

# 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  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ ，测定下限均为  $6.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 。

### 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<sub>2</sub>）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）， $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.00\text{ }\mu\text{m}$  或等效毛细管柱。

### 5.3 采样装置

无油采样泵，能在  $0\text{ L/min} \sim 1.5\text{ L/min}$  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。

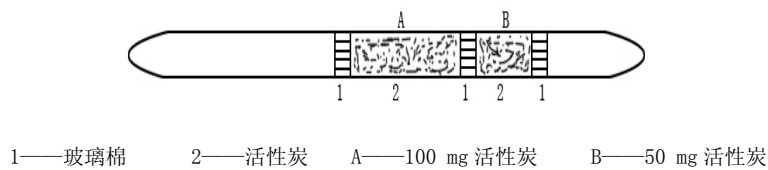


图 1 活性炭采样管

5.5 温度计：精度  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.6 气压计：精度  $0.01\text{ kPa}$ 。

5.7 微量进样器： $1\text{ }\mu\text{l} \sim 5\text{ }\mu\text{l}$ ，精度  $0.1\text{ }\mu\text{l}$ 。

5.8 移液管： $1.00\text{ ml}$ 。

5.9 磨口具塞试管： $5\text{ ml}$ 。

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  $0.2\text{ L/min} \sim 0.6\text{ L/min}$  的流量采气  $1\text{ h} \sim 2\text{ h}$ （废气采样时间  $5\text{ min} \sim 10\text{ min}$ ）。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。

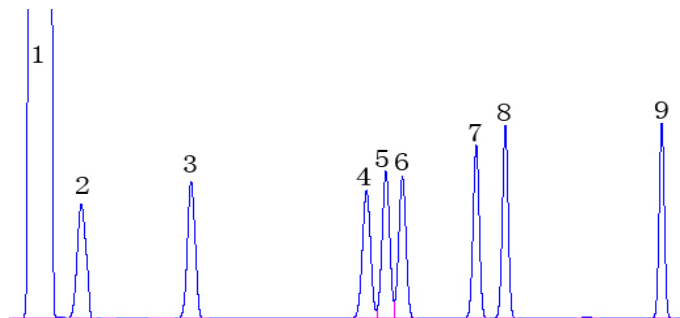
### 7.2 校准

#### 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

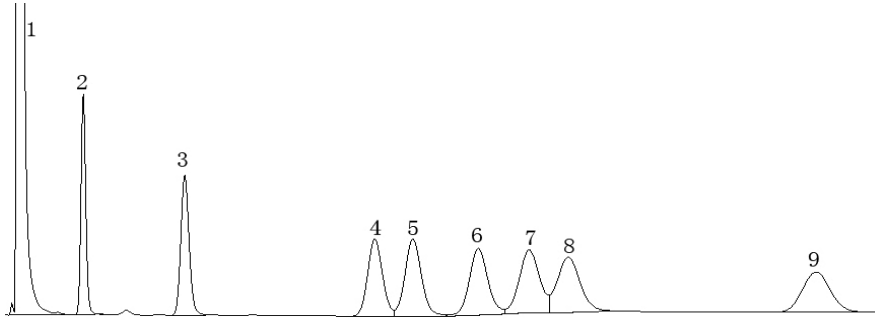
##### 7.2.2.1 毛细管柱参考色谱图，见图 2。



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。

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

式中：

$\rho$ ——气体中被测组分浓度，mg/m<sup>3</sup>；

$W$ ——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  $0.1 \text{ mg/m}^3$  时，保留到小数点后四位；大于等于  $0.1 \text{ mg/m}^3$  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  $0.5\mu\text{g}$  和  $50.0\mu\text{g}$  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  $1.1\% \sim 2.6\%$ ， $1.1\% \sim 2.5\%$ ，实验室间相对标准偏差范围分别为  $0.2\% \sim 1.0\%$ ， $0.1\% \sim 1.0\%$ ；重复性限范围分别为  $0.01 \mu\text{g} \sim 0.03 \mu\text{g}$ ， $1.95 \mu\text{g} \sim 3.27 \mu\text{g}$ ，再现性限范围分别为  $0.02 \mu\text{g} \sim 0.04 \mu\text{g}$ ， $1.95 \mu\text{g} \sim 3.32 \mu\text{g}$ 。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  $0.5\mu\text{g}$  和  $50.0\mu\text{g}$  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  $1.1\% \sim 2.6\%$ ， $1.1\% \sim 3.7\%$ ，实验室间相对标准偏差范围分别为  $0.1\% \sim 0.7\%$ ， $0.3\% \sim 1.0\%$ ；重复性限范围分别为  $0.02 \mu\text{g} \sim 0.03 \mu\text{g}$ ， $2.10 \mu\text{g} \sim 3.06 \mu\text{g}$ ，再现性限范围分别为  $0.02 \mu\text{g} \sim 0.03 \mu\text{g}$ ， $2.12 \mu\text{g} \sim 3.06 \mu\text{g}$ 。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  $100 \mu\text{g}$ ，毛细管柱气相色谱法的相对误差最终值范围为  $-5.8\% \sim 3.8\%$ ，加标回收率最终值范围为  $92.2\% \sim 105\%$ ；填充柱气相色谱法的相对误差最终值范围为  $-5.4\% \sim 3.5\%$ ，加标回收率最终值范围为  $92.9\% \sim 104\%$ 。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 (%)。

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

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  $45^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，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                    |                         |                         |                     |                     |                     |   | 样品加标回收率<br>最终值<br>$\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$ |
|------|------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---|--|
|      | 空白加标量<br>$\mu\text{g}$ | 重复性限 r<br>$\mu\text{g}$ | 再现性限 R<br>$\mu\text{g}$ | 实验室内<br>相对标准偏差<br>% | 实验室间<br>相对标准偏差<br>% | 标准样品<br>/物质<br>mg/L | 相对误差最终值<br>$\overline{RE}\% \pm 2S_{\overline{RE}}$ |  |
| 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<br>μg | 重复性限 r<br>μg | 再现性限 R<br>μg | 实验室内<br>相对标准偏差<br>% | 实验室间<br>相对标准偏差<br>% | 标准样品<br>/物质<br>mg/L | 相对误差最终值<br>$\overline{RE}\% \pm 2S_{RE}$ | 样品加标回收率<br>最终值<br>$\overline{P}\% \pm 2S_{\overline{P}}$ |
| 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                               |  |