

居住区大气中甲醇、丙酮卫生检验 标准方法 气相色谱法

GB 11738—89

Standard method for hygienic examination of
methanol and acetone 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甲醇、丙酮的浓度。

本标准适用于居住区大气中甲醇、丙酮浓度的测定。

1.1 检出下限

对甲醇、丙酮的检出下限为 $2 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ (进 $1.0 \mu\text{L}$ 样品溶液)。当采样体积为 5 L 时, 甲醇、丙酮最低检出浓度均为 0.40 mg/m^3 。

1.2 测定范围

进样量 $1.0 \mu\text{L}$ 甲醇、丙酮样品溶液, 测定范围为 $2.0 \sim 20.0 \mu\text{g/mL}$, 当采样体积为 5 L 时, 测定范围为 $0.40 \sim 4.00 \text{ mg/m}^3$ 。

1.3 干扰与排除

甲醇、丙酮在气相色谱柱中可与乙醇、丙烯腈、正丙醇及二氧化硫、氮氧化物等分离, 无干扰。

2 原理

空气中的甲醇、丙酮被硅胶采样管所吸附, 经水解吸, 再经 GDX-102 色谱柱分离后, 用氢火焰离子化检测器测定。以保留时间定性, 峰高定量。

3 试剂和材料

3.1 硅胶: 40~60目。

硅胶活化处理方法: 将硅胶注入 $1+1$ 盐酸中浸泡一天, 然后用水洗净至无氯离子为止, 倾水后将硅胶在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 条件下干燥, 再于 200°C 条件下活化 3 h , 冷后, 装管。

3.2 甲醇: 色谱纯 (含量99%)。

3.3 丙酮: 色谱纯 (含量99%)。

3.4 固定相: GDX-102, 60~80目, 气相色谱用。

3.5 水: 蒸馏水 (不含甲醇、丙酮)。

3.6 玻璃棉。

3.7 聚氨基甲酸乙酯泡沫塑料 (简称泡沫塑料)。

3.8 标准溶液: 于 25 mL 容量瓶中加入约 10 mL 水, 准确称量, 加入 5 滴甲醇, 再准确称量, 两次重量之差, 即为甲醇的重量, 再加水到刻度, 计算 1 mL 溶液中甲醇的含量; 另取一只 25 mL 容量瓶中约加入 10 mL 水, 准确称量, 加入 5 滴丙酮再准确称量, 两次重量之差, 即为丙酮的重量, 再加水到刻度, 计算 1 mL 溶液中丙酮的含量。各贮于冰箱备用。临用时用水稀释成 1 mL 含 0.1 mg 甲醇和 1 mL 含 0.1 mg 丙酮的混合标准溶液。

4 仪器及设备

4.1 气相色谱仪：附有氢火焰离子化检测器。

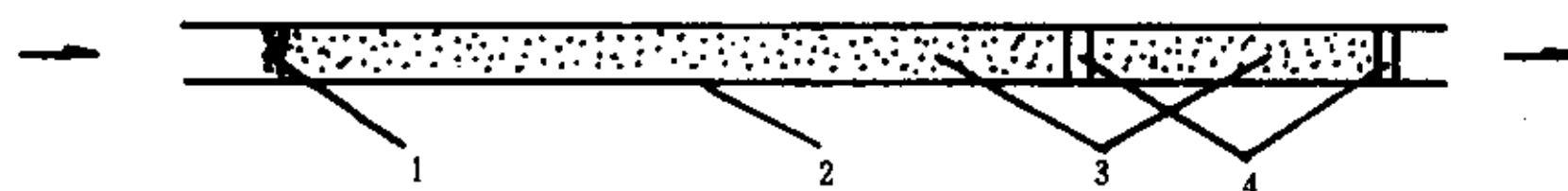
4.2 色谱柱：长2 m，内径3 mm不锈钢管，内装GDX-102。

4.3 空气采样器：流量范围0.2~1.0 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。误差应小于5%。

4.4 具塞比色管：5 mL。

4.5 微量进样注射器：10 μ L，体积刻度应校正。

4.6 硅胶采样管：长90 mm，内径4 mm的玻璃管，前段与后段分别填装150 mg和50 mg硅胶，中间及后端塞入3 mm长泡沫塑料，进气口填放少量玻璃棉，见下图。硅胶采样管两端套上塑料帽，密封备用。



硅胶采样管

1—玻璃棉；2—玻璃管；3—硅胶；4—泡沫塑料

5 采样

取下硅胶采样管两端的塑料密封帽，将出气口垂直接到空气采样器上，以0.2 L/min的速度，采样5 L。采样后用塑料帽密封采样管的两端，并记录采样时的温度和大气压力。

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分析甲醇、丙酮的最佳色谱分析条件。附录A（参考件）所列举的色谱分析条件是一个实例。

6.2 绘制标准曲线和测定校正因子

在作样品分析的相同条件下，绘制标准曲线和测定校正因子。

6.2.1 标准曲线的绘制

准确吸取混合标准溶液，用水配制成含甲醇、丙酮各为0.0、2.0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 μ g/mL的混合标准溶液。各浓度分别量取1.0 μ L进样用气相色谱仪测定。得到各个浓度的色谱峰和保留时间，每个浓度做三次，测量峰高的平均值。以甲醇、丙酮含量（ μ g/mL）为横坐标、平均峰高（mm）为纵坐标绘制标准曲线。并计算回归线斜率，以斜率的倒数 B_s [μ g/（ μ L·mm）] 作为样品测定的计算因子。

6.2.2 测定校正因子

当仪器稳定性能差时，可用单点校正法求校正因子。在样品测定的同时，分别取空白溶液和与样品提取液中含甲醇、丙酮浓度相接近的标准溶液，按6.2.1操作，测量空白溶液和标准的色谱峰高（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， μ g/（ μ L·mm）；

h_s ——标准溶液的平均峰高，mm；

h_0 ——空白溶液的平均峰高，mm；

c_s ——标准溶液浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

6.3 样品测定

取下硅胶采样管两端的塑料密封帽, 弃去管内两端的玻璃棉及泡沫塑料, 将两部分硅胶分别倒入盛有 1 mL 水的 5 mL 比色管中, 密塞后轻微摇动提取 20 min, 取 1.0 μL 样品提取液进气相色谱仪测定, 每个样品做三次分析 (后段 50 mg 硅胶样品提取液被测物不应检出)。计算平均色谱峰高 (mm)。

同时, 取一支未经采样的硅胶采样管, 按样品测定步骤操作, 作空白管测定。

7 结果计算

7.1 将采样体积按式 (2) 换算成标准状况下的采样体积:

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

式中: V_0 ——换算成标准状况下采样体积, L;

V_t ——采样体积, 由采样流量乘以采样时间而得, L;

T_0 ——标准状况下绝对温度, 273 K;

t ——采样时采样点温度, $^{\circ}\text{C}$;

p_0 ——标准状况下大气压力, 101.3 kPa;

p ——采样时采样点大气压力, kPa。

7.2 标准曲线法用式 (3) 计算空气中甲醇、丙酮浓度:

$$c = \frac{(h - h_0) B_s}{V_0 \cdot E} \times 1000 \dots\dots\dots (3)$$

式中: c ——空气中甲醇、丙酮浓度, mg/m^3 ;

h ——样品溶液的平均峰高, mm;

h_0 ——空白溶液的平均峰高, mm;

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

E ——由实验确定的解吸效率;

1000——样品溶液的总体积, μL 。

7.3 用单点校正法按式 (4) 计算空气中甲醇、丙酮浓度:

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

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

其他符号见 7.2。

8 精密度和准确度

8.1 精密度

当甲醇、丙酮含量为 10~50 μg 时, 二个实验室重复测定变异系数分别为 4%~7%、5%~6%。

8.2 准确度

当甲醇、丙酮含量为 10 μg 时, 两个实验室测得平均回收率分别为 92% 和 93%。

附录 A
色谱条件及色谱图
(参考件)

A 1 色谱条件

汽化室温度: 180℃。

检测器温度: 180℃。

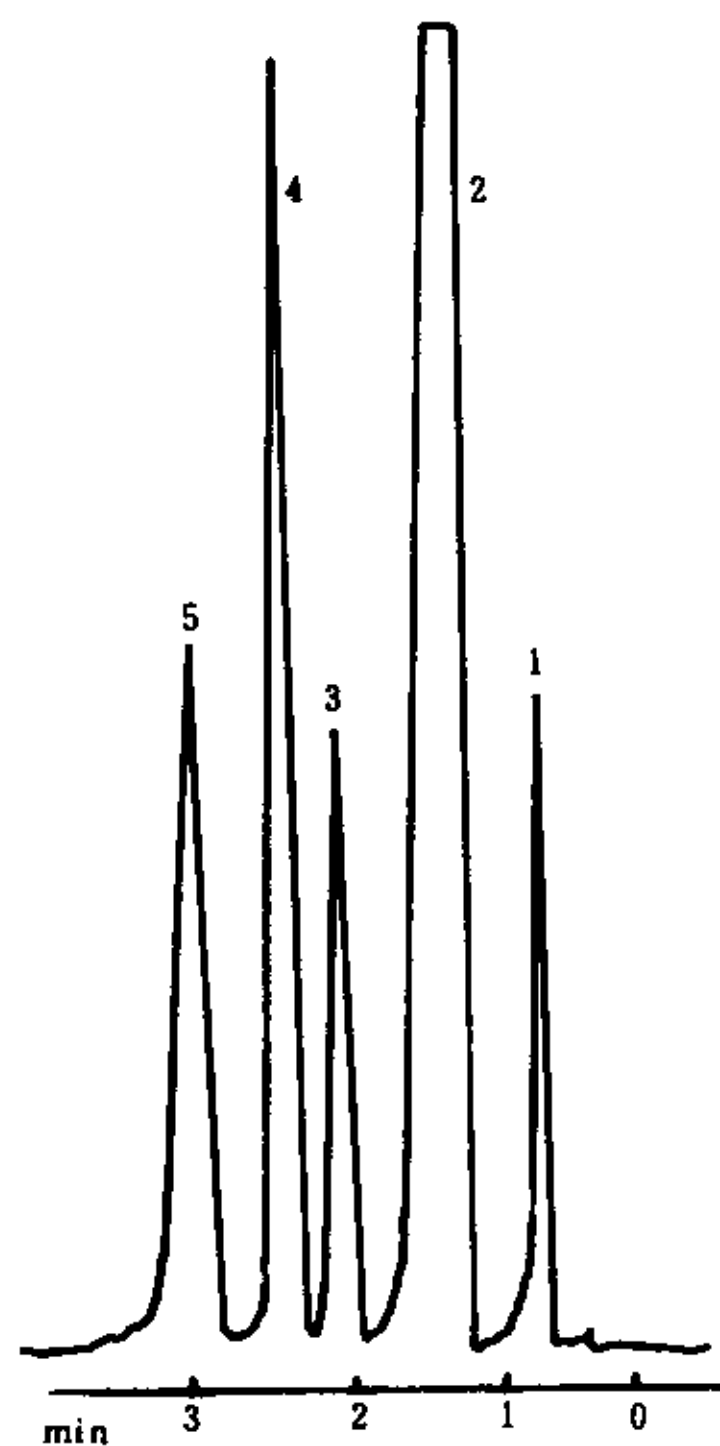
柱温: 150℃。

载气(N₂)流速: 55 mL/min。

氢气(H₂)流速: 47 mL/min。

空气流速: 500 mL/min。

A 2 按 A 1 色谱条件所得色谱图, 见图 A 1。



A 1 色谱图

1—甲醇; 2—乙醇; 3—丙酮;
4—丙烯腈; 5—正丙醇

附加说明:

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由沈阳市卫生防疫站、辽宁省卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人吴百禄、赵晶、李伟、黄贞子、高贵春。

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。