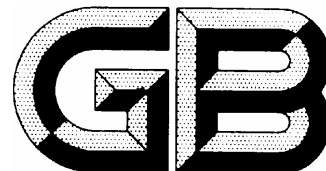


附件四：

ICS
Z



中华人民共和国国家标准

GB□□□□□—200□

部分代替：GB8978-1996 GB16297-1996

环氧树脂工业污染物排放标准

Discharge Standard of Pollutants for Epoxy resin Industry

（征求意见稿）

200□-□□-□□发布

200□-□□-□□实施

国家环境保护总局 发布

国家质量监督检验检疫总局

目 次

1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	2
4 污染物排放控制要求.....	2
5 监测要求.....	7
6 实施与监督.....	8
附录 A（规范性附录）环氧氯丙烷测定方法.....	10
附录 B（规范性附录）大气中丙酮测定方法 气相色谱法.....	15
附录 C（规范性附录）甲乙酮和乙醇的计算方法.....	22
附录 D（规范性附录）挥发性有机物（VOC _s ）的测定 固体吸附-热脱附气相色谱-质谱法.....	23

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》和《国务院关于落实科学发展观 加强环境保护的决定》，保护环境，防治化学工业污染，制定本标准。

本标准规定了环氧树脂工业企业水和大气污染物排放限值、监测和监控要求。环氧树脂工业企业排放恶臭污染物、环境噪声适用相应的国家污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

为促进地区经济与环境协调发展，推动经济结构的调整和经济增长方式的转变，引导工业生产工艺和污染治理技术的发展方向，本标准规定了水污染物特别排放限值。

自本标准实施之日起，环氧树脂工业企业水和大气污染物排放控制按本标准的规定执行，水污染物排放不再执行《污水综合排放标准》（GB8978-1996）中的相关排放限值，大气污染物排放不再执行《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）中的相关排放限值。

按照有关法律规定，本标准具有强制执行的效力。

本标准为首次发布。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准主要起草单位：中国石油和化工勘察设计协会、国家环境保护总局环境标准研究所、中国天辰化学工程公司、中蓝连海设计研究院、无锡蓝海工程设计有限公司。

本标准国家环境保护总局200□年□□月□□日批准。

本标准自200□年□□月□□日起实施。

本标准由国家环境保护总局解释。

环氧树脂工业污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了环氧树脂工业企业水和大气污染物的排放限值、监测和监控要求。

本标准适用于环氧树脂工业企业水和大气污染物排放控制管理，及其建设项目环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水和大气污染排放控制与管理。

本标准只适用于法律允许的污染物排放行为；环氧树脂工业新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》第十六条、《中华人民共和国水污染防治法》第二十条和第二十七条、《中华人民共和国海洋环境保护法》第三十条以及《饮用水水源保护区污染防治管理规定》等法律、法规、规章的相关规定执行。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 5750.7-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标

GB 6920-86 水质 pH 值的测定 玻璃电极法

GB 7488-87 水质 生化需氧量的测定 稀释与接种法

GB 7490-87 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法

GB 11890-89 水质 苯系物的测定 气相色谱法

GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

GB 11894-89 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

GB 11901-89 水质 悬浮物的测定 重量法

GB 11914-89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法

GB 14677-93 空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法

GBZ/T160.48-2004 工作场所 空气有毒物质测定 醇类化合物

GB/T 16157-1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 55-2000 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 70-2001 水质 化学需氧量的测定 高氯废水 氯气校正法

HJ/T199-2005 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令[2007]第 28 号）

3 术语和定义

3.1 环氧树脂工业 Production enterprises for epoxy resin

以生产环氧树脂为终端产品的制造业。

3.2 液态环氧树脂 Liquid epoxy resin

在室温条件下呈液态的环氧树脂。

3.3 固态环氧树脂 Solid epoxy resin

在室温条件下呈固态的环氧树脂。

3.4 标准状态 standard state

指温度 273K，压力 101325Pa 时的状态，本标准规定的大气污染物排放浓度均指标准状态下干空气数值。

3.5 排气筒高度 exhaust mast height

指自排气筒（或其主体建筑构造）所在的地平面至排气筒出口处计算的高度。

3.6 现有企业 existing source

本标准实施之日前建成投产或环境影响评价文件已通过审批的环氧树脂生产企业及设施。

3.7 新建企业 new source

本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新、改、扩建环氧树脂生产企业及设施。

3.8 单位产品基准排水量 flow benchmark

用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位环氧树脂产品的污水排放上限值。

3.9 单位产品允许排放量 Emission rate

生产或处理每吨环氧树脂产品排放大气污染物质量的上限值（kg/t）。

4 污染物排放控制要求

4.1 水污染物排放控制要求

4.1.1 排放限值

4.1.1.1 现有企业自 2008 年 7 月 1 日起执行表 1 规定的水污染物排放限值。

4.1.1.2 现有企业自 2010 年 1 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放限值。

4.1.1.3 新建企业自 2008 年 7 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放限值。

表 1 现有企业水污染物排放限值

单位：mg/L（pH 除外）

序号	污染物	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH	6~9	污水总排口
2	化学需氧量（COD）	100	污水总排口 ¹⁾
3	五日生化需氧量（BOD ₅ ）	20	污水总排口
4	悬浮物（SS）	20	污水总排口
5	环氧氯丙烷	0.01	污水总排口
6	挥发酚	0.4	污水总排口
7	苯	0.01	污水总排口
8	甲苯	0.05	污水总排口
9	二甲苯	0.05	污水总排口
单位产品基准排水量（m ³ /t 产品）		液态环氧树脂	8
		溶剂萃取法固态环氧树脂	10
		水洗法固态环氧树脂	22
		其它类型环氧树脂	10
1) 企业法定边界污水总排口			

表 2 新建企业水污染物排放限值

单位：mg/L（pH 除外）

序号	污染物名称	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH	6~9	污水总排口 ¹⁾
2	化学需氧量（COD）	90	污水总排口
3	五日生化需氧量（BOD ₅ ）	15	污水总排口
4	悬浮物（SS）	10	污水总排口

5	环氧氯丙烷	0.005	污水总排口
6	挥发酚	0.2	污水总排口
7	苯	0.005	污水总排口
8	甲苯	0.03	污水总排口
9	二甲苯	0.03	污水总排口
单位产品基准排水量 (m ³ /t 产品)		液态环氧树脂	6
		溶剂萃取法固态环氧树脂	9
		水洗法固态环氧树脂	16
		其他类型环氧树脂	8
1) 企业法定边界污水总排口			

4.1.1.4 根据环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染物排放行为，在上述地区的企业执行表 3 规定的水污染物特别排放限值。

表 3 现有和新建企业水污染物特别排放限值

单位：mg/L (pH 除外)

序号	污染物名称	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH	6~9	污水总排口 ¹⁾
2	化学需氧量 (COD)	50	污水总排口
3	五日生化需氧量 (BOD ₅)	10	污水总排口
4	悬浮物 (SS)	8	污水总排口
5	环氧氯丙烷	0.003	污水总排口
6	挥发酚	0.1	污水总排口
7	苯	0.003	污水总排口
8	甲苯	0.01	污水总排口
9	二甲苯	0.01	污水总排口
10	总磷	0.5	污水总排口
11	总氮	15	污水总排口

单位产品基准排水量 (m³/t 产品)	液态环氧树脂	5
	溶剂萃取法固态环氧树脂	7
	水洗法固态环氧树脂	12
	其他类型环氧树脂	6
1) 企业法定边界污水总排口		

4.1.2 基准水量

4.1.2.1 现有企业和新建企业及不同类型的环氧树脂产品,其单位产品基准排水量分别见表 1、表 2 和表 3。

4.1.2.2 水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量不高于单位产品基准排水量的情况,若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量,须按污染物单位产品基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物基准水量排放浓度,并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

4.1.2.3 当企业同时生产两种以上、单位产品基准排水量的不同的产品,且将产生的污水混合处理排放时,按下式换算水污染物基准水量排放浓度:

$$C_{\text{基}} = \frac{Q_{\text{总}}}{\sum Y_i \times Q_{i\text{基}}} \times C_{\text{实}}$$

式中:

$C_{\text{基}}$ — 水污染物基准水量排放浓度 (mg/L)

$Q_{\text{总}}$ — 排水总量 (吨)

Y_i — 某产品产量 (吨)

$Q_{i\text{基}}$ — 某单位产品基准排水量 (吨/吨)

$C_{\text{实}}$ — 实测水污染物浓度 (mg/L)

若 $Q_{\text{总}}$ 与 $\sum Y_i \times Q_{i\text{基}}$ 的比值小于 1,则以水污染物实测浓度作为判定排放是否达标的依据。

4.2 大气污染物排放控制要求

4.2.1 指标体系

a) 通过排气筒排放的气态污染物最高允许排放浓度。

b) 通过排气筒排放的单位产品气态污染物排放量。

c) 任何一个排气筒必须同时遵守上述两项指标，超过其中任何一项均为超标排放。

4.2.2 大气污染物排放限值

4.2.2.1 现有企业自 2008 年 7 月 1 日起执行表 4 规定的大气污染物排放限值。

4.2.2.2 现有企业自 2010 年 1 月 1 日起执行表 5 规定的大气污染物排放限值。

4.2.2.3 新建企业自 2008 年 7 月 1 日起执行表 5 规定的大气污染物排放限值。

表 4 现有企业大气污染物排放限值

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	单位产品允许排放量 (kg/t 产品)	污染物排放监控位置
1	环氧氯丙烷	18	0.40	排气筒出口处
2	苯	10	0.03	排气筒出口处
3	甲苯	20	0.03	排气筒出口处
4	二甲苯	25	0.03	排气筒出口处
5	丙酮	12	0.04	排气筒出口处
6	甲乙酮	12	0.05	排气筒出口处
7	乙醇	10	0.50	排气筒出口处
8	丁醇	12	0.60	排气筒出口处
9	挥发性有机物 (VOC _S)	35	0.80	排气筒出口处

表 5 新建企业大气污染物排放限值

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	单位产品允许排放量 (kg/t 产品)	污染物排放监控位置
1	环氧氯丙烷	12	0.30	排气筒出口处
2	苯	8	0.02	排气筒出口处
3	甲苯	12	0.02	排气筒出口处
4	二甲苯	20	0.02	排气筒出口处
5	丙酮	8	0.03	排气筒出口处
6	甲乙酮	8	0.04	排气筒出口处

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	单位产品允许排放量 (kg/t 产品)	污染物排放监控位置
7	乙醇	6	0.40	排气筒出口处
8	丁醇	8	0.40	排气筒出口处
9	挥发性有机物 (VOC _S)	30	0.60	排气筒出口处

4.2.3 其他规定

大气污染物排气筒高度不得低于 15m。

5 监测要求

5.1 新建企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与监控中心联网。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。

5.2 企业产品产量的核定，以法定报表为依据。

5.3 对企业污染物排放情况进行监督性监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

5.4 水污染物监测分析方法

5.4.1 对企业废水采样应根据监测污染物的种类，在规定的污染物排放监控位置进行。在污染物排放监控位置须设置永久性的排污口标志。

5.4.2 对企业排放水污染物浓度的测定，采用表 6 所列的方法标准。

表 6 水污染物项目分析方法

序号	项目	测定方法标准名称	标准编号
1	pH	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB 6920-86
2	悬浮物 (SS)	水质 SS 的测定 重量法	GB 11901-89
3	化学需氧量 (COD)	水质 COD 的测定 重铬酸盐法	GB 11914-89
		水质 COD 的测定 高氯废水 氯气校正法	HJ/T 70-2001
4	五日生化需氧量 (BOD ₅)	水质 BOD ₅ 的测定 稀释与接种法	GB 7488-87
5	环氧氯丙烷	生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标	GB 5750.7-2006
6	挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	GB 7490-87

序号	项目	测定方法标准名称	标准编号
7	苯	水质 苯系物的测定 气相色谱法	GB 11890-89
8	甲苯	水质 苯系物的测定 气相色谱法	GB 11890-89
9	二甲苯	水质 苯系物的测定 气相色谱法	GB 11890-89
10	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB 11893-89
11	总氮	水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T199—2005
		水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	GB 11894-89

5.5 大气污染物监测分析方法

5.5.1 大气污染物采样点的设置与采样方法按 GB/T 16157-1996 执行。

5.5.2 对企业排放大气污染物浓度的测定采用表 7 所列的方法标准。

表 7 大气污染物项目分析方法

序 号	项目	测定方法标准名称	标准编号
1	环氧氯丙烷	环氧氯丙烷测定方法	附录 A
2	苯	空气质量 苯的测定 气相色谱法	GB/T 14677-1993
3	甲苯	空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法	GB/T 14677-1993
4	二甲苯	空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法	GB/T 14677-1993
5	丙酮	大气中丙酮测定方法 气相色谱法	附录 B
6	甲乙酮	甲乙酮和乙醇的计算方法	附录 C
7	乙醇	甲乙酮和乙醇的计算方法	附录 C
8	丁醇	工作场所 空气有毒物质测定 醇类化合物	GBZ/T 160.48-2004
9	挥发性有机物 (VOCs)	挥发性有机物 (VOCs) 的测定 固体吸附-热脱附气相色谱-质谱法	附录 D

6 实施与监督

6.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

6.2 本标准规定的污染物排放方式、排放限值等是判定排污行为是否达标的技术依据，在任何时间、任何情况下，排污单位的排污行为均不得违反本标准的规定。环保部门在对排放单位进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果作为判定排污行为是否达标的依据。在发现企业耗水或排水量有异常变化的情况下，应核定企业的实际产品产量和排水量，按照

4.1.2 的规定，换算水污染物基准水量的排放浓度。

6.3 执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间，由国务院环境保护行政主管部门或省级人民政府规定。

附录 A
(规范性附录)
环氧氯丙烷测定方法

测定环氧氯丙烷的方法有气相色谱法和乙酰丙酮分光光度法。气相色谱法灵敏度高，干扰物质少，能较好的应用于空气和工业废气的监测。乙酰丙酮分光光度法所需设备简单，易于掌握，重现性好，但灵敏度差。

(一) 气相色谱法

A.1.1 原理

用活性炭吸附采样管富集空气中环氧氯丙烷后，加二硫化碳解吸，经 1, 2, 3, 4-四(2-氰乙氧基)丁烷-双甘油或 β' -氧二丙腈双甘油色谱柱分离后，用火焰离子化检测器测定，用保留时间定性，峰高外标法定量。

本法检出限 10ng/1 μ l，当采样体积为 100L、用 1ml 二硫化碳解吸时，最低检出浓度为 0.1mg/m³。环氧氯丙烷在 0~1000ng 范围内，色谱峰值与含量呈线性关系。

A.1.2 仪器

(1) 活性炭采样管：长约 50mm，内径约 4mm，两端玻璃封口，如图 A-1。



图 A-1 吸附采样管

1- 玻璃管；2-卡子；3-玻璃纤维；4, 6-活性炭；5, 7-泡沫塑料

(2) 具塞比色管：10ml。

(3) 空气采样器：流量范围 0~1L/min。

(4) 气相色谱仪：具火焰离子化检测器。

色谱柱 1：长 2m、内径 2~3mm 玻璃柱，柱内填充 3% 1, 2, 3, 4-四(2-氰乙氧基)丁烷+7%双甘油的上试酸洗 101 白色担体(80~100 目)，于 110℃老化。

色谱柱 2：长 2m、内径 3mm 不锈钢柱，柱内填充 2.7% β' -氧二丙腈双甘油+6.4%双甘油的上试酸洗 101 白色担体(80~100 目)，于 85℃老化。

A.1.3 试剂

- (1) 环氧氯丙烷：含量 99.9%。
- (2) 二硫化碳：色谱检测无杂峰。
- (3) 环氧氯丙烷标准溶液：取一滴环氧氯丙烷于已知重量的 10ml 容量瓶中，准确称重后，用二硫化碳稀释至标线。计算每毫升溶液中环氧氯丙烷的毫克数，置避光处保存。

A.1.4 采样

将吸附采样管与空气采样器相连，使采样管垂直于地面，令气样自上而下通过采样管，以 0.5L/min 流量，采样 60L。

A.1.5 步骤**(1) 色谱条件**

柱 1：柱温：95℃；检测器温度 150℃；气化温度：150℃；

载气：高纯氮流量 60ml/min；燃气：氢气流量 40ml/min；助燃气：空气流量 400ml/min。

进气量：2μl。

柱 2：柱温：75℃；检测器温度：110℃；气化室温度：150℃。

载气：高纯氮流量 25ml/min；燃气：氢气流量 33ml/min；助燃气：空气流量 330ml/min。

进气量：1μl。

(2) 标准曲线的绘制

取七支 10ml 具塞比色管，各加入 100mg 活性炭，然后加入浓度分别 0、10.0、20.0、40.0、80.0、100μg/ml 的环氧氯丙烷标准溶液 1.00ml，加塞浸泡 1h，摇匀。取 2.00μl（视所用色谱柱而定）进行色谱分析，以峰高对环氧氯丙烷含量（μg/ml），绘制标准曲线。

(3) 样品测定

将采样管中通空气一端的 100mg 活性炭放入 10ml 比色管中，加入 1.00ml 二硫化碳，浸泡 1h 后，用微量注射器抽取浸泡液 2.00μl 或 1.00μl（视所用色谱柱而定）注入色谱仪，记录峰高。

A.1.6 计算

$$C = \frac{W}{V_n} \times F$$

式中：C —— 环氧氯丙烷的浓度，mg/m³；

W ——环氧氯丙烷含量, μg ;

V_n ——标准状态下的采样体积, L;

F ——解吸液二硫化碳体积与进样体积之比。

A.1.7 说明

(1) 在本法确定的色谱柱及色谱条件下, 环氧氯丙烷峰形尖锐, 拖尾较少。苯、甲苯及含量为环氧氯丙烷 30 倍的二甲苯, 均不干扰测定。当苯乙烯含量高于环氧氯丙烷时, 影响测定结果。

(2) 色谱柱 1 可同时测定二甲苯、苯乙烯和环氧氯丙烷; 色谱柱 2 可同时测定苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯和环氧氯丙烷。

(3) 实验结果表明: 含有 0.4~2.3mg 环氧氯丙烷气体通过吸附采样管时, 吸附效率为 95%~100%, 而且吸附的环氧氯丙烷几乎全部集中在 A 段活性炭。所以在一般情况下, 只需测定 A 段活性炭上的环氧氯丙烷即可。

(4) 采样时必须使空气直接进入采样管, 不宜在采样管前加接各种管道, 以免环氧氯丙烷在管壁上冷凝和被吸附。

(5) 测定含量为 150~900ng 的样品, 10 次测定值的变异系数为 0.44%~1.06%, 加标回收率为 90%~110%。

(二) 乙酰丙酮分光光度法

A.2.1 原理

用活性炭吸附采样管富集空气中环氧氯丙烷后, 加氢氧化钠溶液加热水解吸, 解吸液在酸性溶液中被高碘酸钾氧化, 生成的甲醛经蒸馏分离后, 在铵盐存在下与乙酰丙酮作用, 生成黄色化合物, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。

甲醛及能氧化成甲醛的物质, 对本法有干扰。本法检出限为 $3\mu\text{g}/25\text{ml}$ (按与吸光度 0.01 相对应的含量计), 当采样体积为 60L 时, 最低检出浓度为 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 。

A.2.2 仪器

- (1) 全玻璃蒸馏器: 250ml。
- (2) 活性炭吸附采样管: 同 (一) 气相色谱法。
- (3) 具塞刻度管: 10、25ml。
- (4) 空气采样器: 流量范围 0~1L/min。

(5) 分光光度计。

A.2.3 试剂

(1) 1.0mol/L 氢氧化钠溶液：称取 4.0g 氢氧化钠，溶解于水，稀释至 100ml。

(2) 硫酸溶液 $C(1/2H_2SO_4)=10\text{mol/L}$ ：将 100ml 浓硫酸缓缓倒入盛有 260ml 水的烧杯中，冷却后用水稀释至 360ml。

(3) 饱和高碘酸钾溶液：称取 2.0g 高碘酸钾 (KIO_4)，加 100ml 水，煮沸溶解，冷却备用。

(4) 取 25.0g 乙酸铵，用少量水溶解，加 70%乙酸 3.0ml 和重蒸馏的乙酰丙酮 0.50ml。混匀，加水至 100ml。临用时现配。

(5) 环氧氯丙烷标准溶液：于 25ml 容量瓶中，加入 10ml 水，准确称重后，加一滴环氧氯丙烷，再准确称重，两次重量之差为环氧氯丙烷的重量。用水稀释至标线，计算其浓度。临用前用水稀释成每毫升含 $200\mu\text{g}$ 环氧氯丙烷的标准使用溶液。

A.2.4 采样

将采样管与空气采样器相连，使采样管垂直于地面，令气样自上而下通过采样管，以 0.5L/min 流量，采样 60L。

A.2.5 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取七支 10ml 具塞刻度管，各加入 100mg 活性炭，按表 A-1 配置标准色列后，放置 1h。

表 A-1 环氧氯丙烷标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液 (ml)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
环氧氯丙烷含量 (μg)	0	20	40	60	80	100	120

②各管内加入 1.0mol/L 氢氧化钠溶液 5.0ml，在沸水浴上保温 10min，冷却。用玻璃棉滤去活性炭，滤液收集于 250ml 蒸馏瓶中。

③用 20ml 水洗涤刻度管和玻璃棉，滤入蒸馏瓶中，加 10mol/L 硫酸溶液 2.0mol，饱和高碘酸钾 2.0ml，加热蒸馏，用 25ml 比色管接收蒸馏液并蒸馏至标线。

④在蒸馏液中加入 2.0ml 乙酰丙酮显色液，摇匀，盖塞，在沸水浴中加热 3min。冷却后，在波长 412nm 处，用 3cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度，以吸光度对环氧氯丙烷含量 (μg)，

绘制标准曲线。

(2) 样品测定

将采样管中通空气一端的 100mg 活性炭放入 10ml 具塞刻度管中，并按标准曲线绘制步骤②~④进行样品的水解、氧化及显色。根据测定的吸光度从标准曲线查得环氧氯丙烷的含量 (μg)。

A.2.6 计算

$$C = \frac{W}{V_n}$$

式中： C ——环氧氯丙烷，， mg/m³；

W ——样品中环氧氯丙烷的含量， μg；

V_n ——标准状态下的采样体积， L。

A.2.7 说明

六次测定含 20μg 环氧氯丙烷的试样，变异系数为 3.3%；六次测定含 200μg 环氧氯丙烷的试样，变异系数为 1.5%。

- (1) 采样管前不宜加接各种管道，以免环氧氯丙烷在管壁上冷凝和被吸附。
- (2) 样品测定与标准曲线绘制时的解吸、氧化及显色等条件应保持一致。
- (3) 当采集的空气中含有甲醛时，可同时做两份样品。一份不加氧化剂蒸馏，另一份加氧化剂蒸馏。分别测定其蒸馏液中的甲醛，将其差值换算为环氧氯丙烷的量，即可扣除甲醛干扰。
- (4) 乙酰丙酮若有颜色，宜在使用前重新蒸馏，然后配制显色液。
- (5) 显色反应在室温下进行缓慢，显色需 2h，若在 100℃ 加热 2~3min，反应即可完全，并且颜色能稳定 4h。
- (6) 氧化反应中剩余的高碘酸钾用蒸馏法与氧化产物甲醛分离。

附录 B

（规范性附录）

大气中丙酮测定方法 气相色谱法

（一）聚乙二醇 6000 柱（直接进样）

B.1.1 原理

用大玻璃注射器采集空气中丙酮、丁酮直接进样，经聚乙二醇 6000 柱分离后，用氢焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰高定量。

B.1.2 仪器

- （1）注射器，100ml，1ml。
- （2）微量注射器，10，1 微升。
- （3）气相色谱仪，氢焰离子化检测器。1ng 丙酮、丁酮给出的信噪比不低于 3：1。

色谱柱：柱长 2m，内径 4mm 不锈钢柱。

聚乙二醇 6000：6201 红色担体=5：100

柱温：90℃

汽化室温度：150℃

检测室温度：150℃

载气(氮气)：50ml/min

B.1.3 试剂

- （1）丙酮，色谱纯。
- （2）丁酮，色谱纯。
- （3）聚乙二醇 6000，色谱固定液。
- （4）6201 红色担体，60～80 目。

B.1.4 采样

取 100ml 大玻璃注射器，在采样地点用现场空气抽洗 3 次，然后抽取 100ml 空气，将注射器套上塑料帽并垂直放置，当天分析。

B.1.5 分析步骤

- （1）对照试验：将 100ml 注射器取下塑料帽，抽取 100ml 清洁空气，与样品同时分析，

作为对照。

(2) 样品处理：将样品与对照样品注射器垂直放置，记录实验室的温度和压力。

(3) 标准曲线的绘制：用微量注射器准确抽取一定量的丙酮、丁酮(于 20℃时 1?l 丙酮质量为 0.7898mg，丁酮的质量为 0.8061mg)注入 100ml 注射器中，配成一定浓度的标准气体。取一定量的丙酮、丁酮标准气混合，用清洁空气稀释成 0.2、0.4、0.8、2.0 微克/ml 的丙酮、丁酮混合气体，分别取 1ml 进样，测量保留时间及峰高，每个浓度重复 3 次，取峰高的平均值，分别以丙酮、丁酮的含量对峰高作图，绘制标准曲线。保留时间为定性指标。

丙酮、丁酮色谱图见下图。

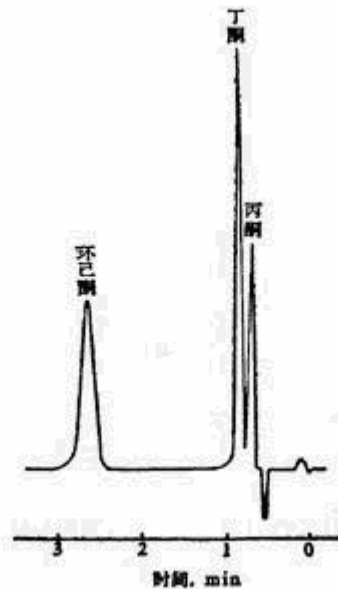


图 B-1 丙酮、丁酮、环己酮色谱图

(4) 测定：取 1ml 空气样品直接进样，用保留时间定性，峰高定量。

B.1.6 计算

$$X = (C/V_0) * 1000$$

式中：X——空气中丙酮、丁酮的浓度，mg/m³；

V₀——标准状况下的样品体积，ml；

C——由标准线上查出的样品中丙酮、丁酮的含量，微克。

B.1.7 说明

(1) 丙酮、丁酮法检测限为 1×10⁻³ 微克，当丙酮浓度为 400mg/m³ 时，其变异系数为 10%。当丁酮浓度为 236mg/m³ 时，其变异系数为 9.0%。

(2) 本法为测定丙酮、丁酮的瞬间浓度，为全面评价车间空气质量，应增加采样次数。

(3) 采样后样品保存不得超过 24h，不然含量有变化。样品运送和保存期间，皆应将注射器垂直放置。

(4) 配制标准气体和对照样品所用的清洁空气系指不含丙酮、丁酮或其它干扰丙酮、丁酮测定物质的空气。

(5) 当采样现场共存物保留时间与丙酮、丁酮相近时，干扰丙酮、丁酮的测定，此时可通过变更色谱条件来排除。

(二) Porapak Q 柱(二硫化碳解吸进样)

B.2.1 原理

用活性炭管采集空气中丙酮，用二硫化碳解吸，经 PorapakQ 柱分离后，用氢焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰高定量。

B.2.2 仪器

(1) 活性炭管：用长 7cm，内径 4mm，外径 6mm 玻璃管，内装两段 20~40 目椰子壳活性炭，中间用玻璃棉或氨基甲酸乙酯泡沫塑料垫隔开，玻璃管二端用火熔封，可供长期保存应用。如短时间内应用，可套上塑料帽保存。在装管前应先将活性炭于 300~350℃通氮气处理 3~4h，管中前段装 100mg，后段装 50mg 活性炭。后段活性炭外边用玻璃棉或氨基甲酸乙酯泡沫塑料固定。前段活性炭外边则用玻璃棉固定。

(2) 采样泵，0~1L/min。

(3) 微量注射器，100 μ l，10 μ l，1 μ l。

(4) 具塞试管，5ml。

(5) 气相色谱仪，氢焰离子化检测器。55ng 丙酮给出的信噪比不低于 3:1。

色谱柱：柱长 2m、内径 4mm 不锈钢柱。

固定相：Porapak Q，50~80 目

柱温：150℃

汽化室温度：200℃

检测室温度：180℃

载气(氮气)：30ml/min

B.2.3 试剂

- (1) 丙酮，色谱纯。
- (2) Porapak Q 担体，50~80 目。
- (3) 二硫化碳，色谱鉴定无杂质峰。

B.2.4 采样

在采样地点打开活性炭管，二端孔径至少为 2mm，50mg 端接采样泵并垂直放置，以 0.2L/min 的速度抽取 2L 空气。采样后将管的二端套上塑料帽，带回实验室分析。

B.2.5 分析步骤

- (1) 对照试验：将炭管带到现场，但不采空气，与样品同时分析，作为对照。
- (2) 样品处理：将前段及后段活性炭分别倒入具塞试管中，加 1ml 二硫化碳，塞紧管塞，放置 30min(或稍长)并不时振摇。
- (3) 标准曲线绘制：于一个 25ml 量瓶中，先加入少量二硫化碳，用注射器取一定量丙酮(于 20℃时 1 微升丙酮质量为 0.7898mg)注入量瓶中，加二硫化碳至刻度，配成一定浓度的贮备液，用二硫化碳稀释，使丙酮含量为 0.40、0.80、1.60mg/ml 的标准溶液，取 1 微升进样，测量保留时间及峰高，每个浓度重复 3 次，取峰高的平均值，以丙酮含量对峰高作图，绘制标准曲线，保留时间为定性指标。

丙酮色谱图见下图。

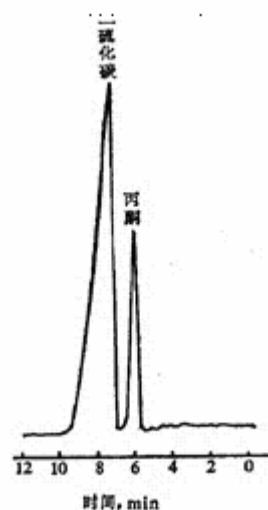


图 B-2 二硫化碳解吸丙酮色谱图

- (4) 测定：抽取 5.2 处理后的清液，各取 1 微升进样以峰高定量。

B.2.6 计算

$$X = [C / (V_0 \cdot D)] \cdot 1000$$

式中：

X——空气中丙酮的浓度，mg/m³

V₀——有标准管下的样品体积，L；

C——由标准曲线上查出的样品中丙酮的含量，微克；

D——解吸效率。

B.2.7 说明

(1) 本法可测定车间空气中丙酮的平均浓度。本法的检测限为 11×10^{-2} 微克。当浓度为 0.40、0.80、1.60mg/L 时，其变异系数分别为 4.9%、4.7%、3.7%。

(2) 本法的穿透容量为 11.6mg。

(3) 以二硫化碳作解吸剂解吸效率平均为 88.2%。

(4) 采样后在常温下，可保存 7 天，炭管需垂直放置。

(5) 现场存在共存物与丙酮有相同的保留时间时，干扰丙酮的测定，在此情况下可改变色谱条件，予以排除。

(三) 阿皮松 M 柱（热解吸进样）

B.3.1 原理

用硅胶管采集空气中丙酮，热解吸后进样，经阿皮松 M 色谱柱分离后，用氢焰离子化检测器检测。以保留时间定性，峰高定量。

B.3.2 仪器

(1) 硅胶管：长 15cm 内径 3.5~4.0mm 的玻璃管，于管的一端 3cm 处略烧成内凹型，该处内径约 2mm，用于固定玻璃棉。内装 350mg 硅胶。

(2) 采样泵：0~1L/min。

(3) 注射器：100ml，1ml。

(4) 微量注射器：1 微升。

(5) 热解吸装置：热解吸装置主要由加热器，控温器，测温表及气体流量控制器等部件组成，解吸气体为氮气，控温范围 100~350℃，流量控制范围为 50~100ml/min。所用热解吸装置的结构应使硅胶管能方便地插入加热器中，并使通过管中气体先经预热，硅胶受热均匀。

(6) 气相色谱仪：氢焰离子化检测器，0.0018 微克丙酮给出的信噪比不低于 5：1。

色谱柱：柱长 2m，内径 4mm，不锈钢柱。

阿皮松 M：6201 担体=10：100

柱温：120℃

检测室温度：150℃

汽化室温度：150℃

载气(氮气)：110ml/min

B.3.3 试剂

- (1) 丙酮(色谱纯或分析纯)。
- (2) 硅胶，20~40 目。
- (3) 阿皮松 M，色谱固定液。
- (4) 6201 担体，40~60 目。

B.3.4 采样

在采样地点除去采样管两端塑料帽，后端接采样泵，并垂直放置，以 100ml/min 的速度抽取 0.1~2L 空气，采样后将管的两端套上塑料帽，带回实验室分析。

B.3.5 分析步骤

(1) 对照试验：用未采过样品的硅胶管 B.3.2 (1) 按照样品的处理 B.3.5(2)步骤处理，作为空白对照。

(2) 样品处理：去掉样品管两端塑料帽，将其与 100ml 注射器相连，放于热解吸装置上，用氮气以 100ml/min 的速度于 250℃下解吸至 100ml。

(3) 准曲线的绘制：用微量注射器取一定量的丙酮(于 20℃时 1?l 丙酮重 0.7898mg)注入 100ml 注射器中用清洁空气稀释，分别配成 0.02、0.04、0.06 微克/ml 丙酮标准气体，取 1ml 进样，每个浓度重复 3 次，取峰高平均值，以丙酮的含量对峰高作图绘制标准曲线。色谱图见下图。

(4) 测定：取 1ml 解吸气进样，用保留时间定性，峰高定量。

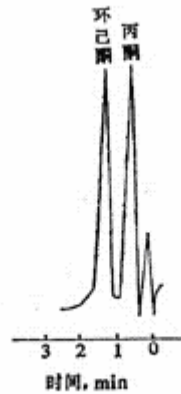


图 B-3 丙酮色谱图

B.3.6 计算

$$X = (C/V_0) \times 1000$$

式中：X——空气中丙酮的浓度，mg/m³；

C——由标准曲线查出的解吸气中丙酮含量，微克；

V₀——标准状况下的样品体积，L。

B.3.7 说明

(1) 当直接进样 1ml 空气样品时，方法检测限 1.8×10^{-3} 微克(1.8mg/m³)，测定范围 1.8～80mg/m³。丙酮浓度在 0.02 微克/ml 和 0.06 微克/ml 时，各经 6 次测定，其变异系数分别为 4.3% 和 5.1%。本法解吸效率大于 90%。

(2) 湿度在 90% 以上时，用 200mg/m³ 及 4000mg/m³ 的丙酮标准气，以 0.15L/min 的速度通过硅胶管，进行穿透试验，其穿透容量分别为 0.31mg/100mg 及 6.14mg/100mg 硅胶。

(3) 含 16 微克丙酮标准气样通过硅胶管，于室温下保存 15 天，其平均回收率为 94.2%。

(4) 硅胶管能吸附多种有机蒸气，采样后应尽快用塑料帽将管的两端套紧，防止污染。

(5) 丁酮、环己酮对测定不干扰。

附 录 C

(规范性附录)

甲乙酮和乙醇的计算方法

环氧树脂排放的 VOC 中仅有两种物质，一种是环氧氯丙烷，一种就是所用的溶剂。由于甲乙酮和乙醇这两种溶剂没有监测方法，因此采用以下公式予以推算：

$$A=B-C$$

式中：

A 为甲乙酮/乙醇的量，单位 mg/m^3 ；

B 为 VOC 的量，单位 mg/m^3 ；

C 为环氧氯丙烷的量，单位 mg/m^3 。

附录 D

（规范性附录）

挥发性有机物（VOCs）的测定 固体吸附-热脱附气相色谱-质谱法

D.1 原理

本方法使用无油采样器采集废气，使废气通过装有一种或多种固体吸附剂的吸附管（采样管），然后将吸附管放入加热器中迅速加热，待测物质从吸附剂上被脱附后，由载气带入气相色谱的毛细柱中，经色谱分离后由质谱进行挥发性有机物（VOCs）的定性定量分析。

D.2 干扰及消除

本方法中只有与待测化合物有相似的质谱图和气相色谱保留时间的化合物才产生干扰。常遇到的是同分异构体的干扰。吸附了待测化合物的采样管被污染是本方法常遇到的一个问题，因此在整个采样分析过程中对采样管的制备、储存和处理要特别小心。

D.3 方法的适用范围

本方法适用于废气中挥发性有机物的分析，当采集样品 300ml 时，每个分析物质的最低检出浓度 $\leq 0.5\text{ppb}$ 。

D.4 名词解释

（1）一级脱附：吸附管被加热后，有机物从吸附剂上脱附后直接由载气带入色谱柱中进行分离测定。

（2）二级脱附：吸附管被加热后，有机物从吸附剂上脱附，载气将有机物带入仪器内部的二次吸附管中再次吸附，然后再迅速加热脱附，由载气带入色谱柱中进行分离测定。

（3）吸附管：一般由不锈钢或玻璃做成，外径为 6mm 长度不等的圆管，管中间填有 200mg 的吸附剂，用于富集气体中的 VOCs。

（4）二次吸附管：细的（内径 $< 3\text{mm}$ ）内填有少量吸附剂的吸附管，该管一般在室温或室温以下的温度下吸附，当有机物在该管富集后，再迅速升温（一般升温速度为 40°C/s ），所有的有机物被快速脱附后，能形成一个窄的蒸气带进入色谱柱中。

（5）冷冻剂：一般为液氮、液体二氧化碳，用于二次吸附管在低温富集有机物。

（6）穿透体积（BV）：当恒定浓度的分析物质穿过吸附剂时，在吸附剂的后端能检出分析物质 5% 的浓度时进入吸附剂废气的总体积。

(7) 保留体积 (RV): 将吸附管当成色谱柱接到色谱后, 通入载气能使分析物质流出吸附管时的载气体积称为保留体积, 该体积减去甲烷的保留体积则为有效保留体积。

(8) 安全采样体积: 2/3 的穿透体积定义为安全采样体积。

(9) 吸附剂的强度: 吸附剂的强度代表吸附剂对 VOCs 的吸附能力, 对所有的 VOCs, 强吸附剂比弱吸附剂能提供较大的采样体积。一般来讲, 弱吸附剂的比表面积少于 $50\text{m}^2/\text{g}$ (包括 Tenax®、Carbopack™/trap C 和 Anasorb® GCB2), 中等强度的吸附剂的比表面积在 $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内 (包括 Carbopack™/trap B、Anasorb® GCB1、Porapak 和 Chromosorbs), 强吸附剂的比表面积在 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 左右 (包括 Spherocharb®、Carbosieve™ SIII、Carboxen™1000 和 Anasorb® CMS 类的吸附剂)。

D.5 吸附剂的选择及吸附管的预处理

吸附管应为不锈钢管或玻璃管, 管的外径为 6mm, 长度可以根据热脱附仪器的要求而定, 吸附剂的选择可以根据所分析物质的特性参考表 D-1、表 D-2 选择, 吸附剂选择的原则为:

- (1) 具有较大的比表面积, 即具有较大的安全采样体积。
- (2) 具有较好的疏水性能, 对水的吸附能力低。
- (3) 容易脱附, 分析的物质在吸附剂上不发生化学反应。

表 D-1 TENAX 吸附剂对一些化合物的保留体积

化合物	38℃时保留体积 (L/g)	化合物	38℃时保留体积 (L/g)
苯	19	1, 1, 1-三氯乙烯	6
甲苯	97	四氯乙烯	80
乙苯	200	三氯乙烯	20
二甲苯	200	1, 2-二氯丙烷	30
正戊烷	20	1, 3-二氯乙烷	90
戊烯-1	40	氯苯	150
三氯甲烷	8	溴芳	100
四氯化碳	8	二溴乙烯	60
1, 2-二氯乙烷	10	溴苯	300

表 D-2 常用的几种吸附剂的使用范围

吸附剂	使用于分析物质的沸点范围	最高脱附温度 (℃)	比表面积 (m^2/g)	分析物质类型
CarbotrapC				
CarbopackC	n-C ₈ -n-C ₂₀	>400	12	烷基苯和脂肪烃
Anasorb GCB2				
Tenax TA	沸点 100~400℃ n-C ₇ -n-C ₂₆	350	35	除苯之外的芳烃、非极性组分 (沸点>100℃) 和低挥发性极性组分

Tenax GR	沸点 100~450℃ n-C ₇ -n-C ₃₀	350	35	烷基苯、挥发性 PAH、PCB 以及 Tenax TA 所分析的化合物
Carbotrap CarbopackB Ansorb GCB1	(n-C ₄)n-C ₅ -n-C ₁₄	>400	100	宽范围的 VOC，酮、醇、醛（沸点>75℃）在挥发范围内的所有非极性化合物和全氟碳化合物
Chromosorb102	沸点 50~200℃	250	350	适用于宽范围的 VOC，含氧化合物及挥发性低于二氯甲烷的卤代烃
Chromosorb106	沸点 50~200℃	250	750	适用于宽范围的 VOC，挥发性含氧化合物及烷烃
PorapakQ	沸点 50~200℃ n-C ₅ -n-C ₁₂	250	550	适用于宽范围的 VOC 及含氧化合物
PorapakN	沸点 50~200℃ n-C ₅ -n-C ₈	180	300	适用于吡啶、甲醇及部分挥发胺如丙烯腈、乙腈、丙腈等
CarbosieveSIII* Carboxen1000* AnsorbCMA*	沸点-60~80℃	400	800	适用于非常易挥发性的烷烃、卤代烃和氟利昂
Zeolite Molecular Sieve 13X**	沸点-60~80℃	350		尤其适用于 1, 2-丁二烯和一氧化二氮

可以根据需要选用一种吸附剂，也可以选用两种或三种吸附剂，选择两种以上吸附剂时各吸附剂之间要用未硅烷化的玻璃棉隔开，选用三种吸附剂应按吸附剂吸附强度顺序填装。常用的吸附剂的粒径一般为 60~80 目，填装量为 200mg，通常填装量增加一倍，安全采样体积也增加一倍，但对于使用一级脱附的仪器，增加吸附剂的量将增加色谱峰的宽度，降低分离度。管内吸附剂的位置至少离入口端 15mm，填装吸附剂的长度不能超过加热区的尺寸，即吸附剂应位于加热炉内。吸附剂不能装得过紧，以免采样阻力太大，装完后两端用未硅烷化玻璃毛或不锈钢筛网（100 目）堵紧，然后用聚四氟乙烯帽密封采样管的两端，在管的外部做一个永久性记号，并详细记录管内所装的吸附剂名称、重量，对于两种以上的吸附剂，标明吸附剂的极性顺序。

新填装的采样管使用之前，应加热老化 2h 以上，直到无杂质峰产生为止。对使用过的采样管，使用之前加热老化 30min。

对于多层吸附剂，常用以下三种吸附剂进行组合：

（1）组合 1 吸附管：由 30mm Tenax® GR 和 25mm Carbopack™ B 组成，中间用 3mm 的未硅烷化的玻璃或石英棉隔开，该管适用于 C₆~C₂₀ 范围内的化合物，在任何湿度下采样体积可达 2L，对于 C₇ 以上的化合物采样体积可扩大到 5L。

(2)组合2吸附管:由35mm Carbopack™ B和10mm Carbosieve™ SIII及Carboxen™ 1000组成,中间用玻璃/石英棉隔开,适用于C₃~C₁₂范围内的化合物。采样在湿度低于65%、温度低于30℃时,可采样2L;在湿度高于65%、环境温度高于30℃时,采样体积要降到0.5L;对于C₄以上的化合物,采样体积可增加到5L。吸附管中湿度的影响可以通过用干空气吹扫或增大分流比消除。

(3)组合3吸附管:由13mm Carbopack™ C、25mm Carbopack™ B和13mm Carbosieve™ SIII或Carboxen™ 1000组成。吸附剂之间用3mm玻璃/石英棉隔开,适用于C₃~C₁₆范围内的化合物。采样在湿度低于65%、温度低于30℃时,可采样2L;在湿度高于65%、环境温度高于30℃时,采样体积要降到0.5L;对于C₄以上的化合物,采样体积可增加到5L。吸附管中湿度的影响可以通过用干空气吹扫或增大分流比消除。

D.6 热脱附系统的选择

(1) 热脱附进样器的主要类型及优缺点

①一级脱附进样器:将吸附管中的有机物加热脱附后,直接由载气带入色谱柱进行分析,这种仪器适用于填充柱或口径≥0.5mm的毛细管色谱柱,不适用于细口径毛细柱。此类仪器适用于沸点范围窄的样品分析如苯系物,由于一级脱附产生宽的色谱峰,因此分离度低,不能用于复杂样品的分离测定。

②二级脱附进样器:将一级脱附的VOCs重新进行吸附/脱附,然后用载气将分析物质带入色谱柱中进行分离测定。目前较为常用的二级吸附为重新捕获法,即二级吸附仍使用少量吸附剂(20~50mg),在低温下吸附有机物。该类脱附的方式适用于所有的毛细柱和填充柱,所得峰宽与常规用进样器进样的结果相似。由于具有分流作用,可减少水气对分析的影响,常用的电子制冷足以对挥发性很大的乙烷、氯乙烯等进行再捕集。

(2) 对热脱附进样器的要求

①采样管两端密封帽的密封性能要好,以防止采样后的采样管受到实验室内空气的污染和吸附管内弱吸附性物质的损失。

②仪器中样品流动所经过的管路尽可能用惰性材料如去活化的溶硅、玻璃管路、石英和聚四氟乙烯,以避免分析物质凝聚、吸附和降解,管路加热要均匀,在吸附管和色谱柱之间温差不能超过50~150℃的范围。

③管路各个接口之间不能漏气。

④具有吹扫功能，在环境温度下除去采样管中的氧。

D.7 采样泵的选择和样品的采集

采样泵的采样流量应能达到 10~200ml/min，采样泵最好采用具有恒定质量流量控制的采样泵。采样开始时的流速与结束时的流速的偏差不应超过 10%。采样泵进行流量校正时，应接上实际采样时所用的采样管。

采样时如果环境中尘、烟气、气溶胶的浓度很高，采样管入口端应接 Teflon® 2-微孔过滤器或接一个金属（玻璃）管，管内塞一些干净的玻璃棉，接头使用聚四氟乙烯（PTFE）材料的短管。

打开采样管两端的密封帽后，应马上采样，对于使用多层吸附剂的采样管，采样管气体入口端应为弱吸附剂，出口端为强吸附剂。对于外径为 6mm 的采样管，最佳的采样流量为 50ml/min，实际推荐的采样流量为 10~200ml/min，流量超过 200ml/min 或低于 10ml/min 将产生较大的误差。采样所需的时间应根据安全采样体积来确定，采集 300ml 的样品每个分析物质的检测限可达到 0.5ppb。

对于大气环境的监测，典型的泵流量和采样时间为：

- （1）用 16ml/min 的流量在 1h 采集 960ml 样品。
- （2）用 67ml/min 的流量在 1h 采集 4020ml 样品。
- （3）用 40ml/min 的流量在 3h 采集 7200ml 样品。
- （4）用 10ml/min 的流量在 3h 采集 1800ml 样品。

采集样品时，对同一批采样管需要测定两个实验室空白，即采样管老化后放在 4℃干净的环境中保存，在样品测定之前和样品测定之后分别测定一个实验室空白。每 10 个样品或一批样品低于 10 个样品时需要分析一个现场空白。

样品采集后，采样管应贮存在低于 4℃的干净环境中，在 30d 内分析完毕（含有烯烃、萘烯、双氯甲基醚和不稳定的含硫和含氮的挥发性有机物，应在一星期内分析完毕），采用多层吸附剂进行采样后，除非事先知道储存不会引起样品明显的损失，否则应尽快进行分析。

D.8 样品分析的标准程序

- （1）标准物质的准备

挥发性有机物的标准可以使用气体标准，也可以使用液体标准。

- ①气体标准：使用高压罐储存的气体标准，必须符合国家标准或国际权威机构认证的标

准，并且样品必须在有效期内使用。标准气体的稀释需要使用动态稀释方法。

②液体标准溶液：配制挥发性有机物的标准溶液，一般使用高纯度的甲醇为溶剂，配制液体标准时，分析物质的质量应与采样过程中进入采样管的量在同一数量级。

（2）液体样品加到采样管的方法

将已老化的采样管作为色谱柱装到气相色谱的填充柱进样口上，调节载气的流量为 100ml/min，对于挥发性低于正十二烷的物质，可以用 5~10μl 的微量进样器直接从未加热的进样口进样，对于挥发性高于正十二烷的物质，将进样口的温度加热到 50℃，以保证所有的液体全部蒸发。进样后继续通载气，直到溶剂穿过吸附剂而分析的物质定量保留在吸附剂上，一般需要 5min。然后拆下吸附管，立即盖上密封帽。如果溶剂不易从吸附剂上穿透，则应尽量减少液体的进样量（进 0.5~1.0μl），以减少溶剂对色谱的干扰。该方法不适用于使用多层吸附剂或沸点范围很窄的物质分析。

（3）热脱附进样器的操作

热脱附进样器在工作之前首先核对系统是否漏气，然后根据仪器说明建立热脱附的条件，这些条件包括一级脱附温度、载气流速（一般在 200~300℃脱附 5~15min，载气流量为 30~100ml/min）、二级脱附温度、一级脱附与二级脱附之间的分流比、二级脱附和毛细柱之间的分流比。

（4）色谱条件和质谱条件

可以根据需要选择内径 0.25、0.32、0.53mm 的 30~50m 的 100%的甲基聚硅氧烷毛细柱（DB-1）和 5%苯基 95%的甲基聚硅氧烷毛细柱（DB-5），所建立的色谱条件必须能使苯和四氯化碳达到基线分离。下面为 DB-1 50m×0.32mm×1μm 毛细柱的色谱条件：

①载气：99.999%的氦气，流速 1~3ml/min；起始柱温 30℃，保留时间 2min；升温速度 8℃/min，最后在 200℃下使所有峰出完为止。

②质谱电子能量为 70eV，质量范围为 35~300amu，扫描时间每个峰至少 10 次扫描，每个扫描不超过 1s。

③质谱的性能检查：通过 4-溴氟苯（BFB）进行核对，如果 BFB 调节的结果满足不了要求，必须对离子源等进行清洗和维护保养，以满足表 3 的要求。

④色谱柱条件：起始温度-50℃，保留 2min，以 8℃/min 的速度升至 200℃，在 200℃保留至所有化合物出峰完毕。

(5) 标准曲线

用标准气体向五个吸附管分别加入体积分数为 2, 5, 10, 20, 50ppb 的标准, 对标准液体分别加入 1, 5, 10, 20, 50ng, 在最佳的条件下进行热脱附进样测定。有条件最好使用内标法, 即向吸附管中加入含有甲苯-d₈、全氟苯、全氟甲苯作内标物的内标气体。

(6) 样品的分析次序

对于挥发性有机物的 GC-MS 分析, 样品的分析次序为:

- ①50 ng 4-溴氟苯调节仪器, BFB 的质量数和相对强度见表 3。
- ②标准曲线, 曲线各点的相对校正因子的 RSD≤25%, 相对响应因子≥0.010。
- ③空白的分析。
- ④样品的分析。
- ⑤中间浓度检验。

D.9 分析浓度的计算

(1) 气体中化合物浓度的计算

$$C = \frac{A}{V_s}$$

式中: C ——气体中分析物质的浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

A ——样品中分析物质的含量, ng;

V_s ——标准状态下 (0°C, 101.325 kPa) 的采样总体积, L。

$$V_s = \frac{P \cdot V \times 273}{(273 + t) \times 101.325}$$

式中: V ——实际采样体积, L;

P ——采样时的大气压, kPa;

t ——采样时的温度, °C。

(2) 使用内标进行定量时相对响应因子 (RRF) 的计算

$$RRF = \left[\frac{(I_s) \times (C_{is})}{(I_{is}) \times (C_s)} \right]$$

式中: I_s ——目标化合物的峰面积;

C_s ——目标化合物的浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

I_{is} ——内标化合物的峰面积;

C_{is} ——内标化合物的浓度, $\mu\text{g/ml}$ 。

(3) 样品中分析物质的浓度计算

$$C_a = \left[\frac{(I_s) \times (C_{is})}{(RRF) \times (I_{is})} \right]$$

D.10 质量保证和质量控制

(1) 实验室空白: 对于 Tanex® 吸附剂, 实验室内单个化合物空白水平应该低于纳克(一般为 $0.01 \sim 0.1\text{ng}$); 对于 Porapaks®、Chromosorb® 系列和其他多孔聚合物吸附剂, 实验室空白水平不应大于 10ng 。吸附剂本底的峰面积或峰高 $\geq$ 样品的 10%时, 试验结果应作标记。

(2) 现场空白: 如果现场空白的峰形与样品相同, 浓度水平 $\geq 5\%$ 样品浓度, 应对采样的密封情况、储存条件进行检查。浓度水平 $\geq 10\%$ 样品浓度时, 采集的样品无效。

(3) 所测定化合物两次平行测定结果的相对偏差 $\leq 25\%$ 。

(4) 加标回收的百分相对偏差 $\leq 20\%$ 。

$$\text{加标回收的百分相对偏差} = \left[\frac{\text{回收量} - \text{进样量}}{\text{进样量}} \right] \times 100\%$$