州市卫生防疫站、南京市卫生防疫站、沈阳市卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人叶能权、陆展荣、童映芳。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。