

SZDB/Z

深圳市标准化指导性技术文件

SZDB /Z 55-2012

企业生产环境中十种挥发性有机物的测定

2012-05-29 发布

2012-06-01 实施

深圳市市场监督管理局 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本文件由深圳出入境检验检疫局提出和归口。

本文件主要起草单位：深圳市检验检疫科学研究院、深圳出入境检验检疫局玩具检测技术中心、鸿昌塑胶五金玩具厂。

本文件主要起草人：禹伟腾、梁淑雯、麦宝华、卢瑜、郭宗宁、杨曦、李宣。

本文件为首次发布。

企业生产环境中十种挥发性有机物的测定

1 范围

本技术文件规定了企业生产环境空气中丙酮、苯、环己酮、异丙醇、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、二氯甲烷、甲苯、三氯乙烯、二甲苯等十种挥发性有机物含量的测定方法。

本技术文件适用于深圳市企业的生产环境空气中上述挥发性有机物的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的引用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件，凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法（GB/T6392.2-2004，ISO 5725-2：1994，IDT）

3 原理

用扩散型挥发性有机物采集器采集企业生产环境空气中挥发性有机物，用二硫化碳解吸，氢火焰离子化气相色谱法进行测定，根据其保留时间定性，峰面积外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 挥发性有机物标准品：丙酮、苯、环己酮、异丙醇、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、二氯甲烷、甲苯、三氯乙烯、二甲苯标准品，纯度均不低于99%（质量分数），见附录A。

4.2 稀释溶剂：二硫化碳，纯度≥99.99%。

4.3 标准储备溶液：准确称取适量的丙酮、苯、环己酮、异丙醇、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、二氯甲烷、甲苯、三氯乙烯、二甲苯标准品（4.1），用二硫化碳（4.2）配制成浓度范围在500 mg/L~1000 mg/L之间的混合标准储备溶液。

注：标准储备溶液在0℃~4℃冰箱中避光密封保存，有效期为7天。

4.4 标准工作溶液：采用逐级稀释的方法配制标准工作溶液，浓度从20 mg/L~100 mg/L之间的其中一级或者几级混合标准工作溶液。

注：标准工作溶液为即配即用。

5 仪器

5.1 扩散型挥发性有机物采集器（又名徽章式被动式采集器），填充活性炭，填充质量范围为0.2 g~0.4 g，不得含有以上10种挥发性有机物。

5.2 振荡器。

5.3 气相色谱仪：配有氢火焰离子化（FID）检测器，具有分流装置的进样口及程序升温控制器。

5.4 微量注射器：容量至少为进样量的两倍。

5.5 样品瓶：约2 mL的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖。

5.6 容量瓶：25 mL，50 mL等。

5.7 电子天平，精度0.1 mg。

6 样品采集及样品溶液制备

6.1 样品采集及保存

将扩散型挥发性有机物采集器（5.1）在工作现场开启后迅速佩带在工作人员工作服的衣领处，在正常工作条件下进行样品采集。经过一段采集时间（2~8小时），取下采集器，密封，记录采集时间。如果超过采集器的吸附容量应该重新采集。

注：采集后的样品应尽快测定。如果需要保存，须保存在（25±5）℃条件下，保存时间不得超过3天。

6.2 样品溶液制备

在实验室打开扩散型挥发性有机物采集器，迅速加入2 mL二硫化碳(4.2)并密封好，在密闭条件下放入振荡器（5.2）充分振摇30 min，把二硫化碳溶液转移到样品瓶(5.5)中，拧紧瓶盖待测。

7 测定

7.1 色谱分析条件

- a) 色谱柱：聚二甲基硅氧烷毛细管柱，30 m×0.32 mm内径×0.25 μm膜厚；
- b) 载气：氮气，纯度≥99.99%；
- c) 燃气：氢气，纯度≥99.99%，流量：30 mL/min；
- d) 助燃气：空气，流量：300 mL/min；
- e) 隔垫吹扫和尾吹气：与载气具有相同性质的氮气，尾吹气加柱流量恒定：50 mL/min；
- f) 进样口温度：250 ℃；
- g) FID温度：300 ℃；
- h) 柱箱温度：30 ℃，保持2 min，5 ℃/min升温到60 ℃，70 ℃/min升温到200 ℃，保持3 min；
- i) 分离模式：恒压分离；
- j) 柱头压：8.00 psi；
- k) 分流比：10:1；
- l) 进样量：1.0 μL。

注：以上色谱分析条件仅供参考。

7.2 色谱仪参数优化

按7.1的色谱条件，每次都应对仪器进行最优化处理，使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果满足工作条件。

7.3 定性分析

分别注入标准工作溶液（4.4）及样品溶液（6.2），根据保留时间确定是否存在被测化合物。

7.4 定量分析

7.4.1 标准工作曲线的绘制

将标准工作溶液放入色谱瓶中，按照7.1的色谱分析条件进行实验，以色谱峰的峰面积A为纵坐标，以其对应的浓度c(mg/L)为横坐标，绘制标准工作曲线。标准工作曲线应至少包括一个试剂空白样品和三个不同浓度的标准工作溶液，其相关系数应≥0.995，否则应重新制作标准工作曲线。

7.4.2 挥发性有机物含量测定

将1.0 μL的样品溶液注入气相色谱仪中，用标准曲线对样品进行定量，10种挥发性有机物的气相色谱图见附录B。

7.4.3 样品空白

将未使用过的扩散型挥发性有机物采集器带到采集现场，但不采样。其它处理环节同实际样品一致，作为样品空白。样品空白不得检出10种挥发性有机物，如检出则整批样品应重新采集。

8 结果计算

结果用式（1）计算空气中挥发性有机物*i*的含量。

$$C_{Vi} = \frac{c_i \times V_i \times B_i}{r_i \times t} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

C_{Vi} ——空气中挥发性有机物*i*的体积含量，单位为微升每升（ $\mu\text{L/L}$ ）；

c_i ——标准曲线查得的挥发性有机物*i*的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_i ——加入到扩散型挥发性有机物采集器中的二硫化碳体积，单位为毫升（mL）；

B_i ——与挥发性有机化合物*i*相关的常数，由扩散型挥发性有机物采集器的生产厂家提供，单位为微升分钟每微克升（ $(\mu\text{L} \cdot \text{min}) / (\mu\text{g} \cdot \text{L})$ ）。

r_i ——挥发性有机化合物*i*在扩散型挥发性有机物采集器的回收率，由扩散型挥发性有机物采集器的生产厂家提供；

t ——采集时间，单位为分钟（min）；

计算结果表示到小数点后两位。

9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的20%，以95%的置信度为前提。本技术文件的精密度试验结果参见附录C。

10 定量限

本技术文件中10种挥发性有机物定量限参照表 1。

表 1 本技术文件检测的10种挥发性有机物的定量限

序号	挥发性有机物名称		英文名称	定量限（8小时采集时间） （ $\mu\text{L/L}$ ）
1	丙酮		Acetone	0.62
2	苯		Benzene	0.06
3	环己酮		Cyclohexanone	0.66
4	异丙醇		Isopropanol	0.81
5	2-丁酮		Methyl ethyl ketone	0.15
6	4-甲基-2-戊酮		Methyl isobutyl ketone	0.08
7	二氯甲烷		Methylene chloride	1.79
8	甲苯		Toluene	0.05
9	三氯乙烯		trichloroethylene	0.12
10	二甲苯	邻二甲苯	o-Xylene	0.12
		间二甲苯	m-Xylene	0.23
		对二甲苯	p-Xylene	0.23

11 测试报告

测试报告应至少包括以下内容：

- 样品的来源及描述；
- 本技术文件的编号（包括年号）；
- 仪器名称及型号；
- 采样时间；
- 测试结果，包括空白值的结果；
- 与规定的试验方法的任何差异；

SZDB /Z 55-2012

- g) 在测试中观察到的异常现象;
- h) 测试日期。

附录 A
(资料性附录)

本技术文件检测的 10 种挥发性有机物

本技术文件检测的10种挥发性有机物的名称如表A.1所示。

表 A.1 本技术文件检测的 10 种挥发性有机物

序号	挥发性有机物名称		英文名称	CAS No.	化学分子式
1	丙酮		Acetone	67-64-1	CH ₃ COCH ₃
2	苯		Benzene	71-43-2	C ₆ H ₆
3	环己酮		Cyclohexanone	108-94-1	C ₆ H ₁₀ O
4	异丙醇		Isopropanol	67-63-0	C ₃ H ₈ O
5	2-丁酮		Methyl ethyl ketone	78-93-3	C ₄ H ₈ O
6	4-甲基-2-戊酮		Methyl isobutyl ketone	108-10-1	C ₆ H ₁₂ O
7	二氯甲烷		Methylene chloride	75-09-2	CH ₂ Cl ₂
8	甲苯		Toluene	108-88-3	C ₇ H ₈
9	三氯乙烯		trichloroethylene	79-01-6	C ₂ HCl ₃
10	二甲苯	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	C ₈ H ₁₀
		间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	
		对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	

注：二甲苯有三种同分异构体，间，对二甲苯为同时出峰，邻二甲苯单独出峰。

附录 B
(资料性附录)
挥发性有机物标准物质的气相色谱图

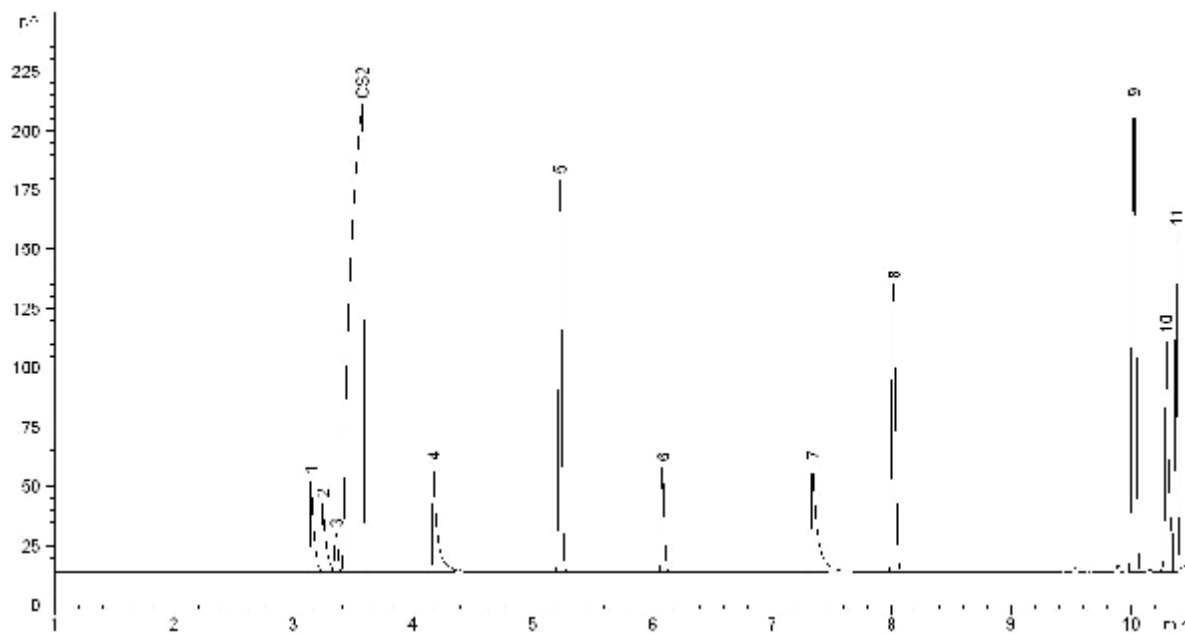


图 B.1 挥发性有机化合物标准物质的气相色谱图

1. 丙酮 (acetone)
2. 异丙醇 (isopropanol)
3. 二氯甲烷 (methylene chloride)
4. 2-丁酮 (methyl ethyl ketone)
5. 苯 (benzene)
6. 三氯乙烯 (trichloroethylene)
7. 4-甲基-2-戊酮 (methyl isobutyl ketone)
8. 甲苯 (toluene)
9. 间, 对二甲苯 (m,p-xylene)
10. 环己酮 (cyclohexanone)
11. 邻二甲苯 (o-xylene)

附录 C
(资料性附录)

从实验室间试验结果得到的精密度数据

由4家实验室对1个水平的试样进行测定，按GB/T6379.2进行统计分析，数据如表C.1所示。

表 C.1 方法的精密度

化合物	含量水平 ($\mu\text{L/L}$)	S_r ($\mu\text{L/L}$)	S_R ($\mu\text{L/L}$)	重复性限 r ($\mu\text{L/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{L/L}$)
丙酮	1.72	0.10	0.26	0.28	0.74
异丙醇	20.10	0.22	1.44	0.61	4.09
二氯甲烷	7.08	0.08	0.23	0.21	0.67
2-丁酮	43.42	0.50	2.02	1.42	5.71
苯	69.94	0.83	2.44	2.34	6.89
三氯乙烯	75.32	0.77	3.18	2.18	8.99
4-甲基-2-戊酮	214.90	3.04	10.12	8.61	28.65
甲苯	188.07	2.67	8.25	7.54	23.36
间, 对二甲苯	641.90	3.03	14.15	8.56	40.04
环己酮	466.78	1.98	10.48	5.59	29.66
邻二甲苯	417.50	1.95	15.15	5.52	42.87