

工作场所苯、甲苯、二甲苯和乙苯的测定

罗丹

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

摘要: 空气中的蒸汽态苯、甲苯、二甲苯和乙苯用活性炭采集, 二硫化碳解吸后进样, 经气相色谱柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

关键词: 苯; 甲苯; 二甲苯; 乙苯

1 参考标准

《工作场所空气有毒物质测定 第 66 部分: 苯、甲苯、二甲苯和乙苯》(GBZ/T 300.66-2017); 《职业卫生标准制定指南 第 4 部分: 工作场所空气中化学物质测定方法》(GBZ/T 210.4-2008); 《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》(GBZ 159-2004)。

2 试剂和材料

2.1 试剂

- (1) 二硫化碳: 色谱级, 色谱鉴定无干扰峰;
- (2) 苯: 分析纯, 色谱鉴定无干扰峰;
- (3) 甲苯: 分析纯, 色谱鉴定无干扰峰;
- (4) 邻二甲苯: 分析纯, 色谱鉴定无干扰峰;
- (5) 间二甲苯: 分析纯, 色谱鉴定无干扰峰;
- (6) 对二甲苯: 分析纯, 色谱鉴定无干扰峰;
- (7) 乙苯: 分析纯, 色谱鉴定无干扰峰;
- (8) 标准溶液: 容量瓶中加入二硫化碳, 准确称量后, 加入一定量的苯, 准确称量, 由称量之差测得苯的质量为 0.9085g, 用二硫化碳定容至刻度, 得到苯浓度为 90850ug/mL 的标准溶液, 按同样的步骤分别得到邻二甲苯浓度为 91490ug/mL, 间二甲苯浓度为 90480ug/mL, 对二甲苯浓度为 92870ug/mL, 甲苯浓度为 93180ug/mL, 乙苯浓度为 92660ug/mL 的标准溶液;
- (9) 载气: 氮气, 纯度 99.999%;
- (10) 燃烧气: 氢气, 纯度 99.999%。

2.2 仪器设备

- (1) 福立 GC9720Plus 气相色谱仪, 附宽量程氢火焰检测器 (FID)
- (2) RBX-WAX/30m*0.32mm*0.5um
- (3) 自动进样器 FL1090B
- (4) 活性炭管, 溶剂解吸型, 内装 100mg/50mg 活性炭
- (5) 空气采样器流量范围为 50mL/min~500mL/min

3 溶液配制

3.1 标准溶液配制

(1) 标准溶液中间液: 准确移取 412.4uL 二硫化碳与样品瓶, 分别准确加入苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、甲苯和乙苯标准溶液 (3.1.8) 99.1uL、98.4uL、99.5uL、96.9uL、96.6uL、97.1uL, 混匀, 得到三氯甲烷和四氯化碳浓度为 9000ug/mL 的标准溶液。

(2) 标准溶液使用液: 分别准确吸取二硫化碳 2700uL 和标准溶液中间液 (4.1.1) 300uL, 混匀, 得到苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、甲苯和乙苯浓度为 900ug/mL 的标准溶液。

(3) 标准曲线: 用二硫化碳稀释标准溶液使用液 (4.1.2), 配制浓度分别为 3ug/mL、10ug/mL、30ug/mL、90ug/mL、270ug/mL、900ug/mL 的标准系列溶液, 待测。

3.2 样品溶液配制

在采样点, 用活性炭管以 100mL/min 的流量采集 15min 空气样品, 将前后段活性炭分别倒入两支溶剂瓶中, 各加入 1.0mL 二硫化碳, 封闭后解吸 30min, 不时振摇, 样品溶液过 0.45um 有机滤膜, 待测。

4 测定

4.1 色谱条件

- (1) 进样口: 150°C;
- (2) 柱温: 50°C, 保持 2min, 以 5°C/min 升到 110°C, 保持 1min;
- (3) 检测器: 200°C;
- (4) 恒流: 1mL/min;
- (5) 分流比: 10:1;
- (6) 进样量: 1uL。

4.2 典型谱图

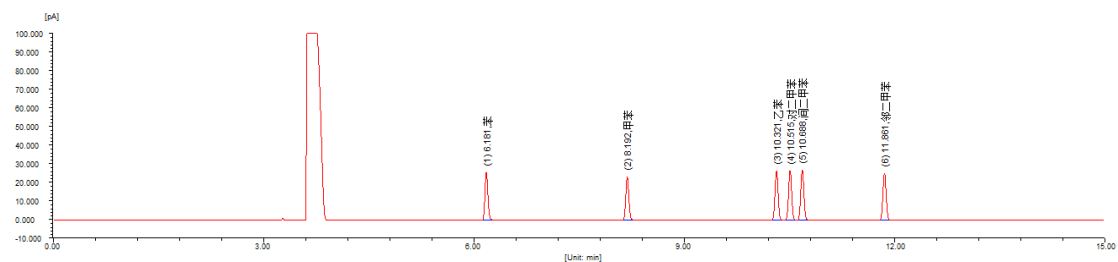
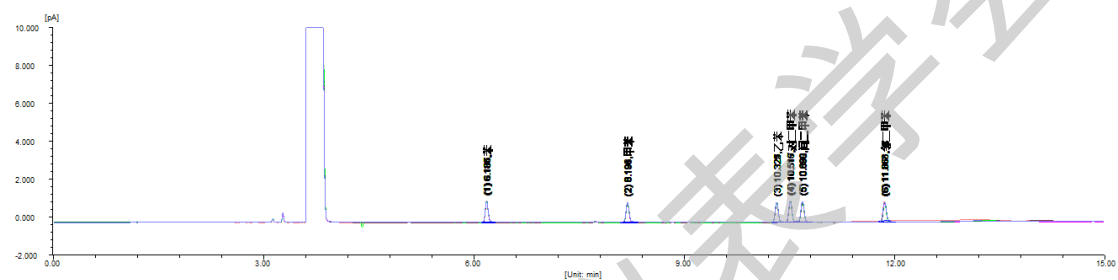


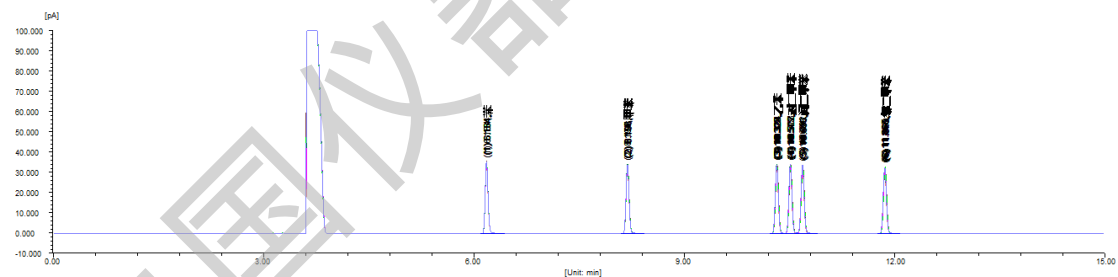
图1 90ug/mL 苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、甲苯和乙苯标样谱图

4.3 重复性实验



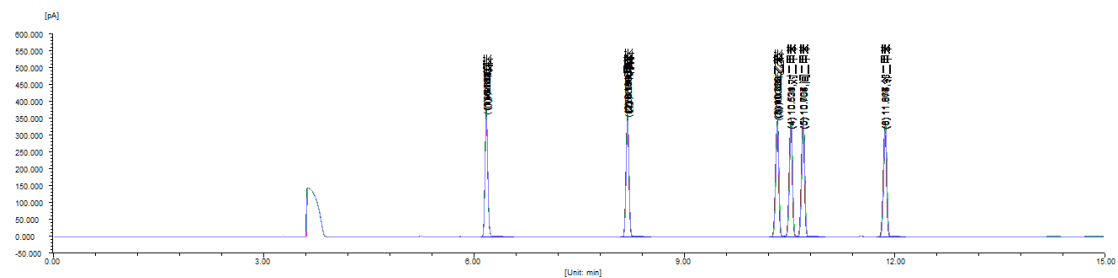
序号	组分名	平均时间[min]	时间RSD%	平均面积 [fa*s]	面积RSD%	平均峰高 [fa]	峰高RSD%	平均含量 [ug/mL]	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.185	0.009	3404.6	1.3844	1137.9	2.2705	3.0325	1.3844	6
2	甲苯	8.195	0.012	3331.1	1.1444	1057.0	1.5334	2.9849	1.1444	6
3	乙苯	10.324	0.015	3410.4	1.0516	1063.7	1.2455	2.9999	1.0516	6
4	对二甲苯	10.517	0.016	3621.8	1.1063	1121.7	0.9533	3.1967	1.1063	6
5	间二甲苯	10.691	0.017	3638.1	1.2010	1107.3	1.1969	3.1879	1.2010	6
6	邻二甲苯	11.864	0.019	3516.1	1.2852	1060.2	1.0466	3.1047	1.2852	6

图2 3ug/mL 苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、甲苯和乙苯标样重复性谱图



序号	组分名	平均时间[min]	时间RSD%	平均面积 [fa*s]	面积RSD%	平均峰高 [fa]	峰高RSD%	平均含量 [ug/mL]	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.184	0.005	102621.1	1.3927	35355.9	1.8859	91.4056	1.3927	6
2	甲苯	8.195	0.010	103424.2	1.3455	34025.6	1.5301	92.6744	1.3455	6
3	乙苯	10.326	0.019	105832.7	1.3011	33803.9	1.3967	93.0929	1.3011	6
4	对二甲苯	10.519	0.021	106171.5	1.3079	33995.0	1.4497	93.7100	1.3079	6
5	间二甲苯	10.693	0.021	107013.2	1.2984	33633.9	1.4791	93.7699	1.2984	6
6	邻二甲苯	11.866	0.022	106064.4	1.2783	32678.1	1.4131	93.6526	1.2783	6

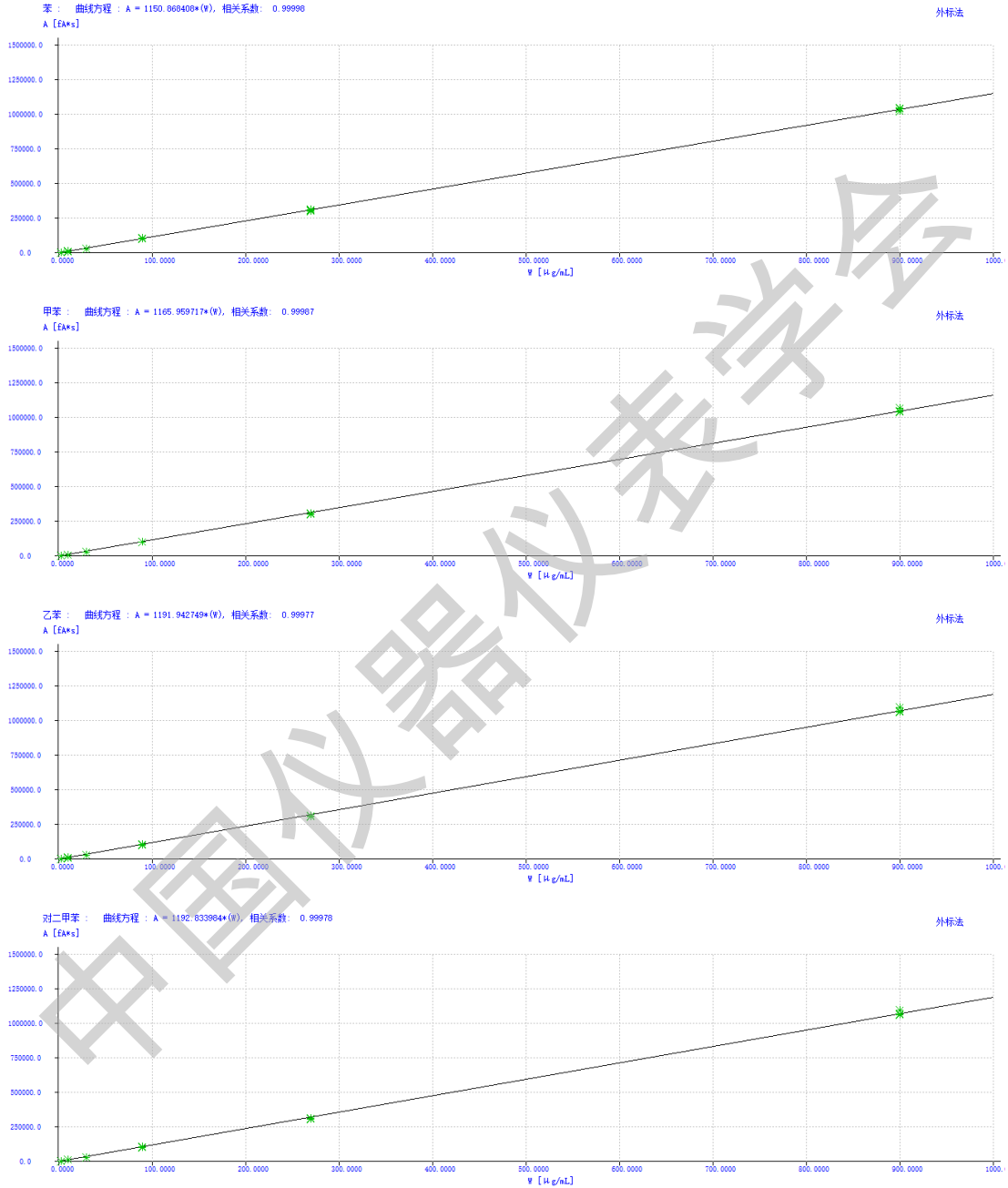
图3 90ug/mL 苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、甲苯和乙苯标样重复性谱图

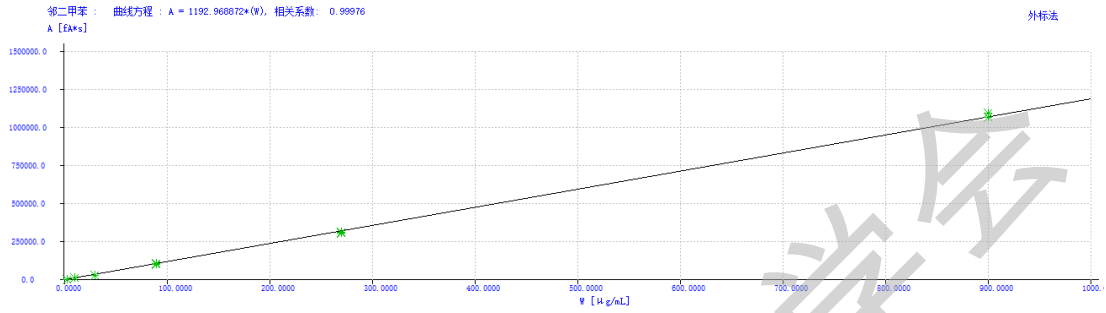
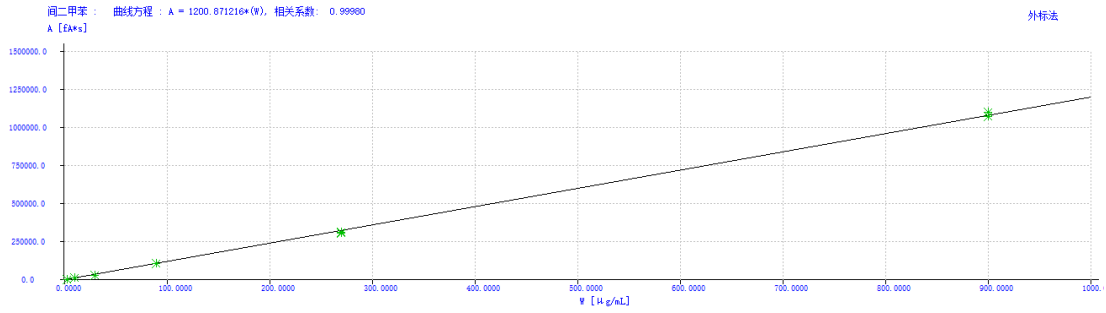


序号	组分名	平均时间[min]	时间RSD%	平均面积[fa*s]	面积RSD%	平均峰高[fa]	峰高RSD%	平均含量[ug/mL]	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.182	0.013	1020829.8	1.9926	359555.4	2.9771	909.2623	1.9926	6
2	甲苯	8.196	0.018	1040680.7	1.9371	348891.4	2.5507	932.5129	1.9371	6
3	乙苯	10.334	0.027	1067693.8	1.8533	334552.5	2.0572	939.1678	1.8533	6
4	对二甲苯	10.529	0.026	1068779.8	1.8437	340389.6	1.9152	943.3351	1.8437	6
5	间二甲苯	10.703	0.029	1076302.6	1.8404	343361.2	1.9805	943.1058	1.8404	6
6	邻二甲苯	11.874	0.031	1069801.4	1.8378	329253.0	1.9523	944.6110	1.8378	6

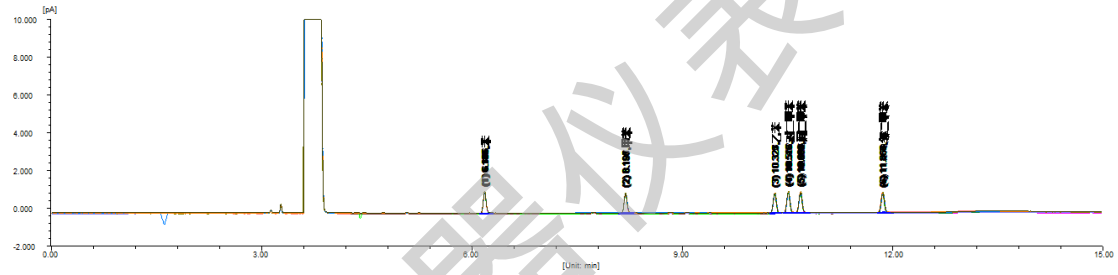
图 4 900ug/mL 苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、甲苯和乙苯标样重复性谱图

4.4 标准曲线





4.5 检出限

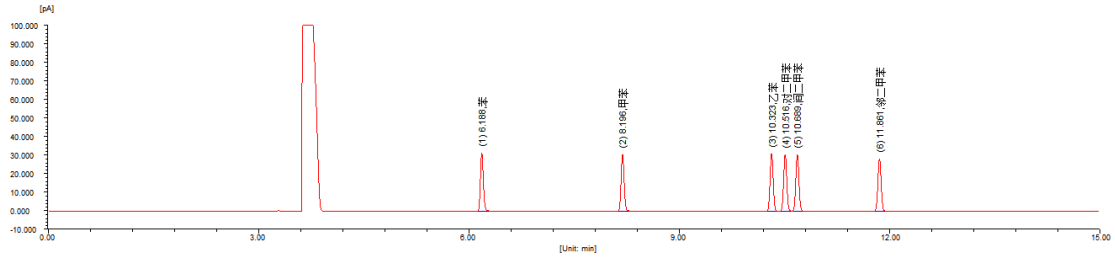


序号	组分名	平均时间[min]	时间RSD%	平均面积[fA*s]	面积RSD%	平均峰高[fA]	峰高RSD%	平均含量[ug/ml]	含量RSD%	谱图数
1	苯	6.185	0.011	3384.7	2.0928	1127.4	3.4304	3.0148	2.0928	10
2	甲苯	8.196	0.013	3317.6	2.2969	1052.8	2.4696	2.9727	2.2969	10
3	乙苯	10.324	0.019	3400.3	1.8698	1060.9	2.0098	2.9909	1.8698	10
4	对二甲苯	10.518	0.020	3613.4	1.8613	1118.8	1.9405	3.1893	1.8612	10
5	间二甲苯	10.692	0.019	3636.2	1.9379	1106.1	1.9461	3.1862	1.9379	10
6	邻二甲苯	11.865	0.022	3508.3	1.8798	1057.6	1.9122	3.0978	1.8798	10

参照标准 GBZ/T 210.4-2018 中 5.6.2.1 标准差法，本方法的检出限、定量限如下表所示：

组分名	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	含量 [ug/mL]	检出限 [ug/mL]	定量限 [ug/mL]
苯	3.0668	2.9982	2.9651	3.0495	3.0709	3.0444	3.1164	2.9303	2.9501	2.9559	0.1901	0.5703	
甲苯	2.9691	2.9608	2.9394	3.0044	3.0318	3.0037	3.1093	2.8773	2.8935	2.9381	0.2030	0.6090	
乙苯	3.0201	2.9718	2.9564	2.9914	3.0338	3.0257	3.1038	2.9214	2.9280	2.9570	0.1672	0.5016	
对二甲苯	3.2034	3.1752	3.1424	3.1919	3.2392	3.2278	3.3119	3.1137	3.1338	3.1532	0.1893	0.5679	
间二甲苯	3.1922	3.1486	3.1444	3.1828	3.2429	3.2165	3.3190	3.1010	3.1429	3.1717	0.1968	0.5904	
邻二甲苯	3.0885	3.0774	3.0483	3.1243	3.1545	3.1349	3.2147	3.0356	3.0422	3.0570	0.1804	0.5412	

4.6 解吸率



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[ug]	
1	苯	6.188	0.045	31588.2	93488.3	16.2698	83.2709	
2	甲苯	8.196	0.047	30789.4	94446.4	16.4365	84.6297	
3	乙苯	10.323	0.048	31505.6	98364.5	17.1184	86.5237	
4	对二甲苯	10.516	0.048	30836.5	96592.4	16.8100	85.2552	
5	间二甲苯	10.689	0.049	30878.7	97927.1	17.0422	85.8083	
6	邻二甲苯	11.861	0.050	28662.8	93795.1	16.3232	82.8190	
				总计:	184261.2	574613.9	100.0000	508.3068

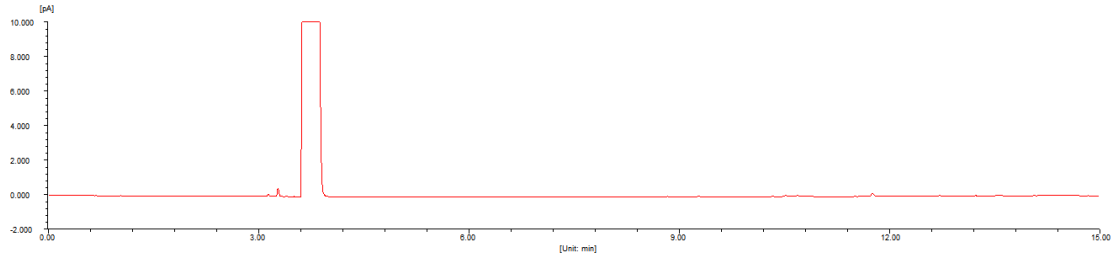
参照标准 GBZ/T 210.4-2018，以加标量 90ug 计算，本方法的解吸率如下表所示：

组分名	解吸率[%]						平均解吸率 [%]
	92.5232	85.8864	98.2123	94.1158	96.8252	92.8746	
苯	92.5232	85.8864	98.2123	94.1158	96.8252	92.8746	93.4063
甲苯	94.0330	88.5481	98.7309	95.1468	97.4878	94.4540	94.7334
乙苯	96.1374	91.1113	100.0121	96.2046	99.7839	96.6370	96.6477
对二甲苯	94.7280	90.1934	98.4956	94.9963	97.7914	95.2870	95.2486
间二甲苯	95.3426	90.6498	99.1308	95.5296	98.3381	95.7539	95.7908
邻二甲苯	92.0211	88.2196	95.5340	92.7190	95.5727	91.9749	92.6735

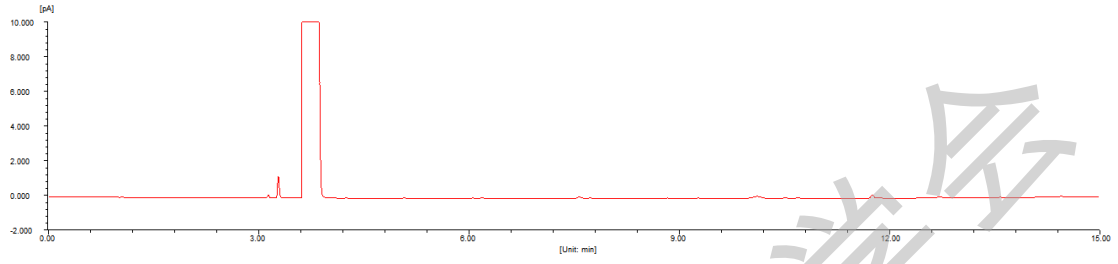
苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、甲苯和乙苯平均解吸率都大于 90%，单个解吸率都大于 75%，满足标准要求。

参照标准 GBZ/T 210.4-2018 中 5.6.5.1 样品加标回收法，本方法苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的平均加标回收率为 95.8706%、96.7295%、98.5774%、96.9903%、97.5324%、94.6641%，在 95%~105%之间，满足标准要求。

4.7 样品空白

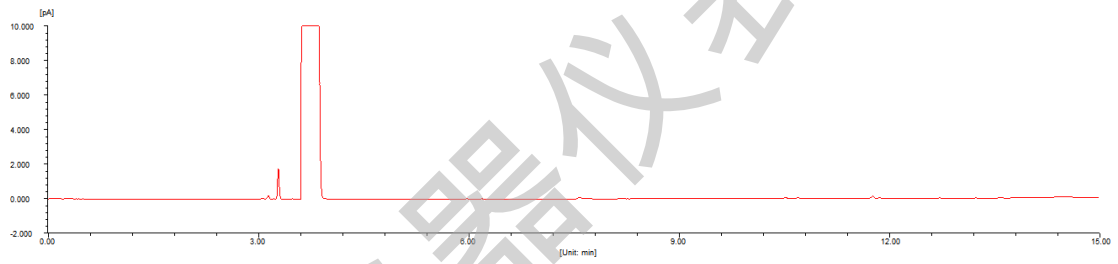


4.8 样品 1 谱图及分析结果



样品 1 未检出。

4.9 样品 2 谱图及分析结果



样品 2 未检出。