

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 583—2010

代替 GB/T 14677—93

环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法

**Ambient air—Determination of benzene and its analogies using sorbent
adsorption thermal 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。

2010-9-20 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 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	2
5 样品.....	3
6 分析步骤.....	3
7 结果计算及表示.....	5
8 精密度和准确度.....	6
9 质量保证和质量控制.....	6
附录A （资料性附录） 填充柱的填充方法	8
附录B （资料性附录） 苯系物的安全采样体积	9
附录C （资料性附录） 精密度和准确度汇总表	10

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及室内空气中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯和苯乙烯的固体吸附/热脱附-气相色谱法。

本标准是对《空气质量 甲苯、二甲苯和苯乙烯的测定 气相色谱法》（GB/T 14677—93）的修订。

本标准首次发布于 1993 年，原标准起草单位为沈阳环境科学研究所，本次为第一次修订。本次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 固体吸附/热脱附-气相色谱法》；
- 目标组分由五种增加为八种；
- 将标准溶液基质由二硫化碳修改为甲醇；
- 增加了二级脱附毛细管柱分析方法；
- 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 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法》（GB/T 14677—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

固体吸附/热脱附-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固体吸附/热脱附-气相色谱法。

本标准适用于环境空气及室内空气中苯、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浓度废气中苯系物的测定。

当采样体积为 1 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

单位：mg/m³

组 分	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	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}
甲苯	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
乙苯	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
对二甲苯	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
间二甲苯	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
邻二甲苯	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
异丙苯	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}
苯乙烯	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}

2 方法原理

用填充聚 2，6-二苯基对苯醚（Tenax）采样管，在常温条件下，富集环境空气或室内空气中的苯系物，采样管连入热脱附仪，加热后将吸附成分导入带有氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪进行分析。

3 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化学试剂。

3.1 甲醇：色谱纯。

3.2 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甲醇（3.1）中。也可使用有证标准溶液。

3.3 载气：氮气，纯度 99.999%，用净化管净化。

3.4 燃烧气：氢气，纯度 99.99%。

3.5 助燃气：空气，用净化管净化。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪：配有 FID 检测器。

4.2 色谱柱

4.2.1 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。

4.2.2 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。

4.3 热脱附装置

具有一级脱附或二级脱附功能，购买专业厂家产品或自己制作均可。热脱附单元能连续调温，最高温度能达到 300℃，当温度达到设定值后，温度可保持恒定。采样管装到热脱附仪上后，采样管两端及整个系统不漏气。与气相色谱仪连接的传输线温度应能保持在 100℃ 以上。

具有冷冻聚焦功能的热脱附仪也适用于本标准。

4.4 老化装置

温度在 200℃~400℃ 之间可控，同时保持一定的氮气流速。

4.5 样品采集装置

无油采样泵，流量范围 0.01 L/min~0.1 L/min 和 0.1 L/min~0.5 L/min，流量稳定。

4.6 采样管

采样管的材料为不锈钢或硬质玻璃，内填不少于 200 mg 的 Tenax（60 目~80 目）吸附剂（或其他等效吸附剂），两端用孔隙小于吸附剂粒径的不锈钢网或石英棉固定，防止吸附剂掉落。管内吸附剂的位置至少离管入口端 15 mm，填充吸附剂的长度不能超过加热区的尺寸。采样管可直接购买，也可自己填充。

4.7 温度计：精度 0.1℃。

4.8 气压表：精度 0.01 kPa。

4.9 微量进样器：1 μl ~5 μl 。

4.10 一般实验室常用仪器设备。

5 样品

5.1 采样管的准备

新填装的采样管应用老化装置或具有老化功能的热脱附仪老化，老化流量为 50 ml/min，温度为 350 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 120 min；使用过的采样管应在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 30 min 以上。老化后的采样管两端立即用聚四氟乙烯帽密封，放在密封袋或保护管中保存。密封袋或保护管存放于装有活性炭的盒子或干燥器中，4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。老化后的采样管应在两周内使用。

5.2 样品采集

5.2.1 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，不用做采样分析。

5.2.2 常温下，将老化后的采样管去掉两侧的聚四氟乙烯帽，按照采样管上流量方向与采样器相连，检查采样系统的气密性。以 10 ml/min~200 ml/min 的流量采集空气 10 min~20 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、当前温度和气压。20 $^{\circ}\text{C}$ 下，苯系物各组分在填装有 200 mg 的 Tenax-TA 吸附管中的安全采样体积，见附录 B。

5.2.3 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。

5.3 样品保存

采样管采样后，立即用聚四氟乙烯帽将采样管两端密封，4 $^{\circ}\text{C}$ 避光密闭保存，30 d 内分析。

5.4 现场空白样品的采集

将老化后的采样管运输到采样现场，取下聚四氟乙烯帽后再重新密封，不参与样品采集，并同已采集样品的采样管一同存放。每次采集样品，都应采集至少一个现场空白样品。

6 分析步骤

6.1 仪器的选择

6.1.1 当选用的热脱附装置只具有一级脱附功能时，宜选用带有填充柱的气相色谱仪。

6.1.2 当选用的热脱附装置具有二级脱附功能时，应选用带有毛细管柱的气相色谱仪。

选择毛细管柱时，根据二级脱附聚焦管的推荐热脱附流量选择毛细管柱内径。一般情况下，聚焦管推荐热脱附流量低于 2.0 ml/min 时，可选用 0.25 mm 内径的毛细管柱；当聚焦管

推荐热脱附流量大于 2.0 ml/min 时, 可选用 0.32 mm 内径以上的毛细管柱。固定液为聚乙二醇, 膜厚大于 1.0 μm 的毛细管柱 (4.2.2) 对本标准的目标组分有较好的分离。

6.2 推荐分析条件

6.2.1 一级热脱附、填充柱气相色谱参考条件

6.2.1.1 热脱附仪

载气流速: 50 ml/min; 阀温: 100℃; 传输线温度: 150℃; 脱附温度: 250℃; 脱附时间: 3 min。

6.2.1.2 填充柱气相色谱

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。

6.2.2 二级热脱附、毛细管柱气相色谱参考条件

6.2.2.1 热脱附仪

采样管初始温度: 40℃; 聚焦管初始温度: 40℃; 干吹温度: 40℃; 干吹时间: 2 min; 采样管脱附温度: 250℃; 采样管脱附时间: 3 min; 采样管脱附流量: 30 ml/min; 聚焦管脱附温度: 250℃; 聚焦管脱附时间: 3 min; 传输线温度: 150℃。

6.2.2.2 毛细管柱气相色谱

柱箱温度: 80℃ 恒温; 柱流量: 3.0 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。

6.3 校准

6.3.1 校准曲线绘制

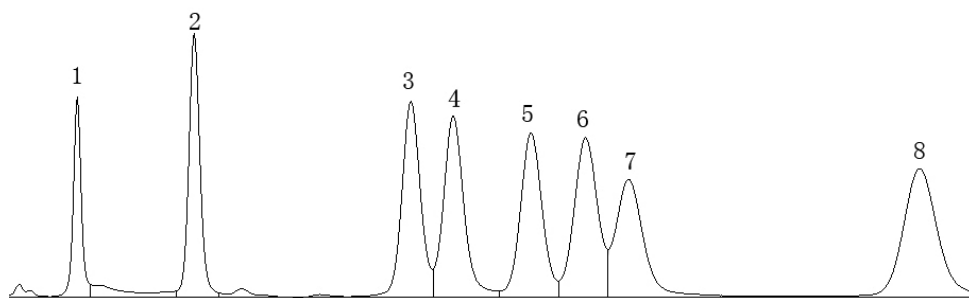
分别取适量的标准贮备液 (3.2), 用甲醇 (3.1) 稀释并定容至 1.00 ml, 配制浓度依次为 5、10、20、50 和 100 $\mu\text{g/ml}$ 的校准系列。

将老化后的采样管连接于其他气相色谱仪的填充柱进样口, 或类似于气相色谱填充柱进样口功能的自制装置, 设定进样口 (装置) 温度为 50℃, 用注射器注射 1.0 μl 标准系列溶液, 用 100 ml/min 的流量通载气 (3.3) 5 min, 迅速取下采样管, 用聚四氟乙烯帽将采样管两端密封, 得到 5、10、20、50 和 100 ng 校准曲线系列采样管。将校准曲线系列采样管按吸附标准溶液时气流相反方向连接入热脱附仪分析, 根据目标组分质量和响应值绘制校准曲线。

注 1: 若热脱附仪带有液体标准物质进样口, 可直接注射一定量的标准溶液, 来绘制校准曲线。

6.3.2 标准色谱图

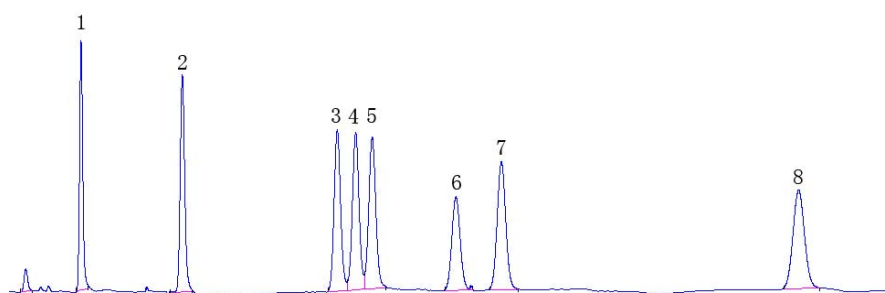
6.3.2.1 填充柱参考色谱图, 见图 1。



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

图1 填充柱色谱图

6.3.2.2 毛细管柱参考色谱图，见图2。



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

图2 毛细管柱色谱图

6.4 测定

将样品采样管安装在热脱附仪上，样品管内载气流的方向与采样时的方向相反，调整分析条件（6.2），目标组分脱附后，经气相色谱仪分离，由FID检测。记录色谱峰的保留时间和相应值。

6.4.1 定性分析

根据保留时间定性。

6.4.2 定量分析

根据校准曲线计算目标组分的含量。

6.5 空白试验

现场空白管与已采样的样品管同批测定，分析步骤同测定（6.4）。

7 结果计算及表示

7.1 气体中目标化合物浓度，按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{W - W_0}{V_{nd} \times 1000} \quad (1)$$

式中：

ρ ——气体中被测组分浓度，mg/m³；

W ——热脱附进样，由校准曲线计算的被测组分的质量，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} ——标准状态下（101.325 kPa，0℃）的采样体积，L。

7.2 结果的表示

当测定结果小于 0.1 mg/m³ 时，保留到小数点后四位；大于等于 0.1 mg/m³ 时，保留三位有效数字。

8 精密度和准确度

8.1 精密度

填充柱气相色谱法：五家实验室分别对含量为 1.0 ng 和 50.0 ng 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围为 0.6%~2.3%，0.4%~2.7%，实验室间相对标准偏差范围为 0.6%~1.5%，0.3%~0.7%，重复性限范围为 0.04 ng~0.05 ng，1.91 ng~2.81 ng，再现性限范围为 0.04 ng~0.06 ng，2.03 ng~2.81 ng。详细参数见附录 C。

毛细管柱气相色谱法：五家实验室分别对含量为 1.0 ng 和 50.0 ng 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围为 0.8%~2.3%，0.8%~2.7%，实验室间相对标准偏差范围为 0.8%~2.3%，0.6%~1.5%；重复性限范围为 0.03 ng~0.06 ng，1.72 ng~2.94 ng，再现性限范围为 0.04 ng~0.07 ng，1.72 ng~3.12 ng。详细参数见附录 C。

8.2 准确度

五家实验室对两种质量浓度的标准样品进行了测定，填充柱气相色谱法的相对误差最终值为-1.2%~0.5%，加标回收率最终值范围为 92.1%~106%；毛细管柱气相色谱法的相对误差最终值为-1.2%~1.7%，加标回收率最终值范围为 93.4%~106%。详细参数见附录 C。

9 质量保证和质量控制

9.1 主要污染来自于 Tenax 采样管的样品残留。采样前应充分老化采样管，以去除样品残留，残留量应小于校准曲线最低点的 1/4。在运输和储存过程中，采样管应密闭保存。

9.2 现场空白样品中目标化合物的残留量应小于样品的 1/4。当数据可疑时，应对本批数据进行核实和检查。

9.3 采样前后的流量相对偏差应在 10% 以内。

9.4 每批样品至少采集一组平行样品，平行样品采集流量为样品采集流量的 20%~40%，采样体积相同。平行样品中目标化合物的检出量相对偏差应小于 25%，否则应减小样品采样流量。如减小流量后相对偏差仍大于 25%，应更换采样管或重新填充采样管。

9.5 每批样品至少采集一个第二采样管。第二采样管应串联在样品采样管后，其目标化合物检出量应小于样品采样管中目标化合物检出量的 20%，否则应更换采样管或减少采样体积。

9.6 每批样品分析时应带一个中间浓度校核点，中间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)
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，以低流速 20 ml/min~30 ml/min 通载气，连续老化 24 h。

附录B
（资料性附录）
苯系物的安全采样体积

20 ℃下，苯系物各组分在填装有 200 mg 的 Tenax-TA 吸附管中的安全采样体积，见表 B.1。

表 B. 1 苯系物的安全采样体积

组分	安全采样体积 （L）
苯	6.2
甲苯	38
乙苯	180
二甲苯	300
异丙苯	480
苯乙烯	300

附录C
(资料性附录)
精密度和准确度汇总表

表 C.1 填充柱气相色谱法精密度和准确度

组 分	指 标							
	空白加标量 ng	重复性限 r ng	再现性限 R ng	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 $\overline{RE}\% \pm 2S_{RE}$	样品加标回收率 最终值 $\overline{P}\% \pm 2S_{\overline{P}}$
苯	1.0	0.05	0.05	0.6~2.1	1.1	161±12	0.54±0.68	97.6±3.4
	50.0	2.49	2.31	1.6~1.8	0.3	233±14	0.30±1.24	
甲苯	1.0	0.04	0.05	0.9~2.3	1.3	162±9	-0.74±0.47	97.4±1.3
	50.0	2.35	2.35	0.4~2.7	0.3	239±11	-0.70±0.24	
乙苯	1.0	0.04	0.05	0.6~2.3	1.1	163±10	-1.19±0.92	100±3.8
	50.0	2.78	2.78	1.6~2.7	0.6	239±11	-0.67±0.83	
对二甲苯	1.0	0.04	0.04	0.6~1.9	0.6	163±10	-1.31±1.33	96.7±4.8
	50.0	2.63	2.63	1.6~2.2	0.5	237±10	-0.59±1.41	
间二甲苯	1.0	0.05	0.06	1.3~2.1	1.5	162±11	-0.58±0.37	98.2±3.0
	50.0	2.51	2.52	0.8~2.7	0.6	237±10	-0.18±1.69	
邻二甲苯	1.0	0.05	0.06	0.9~2.3	1.8	161±10	-0.23±0.45	98.2±3.4
	50.0	2.81	2.81	1.6~2.7	0.7	237±10	0.28±0.43	
异丙苯	1.0	0.04	0.05	0.9~2.1	1.4	162±11	-0.43±0.75	101±5.3
	50.0	2.28	2.28	0.4~2.2	0.6	237±11	-0.79±0.45	
苯乙烯	1.0	0.04	0.06	0.9~2.3	1.5	200	0.35±2.23	99.9±6.9
	50.0	1.91	2.03	0.4~1.8	0.7	400	-0.49±1.08	

表 C.2 毛细管柱气相色谱法精密度和准确度

组 分	指 标							
	空白加标量 ng	重复性限 r ng	再现性限 R ng	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 $\overline{RE}\% \pm 2S_{\overline{RE}}$	样品加标回收率 最终值 $\overline{P}\% \pm 2S_{\overline{P}}$
苯	1.0	0.04	0.07	0.8~2.3	2.0	161±12	0.54±0.91	98.0±2.7
	50.0	2.07	2.23	0.8~2.7	0.8	233±14	-0.63±1.52	
甲苯	1.0	0.04	0.06	0.8~2.0	1.8	162±9	-0.86±0.71	98.6±3.8
	50.0	2.76	2.79	1.4~2.5	0.8	239±11	-0.82±0.25	
乙苯	1.0	0.05	0.06	0.9~2.3	1.4	163±10	-1.23±0.84	99.9±2.9
	50.0	2.30	2.30	1.2~1.7	0.6	239±11	-0.68±0.81	
对二甲苯	1.0	0.03	0.04	0.9~1.6	1.1	163±10	-1.21±0.97	96.7±3.3
	50.0	2.94	2.94	1.4~2.5	0.8	237±10	-0.58±0.99	
间二甲苯	1.0	0.06	0.08	0.9~2.3	1.8	162±11	-0.51±0.15	98.2±3.9
	50.0	1.74	2.28	0.9~1.4	1.2	237±10	-0.24±1.87	
邻二甲苯	1.0	0.06	0.06	0.8~2.1	0.8	161±10	0.10±1.10	97.8±4.0
	50.0	1.72	1.72	1.0~1.6	0.4	237±10	0.01±0.45	
异丙苯	1.0	0.04	0.06	0.9~2.1	2.3	162±11	-0.41±0.41	99.1±7.0
	50.0	2.33	2.33	1.0~1.9	0.3	237±11	-0.53±0.53	
苯乙烯	1.0	0.05	0.07	1.3~2.3	1.9	200	1.67±1.81	99.5±7.1
	50.0	2.54	3.12	0.8~2.5	1.5	400	0.39±1.26	