HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 584—2010

代替 GB/T 14670—93

环境空气　苯系物的测定

活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法

Ambient air — Determination of benzene and its analogies by activated charcoal adsorption carbon disulfide desorption and gas chromatography

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2010-09-20 发布　　2010-12-01 实施

环　境　保　护　部　发布

目　次

前　言..... II
1　适用范围..... 1
2　方法原理..... 1
3　干扰和消除..... 1
4　试剂和材料..... 1
5　仪器和设备..... 1
6　样品..... 2
7　分析步骤..... 3
8　结果计算及表示..... 4
9　精密度和准确度..... 5
10　质量保证和质量控制..... 5
附录A （资料性附录） 二硫化碳的提纯..... 7
附录B （资料性附录） 填充柱的填充方法..... 8
附录C （资料性附录） 精密度和准确度汇总表..... 9

前　言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范空气中苯系物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和室内空气中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯和苯乙烯的活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法。

本标准是对《空气质量 苯乙烯的测定 气相色谱法》（GB/T 14670－93）的修订。

本标准首次发布于 1993 年，原标准起草单位：上海环境保护监测中心。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

——将标准名称修订为《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》；

——目标组分由一种增加为八种；

——修订了方法检出限；

——增加了毛细管柱分离方法；

——修订了目标组分的定量方式；

——增加了质量保证和质量控制条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1993 年 9 月 18 日批准、发布的国家环境保护标准《空气质量 苯乙烯的测定 气相色谱法》（GB/T 14670－93）废止。

本标准的附录 A~附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：鞍山市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、辽宁省环境监测中心站、营口市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2010 年 9 月 20 日批准。

本标准自 2010 年 12 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气　苯系物的测定
活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法

1　适用范围

本标准规定了测定空气中苯系物的活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法。

本标准适用于环境空气和室内空气中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯和苯乙烯的测定。本标准也适用于常温下低湿度废气中苯系物的测定。

当采样体积为 10 L 时，苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯和苯乙烯的方法检出限均为 1.5×10^{-3} mg/m^3，测定下限均为 6.0×10^{-3} mg/m^3。

2　方法原理

用活性炭采样管富集环境空气和室内空气中苯系物，二硫化碳（CS_2）解吸，使用带有氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪测定分析。

3　干扰和消除

主要干扰来自于二硫化碳的杂质。二硫化碳在使用前应经过气相色谱仪鉴定是否存在干扰峰。如有干扰峰，应对二硫化碳提纯，提纯方法见附录 A。

4　试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

4.1　二硫化碳：分析纯，经色谱鉴定无干扰峰。

4.2　标准贮备液：取适量色谱纯的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯和苯乙烯配制于一定体积的二硫化碳（4.1）中。也可使用有证标准溶液。

4.3　载气：氮气，纯度 99.999%，用净化管净化。

4.4　燃烧气：氢气，纯度 99.99%。

4.5　助燃气：空气，用净化管净化。

5　仪器和设备

5.1　气相色谱仪：配有 FID 检测器。

5.2　色谱柱

填充柱：材质为硬质玻璃或不锈钢，长 2 m，内径 3 mm～4 mm，内填充涂附 2.5%邻苯二甲酸二

壬酯（DNP）和 2.5%有机皂土–34（bentane）的 Chromsorb G·DMCS（80 目～100 目)。填充柱制备方法参见附录 B。

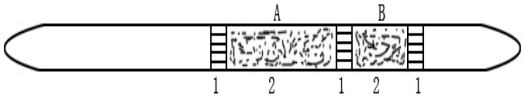
毛细管柱：固定液为聚乙二醇（PEG-20M），30 m × 0.32 mm × 1.00 μm 或等效毛细管柱。

5.3 采样装置

无油采样泵，能在 0 L/min～1.5 L/min 内精确保持流量。

5.4 活性炭采样管

采样管内装有两段特制的活性炭，A 段 100 mg，B 段 50 mg。A 段为采样段，B 段为指示段，详见图 1。



1——玻璃棉　　2——活性炭　　A——100 mg 活性炭　　B——50 mg 活性炭

图 1　活性炭采样管

5.5 温度计：精度 0.1℃。

5.6 气压计：精度 0.01 kPa。

5.7 微量进样器：1 μl～5 μl，精度 0.1 μl。

5.8 移液管：1.00 ml。

5.9 磨口具塞试管：5 ml。

5.10 一般实验室常用仪器设备。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 采样前应对采样器进行流量校准。在采样现场，将一只采样管与空气采样装置相连，调整采样装置流量，此采样管仅作为调节流量用，不用作采样分析。

6.1.2 敲开活性炭采样管的两端，与采样器相连（A 段为气体入口），检查采样系统的气密性。以 0.2 L/min～0.6 L/min 的流量采气 1 h～2 h（废气采样时间 5 min～10 min）。若现场大气中含有较多颗粒物，可在采样管前连接过滤头。同时记录采样器流量、当前温度、气压及采样时间和地点。

6.1.3 采样完毕前，再次记录采样流量，取下采样管，立即用聚四氟乙烯帽密封。

6.2 现场空白样品的采集

将活性炭管运输到采样现场，敲开两端后立即用聚四氟乙烯帽密封，并同已采集样品的活性炭管

一同存放并带回实验室分析。每次采集样品，都应至少带一个现场空白样品。

6.3　样品的保存

采集好的样品，立即用聚四氟乙烯帽将活性炭采样管的两端密封，避光密闭保存，室温下 8 h 内测定。否则放入密闭容器中，保存于－20℃冰箱中，保存期限为 1 d。

6.4　样品的解吸

将活性炭采样管中 A 段和 B 段取出，分别放入磨口具塞试管中，每个试管中各加入 1.00 ml 二硫化碳（4.1）密闭，轻轻振动，在室温下解吸 1 h 后，待测。

7　分析步骤

7.1　推荐分析条件

7.1.1　填充柱气相色谱法参考条件

载气流速：50 ml/min；进样口温度：150℃；检测器温度：150℃；柱温：65℃；氢气流量：40 ml/min；空气流量：400 ml/min。

7.1.2　毛细管柱气相色谱法参考条件

柱箱温度：65℃保持 10 min，以 5℃/min 速率升温到 90℃保持 2 min；柱流量：2.6 ml/min；进样口温度：150℃；检测器温度：250℃；尾吹气流量：30 ml/min；氢气流量：40 ml/min；空气流量：400 ml/min。

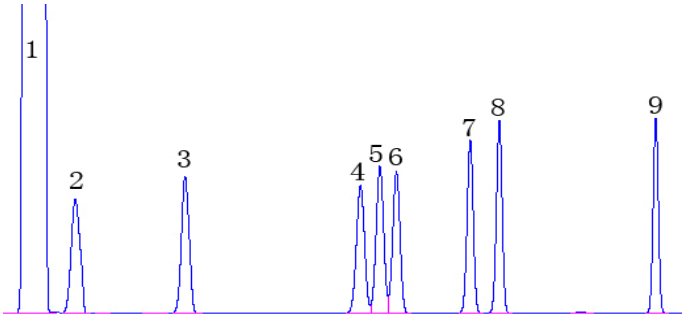
7.2　校准

7.2.1　校准曲线的绘制

分别取适量的标准贮备液（4.2），稀释到 1.00 ml 的二硫化碳（4.1）中，配制质量浓度依次为 0.5、1.0、10、20 和 50 μg/ml 的校准系列。分别取标准系列溶液 1.0 μl 注射到气相色谱仪进样口。根据各目标组分质量和响应值绘制校准曲线。

7.2.2　标准色谱图

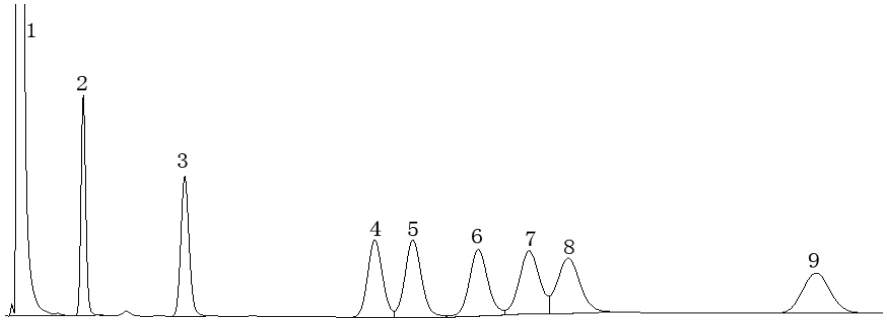
7.2.2.1　毛细管柱参考色谱图，见图 2。



1——二硫化碳、2——苯、3——甲苯、4——乙苯、5——对二甲苯、6——间二甲苯、7——异丙苯、8——邻二甲苯、9——苯乙烯

图 2　毛细管柱色谱图

7.2.3.2　填充柱参考色谱图，见图 3。



1——二硫化碳、2——苯、3——甲苯、4——乙苯、5——对二甲苯、6——间二甲苯、7——邻二甲苯、8——异丙苯、9——苯乙烯

图 3　填充柱色谱图

7.3　测定

取制备好的试样（6.4）1.0 μl，注射到气相色谱仪中，调整分析条件（7.1），目标组分经色谱柱分离后，由 FID 进行检测。记录色谱峰的保留时间和相应值。

7.3.1　定性分析

根据保留时间定性。

7.3.2　定量分析

根据校准曲线计算目标组分含量。

7.4　空白试验

现场空白活性炭管与已采样的样品管同批测定，分析步骤同测定（7.3）。

8　结果计算及表示

8.1　气体中目标化合物浓度，按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{(W - W_0) \times V}{V_{nd}} \qquad (1)$$

式中：

ρ——气体中被测组分浓度，mg/m^3；

W——由校准曲线计算的样品解吸液的浓度，μg/ml；

W_0——由校准曲线计算的空白解吸液的浓度，μg/ml；

V——解吸液体积，ml；

V_{nd}——标准状态下（101.325 kPa，0℃）的采样体积，L。

8.2　结果的表示

当测定结果小于 0.1 mg/m^3 时，保留到小数点后四位；大于等于 0.1 mg/m^3 时，保留三位有效数字。

9　精密度和准确度

9.1　精密度

毛细管柱气相色谱法：五个实验室分别对含量为 0.5μg 和 50.0μg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 1.1％～2.6％，1.1％～2.5％，实验室间相对标准偏差范围分别为 0.2％～1.0％，0.1％～1.0％；重复性限范围分别为 0.01 μg～0.03 μg，1.95 μg～3.27 μg，再现性限范围分别为 0.02 μg～0.04 μg，1.95 μg～3.32 μg。详细参数见附录 C。

填充柱气相色谱法：五个实验室分别对含量为 0.5μg 和 50.0μg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 1.1％～2.6％，1.1％～3.7％，实验室间相对标准偏差范围分别为 0.1％～0.7％，0.3％～1.0％；重复性限范围分别为 0. 02 μg～0.03 μg，2.10 μg～3.06 μg，再现性限范围分别为 0.02 μg～0.03 μg，2.12 μg～3.06 μg。详细参数见附录 C。

9.2　准确度

五个实验室对两种浓度的标准样品进行了测定，每种组分的加标量为 100 μg，毛细管柱气相色谱法的相对误差最终值范围为-5.8%～3.8%，加标回收率最终值范围为 92.2%～105%；填充柱气相色谱法的相对误差最终值范围为-5.4%～3.5%，加标回收率最终值范围为 92.9%～104%。详细参数见附录 D。

10　质量保证和质量控制

10.1　当空气中水蒸汽或水雾太大，以致在活性炭管中凝结时，影响活性炭管的穿透体积及采样效率，空气湿度应小于 90％。

10.2　采样前后的流量相对偏差应在 10％以内。

10.3　活性炭采样管的吸附效率应在 80％以上，既 B 段活性炭所收集的组分应小于 A 段的 25％，否则应调整流量或采样时间，重新采样。按公式（2）计算活性炭管的吸附效率（％）。

$$K = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100 \qquad (2)$$

式中：

K——采样吸附效率，%；

M_1——A 段采样量，ng；

M_2——B 段采样量，ng。

10.4　每批样品分析时应带一个校准曲线中间浓度校核点，中间浓度校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 20%。若超出允许范围，应重新配制中间浓度点标准溶液，若还不能满足要求，应重新绘制校准曲线。

附录A

（资料性附录）

二硫化碳的提纯

在 1000 ml 抽滤瓶中加入 200 ml 欲提纯的二硫化碳，加入 50 ml 浓硫酸。将一装有 50 ml 浓硝酸的分液漏斗置于抽滤瓶上方，紧密连接。上述抽滤瓶置于加热电磁搅拌器上，打开电磁搅拌器，抽真空升温，使硝化温度控制在 45℃±2℃，剧烈搅拌 5 min，搅拌时滴加硝酸到抽滤瓶中。静置 5 min，反复进行，共反应半小时。然后将溶液全部转移至 500 ml 分液漏斗中，静置半小时左右，弃去酸层，水洗，加 10%碳酸钾溶液中和 pH 至 6～8，再水洗至中性，弃去水相，二硫化碳用无水硫酸钠干燥除水备用。

附录B

（资料性附录）

填充柱的填充方法

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 Chromsorb G·DMCS 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。

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填充均匀，填充完毕后，用石英棉塞住色谱柱另一端。

填充好的色谱柱需在 150℃下，以 20 ml/min～30 ml/min 的流速通载气，连续老化 24 h。

附录C

（资料性附录）

精密度和准确度汇总表

附表 C.1　毛细管柱气相色谱法精密度和准确度参数

组 分	指　　标							
	空白加标量 μg	重复性限 r μg	再现性限 R μg	实验室内相对标准偏差 %	实验室间相对标准偏差 %	标准样品/物质 mg/L	相对误差最终值 $\overline{\overline{RE}}\% \pm 2S_{\overline{RE}}$	样品加标回收率最终值 $\overline{\overline{P}}\% \pm 2S_{\overline{P}}$
苯	0.5	0.03	0.03	1.5～2.6	1.0	119±7	3.42±1.20	100±2.8
	50.0	3.27	3.32	1.9～2.5	0.7	254±21	3.77±0.55	
甲苯	0.5	0.03	0.03	1.7～2.2	0.5	119±10	0.20±1.30	99.2±3.7
	50.0	2.76	2.76	1.7～2.3	1.0	256±23	-1.48±0.66	
乙苯	0.5	0.01	0.02	1.2～2.4	0.2	120±12	-3.28±2.02	99.4±4.8
	50.0	1.95	1.95	1.1～1.8	0.1	257±30	-4.63±7.07	
对二甲苯	0.5	0.03	0.04	1.1～2.1	0.4	120±12	-2.14±5.37	98.4±5.6
	50.0	2.39	2.49	1.7～2.1	0.8	240±23	-0.78±7.05	
间二甲苯	0.5	0.063	0.03	1.7～2.1	0.2	119±9	-3.95±4.92	97.5±3.4
	50.0	2.57	2.59	1.5～2.4	0.9	238±18	-5.80±0.88	
邻二甲苯	0.5	0.02	0.02	1.1～2.4	0.2	118±12	-2.57±1.64	98.0±5.3
	50.0	2.40	2.40	1.1～2.1	0.6	238±23	-4.52±1.39	
异丙苯	0.5	0.02	0.03	1.2～2.0	1.0	150	1.24±1.35	98.4±5.5
	50.0	2.57	2.61	1.3～2.3	0.4	300	0.12±1.77	
苯乙烯	0.5	0.03	0.03	1.5～2.6	0.2	119±9	-1.51±0.73	98.7±6.2
	50.0	2.43	2.45	1.8～2.5	0.8	243±16	-3.32±0.55	

附表 C.2　填充柱气相色谱法精密度和准确度参数

组 分	指　　标							
	空白加标量 μg	重复性限 r μg	再现性限 R μg	实验室内 相对标准偏差 %	实验室间 相对标准偏差 %	标准样品 /物质 mg/L	相对误差最终值 $\overline{\overline{RE}}\% \pm 2S_{\overline{RE}}$	样品加标回收率 最终值 $\overline{\overline{P}}\% \pm 2S_{\overline{P}}$
苯	0.5	0.02	0.03	1.7～2.6	0.7	119±7	3.47±2.10	99.5±4.0
	50.0	2.93	3.05	1.1～3.7	0.3	254±21	1.18±8.87	
甲苯	0.5	0.02	0.03	1.3～2.1	0.1	119±10	-3.61±2.39	100±1.9
	50.0	2.75	2.82	1.2～3.5	0.8	256±23	-2.43±3.04	
乙苯	0.5	0.02	0.02	1.5～2.2	0.3	120±12	-2.28±3.66	99.2±4.5
	50.0	2.71	2.71	1.3～2.3	1.0	257±30	-1.78±0.49	
对二甲苯	0.5	0.03	0.03	1.5～2.1	0.2	120±12	-3.06±1.21	99.1±4.8
	50.0	3.06	3.06	1.7～2.5	0.7	240±23	-1.00±3.29	
间二甲苯	0.5	0.02	0.02	1.2～2.1	0.5	119±9	-0.50±5.21	98.2±1.8
	50.0	3.02	3.02	1.3～2.5	0.5	238±18	-4.79±0.46	
邻二甲苯	0.5	0.02	0.02	1.1～1.8	0.2	118±12	0.25±2.77	98.2±5.3
	50.0	2.10	2.12	1.2～2.5	0.5	238±23	-5.41±0.36	
异丙苯	0.5	0.02	0.02	1.5～2.1	0.4	150	0.91±2.89	99.7±2.1
	50.0	2.67	2.67	1.3～1.8	0.5	300	-0.14±2.02	
苯乙烯	0.5	0.02	0.02	1.5～2.3	0.5	119±9	-0.83±2.55	99.9±2.9
	50.0	2.50	2.55	1.7～2.5	0.4	243±16	-2.78±3.24	