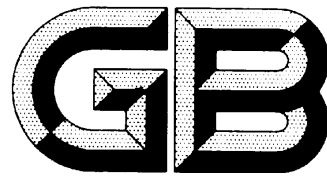


附件八:



中华人民共和国国家标准

GB××××-××××

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

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局
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 试剂和材料.....	1
4 干扰及消除.....	2
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算.....	6
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	7
附录 A （资料性附录） 填充柱的填充方法	8
附表 1 毛细管柱气相色谱法精密度和准确度参数	9
附表 2 填充柱气相色谱法精密度和准确度参数	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，规范环境空气和废气中苯系物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了环境空气、室内空气及工业废气中苯、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 14670-1993）的修订。原标准起草单位为上海环境保护监测中心。

本标准首次发布于1993年，本次为第一次修订。修订的主要技术内容有：

- 目标组分增加为八种；
- 修改了方法检出限；
- 增加了毛细管柱分离方法；
- 修订了校准曲线绘制方法；
- 修订了结果的计算方法；
- 增加了质量保证和质量控制内容。

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 14670-1993）废止。

本标准的附录A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。

本标准环境保护部200□年□□月□□日批准。

本标准自200□年□□月□□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

警告：苯系物和二硫化碳属有毒、易燃物质，配制标准样品和对其保管时应注意安全。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气、室内空气及工业废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、室内空气及工业废气中苯、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。

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和测定下限见表 1。

表 1 方法检出限和测定下限

组 分	单位: mg/m^3			
	毛细管柱气相色谱法		填充柱气相色谱法	
	方法检出限	测定下限	方法检出限	测定下限
苯	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}
甲苯	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}
乙苯	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}
对二甲苯	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}
间二甲苯	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}
邻二甲苯	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}
异丙苯	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}
苯乙烯	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	6.0×10^{-3}

2 方法原理

用活性炭采样管富集环境空气、室内空气或工业废气中苯系物，二硫化碳（ CS_2 ）萃取，解吸后用带有氢焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪测定。

3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

3.1 载气：氮气，纯度 99.999 %，用装 5A 分子筛和活性炭净化管净化。

3.2 燃烧气：氢气，纯度 99.99 %。

3.3 助燃气：空气，用装 5A 分子筛和活性炭净化管净化。

3.4 二硫化碳：分析纯，经色谱鉴定无干扰峰。如有干扰峰则需用全玻璃蒸馏器重新蒸馏，收集 46 °C 的馏份。

3.5 标准贮备溶液：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（3.4）中。也可使用有证标准溶液。

4 干扰及消除

主要污染来自于二硫化碳的杂质，干扰分析结果。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，消除方法见 3.4。

5 仪器和设备

除非另有说明，分析时均适用符合国家标准的 A 级玻璃仪器。

5.1 气相色谱仪：配有氢焰离子化检测器。

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 A。

毛细管柱：**DB-WAX** 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 ~ 1.5 L/min 内精确保持流量。

5.4 活性炭采样管（见图 1）

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。如果 B 段活性炭所收集的组分达到 A 段的 25 % 以上，则应调整流量或采样时间，重新采样。活性炭管的吸附效率计算见 8.3。

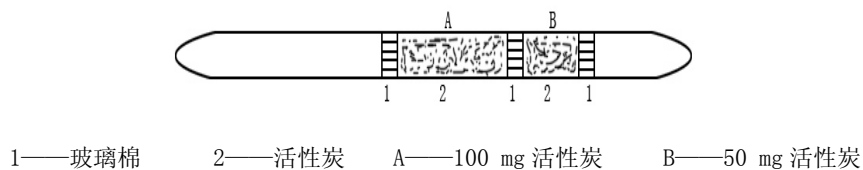


图 1 活性炭采样管

- 5.5 温度计
- 5.6 气压计
- 5.7 微量进样器：1 ~ 5 μL 。
- 5.8 移液管：1 mL。
- 5.9 磨口具塞试管：5 mL。
- 5.10 一般实验室常用仪器。

6 样品

6.1 样品采集

敲开活性炭采样管的两侧，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 ~ 0.6 L/min 的流量采气 5 ~ 10 min (大气采样时间 1 ~ 2 h)。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。

6.2 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，不参与样品采集，并同已采集样品的活性炭管一同存放。每次采集样品，都应采集至少一个现场空白样品。

6.3 样品保存

采集好的样品，即用聚四氟乙烯帽将活性炭采样管的两端密封，8 h 内测定。否则 -20 $^{\circ}\text{C}$ 保存，尽快分析。

7 分析步骤

7.1 试样的制备

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 (5.9) 中，每个试管中各加入 1.00 mL 二硫化碳，轻轻振动，在室温下萃取 1 h 后，待测。

7.2 分析条件

7.2.1 填充柱气相色谱法参考参数

载气流速：50 mL/min；进样口温度：150 $^{\circ}\text{C}$ ；检测器温度：150 $^{\circ}\text{C}$ ；柱温：65 $^{\circ}\text{C}$ ；氢气流量：40 mL/min；空气流量：400 mL/min。

7.2.2 毛细管柱气相色谱法参考参数

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

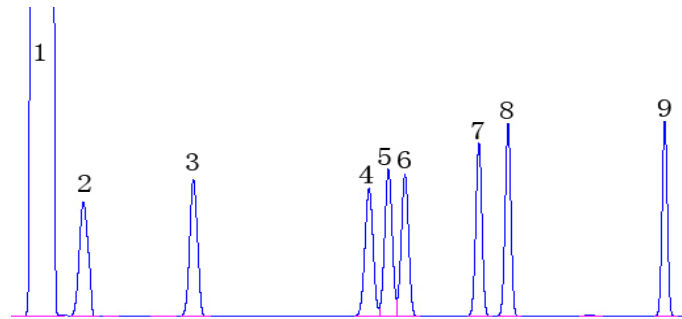
7.3 校准

7.3.1 校准曲线绘制

分别取适量的标准贮备溶液（3.5），稀释到 1 mL 的二硫化碳中，配制浓度依次为 0.5、1.0、10.0、20.0 和 50.0 $\mu\text{g/mL}$ 的校准系列。取上述标准系列溶液 1 μL 注射到气相色谱仪进样口，根据各目标组分质量和峰面积（或峰高）绘制校准曲线。

7.3.2 标准色谱图

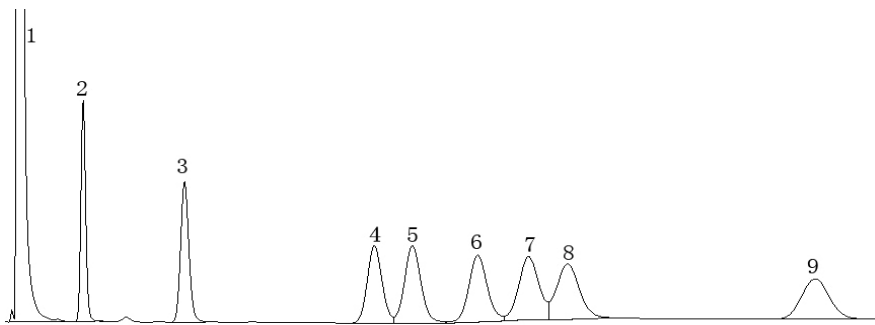
7.3.2.1 毛细管柱参考色谱图，见图 2。



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

7.3.2.2 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

7.3.3 仪器的稳定性检查

当温度、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（标准溶液）1 μL ，其峰面积（或峰高）相对标准偏差不大于 5%，即认为仪器处于稳定状态。

7.3.4 测定校正因子

当仪器稳定性差时（不能满足 7.3.3），可采用单点校正法求校正因子。校准周期需视仪器稳定性而定，一般可在测定 5 个样品后校准一次。在样品测定同时，分别分析现场空白样品管和与样品浓度相近的标准溶液，测定现场空白样品和标准溶液的色谱峰面积（或峰高）。用式（1）计算出相应的校正因子。

$$f = \frac{C_s}{A_s - A_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：f——相应浓度的校正因子；

C_s——标准样品中被测组分的加入量，ng；

A_s——标准样品的平均峰面积（或峰高）；

A₀——现场空白样品的平均峰面积（或峰高）。

7.4 样品分析

取制备好的试样（7.1）1.0 μL，注射到气相色谱仪中，目标组分经色谱柱分离后，由 FID 检测。

7.4.1 定性分析

根据保留时间定性。苯系物各组分的保留时间见表 2。

表 2 各组分保留时间

组 分	保留时间 (min)		组 分	保留时间 (min)	
	毛细管柱	填充柱		毛细管柱	填充柱
苯	4.1	2.6	间二甲苯	10.9	10.4
甲苯	6.4	4.6	异丙苯	12.4	12.2
乙苯	10.1	8.3	邻二甲苯	13.1	11.4
对二甲苯	10.5	9.1	苯乙烯	16.4	17.0

7.4.2 定量分析

根据校准曲线或校正因子计算目标组分含量。

7.5 空白试验

现场空白活性炭管与已采样的样品管同批分析，测定步骤同样品分析（7.4）。

8 结果计算

8.1 校准曲线法按公式（2）进行计算。

$$\rho = \frac{(W - W_0) \times 1000}{V_{nd}} \dots\dots\dots (2)$$

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管中被测组分的质量， ng ；

W_0 ——由校准曲线计算的空白管中被测组分的质量， ng ；

V_{nd} ——标准状态（101.325kPa，273K）下的采样体积，L。

8.2 单点校正法按公式（3）进行计算。

$$\rho = \frac{(A - A_0) \times f}{V_{nd} \times 1000} \dots\dots\dots (3)$$

式中： A ——被测样品的峰面积（或峰高）；

A_0 ——现场空白样品的峰面积（或峰高）；

f ——由 7.3.4 得到的校正因子；

V_{nd} ——标准状态（101.325kPa，273K）下的采样体积，L。

8.3 采样吸附效率按公式（4）进行计算。

$$K = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

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 。

8.4 结果的表示

当测定结果小于 $0.100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留到小数点后四位；大于等于 $0.100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

五个实验室分别对加标量为 0.5 mg/L 和 50.0 mg/L 的空白样品进行了测定,毛细管柱气相色谱法的重复性限为 0.24% ~ 3.01%,再现性限为 0.22% ~ 3.11%;填充柱气相色谱法的重复性限为 0.20% ~ 2.91%,再现性限为 0.19% ~ 2.94%。详细参数见附表 1 和附表 2。

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,毛细管柱气相色谱法的相对误差为-5.8% ~ 3.8%,加标回收率最终值为 92.2% ~ 104.9%;填充柱气相色谱法的相对误差为-5.4% ~ 3.5%,加标回收率最终值为 92.9% ~ 103.7%。详细参数见附表 1 和附表 2。

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 每批样品应带一个校核点,其相对误差要在 30%以内。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)

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 °C 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 °C 下, 以低流速 20 mL/min ~ 30 mL/min 通载气, 连续老化 24 h。

附表 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 mg/L	重复性 r (%)	再现性 R (%)	标准样品 mg/L	相对误差 (%) $\overline{RE}\% \pm 2S_{RE}$	样品加标回收率 (%) $\overline{P}\% \pm 2S_P$
苯	0.5	0.28	0.26	119±7	3.42±1.20	100.1±2.83
	50.0	3.01	3.11	254±21	3.77±0.55	
甲苯	0.5	0.26	0.24	119±10	0.20±1.30	99.21±3.74
	50.0	2.77	2.74	256±23	-1.48±0.66	
乙苯	0.5	0.24	0.22	120±12	-3.28±2.02	99.39±4.82
	50.0	2.27	2.12	257±30	-4.63±7.07	
对二甲苯	0.5	0.27	0.24	120±12	-2.14±5.37	98.43±5.57
	50.0	2.57	2.64	240±23	-0.78±7.05	
间二甲苯	0.5	0.26	0.24	119±9	-3.95±4.92	97.50±3.44
	50.0	2.64	2.65	238±18	-5.80±0.88	
邻二甲苯	0.5	0.25	0.23	118±12	-2.57±1.64	97.99±5.25
	50.0	2.55	2.43	238±23	-4.52±1.39	
异丙苯	0.5	0.26	0.24	150	1.24±1.35	98.40±5.51
	50.0	2.66	2.68	300	0.12±1.77	
苯乙烯	0.5	0.27	0.25	119±9	-1.51±0.73	98.70±6.23
	50.0	2.61	2.57	243±16	-3.32±0.55	

附表 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 mg/L	重复性 r (%)	再现性 R (%)	标准样品 mg/L	相对误差 (%) $\overline{RE}\% \pm 2S_{RE}$	样品加标回收率 (%) $\overline{P}\% \pm 2S_P$
苯	0.5	0.73	0.25	119±7	3.47±2.10	99.51±4.02
	50.0	2.80	2.94	254±21	1.18±8.87	
甲苯	0.5	0.25	0.23	119±10	-3.61±2.39	100.2±1.85
	50.0	2.61	2.71	256±23	-2.43±3.04	
乙苯	0.5	0.25	0.22	120±12	-2.28±3.66	99.23±4.54
	50.0	2.75	2.70	257±30	-1.78±0.49	
对二甲苯	0.5	0.27	0.25	120±12	-3.06±1.21	99.08±4.80
	50.0	2.91	2.91	240±23	-1.00±3.29	
间二甲苯	0.5	0.27	0.24	119±9	-0.50±5.21	98.19±1.84
	50.0	2.88	2.76	238±18	-4.79±0.46	
邻二甲苯	0.5	0.20	0.19	118±12	0.25±2.77	98.21±5.32
	50.0	2.37	2.21	238±23	-5.41±0.36	
异丙苯	0.5	0.26	0.23	150	0.91±2.89	99.66±2.08
	50.0	2.72	2.67	300	-0.14±2.02	
苯乙烯	0.5	0.28	0.26	119±9	-0.83±2.55	99.83±2.92
	50.0	2.59	2.63	243±16	-2.78±3.24	

注：异丙苯的标准样品由编号为 130402 的标准溶液稀释而得，130402 的浓度为 1000 mg/L。