

中华人民共和国国家标准

空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的
测定 气相色谱法

GB/T 14677-93

Air quality—Determination of toluene, dimethyl
benzene and styrene—Gas chromatography

1 适用范围

1.1 本标准适用于环境空气及工业废气中甲苯、二甲苯和苯乙烯的测定。当采样体积为 1 L 时,甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯的最低检出浓度分别可以达到 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 。当所用仪器型号不同时,方法的检出范围有所不同。

1.2 本标准测定以气体状态存在的甲苯、二甲苯和苯乙烯。

1.3 样品中的苯、乙苯、异丙苯等有机化合物在本方法选定的色谱条件下,均不干扰甲苯、二甲苯和苯乙烯的测定。

2 原理

用充填 Tenax-GC 的采样管,在常温条件下,富集空气或工业废气中的甲苯、二甲苯和苯乙烯,采样管连入气相色谱分析系统后,经加热将吸附成分全量导入附有氢焰离子化检测器的气相色谱仪进行分析。在一定浓度范围内,甲苯、二甲苯、苯乙烯的含量与峰面积(或峰高)成正比。

3 试剂和材料

3.1 载气和辅助气体

3.1.1 载气:氮气,纯度 99.99%,用装 5A 分子筛和活性炭净化管净化。

3.1.2 燃烧气:氢气,纯度 99.9%。

3.1.3 助燃气:空气。

3.2 配制标准样品使用的试剂

3.2.1 甲苯($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$)、对二甲苯[(CH_3)₂C₆H₄]、间二甲苯[(CH_3)₂C₆H₄]、邻二甲苯[(CH_3)₂C₆H₄]、苯乙烯($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$)均为色谱纯。

3.2.2 二硫化碳(CS_2):分析纯(有毒),经色谱测定无成分。如有干扰则需用全玻璃蒸馏器重新蒸馏,收集 46℃ 的馏分。

3.3 采样管

采样管的材质为硬质玻璃,长 15 cm,内径 4 mm,壁厚 0.5 mm,一侧为可与注射器针头相接的磨口,内充填 0.5 g Tenax-GC 或具有等效的吸附剂,两端充填少许石英棉固定,管两头分别用硅橡胶塞和不锈钢针头(针头前以硅橡胶塞密封)塞紧。新充填的采样管需在 200℃ 条件下通氮气老化 30 min(氮气流量 100 mL/min)。每次采样前需对采样管加热通氮气处理,并经色谱检验无成分残留杂质。每次处理后,采样前后总计存放时间不应超过二天并避光保存。

国家环境保护局 1993-09-18 批准

1994-03-15 实施

4 仪器

4.1 仪器种类

气相色谱仪。

4.2 记录器

与仪器相匹配的色谱处理机或记录器。

4.3 检测器

氢焰离子化检测器。

4.4 色谱柱

4.4.1 色谱柱类型

填充柱。

4.4.2 色谱柱的特征

材质为硬质玻璃,长 2 m,内径 3~4 mm。

4.4.3 载体

4.4.3.1 名称:Chromsorb G·DMCS。

4.4.3.2 粒度:80~100 目。

4.4.4 固定液

4.4.4.1 名称及其化学性质:有机皂土-34(Bentane),最高使用温度 200℃;邻苯二甲酸二壬酯(DNP),最高使用温度 160℃。

4.4.4.2 液相载荷量:DNP 2.5%,Bentane 2.5%。

4.4.4.3 涂渍固定液的方法

称取有机皂土 0.525 g 和 DNP 0.378 g,置入圆底烧瓶中,加入 60 mL 苯,于 90℃水浴中回流 3 h,再加入载体 15 g 继续回流 2 h 后,将固定相转移至培养皿中,在红外灯下边烘烤边摇动至松散状态,再静置烘烤 2 h 后即可装柱。

4.4.5 色谱柱的制备

4.4.5.1 色谱柱的充填方法

将色谱柱的尾端(接检测器一端)用石英棉塞住,接真空泵,柱的另一端通过软管接一漏斗,开动真空泵后,使固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内,边装边轻敲色谱柱使充填均匀,充填完毕后,用石英棉塞住色谱柱另一端。

4.4.5.2 色谱柱的老化

将充填好的色谱柱在 150℃以低流速 20~30 mL/min 通氮气,连续老化 24 h。

4.4.6 柱效能和分离度

在给定条件下,被测成分色谱峰的分离度大于 1.0。

4.5 加热解吸装置

4.5.1 加热管的制备

在一根长为 12 cm,内径可穿入采样管的玻璃管外,依次缠上铝箔和玻璃丝带各一层后,固定带玻璃丝套管的热电偶丝,测温点置于管中部,再以 0.5 cm 间距均匀缠上加热线(1 kW 电炉丝伸直截取部分套上玻璃丝套管),外缠上一层玻璃丝带。

4.5.2 加热管供电温控器

输出功率大于加热管功率,输出电压在不低于 60 V 范围内连续可调,温度控制上限不低于 300℃的温度控制器。

4.6 气路转换系统

采用色谱用气路转换阀,将气体入口与载气源连接,气体出口一侧与色谱仪原载气入口相接;另一

侧连接 1~2 m 聚四氟乙烯管,聚四氟乙烯管的另一端与通气针头相接。气路转换阀可以控制载气直接流入色谱柱或使其经外气路通过采样管进入色谱柱。

4.7 加热解吸系统

装置的连接见图 1。

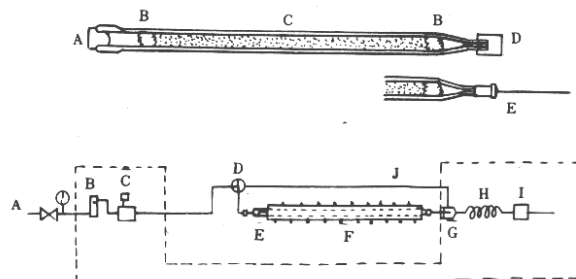


图 1 采样管及加热解吸分析装置

上图中:A—硅橡胶塞;B—石英棉;C—Tenax-GC;D—密封塞

下图中:A—载气源;B—流量计;C—流量调节阀;D—三通阀;

E—采样管;F—加热管;G—仪器进样口;H—色谱柱;

I—检测器;J—内气路

4.8 采样仪器

可同时测定抽气流量、压力,采样流量调节范围在 0~1.5 L 的大气采样器。

5 样品

5.1 气体样品的采集

将经加热处理后的采样管去掉二侧的硅橡胶塞和封闭针头,管与针头连接侧同采样器相接,以 0.2~0.6 L/min 的流量采集环境空气 10~20 min(采集工业尾气时将采样时间控制在 5 min 以内),同时记录采样器流量、流量计前温度、压力及采样时间和地点。

5.2 样品的保存

采样后仍以硅橡胶塞和封闭针头将采样管两侧密封,避光保存,尽快分析。

5.3 空白实验

以同时处理但未经采样的采样管与经采样的采样管同批分析,作空白分析结果。

6 分析操作

6.1 分析仪器的调整

6.1.1 载气气路:内气路(不经采样管)。

6.1.2 气化室温度:150℃。

6.1.3 柱温:恒温 75℃。

6.1.4 检测器温度:150℃。

6.1.5 载气流速:恒压 85~95 mL/min。

6.1.6 氢气流速:60 mL/min。

6.1.7 空气流速:500 mL/min。

6.2 校准

6.2.1 定量方法

外标法。

6.2.2 标准样品

6.2.2.1 使用次数

用于测定校正因子的标准样周期性重复使用,周期长短需视仪器稳定性而定,一般可在测定 5 个样品后校准一次。

6.2.2.2 标准样制备

6.2.2.2.1 贮备溶液

分别取甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯和苯乙烯 1.00 mL 和 0.30 mL 于 2 只装有 90 mL 经纯化的二硫化碳的 100 mL 容量瓶中,用二硫化碳稀释至标线,贮备液各自成分的浓度见表 1。此贮备液在 4℃ 时可保存一个月。

6.2.2.2.2 系列标准溶液

将二个浓度贮备液分别以纯化二硫化碳按 10 倍逐级稀释,配制系列标准溶液,各点的浓度见表 1。

表 1 系列标准样品浓度

序号	0	1	2	3	4	5	6	2 贮备液	1 贮备液	
成分与浓度 μg/mL	甲苯	0	2.61	8.70	26.1	87.0	261	870	2 610	8 700
	对二甲苯	0	2.58	8.60	25.8	86.0	258	860	2 580	8 600
	间二甲苯	0	2.61	8.70	26.1	87.0	261	870	2 610	8 700
	邻二甲苯	0	2.64	8.80	26.4	88.0	264	880	2 640	8 800
	苯乙烯	0	2.73	9.10	27.3	91.0	273	910	2 730	9 100

6.2.2.3 仪器稳定性检验

各部温度、气体流量稳定正常,连续两次进与试样被测成分含量相近的标准样品 2 μL,其峰面积(或峰高)相对偏差小于 5%,即认为仪器处于稳定状态。

6.3 分析

6.3.1 实际样品采样管的解吸操作

将采样管按图 1 的方式连入分析装置系统,切换载气转向阀使载气经外气路通过采样管进入色谱仪进样口,待柱前压力恢复正常后,开始启动采样管加热控制装置,并记录分析时间(使用色谱处理机时按下 START 键)和色谱基线。加热管的升温是靠温度控制器使其在 30 s 内升至 200℃,待管内吸附成分全部溜出后,停止对采样管的加热,切换载气转换阀(使用色谱处理机时按停止记录键,使其进入计算工作状态),更换采样管准备下次分析。

6.3.2 标准样品分析

将经加热处理过的采样管按 6.3.1 的方式和条件与系统连接,并从采样管后侧硅橡胶塞处用微量注射器注入 2 μL 标准样品,按 6.3.1 操作方法进行分析。因吸附成分的全量导入和本方法适用范围较宽,应对浓度范围较大的系列标准样品的工作曲线进行检验,根据曲线相关系数大小和分析需要,确定最佳工作曲线范围。在实际样品测定时,应根据仪器的稳定性确定以标准样品对工作曲线进行校正的周期。

6.3.3 色谱图的考查

标准色谱图见图 2(采样管常温状态注入标准样品,加热解吸图),各测定成分峰的分度大于 1.0。

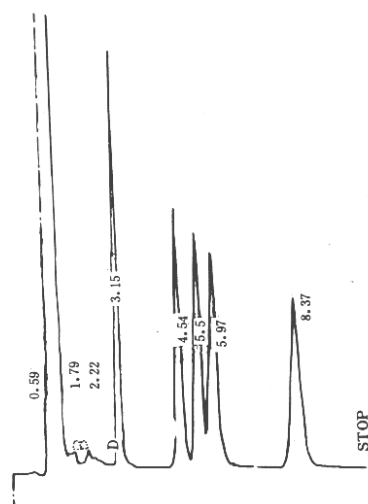


图2 标准色谱图

(按出峰顺序各峰分别为:溶剂峰、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯)

6.3.4 定性分析

采用保留时间定性。甲苯的保留时间为3.7 min,对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯的保留时间分别为6.1、6.9和7.6 min,苯乙烯的保留时间为11.1 min。

6.3.5 定量分析

6.3.5.1 色谱峰的测量

以峰的起点和终点的连线为峰底,从峰高的极大值对时间轴作垂线,对应的时间即为保留时间,峰顶至峰底间的线段即为峰高。在使用色谱处理机或其他积分仪时,可根据峰面积进行定量计算。

6.3.5.2 计算

气体样品中成分浓度的计算:

$$C = \frac{C_s \cdot h_i}{h_s \cdot V_{nd}} \times 10^{-3}$$

式中: C ——气体中被测成分浓度,mg/标 m^3 ;

C_s ——标准样品被测成分加入量,ng;

h_i ——扣除空白后实测样品成分峰高(或峰面积);

h_s ——标准样品成分峰高(或峰面积);

V_{nd} ——换算成标准状态下的采样体积,L。

6.3.6 结果表示

6.3.6.1 定性结果

根据标准色谱图中甲苯、二甲苯、苯乙烯的保留时间来确定被测样品中的各自成分。

6.3.6.2 定量结果

6.3.6.2.1 含量表示方法

计算方式结果中的 C 表示空气(或废气中)被测物质的浓度值。

6.3.6.2.2 精密度和准确度

经五个实验室分析含量分别为:甲苯 261 mg/L、对二甲苯 258 mg/L、间二甲苯 261 mg/L、邻二甲

苯 264 mg/L、苯乙烯 273 mg/L 的统一样品,其各项精密度和准确度详见表 2。

表 2 统一样品各项精密度和准确度参数

结果 参数	成分				
	甲苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯	苯乙烯
统一样品含量,mg/L	261	258	261	264	273
重复性标准偏差,mg/L	3.35	2.19	4.92	3.80	3.00
重复性变异系数,%	1.3	0.9	1.9	1.5	1.1
再现性标准偏差,mg/L	9.45	7.75	5.92	9.66	6.59
再现性变异系数,%	3.7	3.1	2.3	3.7	2.5
加标回收率,%	99.0	98.4	99.7	98.3	97.8
平均吸附效率,%	99.7	99.9	99.8	99.8	99.8

6.3.6.2.3 检出限

按加热解吸分析时基线噪声 5 倍峰高所对应的分量计算,本标准方法甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯的检出限分别为 1.0~2.0 ng,按 11 采样体积计算,各成分的方法检出限分别为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 。

7 注意事项

- 7.1 二硫化碳和苯系物属有毒、易燃物质,在利用其配制标准样品和对其保管时应注意安全。
- 7.2 充填 Tenax-GC 采样管:
 - 7.2.1 保证采样管后塞与采样管的紧密结合,在连入分析系统加热并载气压力达工作压力时,不会因塞脱出导致分析失败。采样时应注意对卸下的后塞和前侧密封帽要清洁保管,严防污染。
 - 7.2.2 用微量注射器向管内加溶液时,严防针头扎入吸附剂内,要使标液在石英棉后部空间挥散以蒸气状态进入吸附剂。
 - 7.2.3 采样管连入系统后,必须通过柱压观察和各连接部位试漏,确保无漏气方可加热解吸。针头与采样管连接处是容易漏气部位,可以缠小块市售聚四氟乙烯薄膜防止漏气。
 - 7.2.4 应根据解吸分析色谱图检验并合理设计解吸加热管的加热温度和升温速度。要防止升温速度过快导致采样管局部过热(升温电流大)而影响吸附剂的使用寿命。
 - 7.2.5 在载气压力平衡时间内和管冷却时间内,检验载气杂质吸附量及对测定的影响,具有这种影响时,应进一步对载气采取净化措施。
 - 7.2.6 为缩短解吸分析后采样管的冷却时间,可对采样管采取风冷措施。
- 7.3 使用色谱处理机时要合理选择波型处理参数,消除负峰对基线判断的干扰。

附加说明：

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由沈阳环境科学研究所主编。

本标准主要起草人荆治严、韩庆莉、杨杰、王凤芹、冯晓斌。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。