

如下含甲烷的标准气体系列:

8ppm ($5.71\text{mg}/\text{m}^3$)、4ppm ($2.86\text{mg}/\text{m}^3$)、2ppm ($1.43\text{mg}/\text{m}^3$)、1ppm ($0.71\text{mg}/\text{m}^3$)、0.5ppm ($0.36\text{mg}/\text{m}^3$)、0.25ppm ($0.18\text{mg}/\text{m}^3$) 及 0.125ppm ($0.09\text{mg}/\text{m}^3$)。

(2) 色谱条件

柱温: 80°C ; 检测器温度: 130°C ; 气化室温度: 130°C 。

玻璃微球柱载气(除烃净化空气)流量: $38\text{ml}/\text{min}$; GDX-502 柱载气(除烃净化空气)流量: $120\text{ml}/\text{min}$; 燃气: 氢气流量 $83\text{ml}/\text{min}$; 助燃气(除烃净化空气)流量: $800\text{ml}/\text{min}$ 。

(3) 定性分析

使用玻璃微球柱 1 时, 总烃只出一个峰。使用 GDX-502 柱 2 时, 可将甲烷与其他烃类分开, 色谱图见图 6-1-10。配制已知样品, 根据保留时间进行定性分析。

(4) 定量分析

将气样及甲烷标准气体分别经 1ml 定量管, 通过六通阀进入色谱仪的柱 1 和柱 2, 分别测量总烃峰高 h_t 、甲烷峰高 h_m 及甲烷标准气体在柱 1、柱 2 的峰高 h_{m1} 、 h_{m2} 。

8. 计算

$$\text{总烃(以甲烷计, } \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{h_t}{h_{m1}} \times C_s$$

$$\text{甲烷}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{h_m}{h_{m2}} \times C_s$$

以上两浓度之差即为非甲烷烃浓度。

式中: h_t ——样品中总烃的峰高, mm;

h_m ——样品中甲烷的峰高, mm;

h_{m1} ——甲烷标准气体经过柱 1 后测得峰高, mm;

h_{m2} ——甲烷标准气体经过柱 2 后测得峰高, mm;

C_s ——甲烷标准气体浓度, mg/m^3 。

7. 说明

①实验过程中, 应严格控制载气、助燃气及氢气流量, 以保证测定的准确度。

②载气、标准气体及样品气中氧含量是否一致, 是影响本方法准确度的重要因素之一。一般甲烷标准气体, 是以高纯氮为底气配制的, 因此在稀释标准气体时, 一定要加入适量的纯氧, 以达到与空气中氧的浓度大体相同 (20.9%), 并以除烃净化空气为载气。这样, 样品及标准气体的总烃峰中包括相同的氧峰, 如此可以消除氧的干扰。

③市售 10ppm 标准甲烷气体, 目前有两种, 一种以氮气为底气, 另一种以空气为底气, 后者在本方法中可以直接用净化空气稀释配制标准气体系列。

(三) 气相色谱法测定非甲烷烃 (B)

1. 原理

用 GDX-102 及 TDX-01 吸附采样管在常温下采集空气样品, 非甲烷烃被吸附采样管

吸附，空气中的氧不被吸附而除去。采样后，在 240℃ 加热解吸，用氮气将解吸后的异甲烷烃导入气相色谱仪，用火焰离子化检测器测定，最低检出浓度以正戊烷计为 0.02mg/m³。

2. 仪器

①注射器：0.01、0.05、1.0、2.0、5.0 及 10.0ml。

②气相色谱仪：具火焰离子化检测器。

③色谱柱：长 1m，内径 4mm 不锈钢柱，柱内填充玻璃微球（40~60 目）。

④吸附采样管：用外径 8mm，壁厚 0.8~1mm，长 70mm 的不锈钢管，管内分段填充 40~60 目 GDX-102 及 TDX-01，见图 6-1-11。

⑤加热解吸电炉：自制侧开式管状炉，可加热至 240℃。

⑥超级恒温水浴。

⑦标准配气装置：见图 6-1-12。

⑧空气采样器：流量范围 0~1L/min。

3. 试剂

①正戊烷。

②玻璃微球：40~60 目，用 10% 盐酸溶液浸泡过夜，用水洗至中性，烘干，供填色谱柱用。

③TDX-01：40~60 目。

④GDX-102：40~60 目，使用前应老化除去易挥发组分，老化方法如下：

方法 1，用丙酮湿润 GDX-102 以除去静电，装在色谱柱中，将柱一端装在色谱仪进样口上，另一端不与检测器相连。在 200℃ 温度下，以 10~15ml/min 的流量通入氮气老化 16h，然后将温度升至 250℃，氮气流量加大到 30~40ml/min，再老化 8h。将色谱柱连接至检测器上，在此条件下继续老化至记录仪基线平衡为止。

方法 2，将 GDX-102 放在索氏提取器中，用丙酮-苯混合剂（1+1），连续提取 16h，取出装入色谱柱中，在 250℃，氮气流量为 30~40ml/min 的条件下老化至记录仪基线稳定。

⑤吸附采样管的制作：采样管空柱在碱液中浸泡 8h 后，用自来水冲洗至中性，并在 100~120℃ 烘干，冷却后将 TDX-01 及老化好的 GDX-102 填入空柱，GDX-102 与 TDX-01 的填充体积比为 3：2。填充 TDX-01 一端做一个明显标志，此端即为 B 端。吸附采样管使用前，应连接在色谱仪内，按所指定的色谱条件处理，等记录仪回零且基线平衡后，方可使用。

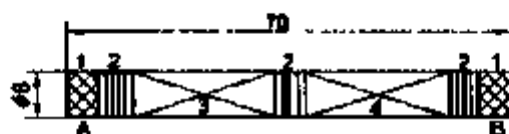


图 6-1-11 高浓度采样管

1—钢网；2—玻璃毛；3—GDX-102；4—TDX-01

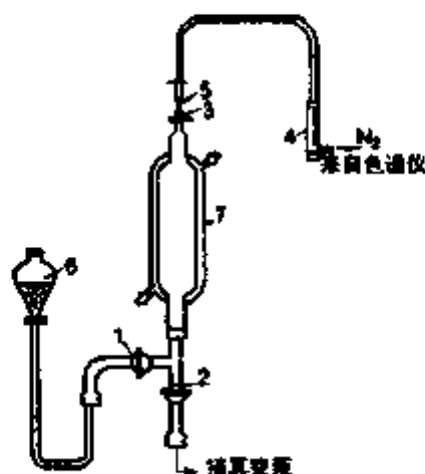


图 6-1-12 标准气体配制装置

1、2—真空活塞；3—注射口；4—流量计；
5—注射针头；6—水瓶瓶；7—配气瓶

4. 采样

将吸附采样管 B 端与空气采样器相连, 以 0.1~0.5L/min 的流量采集气样, 采样的时间根据空气中烃类的浓度而定。采样后用乳胶管密封吸附采样管两端。带回到实验室。样品放置时间, 应不超过 10d。

5. 步骤

(1) 标准气体配制

①正戊烷饱和蒸气的配制: 取带有硅橡胶盖的 300ml 玻璃瓶, 用氮气置换两次后, 抽成真空。用注射器注入 5~10ml 正戊烷, 将此玻璃瓶置于恒温水浴中, 待气-液两相达到平衡。此时瓶底应保留有正戊烷液体, 上部即为正戊烷的饱和蒸气, 记录温度。

②正戊烷标准气的配制: 按标准气体配制装置图 6-1-14 操作。关闭活塞 1, 打开活塞 2, 抽真空后由注射口 3 注入氮气, 再抽成真空。重复置换 2~3 次, 继续抽真空至压差计为零时 (大约 10min), 关闭活塞 2, 由注射口 3 引进吹洗气路的氮气, 等吹洗气流量计的浮子 4 回到 50ml 时, 从注射口 3 取下针头 5, 打开活塞 1, 调整水准瓶 6, 使水位保持在预先校正好的刻度处。

③取一定量正戊烷蒸气, 由注射口 3 注入配气瓶 7 中。静置 4h, 等扩散均匀后, 即可取用。

(2) 正戊烷浓度计算

①正戊烷饱和蒸气压 P_i :

$$\log \frac{P_i}{133.322} = A - \frac{B}{(C+t)}$$

式中: P_i ——正戊烷在 $t^\circ\text{C}$ 时饱和蒸气压, Pa;

t ——恒温水浴的温度, $^\circ\text{C}$;

A 、 B 、 C ——常数, $A=6.87372$ 、 $B=1075.816$ 、 $C=233.359$ 。

②饱和蒸气中正戊烷的含量 d_i :

$$d_i = \frac{P_i}{(273+t)} \times \frac{M}{R} \times 10^6$$

$$d_i = 8.66 \times \frac{P_i}{273+t}$$

式中: d_i ——在 $t^\circ\text{C}$ 下饱和蒸气中正戊烷含量, $\mu\text{g/ml}$;

P_i ——正戊烷在 $t^\circ\text{C}$ 时的饱和蒸气压, Pa;

t ——恒温水浴的温度, $^\circ\text{C}$;

M ——1mol 正戊烷分子的质量, 72g;

R ——气体常数, $R=8.31 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{ml}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

③标准气体浓度:

$$C_i = \frac{V_1 \cdot d_i}{V_0}$$

式中： C_1 ——正戊烷标准气体浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
 V_1 ——取用的正戊烷饱和蒸气体积， ml ；
 d_1 ——在 $t^\circ\text{C}$ 下饱和蒸气中正戊烷含量， $\mu\text{g/ml}$ ；
 V_2 ——配气瓶容积， ml 。

(3) 色谱条件

柱温： 200°C ；检测器、气化室温度： $200\sim 250^\circ\text{C}$ 。载气：氦气流量： $35\sim 40\text{ml/min}$ ；
 燃气：氢气流量 $40\sim 45\text{ml/min}$ 。助燃气：空气流量 400ml/min ；吹洗气：氮气流量 50ml/min 。

(4) 正戊烷的定量校正值的测定

将制备好的吸附采样管按图 6-1-13 所示与色谱仪连接。

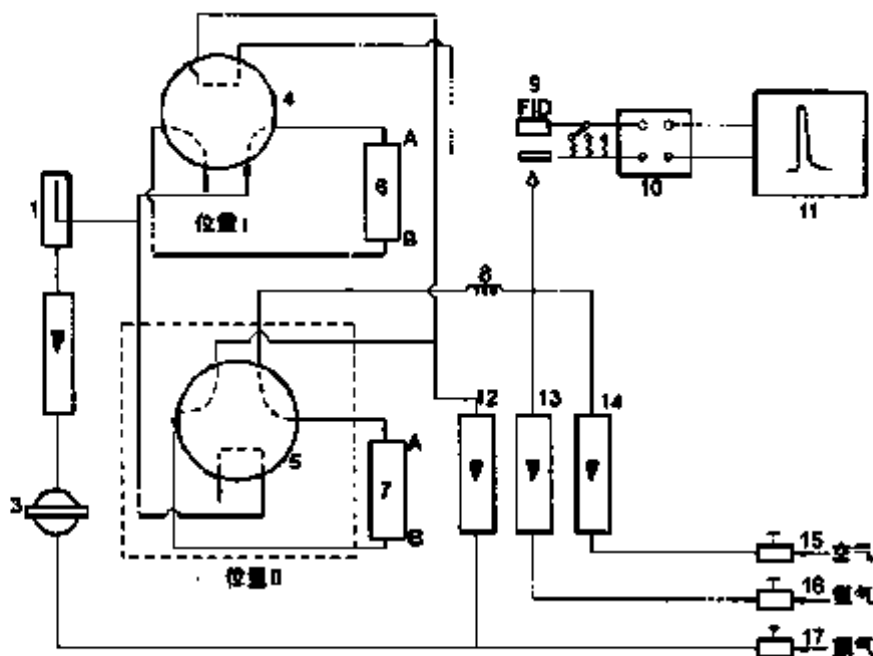


图 6-1-13 吸附与解吸流程图

1—进样口；2—转子流量计；3—活塞；4、5—六通阀；6、7—采样管；8—色谱柱；
 9—FID 检测器；10—放大器；11—记录仪；12~14—转子流量计；15~17—稳流阀

将六通阀转至位置 I，用注射器取一定体积正戊烷标准气体，由进样口 I 注入正戊烷，在吹洗气（氮气）的携带下，经六通阀（虚线部分）进入吸附采样管的 A 端，吸附在 GDX-102 上。等吸附完全后，关闭活塞 3，流量计浮子 2 回零位，表示系统内不漏气。然后在无载气流的情况下，加热至 $200\sim 250^\circ\text{C}$ ，转动六通阀至位置 II，使载气气路的氮气经六通阀从吸附采样管的 B 端反吹已解吸的正戊烷，进入色谱柱，至火焰离子化检测器中，产生响应讯号。测量峰面积。重复 3~5 次，取其平均值。

$$K = \frac{W}{A}$$

式中： K ——正戊烷的定量校正值， $\mu\text{g}/\text{nm}^2$ ；

M ——注入正戊烷的绝对量, μg ;

A ——正戊烷的峰面积, mm^2 。

(5) 样品测定

①将吸附采样管按图 6-1-12 位置垂直安放, 令 A 端与六通阀直接相连。

②旋转六通阀使其处于位置 I 的情况, 打开活塞 3, 用氮气吹洗, 以 $50\text{ml}/\text{min}$ 的流量吹洗 0.5min , 以除去在解吸系统中的氧气。关闭活塞 3, 等流量计 2 浮子回到零位, 加热吸附采样管至 240°C , 停止加热。

③旋转六通阀至位置 II, 解吸的烃类蒸气在氮气的携带下进入色谱柱, 进行色谱测定, 记录峰高及半峰宽。

6. 计算

$$\text{非甲烷烃(以正戊烷计, } \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{A \cdot K}{V_s}$$

式中: A ——非甲烷烃的峰面积, mm^2 ;

K ——正戊烷定量校正值, $\mu\text{g}/\text{mm}^2$;

V_s ——标准状态下的采样体积, L。

7. 说明

①加热解析过程中, 气路系统不能漏气, 各接头处需要认真检查。

②加热解吸温度不能超过 270°C 。老化好的吸附采样管要贮于干燥器中, 注意保持清洁, 如发现有油污, 应在 $240\sim 250^\circ\text{C}$ 加热, 通氮气处理。

③采样环境中如有烟尘, 应在吸附采样管前加一根前置柱, 柱内填充玻璃微球或玻璃毛, 防止采样时, 烟尘污染吸附采样管。

六、甲醇

(一) 气相色谱法 (B)

1. 原理

用纯水吸收空气中的甲醇, 样品经 PEG-6000 柱分离, 可有效地将甲醇与乙醇峰分开, 以火焰离子化检测器测定。以保留时间定性, 峰面积定量。方法检出限为 $0.8\text{ng}/2\mu\text{l}$, 当采样体积为 20L 、样品溶液为 5ml 时, 最低检出浓度为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

①气泡吸收管: 10ml 。

②具塞比色管: 10ml 。

③微量注射器: $5\mu\text{l}$ 。

④气相色谱仪, 具火焰离子化检测器。

色谱柱: 长 3m , 内径为 3mm 的玻璃柱, 柱内填充涂附 15% PEG-6000 的 101 白色担

体(80~100目)。

⑤空气采样器:流量范围0.1~1L/min。

3. 试剂

①甲醇。

②重蒸蒸馏水。

③甲醇标准溶液:用微量注射器准确吸取纯甲醇10.0 μ l于10ml容量瓶中,用重蒸水稀释至标线,该溶液每毫升含甲醇0.79mg。重复配制三份,使用前稀释100倍,即每毫升含甲醇7.9 μ g。进行色谱分析时,取三份的均值作为标准。

4. 采样

串联两只各装5.0ml重蒸水的气泡吸收管,以150ml/min的流量,采样2~3h,气泡吸收管的重蒸水若有挥发,采样后应补充至5.0ml。天热时吸收管应浸在冰盐水中采样。

5. 步骤

(1) 色谱条件

柱温:80 $^{\circ}$ C;气化室温度:150 $^{\circ}$ C;检测器温度:150 $^{\circ}$ C。

载气:氮气流量45ml/min;燃气:氢气流量36ml/min;助燃气:空气流量320ml/min。

(2) 标准曲线的绘制

①取六支10ml具塞比色管,按表6-1-10配制甲醇标准系列。

表6-1-10 甲醇标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
标准溶液(ml)	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
水(ml)	5.00	4.00	3.00	2.00	1.00	0
甲醇含量(μ g)	0	7.9	15.8	23.7	31.6	39.5

②从六支比色管中,用微量注射器各取2 μ l标样,进行色谱分析,以峰面积对甲醇含量(μ g),绘制标准曲线。

(3) 样品测定

用微量注射器从两支采样的气泡吸收管中各取2 μ l样品,注入气相色谱仪进行分析测定。由峰面积在标准曲线上查出每支气泡吸收管中甲醇的含量。

6. 计算

$$\text{甲醇}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W_1 + W_2}{V_0}$$

式中: W_1 、 W_2 ——分别为第一、二支气泡吸收管中甲醇含量, μ g;

V_0 ——标准状态下采样体积, L。

(二) 变色酸比色法 (B)

1. 原理

空气中的甲醇被水吸收后, 在酸性溶液中, 甲醇被高锰酸钾氧化成甲醛, 再与变色酸作用生成紫色化合物, 比色定量。

2. 干扰及消除

甲醇与其他醇共存时, 对本法有干扰, 此时应选用气相色谱法进行测定。

3. 方法的适用范围

当采样体积为 20L 时, 取 5ml 样品溶液测定, 检出下限浓度为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$, 其测量范围为 $0.5\sim 5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

4. 仪器

①多孔玻板吸收管: 普通型。

②空气采样器: 流量范围 $0.2\sim 1.0\text{L}/\text{min}$, 流量稳定, 使用时, 用皂膜流量计校准采样系列在采样前和采样后的流量, 流量误差应小于 5%。

③具塞比色管: 10, 20ml, 体积刻度应校正。

④分光光度计: 用 20mm 比色皿, 在波长 570nm 下, 测定吸光度。

5. 试剂

①吸收液: 水。

②1%高锰酸钾溶液。

③0.5%变色酸溶液: 称量 0.5g 变色酸二钠盐 [1,8-羟基 3,6-二磺酸钠, $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{Na})_2(\text{OH})_2$] 溶于水, 加水到 100ml, 放冰箱中保存, 可使用 15d。

④5%亚硫酸钠溶液: 称量 5g 无水亚硫酸钠, 溶于水, 加水至 100ml, 此液可用一周。

⑤(1+3) 硫酸溶液。

⑥标准溶液: 于 25ml 容量瓶中, 加入 10ml 水, 准确称量, 接着加入 5 滴甲醇, 再准确称量, 两次称量之差即为甲醇的质量, 然后加水至刻度, 计算 1ml 溶液中甲醇的含量, 临用时用水稀释成 1.00ml 含 $20\mu\text{g}$ 甲醇的标准溶液。

6. 采样

串联两个各装 8ml 吸收液的多孔玻板吸收管, 以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量, 采气 20L, 记录采样时的温度和大气压力。

7. 步骤

①标准曲线的绘制:

表 0-1-11 甲醛标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
标准溶液(ml)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
吸收液(ml)	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5
甲醛含量(μg)	0	10	20	30	40	50

各管加入 2.5ml (1+3) 硫酸和 1.0ml 1%高锰酸钾溶液, 摇匀, 放置 5min, 加 1.0ml 5%亚硫酸钠溶液, 摇匀。沿管壁加入 5ml 硫酸, 冷却后摇匀, 加入 1.0ml 0.5%变色酸溶液, 摇匀。放入沸水浴中加热 15min, 取出冷却。用 20mm 比色皿, 以水作参比, 在波长 570nm 下, 测定吸光度。以甲醛的含量 (μg) 为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线, 并计算回归线的斜率, 以斜率的倒数作为样品测定的计算因子 B_s (μg)。

②样品测定: 采样后, 将吸收液分别全部移入两个比色管中, 用少量吸收液洗涤吸收管, 合并倒入比色管中, 使总体积各为 10ml, 然后, 各准确取 5.0ml 样品溶液, 按绘制标准曲线的操作步骤, 测定吸光度。

在每批样品测定的同时, 用 5ml 未采样的吸收液, 按相同操作步骤作试剂空白的测定。

8. 计算

空气中甲醇浓度按下式计算:

$$c = \frac{2[(A_1 - A_0) + (A_2 - A_0)] \cdot B_s}{V_0}$$

式中: c ——空气中甲醇的浓度, mg/m^3 ;

A_1 ——第一吸收管样品溶液的吸光度;

A_2 ——第二吸收管样品溶液的吸光度;

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度;

B_s ——用标准溶液绘制标准曲线得到的计算因子, μg ;

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积, L。

9. 精密度

当吸收液中甲醇浓度为 10、30、50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 其相对标准差分别为 8%、5%、4%。

10. 说明

①加入硫酸时要在冷却下沿管壁慢慢加入, 以防溅失。

②用亚硫酸钠还原高锰酸钾时, 不宜过量, 否则产生混浊; 量不足时, 则呈现黄色。一般加到紫色刚褪去后, 再多加一滴滴即可。并注意比色管的磨口上不要留有高锰酸钾溶液, 否则干扰测定。

③所用浓硫酸应纯净, 如被硝酸污染后, 则使比色液变黄至黄棕色。

④变色酸试剂如果外观颜色过深, 应进行精制, 配制成 0.5% 变色酸溶液于冰箱中保存。

⑤标准色列显色后稳定性好, 放置 1.5h 以上光密度基本不变, 在现场样品验证, 发色后放置 23h 也是稳定的。

第二章 芳烃类化合物

一、苯系物

苯系物一般是苯、甲苯、乙苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、苯乙烯和三甲苯的统称。苯系物是大气环境和许多污染源气体中最常见的化合物，它们对人体健康都具有--定的危害作用，是环境中重要的污染物。气体中苯系物的测定方法有两种：

活性炭吸附-二硫化碳解吸气相色谱法：本方法是用活性炭吸附、二硫化碳解吸，这种分析方法的灵敏度低，并且所用的二硫化碳中常含有不易去掉的苯。但该方法不需特殊的前处理设备，一次采样可多次分析，尤其在分析苯系物之间浓度相差较大时或浓度较高时更具有优越性。

热脱附进样气相色谱法：该方法是样品被吸附剂吸附后，用加热的方法将苯系物从吸附剂上脱附，然后用载气将苯系物带到色谱柱中进行分离分析，该方法的灵敏度高、不需使用有机试剂、本底值低，但由于样品是--次性进样，所以在无法确定样品的浓度时，有时需要进行多次取样分析。

填充柱和毛细柱均能用干分离苯系物，填充柱内填充涂附 2.5% DNP 和 2.5% Benzene 的 Chromosorb W HP DMCS (80~100 目) 时，能有效的分离间-二甲苯和对-二甲苯，进样量可达 5 μ l，在用热脱附进样时，载气的流量可以较大，但填充柱通用性差，不同类型的化合物需要使用不同的填料，因此在同时测定其他化合物时需要更换不同的填充柱，给工作带来麻烦。

用于苯系物分析的毛细柱一般为非极性或弱极性毛细管色谱柱 (30m \times 0.32mm, 30m \times 0.25mm, 固定液膜厚为 0.25~1.5 μ m, DB-1, BD-5, SE-54), 固定液膜的厚度越大, 分离效果越好, 但间-二甲苯和对-二甲苯不能有效分离, 测定结果只能报二者的总量, PFTPP 型毛细柱可以分离间-二甲苯和对-二甲苯。如果考虑热脱附进样, 使用大孔径的毛细柱 (内径 0.5mm) 可以允许载气的流速较大, 有利于热脱附进样。由于毛细柱的通用性强, 可以同时分析苯系物和其他类型的化合物。

(一) 活性炭吸附二硫化碳解吸气相色谱法 (B)

1. 方法适用范围

本方法适用于污染源废气和环境空气中苯系物的测定, 仪器对苯、甲苯、乙苯、二甲苯及三甲苯检出量至少为 0.1ng, 当采样体积为 10L 时, 苯系物的最低检出浓度为 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器和试剂

①二硫化碳: 使用前进行提纯, 方法是向 250ml 二硫化碳 (AR) 中加入 20ml 硫酸、1ml 甲醛, 充分振荡、静置、分层, 然后重复多次至二硫化碳无色为止, 再用 20% 的碳酸钠溶液洗至中性, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏后使用。

②苯系物标准溶液: 苯系物的标准溶液可以购买商品用二硫化碳配制的标准混合物, 也可以用二硫化碳直接配制色谱纯的苯系物标准溶液。

③活性炭采样管: 用一根长 7cm, 外径 6mm, 内径 4mm 的玻璃管, 装填两部分 20/40 目活性炭, 吸附部分装 100mg, 后部装 50mg, 中间用 2mm 的氨基甲酸酯泡沫材料隔开, 在管的后部塞入 3mm 的氨基甲酸酯泡沫塑料, 在管的前部放入一团硅烷化玻璃毛, 玻璃管两端用火熔封, 活性炭在装管前于 600°C 通氮处理 1h, 活性炭采样管在以 $1\text{L}/\text{min}$ 的流量采样时, 压降必须小于 33.33kPa (250mmHg)。该采样管也可以购买成品采样管。

3. 样品采集

用橡胶管将活性炭采样管与采样器连接, 采样时采样管垂直向上进行采样, 采样流量 $0.5\text{L}/\text{min}$, 采集时间为 20~120min。采样结束后, 将采样管两端封闭, 在 4°C 冷藏保存。

4. 步骤

(1) 色谱条件

使用毛细管柱或填充柱, 柱温 65°C , 对填充柱载气的流量为 $40\text{ml}/\text{min}$, 对毛细管柱载气的流量为 $30\text{ml}/\text{min}$, 检测器的温度为 250°C , 氢气流量: $46\text{ml}/\text{min}$, 空气流量: $400\text{ml}/\text{min}$ 。

(2) 标准曲线

苯系物的分析采用外标法, 向 5ml 容量瓶或 2ml 带螺盖的玻璃瓶中加入 100mg 的活性炭, 然后加入苯系物的标准溶液, 苯系物的量分别为 1, 5, 10, 20, 50ng, 最后加入二硫化碳使二硫化碳和标准的总体积为 1ml, 苯系物标准曲线一般需 3~5 个不同浓度点, 最低浓度点应接近于方法的检测限, 各点的响应因子的相对标准偏差 $\leq 20\%$ 或曲线的相关系数 > 0.995 时, 标准曲线合格。

(3) 样品的测定

将采样管中活性炭的前段和后段分别转移至 5ml 的容量瓶或 2ml 的玻璃瓶中, 准确加入 1ml 纯化过的二硫化碳, 放置 30min 后进样分析, 记录保留时间和峰高, 以保留时间进行定性, 以峰高或峰面积定量, 计算公式如下:

$$A = 1000(A_i \cdot V_c / V_i)$$

式中: A ——样品中分析物质的总量, ng;

A_1 ——根据标准曲线计算分析物质的量, ng;

V_0 ——二硫化碳加入到活性炭中的量, ml;

V_1 ——仪器的进样量, μl 。

$$\text{样品浓度 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = (A_1 + A_2) / V_0$$

式中: V_0 ——0℃, 101.325kPa 的大气压下标准采样体积, L;

A_1 、 A_2 ——分别是采样管前后两端分析物质的量, ng。

$$V_0 = \frac{P \times V \times 273}{(273 + t) \times 101.325}$$

式中: P ——现场采样时的大气压, kPa;

V ——实际采样体积, L;

t ——实际采样温度, ℃。

5. 质量保证和质量控制

①采样器采样前或采样过程中发现流量有较大的波动时, 均应使用皂膜流量计进行流量校正。如果采样前后流量变化大于 10%, 分析结果应为可疑数据。

②每次样品分析前后必须进行中间浓度检验, 如果样品多于 10 个时, 每 10 个样品进行一次前后的中间浓度检验, 中间浓度的实际值与曲线所得值的偏差 $\leq 15\%$, 则样品的分析数据有效。

③每分析一批样品, 必须测定一次吸附管前后活性炭的空白。

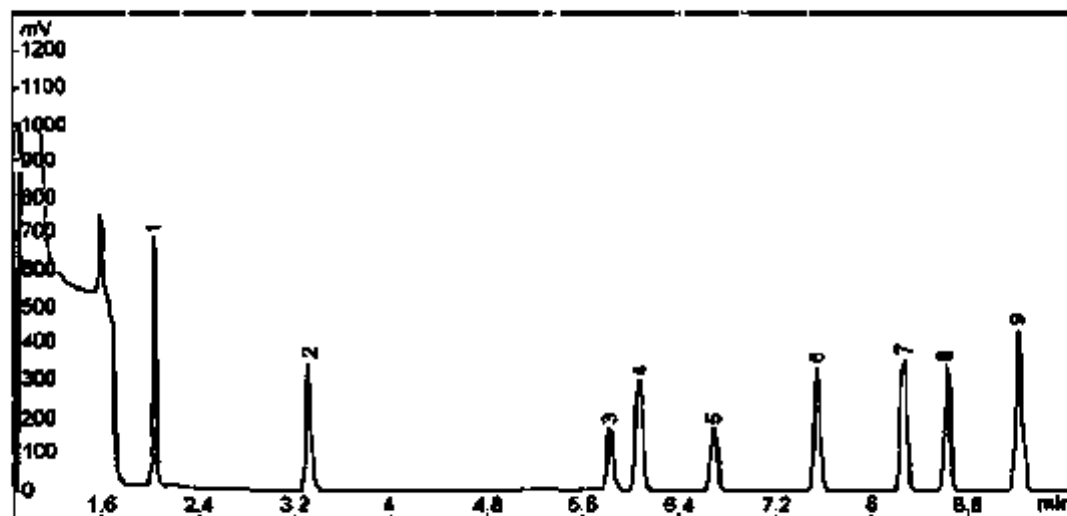


图 6-2-1 苯系物毛细柱色谱图

1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—间、对-二甲苯; 5—邻-二甲苯;

6—异丙苯; 7—正丙苯; 8—1, 3, 5-三甲苯; 9—1, 2, 4-三甲苯

④每次采样时应做一个过程空白（采样管带到现场打开采样管的两端，不进行采样，然后同采样的采样管一样密封，带到实验室后与样品一样进行分析，分析的结果则为过程空白）。

⑤当采样管后部活性炭测定的数值大于前部 25% 时，样品应重新采样。

⑥每使用一批新的活性炭时要进行苯系物在活性炭的解吸效率，做解吸效率时每一个化合物的最后浓度应接近曲线的中间浓度，每一个化合物的解吸效率应 $\geq 80\%$ 。

解吸效率 = (测定值 - 空白值) / 实际加标量

⑦采样后，采样管放置 6d 内，苯系物的损失低于 15%，所以应在 6d 内解吸完毕，10d 内分析完毕。

⑧每次采样，样品在 10 个之内和每 10 个样品应做一个平行样，平行样的偏差应 $\leq 25\%$ 。

毛细柱色谱条件：SE-54（5%—二苯基—95%—二甲基硅氧烷）30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m，进样口温度 200 $^{\circ}$ C，检测器（FID）温度 250 $^{\circ}$ C，升温程序：40 $^{\circ}$ C—5min—10 $^{\circ}$ C/min—80 $^{\circ}$ C（见图 6-2-1）。

填充柱色谱条件：3m \times 2mm 2.5%DNP+3% 有机皂土 101，汽化室温度 130 $^{\circ}$ C，柱温 65 $^{\circ}$ C，检测器 FID，检测器温度 150 $^{\circ}$ C，载气为氮气，载气流速：40ml/min。（见图 6-2-2）

（二）热脱附进样气相色谱法（B）

1. 方法的适用范围

采样体积 1L 时，甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯的最低检出浓度分别为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{mg/m}^3$ ，当所用仪器型号不同时，方法的检出范围有所不同。

2. 仪器与试剂

①吸附剂：60/80 目的 GDX-102 或 60/80 目 Tenax-GC（TA）。

②吸附管：采样管选用不锈钢或玻璃制成的外径 64mm，长度可依据仪器的设计而定。150~200mg 的吸附剂填充后，两端用不锈钢金属网或硅烷化的玻璃毛堵塞。吸附管初次使用前 Tenax-GC（TA）在 300 $^{\circ}$ C、GDX-102 在 250 $^{\circ}$ C 通高纯载气（99.999%）（流速为 30ml/min）2h 以上直到无杂质峰出现为止。老化后的采样管用聚四氟乙烯帽密封两端。以

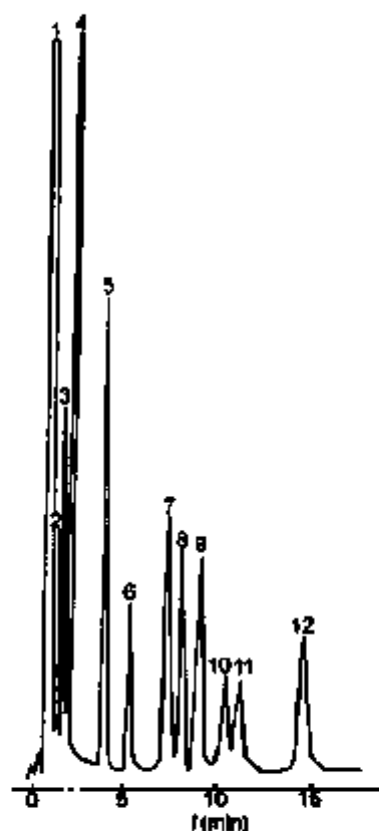


图 6-2-2 填充柱分析苯系物的色谱图

1—二氧化碳；2—丙酮；3—乙酸乙酯；
4—苯；5—甲苯；6—乙酸丁酯；7—乙苯；
8—对二甲苯；9—间二甲苯；10—邻二甲苯；
11—乙酸戊酯；12—苯乙烯

后采样之前, 采样管可以老化 30min。

③苯系物的标准溶液: 用纯化的甲醇配制色谱纯的苯系物或购买苯系物的甲醇标准溶液, 使用时按需要甲醇稀释。

④苯系物的标准气体: 一般用氮气配制, 使用时根据需要用氮气稀释。

⑤热脱附进样器: 苯系物的测定使用一次脱附可以满足要求, 购买专业厂家生产或自己制作的均可, 但要满足脱附单元可以连续调温, 最高温度能达到 300℃, 当温度设定后, 温度可以保持恒定, 采样管装到热脱附仪上后, 采样管两端及整个系统不漏气, 与色谱连接的传输线温度应能保持在 100℃ 以上。

3. 样品的采集

本方法的采样可以将采样管带到现场用采样泵采样, 采样的流速一般为 100ml/min, 采样最多 20min 就足以分析环境中低浓度的样品, 对于污染源和浓度较高的样品, 可以使用 100ml 注射器采样或采样袋采样, 然后在实验室将样品注射到采样管富集。

4. 步骤

(1) 色谱条件

使用毛细管柱或填充柱, 柱温 65℃, 对填充柱载气的流量为 50ml/min, 对毛细管载气的流量为 30ml/min, 检测器温度为 250℃, 氢气流量: 46ml/min, 空气流量: 400ml/min。

(2) 标准曲线

对于气体标准, 可直接向吸附管中加标准气体体积分数分别为 2, 5, 10, 20, 50ppb, 然后进行热脱附进样, 对于液体标准, 直接用微量进样器进 1~2 μ l 的液体样品到吸附剂的顶端, 苯系物的量分别为 1, 5, 10, 20, 50ng, 然后用氮气以 100ml/min 的流速吹扫吸附管 5min, 最后按样品的分析顺序进行分析测定, 利用峰面积或峰高进行定量, 曲线一般需要 3~5 个不同的浓度点, 相关系数 ≥ 0.995 或响应因子的相对标准偏差 $\leq 25\%$ 。

(3) 样品分析

①首先将传输线的温度设定在 100~150℃, 调节载气的流速在 30ml/min, 如果气路由流通阀等控制, 则阀的温度也应保持在 100℃, 脱附管加热器的温度对 Tenax 吸附剂可设定在 250℃, 对 QDX-102 则设定在 200℃, 脱附时间为 4min。

②分析结果的计算

$$\text{样品浓度 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = A/V_s$$

式中: V_s —0℃, 101.325kPa 下标准采样体积, L;

A——热脱附进样后, 由曲线计算的分析物质的量, ng;

$$V_s = (P \cdot V \cdot T_s) / (T \cdot P_s)$$

式中: P——现场采样时的大气压, kPa;

V——实际采样体积, L;

T_s ——标准状态下的温度, 273K;

P_s ——标准状态下的大气压, 101.325kPa;

T——实际采样温度, K。

5. 质量保证和质量控制

QA/QC 的方法同 (一) 5①②④⑤。

6. 注意事项

①用注射器采样后，垂直放置，针头向下，对苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯测定前可保存 13h（最好快速分析）。

②样品测定后，立即盖上聚四氟乙烯帽，并放在密封袋中保存，密封袋应放在装有活性炭的盒子中，在 4℃ 保存。

③采样的体积不能超过安全采样体积，Tenax 对苯系物的安全采样体积见表 6-2-1，根据文献报道，GDX-102 的保留体积要大于 Tenax。

表 6-2-1 200mg Tenax[®] 的安全采样体积 (20℃)

化合物	沸点	保留体积 (L)	安全保留体积 (L)
苯	80	12.4	6.2
甲苯	111	76	18
二甲苯	140	600	300
苯乙烯	145	800	300

二、氯苯类化合物

气相色谱法 (C)

1. 原理

利用吸附剂富集气体中的氯代苯、二氯苯和三氯苯，然后用二硫化碳淋洗，用气相色谱法分析，氢火焰离子化检测器检测，峰高外标法定量。

2. 方法的适用范围

本方法适用于环境空气及排放废气中氯苯类化合物的测定。

当采样 30L，用 3ml CS₂ 解析时，方法的最低检出浓度为氯苯 0.04mg/m³，1,4-二氯苯 0.1mg/m³，1,2,4-三氯苯 0.4mg/m³。

3. 仪器和试剂

①标准溶液：氯苯，1,4-二氯苯，1,2,4-三氯苯均为色谱纯，用二硫化碳配制，储备液浓度为氯苯 1.1mg/ml，1,4-二氯苯 2.0mg/ml，1,2,4-三氯苯 5.8mg/ml，也可购买商品氯苯标准。

②二硫化碳，分析纯，色谱检测无干扰峰。

③GDX-502 (60~80 目) 在索氏提取器中回流处理 4h，晾干后，50℃ 烘干 2h，装入玻璃瓶中备用。

④气相色谱仪，配有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

⑤色谱柱：填充玻璃柱长 2m，内径 3mm，填料：10%silicone GESE-30/Chromosorb W Gc DMCS (60~80 目)

⑥采样管：8cm×6mm 玻璃柱填装 0.2g GDX-502 (60~80 目)，见图 6-2-3。



图 6-2-3 采样管结构示意图

1—GDX-502；2、3—玻璃棉

4. 样品采集

用乳胶管将两支吸附管的 A 端与 B 端以最短距离串联，再用乳胶管连接其中一支吸附管的 B 端与采样器的进气口，另一支吸附管 A 端水平或斜向上安放在采样位置，以 0.5~1L/min 的流量采气 10~40L，同时记录采样流量、采样时间及采样点的环境温度和气压。采样后迅速用衬有氟塑料薄膜的胶帽密封吸附管的两端，常温下保存。

5. 步骤

(1) 色谱条件

①色谱柱：填充玻璃柱，长 2m，内径 3mm，填料：10%silicone GESE-30/Chromosorb W Gc DMCS (60~80 目)。

②柱温：100℃；气化室温度：200℃；检测器温度：200℃；载气流速：50ml/min；空气流速：450ml/min；氢气流速：50ml/min。

(2) 标准曲线的绘制

分别取不同体积的标准贮备液配成标准系列，取此标准系列 1μl 在色谱条件下进行分析，按浓度和峰高回归得到氯苯类化合物标准曲线方程。

(3) 样品的预处理及分析

去掉吸附管密封胶帽，将吸附管采样口进气端 (A 端) 竖直向上固定，下端接 5ml 具塞比色管，用滴管从上端滴加二硫化碳进行解吸，解吸速率以 CS₂ 不溢出吸附管为宜，收集解吸液 3ml，备用。

(4) 进样方式及进样量

注射器进样，进样量 1μl。

6. 计算

外标法定量分析，标准样品进样体积与实际样品进样体积相同，标准样品的响应值接近实际样品的响应值，标准样品与实际样品应同时进行分析。

计算公式：

$$C_i (\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{h_i}{V_n} \times K \cdot F$$

式中： h_1 ——扣除全程序试剂空白峰高后的样品峰高，mm；

V_s ——标准状态下的采样体积，L；

K ——校正因子 $\frac{V_s C_s}{h_1} \times 10^3$ ， $\mu\text{g}/\text{mm}$ ；

C_s ——标准溶液中测试组分*i*的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

h_s ——标准溶液的峰高，mm；

V_s ——标准溶液进样体积， μl ；

F ——解吸液定容体积与进样体积之比。

三、硝基苯类化合物

(一) 锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法 (A)

1. 原理

用稀乙醇溶液吸收的硝基苯，在常温酸性条件下，被锌粉反应产生的初生态氢还原成苯胺，经重氮化后与N-盐酸萘乙二胺偶合反应生成紫红色偶氮染料，该染料的色度与硝基苯的含量成正比，在550nm波长处用分光光度法测定。

2. 方法的适用范围

本方法适用于制药、染料、香料等行业排放废气中能还原为苯胺（芳香伯胺）类化合物的一硝基和二硝基苯类化合物的测定。

在采样体积为0.5~10.0L时，测定范围为6~1000 mg/m^3 。

3. 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和按3①条制备的水。

①不含有机物的蒸馏水：加少量高锰酸钾的碱性溶液于水中，进行蒸馏即得（在整个蒸馏过程中水应始终保持红色，否则应随时补加高锰酸钾）。

②乙醇（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）吸收液：10%乙醇溶液（V/V）。

③硫酸铜（ CuSO_4 ）溶液：2%的硫酸铜溶液。

④亚硝酸钠（ NaNO_2 ）溶液：0.25g/100ml，临用现配。

⑤氨基磺酸铵（ $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ）溶液：2.5g/100ml，2~5℃存放，使用一周。

⑥盐酸（HCl）溶液： $\rho=1.19\text{g}/\text{ml}$ （1+1）。

⑦盐酸萘乙二胺（ $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ）溶液：0.75g/100ml，过滤后使用，2~5℃保存，使用一周。

⑧锌粉（Zn）。

⑨硝基苯提纯：硝基苯（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ ）重蒸馏，取210~211℃馏分。

(A) 本方法与 GB/T 15501—1995 等效。

⑩硝基苯标准贮备液：于已加有 10ml 无水乙醇并准确称重的 50.0ml 棕色容量瓶中，迅速加入 1~2 滴硝基苯，称重后再加入 35ml 无水乙醇，以水定容摇匀，以差减法计算硝基苯储备液浓度，2~5℃ 存放，可使用一个月。

⑪硝基苯标准中间液：将硝基苯标准贮备液用 10% 乙醇溶液稀释为约 100 μ g/ml 的中间液，临用前配制。

⑫硝基苯标准使用液：将硝基苯标准中间液用 10% 乙醇溶液稀释为约 20 μ g/ml 使用液，临用前配制。

⑬无水乙醇 (C_2H_5OH)。

4. 仪器

①采样器：流量范围为 0.1~1.0L/min 的空气采样器（备有流量测量装置）。

②皂膜流量计。

③多孔玻璃板吸收管：50ml 或 125ml。采样流量 0.5L/min 时，阻力为 6.7kPa \pm 0.7kPa，单管吸收效率大于 98%。

④具塞比色管：10ml、25ml。

⑤分光光度计：附 1cm 吸收池。

⑥标准皮托管：具校正系数。

⑦倾斜式微压计。

⑧采样引气管：聚四氟乙烯管，内径 6~7cm，引气管前端带有玻璃纤维滤料。

⑨空盒气压表。

⑩水银温度计：0~100℃。

5. 样品采集

1) 采样系统由采样引气管，采样吸收管，空气采样器串联组成，吸收管体积为 50ml 或 125ml，内装乙醇吸收液分别为 20ml 或 50ml，以 0.5~1.0L/min 的流量，采气 5~20min。

2) 样品的保存

采集好的样品应避光保存，在 2~5℃ 存放，2d 内分析完毕。

3) 采样体积的校准

①流量校准：在采样时用皂膜流量计对空气采样器进行流量校准，采样体积 V_m (L) 按下式计算：

$$V_m = Q'_t \cdot n$$

式中： Q'_t ——经校准后的流量，L/min；

n ——采样时间，min。

②压力测量：连接标准皮托管和倾斜式微压计进行压力测量，空气采样用空盒气压表进行气压读数，废气或空气以 P_m (kPa) 表示。

③温度测量：用水银温度计测量管道废气或空气的温度，以 t_m (℃) 表示。

④体积校准：采气标准状态体积 V_{st} (L) 按下式计算：

$$V_{02} = V_m \times 2.694 \times \frac{101.325 + P_m}{273 + t_m}$$

式中: V_m ——废气或空气采样体积, L;

P_m ——废气或空气压力, kPa;

t_m ——废气或空气温度, °C;

V_{02} ——废气或空气采样体积 (0°C, 101.3kPa), L。

6. 步骤

(1) 校准曲线 (工作曲线) 的绘制

①标准系列: 取 8 支 10ml 具塞比色管按下表 6-2-2 配制标准系列。

表 6-2-2 标准系列的配制

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
20 μ g/ml 硝基苯(ml)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
硝基苯(μ g)	0	10	20	40	60	80	100	120

②还原: 于上述比色管中加 2% 硫酸铜溶液 1 滴, (1+1) 盐酸溶液 1.0ml, 用 10% 乙醇溶液稀释, 并定容至 10.0ml, 加 0.2~0.3g 锌粉, 颠倒混匀。打开管塞, 放置 30min, 用滤纸在漏斗上过滤, 弃去最初的 1ml 滤液, 取 2.0ml 滤液于 25.0ml 比色管中, 用水稀释定容至 10.0ml, pH 约为 2。

③显色: 将上述标准系列的 25.0ml 比色管置于 15~20°C 水浴中, 加入 0.25g/100ml 亚硝酸钠溶液 0.5ml, 摇匀放置 10min, 再加 2.5g/100ml 氨基磺酸铵溶液 (3⑤) 0.5ml, 摇匀振荡两次, 放置 10min, 驱尽气泡后加入 0.75g/100ml 盐酸萘乙二胺溶液 (3⑦) 1.0ml, 摇匀放置 45min, 从水浴取出置于室温平衡, 在波长 550nm 处, 以水为参比, 用 1cm 吸收池, 测定各管的吸光度 A 。

④校准曲线 (工作曲线) 的绘制: 将上述系列标准溶液测得的吸光度 A 扣除试剂空白 (零浓度) 的吸光度 A_0 , 便得到校准吸光度 y , 以校准吸光度 y 为纵坐标, 以硝基苯含量 x (μ g) 为横坐标, 绘制校准曲线, 或用最小二乘法计算其回归方程式。注意“零”浓度不参与计算。

$$y = bx + a$$

式中: a ——校准曲线截距;

b ——校准曲线斜率。

(2) 样品测定

将吸收后的样品溶液移入 50ml 或 100ml 容量瓶中, 用乙醇吸收液定容, 摇匀后取 2~8ml 样品 (吸取量视样品浓度而定) 于 10ml 比色管中, 按 6②~6③进行分光光度测定。

(3) 空白试验

用现场未采样空白吸收管的吸收液按与样品相同的分析步骤进行空白测定。

(4) 芳香伯胺化合物干扰扣除

本节为所采气体中含有苯胺 (芳香伯胺) 类化合物时所采用, 样品测定时, 吸取样品体积的 1/5 于 25.0ml 比色管中, 加 (1+1) 盐酸溶液 1 滴 (约 0.04~0.05ml), 用水定容至

10.0ml。以下步骤按 6③进行分光光度测定, 所得吸光值按苯胺校准曲线计算得到苯胺含量, 按下式折算硝基苯含量作样品干扰扣除。苯胺 (μg) $\times 1.332 =$ 硝基苯 (μg)。

7. 计算

①试样中硝基苯的吸光度 y 用下式计算:

$$y = A_s - A_b$$

式中: A_s ——样品测定吸光度;

A_b ——空白试验的吸光度。

②试样中硝基苯含量 $x(\mu\text{g})$ 用下式计算:

$$x = \frac{y-a}{b} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中: V_1 ——定容体积, ml;

V_2 ——测定取样体积, ml。

废气或空气中硝基苯浓度 $C(\text{mg}/\text{m}^3)$ 用下式计算:

$$C = \frac{x}{V_{\text{标}}}$$

式中: $V_{\text{标}}$ ——所采气体标准状态体积 (0°C , 101.3kPa), L。

8. 精密度和准确度

经六个实验室分析含硝基苯 3.05、6.10、9.16mg/L 三个统一样品, 重复性标准偏差为 0.046、0.128、0.078mg/L, 重复性相对标准偏差为 1.5%、2.1%、0.85%; 再现性标准偏差为 0.14、0.18、0.16mg/L, 再现性相对标准偏差为 4.6%、3.0%、1.8%; 加标回收率为 99.2%~100.1%。在四个实样分析中, 加标回收率为 94.8%~106.3%。

9. 注意事项

日光照射和气温过高, 都会引起吸收液和硝基苯的挥发, 以至浓度变化, 因此在采样、样品输送和存放过程中都应采取避光和低温的措施。

(二) 苯吸收填充柱气相色谱法 (B)

1. 原理

空气中的硝基苯用苯吸收, 经 OV-17 色谱柱分离, 以电子捕获检测器测定, 以保留时间定性, 峰高外标法定量。

本法检出限为 $2.5 \times 10^{-2} \text{ng}$ (进样 $1\mu\text{l}$)。当采样体积为 50L, 样品溶液为 10ml 时, 最低检出浓度为 $0.005 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

①多孔玻板吸收管。

②微量注射器: $5\mu\text{l}$ 。

③空气采样器：流量 0~1L/min。

④气相色谱仪：凡电子捕获检测器。

色谱柱：长 2.5m，内径 2.5mm 玻璃柱，柱内填充涂附 5%OV-17 的硅藻化 102 白色担体（100~120 目）。

3. 试剂

①纯苯：用全玻璃蒸馏器重蒸馏，在色谱分析条件下无干扰峰。

②硝基苯、苯胺、对-硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、氯苯。

4. 样品采集

串联两支内装 10.0ml 苯的多孔玻板吸收管，以 0.5L/min 的流量采样，必要时，加冰水冷却。采样时间视硝基苯浓度而定。采样后，以苯定容至 10.0ml，待测。

5. 步骤

(1) 标准溶液的配制

称取 0.10g(准确至 0.0001g) 硝基苯，置于 100ml 容量瓶中，以纯苯稀释至标线作为标准贮备液，每毫升含 1.000mg 硝基苯。

(2) 色谱条件

柱温：170℃，气化室温度：180℃；检测器温度：220℃。

载气：氮气流量 32ml/min。

(3) 标准曲线的绘制

将标准贮备液逐级用苯稀释配制成每毫升溶液含 0、0.05、0.10、10.0 及 100.0 μ g 的硝基苯的标准溶液。待色谱仪基线平直后，进标准溶液 1.00 μ l，测定标样的保留时间及峰高，以峰高对含量（ μ g）绘制标准曲线。

(4) 色谱图

色谱图见图 6-2-4。

(5) 样品测定

与绘制标准曲线相同条件下操作，以保留时间定性，峰高定量。

6. 计算

$$\text{硝基苯}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W_1 + W_2}{V_s}$$

式中： W_1 、 W_2 ——分别为第一、二吸收管中硝基苯的含量， μ g；

V_s ——标准状态下的采样体积，L。

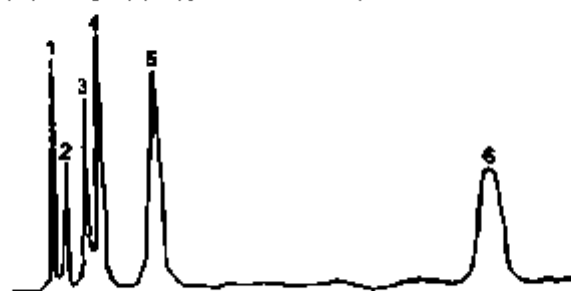


图 6-2-4 硝基苯等色谱图

1—苯；2—氯苯；3—苯胺；4—硝基苯；

5—对-硝基苯；6—2,4-二硝基甲苯

7. 说明

往吸收管内装本及采样后样品的转移, 都应在通风橱中进行。

(三) 固体吸附气相色谱 (C)

1. 原理

本方法是用硅胶采样管富集空气和废气中的硝基苯、邻-硝基甲苯、间-硝基甲苯、对硝基甲苯、4-氯硝基苯, 用甲醇解吸, 然后用气相色谱氢火焰检测器进行测定。

本方法适用于空气中硝基苯类的测定, 各化合物的检测限和分析范围见表 6-2-3。

2. 仪器和试剂

①气相色谱: 具 FID 检测器, 积分仪或化学工作站。

②色谱柱: 30m×0.32 (0.25) mm×0.25 μ m 5%苯基-95% 二甲基聚硅氧烷。

③大气采样器: 采样的流量可以达到 0.01~1L/min。

④采样管: 玻璃管, 长 7cm、外径 6mm、内径 4mm, 管内装有两段 20~40 目的硅胶, 前段 150mg, 后段 75mg, 中间用 2 mm 氨基甲酸酯泡沫塑料隔开, 两段的硅胶用硅烷化的玻璃棉塞紧, 填装后两端用火密封。

⑤超声波清洗器。

⑥10ml 的容量瓶, 5ml 的移液管, 10、100、1 μ l 的微量进样器。

⑦甲醇: 色谱纯。

⑧硝基苯, 邻、间、对-硝基甲苯, 4-氯硝基苯, 试剂级纯度大于 95%或直接购买混合标准, 使用时用甲醇配成 500 μ g/ml 的标准使用液。

3. 样品采集

①采样之前用皂沫流量计对仪器进行校正。

②采样时打开采样管两端封口, 用硅橡胶管将采样管与采样器连接后立即采样。

③用精确流量的采样器以 0.01~0.2L/min 的速度采集硝基甲苯同系物, 用 1L/min 或低于 1L/min 的速度采集硝基苯和 4-氯硝基苯。

④采样后采样管立即用密封帽密封, 带到实验室进行分析, 在 4℃下, 样品在采样管中可以保存 30d。

4. 步骤

(1) 样品处理

将采样管前段的玻璃棉和吸附剂与后段的玻璃棉和吸附剂分别装两个带盖的瓶中, 弃掉中间的泡沫塑料, 向瓶中加入 1.0ml 的甲醇, 然后盖紧, 在超声波清洗器中解吸 30min。

(2) 样品的测定

①标准曲线: 取一定量的标准使用液到 10ml 的容量瓶中, 加入甲醇稀释到刻度, 然后取 3~5 个不同浓度水平进行标准曲线的制作, 标准曲线应该包括整个方法的直线范围。

然后用峰面积对分析物质的量 (ng) 绘制标准曲线, 计算回归方程。

②色谱的分析条件及测定: 色谱进样口的温度为 250℃, 检测器温度为 300℃, 色谱柱升温条件为: 80℃保留 1min, 然后以 8℃/min 的速度升到 180℃, 进样量为 1μl, 如果分析样品的浓度超出线性范围, 必须用甲醇稀释后重新进样分析。

6. 计算

根据标准曲线分别计算吸附管前段 (W_1) 和后段 (W_2) 分析物质的量 (μg), 在使用每一批采样管时需要测定前后两段吸附剂的空白 (B_1 和 B_2 , μg), 则气体中所分析物质的浓度为:

$$C(\text{mg}/\text{m}^3, \text{标态}) = \frac{(W_1 + W_2 - B_1 - B_2)}{V}$$

式中: V ——标态下的采样体积, L。

7. 质量保证和质量控制

①每使用一批新的硅胶采样管, 至少需要测定一次吸附管的解吸效率, 解吸效率测定方法为: 准备三个吸附管, 用微量注射器向吸附管前段的吸附剂注射一定量的分析物质 (注射的量如果按 100% 的解吸, 浓度应等于曲线的中间浓度), 待吸附剂在空气中平衡几分钟后盖上吸附管的密封帽, 放置过夜, 然后用与样品相同的方法进行解吸, 计算解吸的量, 每一个化合物的解吸效率应在 95%~105% 之间。

②正常情况下 150mg 的吸附剂对硝基苯类化合物的吸附容量为: 硝基苯 > 2.8mg/每个样品, 硝基甲苯类 > 2.5mg/每个样品, 4-氯硝基苯 > 2.2mg/每个样品, 如果 $\frac{W_2}{W_1} \geq 10\%$, 分析结果应注明采样管已穿透。

③如果标准曲线与样品分析不在同一天, 则分析之前或分析之后应进行中间浓度检验, 在同一天分析时样品测定后也应进行中间浓度检验, 检验结果的相对偏差 ≤ 15%。

④对该方法已有的验证结果见表 6-2-3。

表 6-2-3 分析方法的验证结果

化合物	研究范围 (mg/m ³)	标准 偏差 s	偏差	精密度 (±%)	分析范围 (μg/样品)	检测限 (μg/样品)	标准 偏差	解吸 效率 (%)	30d 保存 回收率 (%)
硝基苯	1.98~9.60	0.0590	0.0186	12.3	2~598	0.6	0.012	98.7	100.2
邻硝基甲苯	1.97~9.86	0.0142	-0.120	21.1	3~582	0.8	0.028	98.2	101.2
间硝基甲苯	没做				3~579	1.0	0.042	97.5	99.4
对硝基甲苯	没做	0.1034			9~511	2.6	0.061	96.9	99.4
4-氯硝基苯	1.98~9.92		0.0869	27.3	8~595	2.5	0.063	100.3	97.6

⑤每次采样, 样品在 10 个之内和每 10 个样品应做一个平行样, 平行样的偏差应 ≤ 25%。

⑥硝基苯、硝基甲苯、4-氯硝基苯对人体均具有毒性和刺激性, 4-氯硝基苯是致癌物质, 因此操作者必须注意防护。

四、苯酚类化合物

(一) 4-氨基安替比林分光光度法 (B)

1. 原理

酚类化合物吸收在碱性溶液中, 控制适宜的 pH 值, 在氧化剂存在下, 酚与 4-氨基安替比林作用, 生成红色安替比林染料, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定, 酚浓度低时, 可经三氯甲烷萃取后, 用分光光度法测定。

4-氨基安替比林分光光度法方法灵敏、简便, 测定的是酚类化合物的总量, 当空气中酚类化合物的浓度高时, 可采用直接比色法; 浓度低时, 宜采用萃取比色法。

2. 方法的适用范围

研究表明: 在酚类化合物中, 羟基对位的取代基可阻止反应进行, 但卤素、羧基、磺酸基、羟基和甲氧基除外; 邻位硝基阻止反应生成, 而间位硝基不完全地阻止反应, 4-氨基安替比林与酚的偶合在对位较邻位多见; 当对位被烷基、芳基、酯、硝基、苯酰基、亚硝基或羰基取代, 而邻位未被取代时, 不呈现颜色反应。表 6-2-4 是以苯酚为基准, 计算出的各酚类化合物对苯酚的比吸光系数。

表 6-2-4 酚类化合物对苯酚的比吸光系数

酚类化合物名称	比吸光系数 $\epsilon(500\text{nm})$	$\epsilon_{\text{酚}}/\epsilon_{\text{苯酚}}$
苯酚	2.3×10^{-2}	1.00
邻-甲酚	1.57×10^{-2}	0.68
间-甲酚	1.38×10^{-2}	0.60 ⁽¹⁾
对-甲酚	2.33×10^{-4}	0.01
2,5-二甲酚	7.67×10^{-3}	0.33
2,6-二甲酚	7.40×10^{-3}	0.32
3,5-二甲酚	4.20×10^{-2} ⁽¹⁾	0.15

* (1) 3,5-二甲酚在 550nm (最大吸收峰) 处的比吸光系数为 6.00×10^{-2} 。

* (2) 和文献值相比略高。

由表 6-2-4 可知, 由于酚类化合物的结构不同, 使显色深浅不同, 即吸光度的值不同, 如在测定中以苯酚为基准, 其测定值将低于真实值。

由于采样时, 同时吸收了酸性气体, 使吸收液 pH 值降低, 在显色时, 用氢氧化铵-氯化铵缓冲液使溶液的 pH 值保持在 10 ± 0.2 左右。还原性物质如硫化物, 将产生负干扰, 可将吸收液蒸馏后比色测定。

本法检出限为 $0.5 \mu\text{g}/10\text{ml}$ (直接比色法) (按与吸光度 0.02 相对应的酚含量计), 当采样体积为 50L 时, 其最低检出浓度为 $0.01 \text{mg}/\text{m}^3$; 如按吸光度 0.01 相对应的酚含量计算 (萃取比色法), 当采样体积为 300L 时, 可测定 $0.001 \text{mg}/\text{m}^3$ 的环境空气样品。

3. 仪器

- ① 气泡吸收管, 10ml。
- ② 具塞比色管, 10ml、25ml。
- ③ 分液漏斗, 125ml。
- ④ 大气采样器流量范围, 0~1L/min。
- ⑤ 分光光度计或可见紫外分光光度计。

4. 试剂

本试验应使用无酚蒸馏水配制试剂。

① 吸收液, 碳酸钠溶液 (pH 为 10 ± 0.2): 取 500ml 水, 用酸度计测量溶液 pH 值, 在搅拌下逐渐加入碳酸钠固体, 至溶液 pH 值为 10 ± 0.2 。

② 1.0% (m/V) 4-氨基安替比林溶液, 在冰箱内可保存两周。

③ 1.0% (m/V) 铁氰化钾溶液在冰箱内可保存两周。

④ 20% 氧氯化铵-氯化铵缓冲溶液: 称取 20.0g 氯化铵溶于 100ml 氨水中, 此溶液 pH 值为 9.8, 在冰箱中可保存两周。

⑤ 溴酸钾溶液, $C(1/6 \text{ KBrO}_3) = 0.1000 \text{ mol/L}$: 准确称取 2.784g 溴酸钾 (105°C 干燥 1h) 和 10.0g 溴化钾, 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

⑥ 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液: 称取 25g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于 1L 新煮沸并已冷却的水中, 加 0.2g 无水碳酸钠, 贮于棕色试剂瓶中, 放置一周后用碘量法标定其浓度, 若溶液呈混浊, 应过滤。标定方法见第三篇第一章一、二氧化硫。

⑦ 酚标准溶液: 称取 1.0g 新蒸馏的苯酚 (或色酚纯酚) 溶解于水中, 稀释至 1000ml, 用碘量法标定其浓度。前用时用吸收液稀释成每毫升含 10.0 μg 和 1.00 μg 的酚标准溶液。前者用于直接比色法, 后者用于萃取比色法。

酚的精制: 取适量融化的苯酚 (将苯酚试剂瓶放在 40~50°C 温水中即得) 用 100ml 全玻璃蒸馏器加热蒸馏, 收集 182~184°C 的馏分, 精制酚为无色晶体, 应贮存于暗处。

酚溶液的标定: 吸取 10.00ml 酚溶液于 250ml 碘量瓶中, 加 90ml 水及 0.1000mol/L 溴酸钾溶液 10.00ml, 将碘量瓶塞子轻轻提起, 从缝隙中加浓盐酸 5.0ml, 立即塞紧, 以防溴蒸气 (Br_2) 逸出。轻轻摇动至有絮状物 (三溴苯酚) 出现, 溶液应呈现溴 (Br_2) 的浅棕黄色 (若溶液无溴的颜色, 说明酚浓度过大, 应稀释后再做)。用水封口, 放置 15~20min, 气温高时, 应将碘量瓶浸在冷水浴中。用少量水淋洗瓶壁, 迅速加入 1.0g 碘化钾晶体, 再用水淋洗瓶壁, 用水封口, 置于暗处 5min, 用 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘至溶液呈淡黄色, 加新配制的 0.5% 淀粉指示剂 1.0ml, 继续滴定至蓝色刚刚消失。

另取 10.0ml 水同法进行空白滴定。

$$\text{酚}(\text{mg/ml}) = \frac{(V_0 - V) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 15.67}{10.00}$$

式中: V_0 ——空白滴定所用硫代硫酸钠标准溶液体积, ml;

V ——滴定酚溶液所用硫代硫酸钠标准溶液体积, ml;

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L。

15.67——相当于 1L (mol/L 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)) 标准溶液的酚 ($1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 的质量, g。

5. 样品采集

串联两支各装 10.0ml 吸收液的气泡吸收管, 以 1L/min 流量, 采气 50L。

6. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①直接比色法: 取七支 25ml 比色管, 按表 6-2-5 配制标准系列。

表 6-2-5 酚标准系列

符号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液(ml)	0	0.20	0.40	0.60	1.00	1.40	1.80
吸收液(ml)	20.00	19.80	19.60	19.40	19.00	18.60	18.20
酚含量(μg)	0	2.0	4.0	6.0	10.0	14.0	18.0

然后依次加入氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液 0.40ml, 1.0% 4-氨基安替比林溶液 0.20ml, 摇匀。再加 1.0% 铁氰化钾溶液 0.40ml, 摇匀, 放置 15min, 在波长 500nm 处, 用 3cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度, 以吸光度对酚含量 (μg) 绘制标准曲线。

②萃取比色法, 取 7 支 125ml 分液漏斗, 按表 6-2-6 配制标准系列。

表 6-2-6 酚标准系列

分液漏斗号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液(ml)	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	9.00
吸收液(ml)	20.00	19.50	19.00	17.00	15.00	13.00	11.00
酚含量(μg)	0	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0	9.0

然后依次加入氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液 0.40ml, 1.0% 4-氨基安替比林溶液 0.20ml, 摇匀。再加 1.0% 铁氰化钾溶液 0.40ml, 摇匀, 放置 15min, 再加入 10.0ml 三氯甲烷萃取 2min, 静置分层, 用干脱脂棉拭去分液漏斗颈管内壁水分, 于颈管内壁放一团干脱脂棉, 弃去最初滤出的数滴萃取液后, 直接放入 3cm 比色皿, 于波长 460nm 处, 以三氯甲烷为参比, 测定吸光度, 以吸光度对酚含量 (μg) 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

采样后, 将采样管中吸收液合并, 并加吸收液至 20.00ml, 以下步骤同标准曲线的绘制①或②。

7. 计算

$$\text{酚}(\text{ng}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_0}$$

式中: W ——样品溶液中酚含量, μg ;

V_0 ——标准状态下的采样体积, L。

B. 说明

①当空气中硫化氢等还原物质的浓度较高时，可将样品溶液移入蒸馏瓶，加硝酸及硫酸蒸馏，在馏出液中测定酚。

②绘制标准曲线时与测定样品时温度之差不超过 2℃。

(二) 气相色谱法 (B)

1. 原理

空气中苯酚、甲酚及二甲酚等，经 GDX-502 吸附富集，用三氯甲烷解吸，经 PBOB 色谱柱分离，火焰离子化检测器测定，以保留时间定性，峰高（或峰面积）外标法定量。

本法各类酚的检出限为 10^{-6} mg。当采样体积为 0.84m^3 ，样品溶液 10ml，进样 1 μ l 时，最低检出浓度为 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

①吸附采样管：取长 120~150mm，内径 6~8mm 的玻璃管，洗净烘干，每支内装 GDX-502 3ml，吸附段长约 50mm，见图 6-2-5。

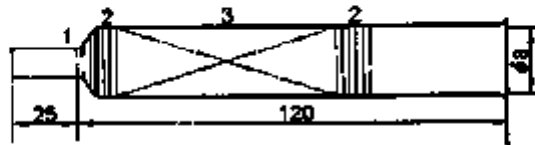


图 6-2-5 吸附采样管

1—钢网；2—玻璃棉；3—GDX-502

②空气采样器：流量 0~10L/min。

③气相色谱仪：附火焰离子化检测器。

④色谱柱：长 3m，内径 3mm 不锈钢柱，柱内填充涂附 6% 液晶 PBOB+0.5% H_3PO_4 的白色 405 硅胶担体（80~100 目）。

3. 试剂

①苯酚、邻-甲酚、间-甲酚、对-甲酚、2, 6-二甲酚、2, 5-二甲酚、3, 5-二甲酚、3, 4-二甲酚。

②三氯甲烷。

4. 样品采样

将吸附采样管的细口端与空气采样器相连，以 7L/min 流量，采气 2h（或视空气中酚浓度决定采样时间）。采样后，密封采样管两端，待测。

5. 步骤

(1) 各种酚标准溶液的配制

用天平，快速、准确称取一定量的各种酚，制备 1000mg/L 各种酚的贮备液（以三氯甲烷为溶剂）。也可以购买商品标准溶液。将贮备液按表 6-2-7 比例，用三氯甲烷配制混合标准系列。

表 6-2-7 酚标准溶液的配制

	酚类化合物名称	浓度(mg/L)				
		1	2	3	4	5
1	苯酚	20.0	40.0	100	300	500
2	邻-甲酚	20.0	40.0	100	300	500
3	2,6-二甲酚	20.0	40.0	100	300	500
4	间-甲酚	20.0	40.0	100	300	500
5	对-甲酚	20.0	40.0	100	300	500
6	2,5-二甲酚	20.0	40.0	100	300	500
7	3,5-二甲酚	20.0	40.0	100	300	500
8	3,4-二甲酚	20.0	40.0	100	300	500

(2) 色谱条件

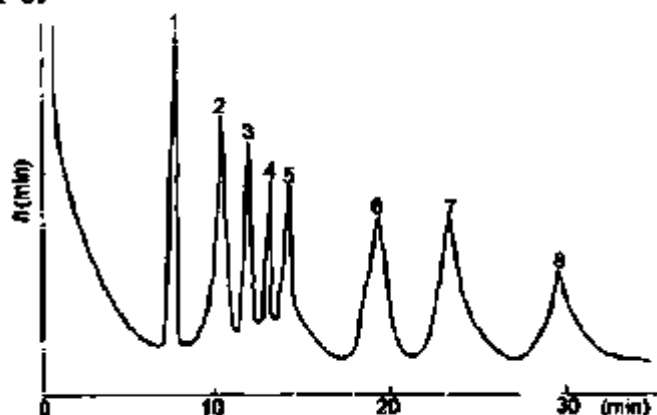
柱温: 120℃; 气化室温度: 275℃; 检测器温度: 250℃。

载气: 氮气流量 20ml/min; 燃气: 氢气流量 30ml/min; 助燃气: 空气流量 500ml/min。

取各种浓度的标准溶液 1~8 μ l 注入色谱仪, 以确定氢火焰离子化检测器的线性范围。记录保留时间及各浓度的酚组分的峰面积。

(3) 色谱图

色谱见图 6-2-6。

图 6-2-6 C₆~C₈ 八种酚混合标准色谱图

1—苯酚; 2—邻-甲酚; 3—2,6-二甲酚; 4—间-甲酚;
5—对-甲酚; 6—2,5-二甲酚; 7—3,5-二甲酚; 8—3,4-二甲酚

(4) 样品测定

将采好样的吸附采样管 GDX-502 放入解吸装置, 在常温下, 用 6ml 三氯甲烷浸泡 10min, 然后用三氯甲烷以 1ml/min 流量淋洗并定容于 10ml 容量瓶中。取淋洗液 1~8 μ l 直接进样, 测定样品溶液的保留时间及峰面积, 以相对保留时间定性。根据样品溶液的色谱峰面积, 选择接近该浓度的标准溶液进样测定, 用单点校正方法, 计算出样品中各酚组分的浓度。

6. 计算

按下式计算空气中各种酚的浓度:

$$\text{酚}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{A_i / A_s \cdot m_s \cdot f_n \times 10}{V \cdot V_n}$$

- 式中: A_i ——样品中*i*种酚峰面积;
 A_s ——标样酚峰面积;
 m_s ——标样酚进样量, ng;
 f_n ——待测酚相对重量校正因子, $f_n \geq 1$;
 V ——解吸试样液进样体积, μl ;
 V_n ——标准状态下的采样体积, L;
 10——解吸溶液体积, ml.

7. 说明

①八种酚的相对保留时间及相对重量校正因子见表 6-2-8。

表 6-2-8 八种酚的相对保留时间及相对校正因子

	苯酚	邻-甲酚	2,6-二甲酚	间-甲酚	对-甲酚	2,5-二甲酚	3,5-二甲酚	3,4-二甲酚
相对保留时间	1.00	1.32	1.50	1.71	1.85	2.38	2.85	3.65
相对重量校正因子	1.00	1.10	1.12	0.96	1.11	1.05	1.03	1.02

由于相对重量校正因子近似于 1, 故在进行样品测定时, 可不作校正。

②对 10 倍于苯酚量的正己烷、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、丙苯、甲基异丁酮、苯乙酮、苯胺、丙酮、吡啶等, 对酚的测定基本不产生干扰。

(三) 氢氧化钠溶液吸收-高效液相色谱法 (C)

环境空气中的苯酚类化合物主要来源于化工及各种燃烧, 大多数化合物具有毒性, 对人体具有危害性。测定苯酚类化合物常用的方法是比色法, 但这种方法检测灵敏度低, 并且测定的结果是苯酚类化合物的总量; 用反相高效液相色谱法不仅检测灵敏度高, 而且测定的结果是每一个化合物的值。

1. 原理

环境空气中的苯酚类化合物用 0.1mol/L NaOH 溶液进行吸收。采样时分别用两个串联的装有 15ml 0.1mol/L NaOH 小型冲击式吸收瓶进行采集, 被吸收的苯酚类化合物与吸收液发生反应, 形成盐类。

吸收液转入到密封性好的小瓶子中, 带回实验室分析。将吸收液用冰浴冷却, 然后加入 1ml 5% (体积比) 的磷酸调整吸收液的 pH < 4, 最后用蒸馏水定容至 25ml。

用反相高效液相色谱仪进行分析, UV 检测器, 检测波长 274nm, 也可选择电化学检

测器或荧光检测器。一般情况下,对于相对干净的样品应采用 UV 检测器。方法的检测限为 1~5 ppb (体积分数)。

与所测定的化合物有相同的保留时间可产生干扰。这样的干扰可以通过改变分离条件(选择合适的色谱柱和合适的流动相组成等)或检测器而消除。另外在采样过程中,所测定的苯酚类化合物容易氧化,因此必须进行校准实验以确定待测化合物没有充分的降解。

比较脏的样品,容易引起干扰,需进行预处理,或通过改变流动相的组成使重叠峰得到分离。实验中所用的试剂必须进行检测,以确定是否被污染。

2. 仪器

- ① 高效液相色谱仪, 数据处理系统。
- ② 色谱柱: Zorbax ODS 或 C18 反相柱 (25cm×4.6mm)。
- ③ 紫外检测器: 检测波长为 274nm。电化学检测器和荧光检测器也可用以此分析。
- ④ 采样系统: 能够以 100~1000ml/min 的流速, 准确和精确的采集环境空气(图 6-2-7)。

3. 试剂

- ① 甲醇: 色谱纯。
- ② 氢氧化钠: 分析纯。
- ③ 硫酸: 分析纯。
- ④ 试剂水: 去离子水或蒸馏水。
- ⑤ 滤膜: 直径为 0.22 μ m 的亲脂性滤膜。
- ⑥ 苯酚、2-甲基苯酚、3-甲基苯酚和 4-甲基苯酚, 纯度大于 99%。
- ⑦ 吸收液: 0.1mol/L NaOH 溶液, 将 4.0 克氢氧化钠溶解在 1L 去离子水中, 保存在具有 Teflon 螺盖的瓶子中。
- ⑧ 稀硫酸: 5% (体积分数)。
- ⑨ 乙酸-乙酸钠缓冲溶液: 0.1mol/L, pH=4.8, 将 5.8ml 的冰乙酸和 13.6g 乙酸钠 (NaAc·3H₂O) 溶解在 1L 去离子水中。
- ⑩ 冰乙酸: 分析纯。
- ⑪ 乙腈: 色谱纯。
- ⑫ 乙酸钠 (NaAc·3H₂O): 分析纯。

4. 样品采集

① 采样装置按图 6-2-7 所示连接, 所使用的玻璃器皿(吸液管、采样瓶等)使用之前都必须用甲醇充分清洗并烘干。

② 采样前, 校准采样流速, 一般采样流速为 100~1000ml/min。如果采样流速大于 1000ml/min, 吸收效率就会降低。

③ 分别在吸收管中加入 15ml 0.1mol/L 的 NaOH 溶液, 再一次检查采样系统是否正确, 然后开始采样。记录点位、日期、时间、气温、气压、相对湿度和流速等采样时相应的参数。

④ 采样总体积不应超过 80L, 采样结束后, 吸收管的吸收液不少于 5ml。

⑤ 如果起始流速和最终流速的相对偏差大于 15%, 样品作废, 重新采集。

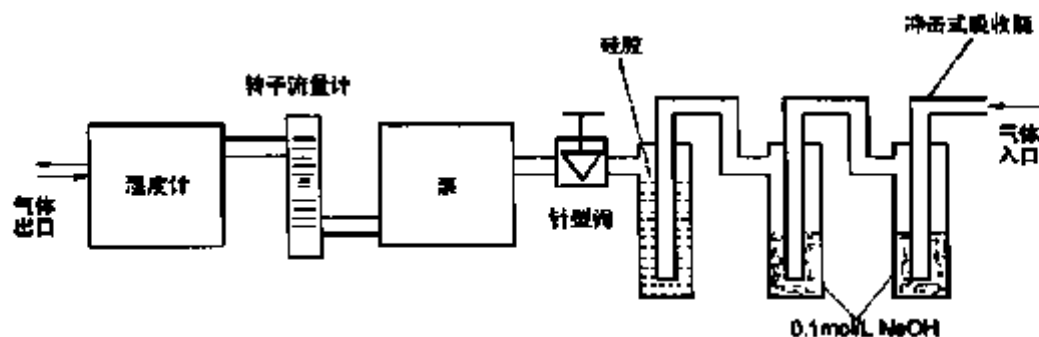


图 6-2-7 环境空气中苯酚类化合物的采样示意图

⑥采样结束后，立即取下吸收管，将溶液移入 25ml 具有 Teflon 螺帽的试剂瓶中，用 3ml 去离子水清洗吸收管，将洗涤液合并到试剂瓶中。然后用 Teflon 胶带密封，放入含有活性炭的贮存罐里，保存在冰箱中，48h 内没有明显降解。

5. 步骤

①将样品带回实验室，转入 25ml 容量瓶中，加入 1ml 5%的 H_2SO_4 溶液，用去离子水定容。

②将溶液充分混匀，转入 25ml 密封性好的小试剂瓶中，放入冰箱用于高压液相色谱分析。

③HPLC 分析条件：

色谱柱：反相的 C18 柱。

流动相：30%的乙腈溶液，内含 70%的醋酸盐缓冲溶液。

检测器：紫外检测器，检测波长为 274nm。

流速：1ml/min。

按照上述分析条件进行测试，所得化合物的保留时间见表 6-2-9，化合物的色谱图见图 6-2-8。

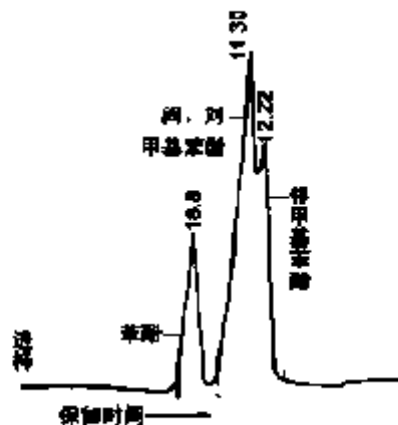


图 6-2-8 HPLC 分离苯酚类化合物的色谱图

表 6-2-9 苯酚类化合物的保留时间

化合物中文名称	化合物英文名称	化学文摘号	保留时间(min)
苯酚	phenol	106-95-2	9.4
邻-甲基苯酚	o-cresol	95-48-7	12.5
间-甲基苯酚	m-cresol		11.5
对-甲基苯酚	p-cresol	106-44-5	11.9

B. 计算

样品中每个化合物的浓度按下列公式计算:

$$W_d = RF_c \times R_d \times \frac{V_E}{V_1} \times V_D$$

式中: W_d ——样品中被分析化合物总量, μg ;

RF_c ——响应因子: $RF_c = C_c \cdot V_1 / R_c$;

C_c ——校标中被分析化合物的浓度, mg/L ;

R_c ——校标中被分析化合物的响应值(峰面积);

R_d ——样品提取物中被分析物的响应值(按峰面积或其它计算);

V_E ——萃取后样品的总体积, ml ;

V_1 ——HPLC 进样体积, μl ;

V_D ——稀释倍数(若样品需稀释)。

$$C(\text{mg/m}^3) = \frac{W_d}{V}$$

式中: V ——样品在标态下(0°C , 101.325kPa)的采样体积, L 。

五、苯胺类化合物

(一) 盐酸萘乙二胺分光光度法(A)

1. 原理

苯胺被硝酸溶液吸收, 经重氮化后与盐酸萘乙二胺偶合, 生成紫红色化合物, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。

本法检出限为 $0.2\mu\text{g}/5\text{ml}$, 当采样体积为 30L 时, 最低检出浓度为 $0.007\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①多孔玻璃板吸收管。
- ②具塞比色管: 10ml 。
- ③空气采样器: 流量范围 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ④分光光度计。

3. 试剂

- ①吸收液: 硫酸溶液 $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.010\text{mol}/\text{L}$ 。
- ② 0.25% (m/V) 亚硝酸钠溶液: 临用现配。
- ③ 2.5% (m/V) 氨基磺酸铵溶液: 临用现配。
- ④ 0.5% 盐酸萘乙二胺溶液: 称量 0.50g 盐酸萘乙二胺 $[\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 溶

(A) 本方法与 GB/T 15302—1995 等效。

解于水，移入 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，贮于棕色瓶中，置冰箱可保存一周。

⑤苯胺标准溶液：于 25ml 棕色容量瓶中，加入 0.010mol/L 硫酸溶液约 10ml，准确称重，然后加入 1~2 滴重蒸馏的苯胺，再准确称重，两次重量之差，即为苯胺重量。用 0.010mol/L 硫酸溶液稀释至标线，计算出每毫升溶液中苯胺含量。使用时，用 0.010mol/L 硫酸溶液稀释成每毫升含 1.0 μ g 苯胺的标准溶液。

4. 样品采集

用一支内装 5.0ml 吸收液的多孔玻板吸收管，以 0.5L/min 流量，采气 20~30L。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取八支 10ml 具塞比色管，按表 6-2-10 配制标准系列。

表 6-2-10 苯胺标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
标准溶液(ml)	0	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
吸收液(ml)	5.00	4.80	4.50	4.00	3.00	2.00	1.00	0
苯胺含量(μ g)	0	0.20	0.50	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

②各管加入 0.25%亚硝酸钠溶液 0.50ml，摇匀，静置 5min，加入 2.5%氨基磷酸铵溶液 0.50ml，剧烈振荡至无小气泡发生为止，放置 5min，再加入 0.5%盐酸萘乙二胺溶液 1.00ml，加水稀释至 10ml 标线，摇匀，静置 20min。

③在波长 560nm 处，用 2cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度，以吸光度对苯胺含量 (μ g)，绘制标准曲线。

(2) 样品测定

采样后，将吸收液全部移入比色管中，用少量吸收液洗吸收管，合并使总体积为 5.0ml，以下步骤同标准曲线的绘制。

6. 计算

$$\text{苯胺}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_n}$$

式中：W——苯胺含量， μ g；

V_n ——标准状态下的采样体积，L。

7. 说明

①过量的亚硝酸钠，必须用氨基磷酸铵完全驱尽，否则能与盐酸萘乙二胺作用，影响测定。

②本法在 10~30℃ 温度范围内显色，在 20~60min 内显色稳定。

③单支多孔玻板吸收管，以 0.5L/min 采样，吸收效率均在 95% 以上。

④苯胺含量为 0~5 μ g 时，标准曲线线性良好，符合比尔定律。

⑤本法为非特异反应,一定浓度的氯、氮氧化物、甲苯胺、对甲苯胺、二甲苯胺、对苯二胺等对比色有干扰,尤其对低浓度的苯胺(接近0.1 μg 时),上述干扰物影响更显著,结果见表6-2-11。

表 6-2-11 干扰物的容许限量(μg)

苯胺	氯	氮氧化物	甲苯胺	对甲苯胺	二甲苯胺	对苯二胺
0.1	<1	≤ 5	<5	<0.05	<10	<0.5
3.0	≤ 200	<100	≤ 30	≤ 0.5	<10	≤ 4

(二) 高效液相色谱法(C)

1. 原理

空气中的苯胺吸附在硅胶采样管上,用甲醇洗脱后,经高效液相色谱柱分离,用紫外吸收检测器测定,以保留时间定性,峰面积定量。

在本方法色谱条件下,空气中的醇类、胺类和硝基化合物等均无干扰。

在采样体积为80L的条件下,苯胺类化合物的最小检测浓度为0.001~0.01 mg/m^3 。见表6-2-12。

表 6-2-12 苯胺类化合物的线性方程、相关系数和最小检测量

序号	化合物	保留时间 (min)	最小检测量 (ng)	最低检出浓度 (mg/m^3)
1	苯胺	4.1	3.0	0.007
2	邻甲氧苯胺	5.4	0.5	0.001
3	邻甲苯胺	6.6	2.5	0.006
4	2,4-二甲基苯胺	7.6	2.0	0.005
5	对-硝基苯胺	8.4	2.8	0.007
6	邻-硝基苯胺	10.8	2.7	0.007
7	间-硝基苯胺	13.6	5.0	0.01
8	2,4-二硝基苯胺	17.4	1.8	0.004
9	2,6-二硝基苯胺	19.8	2.6	0.006
10	3,5-二硝基苯胺	23.4	2.3	0.005

备注:采样体积为80L。

2. 仪器

①高效液相色谱仪:带紫外检测器、色谱积分仪和色谱工作站。

②采样管:用长10cm,内径4mm的玻璃管,前段填装600mg硅胶,后段填装200mg硅胶,中间及后端装入2mm长的硅烷化的玻璃棉,进口端装入少量硅烷化,采样管两端套上塑料帽密封备用。

③空气采样器:流量范围为0~1.0L/min。

3. 试剂

① 甲醇 (分析纯)。

② 乙腈 (色谱纯)。

③ 苯胺类化合物标样: 可以购买商品苯胺类标准溶液, 或用单个标准用甲醇将 10 种苯胺类化合物分别配制成浓度为 1mg/ml 的贮备液, 然后再配制成含 10 种化合物浓度均为 100mg/L 的混合标样使用液。

④ 硅胶: 40~60 目, 需活化处理后使用。将硅胶倒入浓硫酸中浸泡过夜, 用蒸馏水洗至中性为止, 然后干燥, 在 350°C 下活化约 4h, 冷却后放入干燥器中备用。

4. 样品采集

用橡胶管将活性炭采样管与采样器连接, 采样时采样管垂直向上进行采样, 采样流量 0.8L/min , 采集时间为 $20\sim 120\text{min}$, 同时记录采样时的温度和大气压。采样结束后, 将采样管两端封闭, 在 4°C 冷藏保存, 以备分析。

5. 步骤

(1) 色谱条件

① 色谱柱: Hypersil BDS, $4.0\text{mm}\times 200\text{mm}$ 。

② 流动相: 28% 乙腈, 内含硝酸盐缓冲溶液, $\text{pH}=3.0$ 。

③ 检测器: 紫外检测器, $\lambda=230\text{nm}$ 。

④ 进样量: $10\mu\text{l}$ 。

色谱分离图见图 6-2-9。

(2) 标准曲线

将混合标样使用液依次稀释成 0.5 、 5 、 10 、 25 、 50 和 100mg/L 的标准系列, 用选定的色谱条件进行色谱定量。以色谱峰面积 A 与相对应的浓度 $C(\text{mg/L})$ 作标准曲线, 回归曲线的方程及相关系数。在所选定的色谱条件下, 采用逐步稀释的方法, 在信噪比不小于 3 的情况下, 测定各物质的最小检测量。最低浓度点应接近于方法的检测限, 各点的响应因子的相对标准偏差 $\leq 20\%$ 或曲线的相关系数 > 0.995 时, 标准曲线合格。

(3) 样品测定

将采样管中硅胶的前段和后段分别转移至 5ml 的具塞试管中, 准确加入 2ml 甲醇, 轻微振荡 30min 后进样分析。记录保留时间和峰高或峰面积, 以保留时间进行定性, 以峰高或峰面积定量。

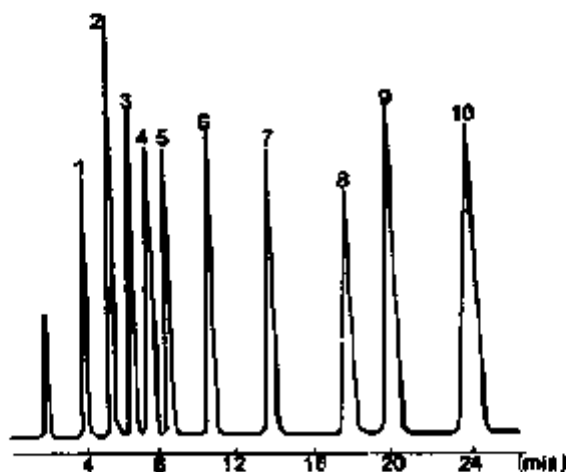


图 6-2-9 10 种苯胺类化合物的标准色谱图

1—苯胺; 2—邻甲氧基苯胺; 3—邻甲苯胺;

4—2,4-二甲苯胺; 5—对硝基苯胺; 6—间硝基苯胺;

7—邻硝基苯胺; 8—2,4-二硝基苯胺;

9—2,6-二硝基苯胺; 10—3,5-二硝基苯胺

5. 计算

结果计算公式如下:

$$A = (A_2 V_c / V_1)$$

式中: A ——样品中分析物质的总量, μg ;

A_2 ——根据标准曲线计算分析物质的量, ng ;

V_c ——解吸溶剂的体积, ml ;

V_1 ——仪器的进样量, μl 。

$$c = (A_1 + A_2) / V_s$$

式中: c ——苯胺类化合物的浓度, mg/m^3 ;

A_1 、 A_2 ——分别是采样管前后两端分析物质的量, μg ;

V_s —— 0°C 、 101.325kPa 的大气压下标准采样体积, L 。

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

式中: P ——现场采样时的大气压, kPa ;

V ——实际采样体积, L ;

t ——实际采样温度, $^\circ\text{C}$ 。

7. 说明

- ① GDX-102、GDX-203、GDX-301 和 XAD-2 均可作为吸附材料, 用于制备采样管。
- ② 苯胺类化合物应避光保存。
- ③ 每批样品测定的同时, 取未采样的采样管, 按相同的操作步骤进行空白实验。

六、酞酸酯类化合物

高效液相色谱法 (C)

邻苯二甲酸酯又称酞酸酯。一般为无色透明的油状液体, 难溶于水, 易溶于甲醇、乙醇、乙醚等有机溶剂。可通过呼吸、饮食和皮肤接触直接进入人和动物体内。其毒性随着分子中酯基碳原子数的增加而减弱。工业上, 酞酸酯类主要用作塑料制品的改性添加剂 (增塑剂)。随着工业生产的发展及塑料制品的大量使用, 酞酸酯已成为全球性的最普遍的一类污染物。

1. 原理

空气和废气中的酞酸酯类, 经 XAD-2 树脂吸附后, 用乙腈-甲醇混合溶剂洗脱, 醇基柱液相色谱分离, 紫外检测器在 225nm 波长处测定。

2. 方法的适用范围

本方法适用于空气和废气中酯酸酯类的测定。各组分的最低检测量为 3~12ng。见表 6-2-13。当采样体积为 60L，洗脱液的体积为 10ml，进样体积为 20 μ l 时，最低检出浓度为 0.03~0.1mg/m³。

表 6-2-13 方法检测限

序号	组分名称	保留时间 (min)	最低检出限 (ng)	最低检出浓度 (mg/m ³)
1	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	2.522	4	0.04
2	邻苯二甲酸二辛酯	2.532	4	0.03
3	邻苯二甲酸正辛酯	2.612	3	0.03
4	邻苯二甲酸正丁酯	3.120	9	0.08
5	邻苯二甲酸丁基辛酯	3.582	12	0.1
6	邻苯二甲酸乙酯	4.211	3	0.03
7	邻苯二甲酸甲酯	5.745	12	0.1

3. 仪器

- ①液相色谱仪，带紫外检测器，氨基正相色谱柱。
- ②吸附柱：长 10cm，内径 6mm。
- ③大气采样器，流量范围 0~1.0L/min。
- ④恒温水浴。
- ⑤索氏提取器。

4. 试剂

- ①丙酮：分析纯，重蒸。
- ②二氯甲烷：分析纯，重蒸。
- ③正己烷：色谱纯。
- ④甲醇：色谱纯。
- ⑤乙腈：色谱纯。
- ⑥异丙醇：色谱纯。
- ⑦无水硫酸钠：分析纯，500~600℃烘 2h。
- ⑧乙腈-甲醇混合溶剂 (6+4) V/V。
- ⑨酯酸酯标准贮备液：浓度范围，80~200mg/L (国家环保总局标样研究所提供)。
- ⑩酯酸酯标准使用液：用甲醇将酯酸酯标准贮备液稀释成浓度为 5~20mg/L 的标准使用液。
- ⑪XAD-2 树脂：丙酮浸泡过夜，然后依次用甲醇、正己烷和二氯甲烷在索氏提取器上回流提取 8h 以上，烘干密封保存。
- ⑫吸附柱的制备：在吸附柱(玻璃柱：一端稍细，长 10cm，内径 6mm)细一端填充少许玻璃棉，装入 XAD-2 树脂层，塞入少许玻璃棉，两端用塞入玻璃珠的乳胶管密封备用。

5. 样品采集

将吸附柱的细口端与采气泵连接，以 0.5~1.0L/min 采气 10~60L。

6. 步骤

(1) 样品洗脱

采样后的吸附柱先用 3.0ml 乙腈-甲醇混合溶剂淋洗，打开柱活塞，放出 2ml 洗脱液至 10ml 比色管中，关闭柱活塞，平衡 10min，然后再加入 7ml 乙腈-甲醇混合溶剂分两次淋洗，将洗脱液全部放出，用乙腈-甲醇混合溶剂定容至 10ml。

(2) 样品分析

用液相色谱法分离测定样品中的各种酞酸酯（图 6-2-10）。

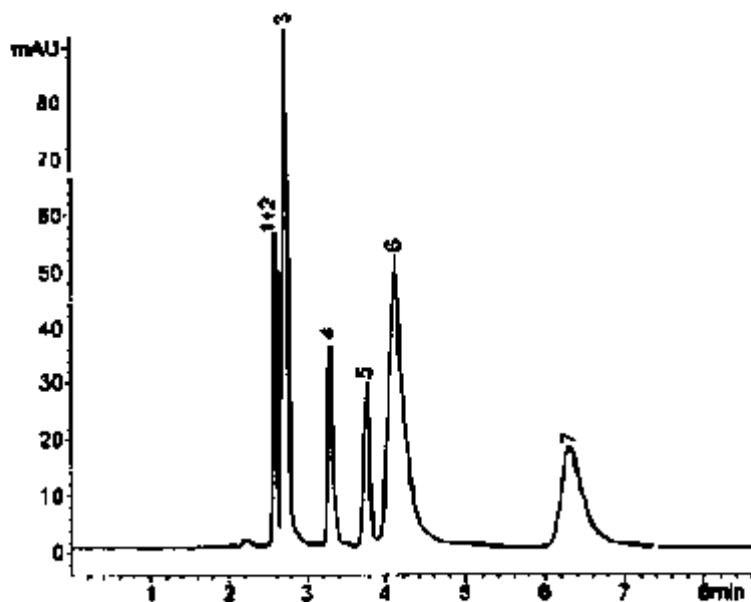


图 6-2-10 邻苯二甲酸酯类标准色谱图

1—邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯；2—邻苯二甲酸二辛酯；3—邻苯二甲酸二正辛酯；
4—邻苯二甲酸二丁酯；5—邻苯二甲酸二丁基丁酯；6—邻苯二甲酸二乙酯；7—邻苯二甲酸二甲酯

(3) 色谱条件

色谱柱：醇基正相色谱柱 250mm×4.6mm×5 μ m。

检测波长：225nm。

流动相：正己烷（含 3%异丙醇）。

流速：1.0ml/min。

7. 计算

根据各组分的相对保留时间、不同波长下的吸收比及紫外光谱定性，用外标法定量。

$$C_{\text{实际}}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{A_s C \cdot V}{A_n \cdot V_n}$$

式中： A_s ——样品组分的峰面积；
 A_n ——标准样品组分的峰面积；
 C ——标准样品组分的浓度，mg/L；
 V ——洗脱液体积，ml；
 V_n ——标准状态下采样体积，L。

8. 精密度和准确度

方法的精密度和准确度见表 6-2-14。

表 6-2-14 标准物质的回收率

序号	组分名称	期望值 (μg)	回收值 (μg)			回收率 (%)			平均 回收率 (%)	相对标 准偏差 (%)
			1次	2次	3次	1次	2次	3次		
1	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	17.0	14.2	15.5	14.2	83.5	91.2	83.5	86.1	5.2
2	邻苯二甲酸二正辛酯	18.4	14.5	11.7	13.3	78.8	63.5	72.3	78.2	7.2
3	邻苯二甲酸二丁酯	17.0	18.5	17.0	16.5	108.8	100.0	97.1	102.0	6.0
4	邻苯二甲酸二丁基甲酯	17.0	15.2	16.5	14.9	89.4	97.1	87.6	91.3	5.6
5	邻苯二甲酸二乙酯	19.8	17.8	17.0	19.9	89.9	85.9	100.5	92.1	8.2
6	邻苯二甲酸二甲酯	13.6	13.7	9.6	12.1	100.7	70.5	89.0	86.7	17.6

9. 说明

①实验室操作应使用全玻璃仪器，严格避免使用塑料制品。实验室用水应使用蒸馏水，不得使用去离子水。

②实验室、空气、试剂、去离子水、玻璃器皿等都可能存在酞酸酯类污染，所有试剂和水在临用前必须经过纯化处理。所有玻璃器皿在临用前必须洗净，可用洗涤剂、水、丙酮、正己烷顺序洗涤。也可将器具在浓硫酸中浸泡数小时，洗净后在烘箱（180℃）中烘烤 2h。

③无水硫酸钠一般装在塑料瓶内，是空白值高的主要原因。无水硫酸钠使用前应在高温（500~700℃）下，烘烤数小时，于干燥器中保存。

七、多环芳烃类化合物

一般来说，多环芳烃是由若干个苯环耦合在一起或是由若干个苯环和戊二烯耦合在一起组成的稠环芳烃类化合物，多环芳烃含有 π 键形成的共轭体系，使得整个分子体系比较稳定。多环芳烃主要来源于燃烧过程和某些工业过程，广泛存在于环境中。苯环数目比较少（如 2~3 个苯环）的多环芳烃蒸气压较高，在大气中主要分布在气相中，具有 5~6 个苯环的多环芳烃蒸气压较低，主要吸附在颗粒物表面上，介于两者之间的含有 3~4 个苯

环的多环芳烃在气相和固相中均有分布。

由于部分多环芳烃具有强烈的致癌性和致畸性，尤其是苯并[a]芘(BaP)被确认为具有强致癌性，因此为了评价空气中苯并[a]芘及其他多环芳烃对人体健康的影响，必须准确测定大气中多环芳烃的含量。

目前测定大气中多环芳烃的方法有荧光分光光度法、气相色谱法和液相色谱法。荧光法灵敏度高，但需要纸层析，分离能力差。气相色谱使用毛细管柱进行分离，具有很高的分离度，尤其使用质谱做检测器时可以同时进行定性和定量，因此适合测定复杂样品中多种多环芳烃的分析，但灵敏度比荧光法低100~1000倍。液相色谱(HPLC)法由于使用荧光检测器，具有高的灵敏度和分辨率，已成为分析苯并[a]芘和其他多环芳烃的首选方法。GC和HPLC能够测定含两环或两环以上的多环芳烃化合物，但不能测定硝基类多环芳烃化合物。

(一) 气相色谱-质谱法(GC)

1. 原理

用石英纤维滤膜/PUF/XAD-2采样，用丙酮-二氯甲烷混合溶剂萃取，萃取液经浓缩、净化后，用GC-MS进行分析。

2. 方法的适用范围

本方法测定的化合物为16种，见表6-2-15。GC-MS仪器的检出限分别为1.0 μg ，在采样体积为300 m^3 时，空气中多环芳烃的最低检出浓度为3 ng/m^3 。

表 6-2-15 16种多环芳烃的中英文名称

序号	英文名称	中文名称	化学文摘号	序号	英文名称	中文名称	化学文摘号
1	Naphthalene	萘	91-20-3	9	Benzo[a]anthracene	苯并[a]蒽	56-35-3
2	Acenaphthylene	蒽	208-96-8	10	Chrysene	蒽	218-01-9
3	Acenaphthene	二氧蒽	83-32-9	11	Benzo[b+k]fluoranthene	苯并[b+k]荧蒽	205-99-2 207-08-9
4	Fluorene	芴	86-73-7	12	Benzo[e]pyrene	苯并[e]芘	192-92-2
5	Phenanthrene	葑	85-01-8	13	Benzo[a]pyrene	苯并[a]芘	50-32-8
6	Anthracene	蒽	120-12-7	14	Indeno[1, 2, 3-cd]pyrene	印丹[1, 2, 3-cd]芘	193-39-5
7	Fluoranthene	荧蒽	206-44-0	15	Dibenz[a, b]anthracene	二苯并[a, b]蒽	53-70-3
8	Pyrene	芘	129-00-0	16	Benzo[g, h, i]perylene	苯并[g, h, i]芘	191-24-2

3. 仪器

①气相色谱-质谱联用仪。仪器必须将毛细管柱直接插到质谱的离子源中。

②大流量采样器。

4. 试剂

①丙酮：色谱纯或分析纯，分析纯使用时进行重蒸馏并检验纯度。

②二氯甲烷：色谱纯或分析纯，分析纯使用时进行重蒸馏并检验纯度。

③正己烷：色谱纯或分析纯，分析纯使用时进行重蒸馏并检验纯度。

④XAD-2：正己烷和丙酮的混合溶剂（1+1）连续索氏提取 3d；然后放置在通风橱中挥发至干。

⑤PUF：使用前的处理方法同 XAD-2。

⑥石英滤膜：在 350℃灼烧 4h。

⑦无水硫酸钠：350℃烘 4h。

⑧净化柱：Sep-Pak Vac 20ml。

5. 样品采集

大气中多环芳烃的存在状态有两种，一种是吸附在颗粒物上，这类 PAHs 主要是部分四环和五环以上的化合物，它们的蒸气压低于 1.066~1.333kPa（8~10mmHg），采样时主要捕集在石英纤维滤膜上，另一种主要以气态存在，它们不能捕集在石英纤维滤膜上，而是捕集在石英纤维滤膜下的吸附剂。

本方法推荐的吸附剂为 XAD-2 树脂和聚醚醚泡沫材料（PUF），XAD-2 树脂对气相中多环芳烃比 PUF 有更高的采集效率和保留效率；而 PUF 在现场更容易处理以及采样的阻力小，同时能够采集有机氯农药、多氯联苯，但是对苯和 BaP 的回收率比 XAD-2 树脂低，用 XAD-2 树脂在 0℃贮存 30d 多环芳烃损失很少。本方法将 XAD-2 和 PUF 联合使用，用于采集全态 PAHs。

环境空气中多环芳烃的采样示意图见图 6-2-11。

样品采集条件：

采样流速 0.23m³/min，采样时间一般大于 24h，采样体积大于 300m³。

6. 步骤（包括预处理步骤和测定步骤）

（1）样品的预处理

1) 将采样后的滤膜、XAD-2 和 PUF 用 500ml 正己烷/丙酮混合溶剂（体积比为 1:1）进行索氏提取，提取时间为 18h。

2) 将 500ml 提取液在水浴锅中进行浓缩至体积为 4ml，然后改用氮气吹至 1ml，待净化。

3) 样品的净化步骤：

①用约 40ml 的二氯甲烷冲洗硅胶柱两次，弃去溶剂；

②用约 75ml 的正己烷冲洗硅胶柱三次，弃去溶剂；

③将浓缩后的样品溶液加入到预处理过的硅胶柱中，用约 2ml 的正己烷洗涤装样品的

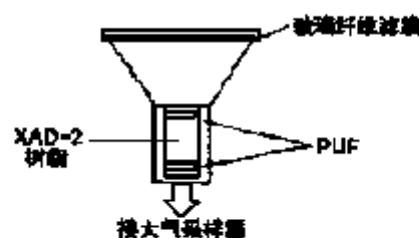


图 6-2-11 环境空气中多环芳烃采集示意图

容瓶两次，将洗涤液一起加入到硅胶柱中，被测定的样品吸附在净化柱上，流出的干扰组分弃去；

④加入 15ml 的正己烷淋洗吸附有样品的硅胶柱，弃去流出的干扰组分；

⑤用约 3ml 的二氯甲烷洗涤小烧杯三次，将洗涤液加入到硅胶柱中，同时用干净的小烧杯收集从小柱中流出的溶液；

⑥用 35ml 二氯甲烷慢慢洗涤吸附有样品的小柱子，继续收集流出的溶液；

⑦将盛有样品溶液的小烧杯放入通风橱中自然浓缩，当小烧杯中的溶液为 10ml 左右时，加入少许无水硫酸钠脱水（在提出液中脱水应更好）。

⑧将脱水后的溶液转移到刻度为 15ml 的小浓缩瓶中，在微热的情况下，用氮气吹至约 1ml，最后定量转移 1ml 样品溶液于小分析瓶中，加入内标，以备分析。

(2) 样品的分析

①质谱的调谐：质谱首先用全氟三丁胺（FC-43）进行调谐，然后进 1 μ l 50ng/ μ l 的十氟三苯腙（DFTPP）进一步对质谱进行调谐，最后得到 DFTPP 选择的质型和丰度满足表 6-2-16。样品测定时 12h 进行一次 DFTPP 的调谐。

②毛细管柱：30m \times 1.0 μ m \times 0.25mm（5% 苯基硅氧烷如 SF-54MS, HP-5MS, DB-5MS）。

③色谱条件：进样口温度 290 $^{\circ}$ C，载气为氮气，载气流速 250 $^{\circ}$ C 时 28~30ml/s，初始柱温 70 $^{\circ}$ C，保留时间 4min，以 10 $^{\circ}$ C/min 速度升到 300 $^{\circ}$ C，保留 10min 或等到所有化合物流出为止，进样量 2 μ l。

表 6-2-16 DFTPP 关键离子和离子丰度的标准要求

关键离子	离子丰度标准	关键离子	离子丰度标准
51	强度为质量数 198 的 30%~60%	199	强度为质量数 198 的 5 to 9%
68	强度低于质量数 69 的 2%	275	强度为质量数 198 的 10 to 30%
70	强度低于质量数 69 的 2%	365	强度大于质量数 198 的 1.0%
127	强度为质量数 198 的 40%~60%	441	峰存在，强度低于 443
197	强度低于质量数 198 的 2%	442	强度为质量数 198 的 40%
198	基峰，相对强度为 100%	443	强度为质量数 442 的 17 to 23%

④质谱条件：传输线温度 290 $^{\circ}$ C（或根据仪器厂商设置条件而定），电离方式 EI，电子能量 70eV，质量扫描范围 35~500amu，以全扫描的方式进行扫描。

⑤标准曲线的制作：本方法中所使用的内标化合物分别是：菲-d₁₂，蒽-d₁₀，二氧蒽-d₁₀，萘-d₈，菲-d₁₀。内标化合物的浓度为 40 μ g/ml，分析物质为 60、30、15、7.5、3.75、1.875 μ g/ml 浓度系列，制作标准曲线。

如果标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 ，响应因子的相对标准偏差 $\leq 15\%$ ，则可采用，否则，应重新调整仪器。

7. 计算

(1) 采样体积的计算

$$V_m = \frac{(Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n) \times T}{N}$$

式中: V_m ——采样总体积;

Q_1, Q_2, \dots, Q_n ——开始流量、最终流量和中间流量, m^3/min ;

N ——所记录的流量次数;

T ——采样时间, min 。

将采样体积换算成标准状况 ($0^\circ C, 101.325kPa$) 下的采样体积:

$$V_s = \frac{P_s \cdot V_m \times 273}{101.325(273 + t)}$$

式中: V_s ——标准状况下 ($0^\circ C, 101.325kPa$) 的总体积, m^3 ;

V_m ——总的采样体积, m^3 ;

P_s ——大气压力, kPa ;

t ——大气温度, $^\circ C$ 。

(2) 响应因子的计算

$$RF = (A_i C_n) / (A_n C_i)$$

式中: RF ——响应因子;

A_i ——被测化合物的峰面积;

A_n ——内标化合物的峰面积;

C_n ——内标化合物的浓度, ng/ml ;

C_i ——被测化合物的浓度, ng/ml 。

(3) 样品浓度的计算

$$C_s(ng/m^3) = C_x \cdot V_f \cdot D_p \cdot D_{GC} / RF \cdot V_s$$

式中: C_x ——萃取后溶液的浓度, ng/ml ;

V_f ——萃取后溶液的体积, ml ;

D_p ——稀释因子, 如果在预处理之前不被稀释, $D = 1$, 无量纲因子;

D_{GC} ——GC 稀释因子, 如果在仪器分析之前不被稀释, $D = 1$, 无量纲因子;

RF ——响应因子;

V_s ——总的采样体积, m^3 ($0^\circ C, 101.325kPa$)。

(4) 样品浓度 (ng/m^3) 换算成体积分数 (ppb) 的计算

$$C_s(ppb) = \frac{C_s \times 24.4}{MW \times 1000}$$

式中: C_s ——待分析物质浓度, ng/m^3 ;

MW ——待分析物质摩尔质量, g/mol ;

24.4——标准状况下理想气体的摩尔体积 ($0^\circ C, 101.325kPa$), L/mol 。

8. 质量保证和质量控制

每次更换溶剂时, 必须做相应的空白, 在样品预处理之前, 加入替代品。分析过程中的质量控制内容和标准见表 6-2-17, 表 6-2-18。

表 6-2-17 QA/QC 主要内容

项目	验证标准	项目	验证标准
保存时间	采样后 7d 内萃取, 萃取液 40d 内分析	现场空白	苯 < 5 μg , 其他 PAHs < 2 μg
标准曲线	相对响应因子和响应因子的相对标准偏差要求见表 6-2-18	运输空白	苯 < 5 μg , 其他 PAHs < 2 μg
谱图	见表 1	加标回收	回收率在 60%~120%
试剂空白	苯 < 1.0 μg , 其他 PAH < 0.5 μg	重复加标回收	$\pm 20\%$ RPD
方法空白	苯 < 5 μg , 其他 PAHs < 2 μg	替代品	回收率在 60%~120%

表 6-2-18 PAHs 化合物标准曲线和中间浓度检验相对校正因子标准的要求

半挥发化合物	相对响应因子 允许的最小值	相对标准偏差 允许的极大值 RSD (%) [*]	偏差允许的最大值 D (%) ^{**}
苯	0.700	30	30
萘	1.300	30	30
1-甲基萘	0.800	30	30
蒽	0.900	30	30
菲	0.700	30	30
总	0.700	30	30
荧蒽	0.600	30	30
芘	0.600	30	30
苯并[a]蒽	0.800	30	30
萘	0.700	30	30
苯并[b]荧蒽	0.700	30	30
苯并[k]荧蒽	0.700	30	30
苯并[a]芘	0.700	30	30
由并[1,2,3-cd]芘	0.500	30	30
二苯并[a,h]芘	0.400	30	30
苯并[ghi]芘	0.500	30	30
苯	0.500	30	30

*相对响应因子 (RRF) 的 RSD% 是按标准曲线各点 RRF 的 RSD%。

**相对响应因子的 D% 是中间浓度检验时的 RRF 值与所用标准曲线同等浓度的 RRF 值的相对百分偏差。

(二) 超声波萃取高效液相色谱法 (C)

1. 原理

将采集大气颗粒物的玻璃纤维滤膜, 以乙腈为溶剂超声波提取, 用液相色谱分离测定

提取液中多环芳烃的含量。

2. 方法的适用范围

本方法适用于空气和废气中颗粒物或可吸收颗粒物中多环芳烃含量的测定。

当采样体积为 24m^3 ，提取液体积为 5.0ml 时，各多环芳烃组分在荧光和紫外检测器上的最低检出浓度见表 6-2-19。

表 6-2-19 各多环芳烃组分在荧光和紫外检测器上的最低检出浓度

序号	组分名称	保留时间(min)	提取液浓度($\mu\text{g/L}$)		样品浓度(ng/m^3)	
			FL ^a	UV ^a	FL ^a	UV ^a
1	苯	11.41		0.4		0.02
2	甲苯	12.88		1.0		0.04
3	萘	15.11		3.4		0.1
4	苊	15.73		8.7		0.4
5	苊烯	16.70		2.7		0.1
6	蒽	17.57	0.1	3.9	0.004	0.2
7	荧蒽	19.87	1.5	11	0.06	0.3
8	比荧蒽	21.41	4.2	1.9	0.2	0.08
9	苯并[a]芘	24.06		2.2		0.09
10	苯并[a]蒽	24.36	1.2	2.0	0.05	0.08
11	苯并[b]荧蒽	26.49	0.6	2.2	0.02	0.09
12	苯并[k]荧蒽	28.98	0.06	2.1	0.005	0.09
13	苯并[a]花	30.41	0.5	3.6	0.02	0.2
14	苯并[a,h]蒽	31.92	7.5	1.9	0.3	0.08
15	苯并[g,h,i]花	34.65		3.2		0.1
16	苯并[1,2,3-cd]花	35.51	0.3	2.3	0.01	0.1

FL^a: 荧光检测器, UV^a: 紫外检测器

3. 仪器

- ①超声波清洗器。
- ②采样器: 符合 GB 6921 要求的大流量采样器 ($1.1 \sim 1.7\text{m}^3/\text{min}$)。
- ③离心机: $600\text{r}/\text{min}$ 。
- ④具塞玻璃刻度离心管: 5ml 。
- ⑤高效液相色谱仪: 具紫外、荧光检测器。
- ⑥色谱柱: 反相, C18 柱。
- ⑦微孔滤膜: 孔径 $\leq 0.45\mu\text{m}$ 。

4. 试剂

- ①乙腈: 液相色谱纯。
- ②电蒸蒸馏水。
- ③超细玻璃纤维滤膜。
- ④多环芳烃标准储备液 ($200\mu\text{g}/\text{ml}$)。购买商品多环芳烃混合标液。
- ⑤多环芳烃标准使用液: 用乙腈将多环芳烃标准储备液稀释成 $1\mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液, 然后用该溶液配制三个或三个以上浓度的标准使用液。标准使用液的浓度的确定应根据实际样品

的浓度范围确定。

5. 样品

①玻璃纤维滤膜的准备：采样前将超细玻璃纤维滤膜在 500℃ 马弗炉内灼烧 30min。

②样品的采集：样品的采集方法同大气颗粒物或可吸入颗粒物 (GB 6921)。

③样品储存：将玻璃纤维滤膜取下后，尘面朝里折叠，黑纸包好，塑料袋密封后迅速送回实验室，-20℃ 以下保存，7d 内分析。

6. 步骤

(1) 色谱条件

紫外检测器测定波长为 230nm、220nm；荧光检测器激发波长为 245nm，发射波长为 425nm。

进样量：20μl。

流动相流速：1.0ml/min；流动相组成：A. 乙腈 B. 水。

表 6-2-20 梯度洗脱溶剂组成变化

时间(min)	乙腈(%)	水(%)
0	40	60
40	100	0
43	100	0
45	40	60

(2) 样品的预处理

先将滤膜边缘无尘部分剪去，然后将滤膜等分成 n 份，取 $1/n$ 滤膜剪碎放入 5ml 或 10ml 具盖玻璃离心管中，准确加入 3~10ml 乙腈（液面超过滤膜为宜），超声提取 10min，离心 10min，取上清液用 0.45μm 微孔滤膜过滤，滤液待分析。

(3) 样品分析

①用液相色谱分离测定样品中的多环芳烃，其中化合物的保留时间见表 6-2-19。

②样品的定性分析：以样品的相对保留时间和标准样品相比较来定性。当被测组分较难定性时，可在提取液中加入单组分标准溶液，依据被测组分峰的增高定性。

注：相对保留时间，指样品中各组分的保留时间对某一标准物质的相对保留值。该值在色谱柱和流动相的组成一定时，不受柱温、柱压等因素的影响。

③样品的定量分析：以样品组分的峰高或峰面积与标准样品相比较定量。

④空白试验：每批样品或试剂有变动时，都应有相应的空白试验。空白样品应经历样品制备和测定的所有步骤。

7. 计算

$$\rho = \frac{H_y \cdot C_b \cdot V_i}{H_b \cdot V_s} \times n$$

式中： ρ ——大气颗粒物中多环芳烃组分浓度， $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ；

H_s ——样品组分的峰高或峰面积；

C_s ——标准样品的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

H_s ——标准样品组分的峰高或峰面积；

V_s ——提取液的体积， ml ；

V_a ——标准状态下采样体积， m^3 ；

$1/n$ ——分析用滤膜在整张滤膜中所占的比例。

8. 精密度和准确度

当大气颗粒物样品提取液中标浓度为 $0.392\text{mg}/\text{L}$ 时，多环芳烃各组分的平均加标回收率在 $87\% \sim 93\%$ 之间 ($n=4$)，相对标准偏差小于 10% (见表 6-2-21)。

9. 说明

使用下列色谱条件，能使 16 种化合物得到基线分离，其色谱图参见图 6-2-12。色谱柱： $25\text{cm} \times 4.6\text{mmID}$, SupelcosilTM $5\mu\text{m}$ ；流动相： $0 \rightarrow 5\text{min}$, 33% (100%乙腈)； $5 \rightarrow 32\text{min}$, 33% (100%乙腈) $\rightarrow 100\%$ (100%乙腈，另一种溶剂为 10%乙腈)； $32 \rightarrow 45\text{min}$, 100% (100%乙腈)。

流速： $1.5\text{ml}/\text{min}$ 。

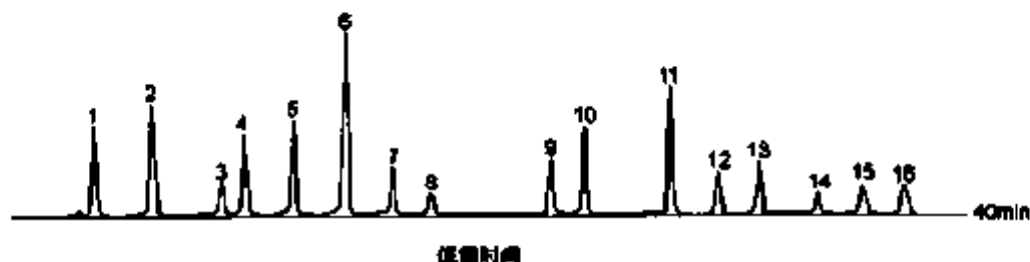


图 6-2-12 16 种 PAH 的 HPLC 色谱图

出峰顺序：1—萘 (14.17min)；2—苊 (16.01min)；3—二氢苊 (18.16min)；4—苊 (18.91min)；5—菲 (20.31min)；6—䓛 (22.15min)；7—荧蒽 (23.64min)；8—䓛 (24.84min)；9—苯并[a]蒽 (28.72min)；10—䓛 (29.76min)；11—苯并[b]荧蒽 (32.49min)；12—苯并[k]荧蒽 (33.97min)；13—苯并[a]䓛 (35.24min)；14—二苯并[a, h]䓛 (37.11min)；15—苯并[g, h, i]䓛 (38.32min)；16—苯并[1, 2, 3-cd]䓛 (39.95min)

表 2-21 大气颗粒物样品的加标回收率

序号	组分名称	提取液体 积(ml)	本底值 (ng/L)	加标值 (ng/L)	回收值 (ng/L)				平均 回收值 (ng/L)
1	苯	5.0	0.0141	0.392	0.356	0.369	0.328	0.339	0.348
2	二氧萘	5.0	—	0.392	0.349	0.371	0.325	0.359	0.351
3	萘	5.0	—	0.392	0.368	0.325	0.330	0.344	0.343
4	苊	5.0	—	0.392	0.345	0.370	0.318	0.348	0.345
5	菲	5.0	—	0.392	0.367	0.363	0.356	0.373	0.365
6	苯并[a]芘	5.0	—	0.392	0.390	0.363	0.328	0.353	0.358
7	荧蒽	5.0	0.067	0.392	0.350	0.370	0.323	0.351	0.348
8	苝	5.0	0.061	0.392	0.353	0.375	0.329	0.369	0.356
9	蒽	5.0	0.111	0.392	—	0.393	0.347	0.353	0.364
10	苯并[a]蒽	5.0	0.133	0.392	0.344	0.340	0.359	0.350	0.348
11	苯并[b]荧蒽	5.0	0.102	0.392	0.342	0.360	0.387	0.364	0.363
12	苯并[k]荧蒽	5.0	0.081	0.392	0.342	0.375	0.324	0.344	0.346
13	苯并[e]芘	5.0	0.112	0.392	0.322	0.346	0.348	0.372	0.347
14	二苯并[a,h]芘	5.0	—	0.392	0.348	0.361	0.330	0.343	0.346
15	苯并[g,h,i]芘	5.0	0.002	0.392	0.355	0.356	0.317	0.337	0.341
16	蒽并[1,2,3-cd]芘	5.0	—	0.392	0.333	0.348	0.324	0.392	0.349

序号	组分名称	标准偏 差 (ng/L)	相对标 准偏差 (%)	回收率 (%)				平均 回收率 (%)
1	苯	0.018	5.2	90.7	94.1	83.8	86.5	88.8
2	二氧萘	0.020	5.6	89.0	94.6	83.0	91.4	89.5
3	萘	0.020	5.8	93.9	82.9	84.3	88.7	87.4
4	苊	0.021	6.1	88.0	94.4	81.2	88.7	88.0
5	菲	0.007	2.0	93.7	92.6	90.9	95.1	93.1
6	苯并[a]芘	0.026	7.3	99.5	92.6	83.8	90.2	91.5
7	荧蒽	0.019	5.5	89.4	94.4	82.4	89.5	88.9
8	苝	0.021	5.8	90.1	95.7	83.9	94.1	91.0
9	蒽	0.025	6.7	—	100.3	88.5	90.1	92.9
10	苯并[a]蒽	0.008	2.4	87.8	86.7	91.5	89.3	88.8
11	苯并[b]荧蒽	0.018	5.0	87.3	91.8	98.8	92.9	92.7
12	苯并[k]荧蒽	0.021	6.1	87.2	93.7	82.6	87.9	88.4
13	苯并[e]芘	0.020	5.8	82.2	88.3	88.9	94.9	88.6
14	二苯并[a,h]芘	0.013	3.8	88.7	92.1	84.2	87.4	88.1
15	苯并[g,h,i]芘	0.011	5.3	90.6	90.8	80.9	85.9	87.0
16	蒽并[1,2,3-cd]芘	0.030	8.6	85.1	88.8	82.8	100	89.3

八、苯并[a]芘

(一) 乙酰化滤纸层析-荧光分光光度法 (A)

1. 原理

苯并[a]芘简称 BaP, 易溶于咖啡因水溶液、环己烷、苯等有机溶剂中。将采集在玻璃纤维滤膜上的飘尘微粒, 用环己烷在水浴上连续加热提取、浓缩, 用乙酰化滤纸层析分离, BaP 斑点用丙酮洗脱, 最后用荧光分光光度法定量测定。

2. 方法的适用范围

本方法适用于大气飘尘中 BaP 的测定, 当采样体积为 40m^3 时, 最低检出浓度为 $0.002\mu\text{g}/100\text{m}^3$ 。

3. 仪器

①采样器及玻璃纤维滤膜, 参见第三篇第二章二、 PM_{10} , 采样体积不大于 40m^3 , 玻璃纤维滤膜使用前在 350°C 马弗炉内灼烧 2h。

②荧光分光光度计。

③紫外分析仪: 带 365nm 或 254nm 滤光片。

④磁力恒温搅拌器。

⑤立式离心机: $3000\text{r}/\text{min}$ 。

⑥索氏提取器: 60ml 。

⑦KD 浓缩器。

⑧具塞玻璃刻度离心管: 5ml 。

⑨层析缸。

⑩玻璃毛细管: 自制点样用。

⑪ $1/10$ 万分析天平。

4. 试剂

除另有说明外, 分析时均使用分析纯试剂和蒸馏水, 或同等纯度的水。

①BaP 标准溶液的配制: 称取 5.00mg 固体标准 BaP 于 50ml 容量瓶中 (因 BaP 是强致癌物, 为了减少污染, 以少转移为好) 用少量苯溶解后, 加环己烷定容至标线, 其浓度为 $100\mu\text{g}/\text{ml}$, 将此贮备液用环己烷稀释成 $10\mu\text{g}/\text{ml}$, 避光贮于冰箱中, 建议最好购买商品标准溶液。

②乙酰化滤纸的制备: 把 $15\text{cm}\times 30\text{cm}$ 的层析滤纸 $15\sim 20$ 张, 松松地卷成圆筒状, 逐张放入 1000ml 高型烧杯中, 杯壁与靠杯壁第一张纸间插入一根玻璃棒, 杯中间放一枚玻璃密封的电磁搅拌铁芯, 在通风橱中, 沿杯壁慢慢倒入乙酰化溶液 (250ml 乙酸酐, 0.5ml

(A) 本方法与 GB/T 8791—88 等效。

硫酸以及 750ml 苯混合液), 在磁力恒温搅拌器上保持 50~60℃, 连续反应 6h。取出乙酰化滤纸, 用自来水漂洗 3~4 次, 再用蒸馏水漂洗 2~3 次, 晾干。次日, 用无水乙醇浸泡 4h, 取出乙酰化滤纸, 晾干、展平、备用。

③环己烷: 重蒸, 用荧光分光光度计检查。在荧光激发波长 367nm、狭缝 10nm 处, 荧光发射狭缝 2nm, 波长 405nm 处无峰。

④丙酮: 重蒸。

⑤乙醚。

⑥苯: 重蒸。

⑦甲醇。

⑧乙酸酐。

⑨硫酸。

⑩无水硫酸钠。

⑪二甲基亚砜 (DMSO): 用前先用环己烷萃取两次, 弃去环己烷后备用。

5. 样品采集

采样前将超细玻璃纤维滤膜不重叠平放在马福炉内, 在 350℃ 下灼烧 2h, 置于干燥器中保存。然后按气溶胶的采样方法, 连续采样 24h。采样完毕后, 将玻璃纤维滤膜取下, 尘面朝里折叠, 黑纸包好, 塑料袋密封后迅速送回实验室, 在低温冰箱中 -20℃ 以下保存, 7d 内萃取, 萃取液 30d 内分析完毕。

6. 步骤

(1) 样品萃取

将粉尘样品 (玻璃纤维滤膜的尘面朝里折叠后) 小心放进索氏提取器的渗滤管中 (放时不要让滤膜堵塞回流管)。加入 50ml 环己烷, 置于温度为 99℃±1℃ 水浴中 (水面以达接收瓶高的 2/3 为宜) 连续回流 8h。

根据提取液颜色深浅, 取全部或将提取液定容到 50ml 后, 取部分置于 KD 浓缩器中, 在 70~75℃ 的水浴中减压浓缩至近干。浓缩管用苯洗三次, 每次 3~4 滴, 用氮气吹至 0.05ml, 以备纸层析用。

(2) 纸层析分离

在准备好的 15cm×30cm 乙酰化滤纸 30cm 长的下端 3cm 处, 用铅笔轻轻地画一横线, 两端各留出 1.5cm, 以 2.4cm 的间隔将标准 BaP 与样品浓缩液用玻璃毛细管交叉点样。点样斑点直径不要超过 3~4mm。点样过程中用冷风吹干。每个浓缩管洗两次, 每次用 1 滴苯, 全部点在纸上。将点完样的层析滤纸挂在层析缸内架子上, 加入展开剂 (甲醇: 乙醚: 蒸馏水=4:4:1 (体积比)), 直到纸下端浸入 1cm 为止。用透明胶纸密封, 于暗室中展开 2~16h (可根据工作安排, 灵活选择展开时间)。取出层析滤纸, 在紫外分析仪下用铅笔圈出标准 BaP 斑点以及样品与其高度 (R_f 值) 相同的紫蓝色斑点范围。

剪下用铅笔圈出的斑点, 剪成小条, 分别放入 5ml 离心管中, 在 105~110℃ 烘箱中烘 10min (或在干燥器中晾干, 也可在干净空气中晾干)。在干燥器内冷却后, 加入丙酮至标线, 用手振荡 1min 后, 以 300r/min 的速度离心 2min, 上清液留待测定用。

(3) 样品测定

将标准 BaP 斑点和样品斑点的丙酮洗脱液倒入 1cm 的石英池中, 在激发、发射狭缝分别为 10nm 和 2nm, 激发波长 367nm 处, 测其发射波长 402、405、408nm 处的荧光强度 F 。

7. 计算

用窄基线法按下列公式计算出标准 BaP 和样品 BaP 的相对荧光强度 F , 以及气样中 BaP 的含量 C (相对比较计算法):

$$F = F_{405nm} - \frac{F_{402nm} + F_{408nm}}{2}$$

$$C = \frac{M \cdot F_{样}}{F_{标准} \cdot V} \times R \times 100$$

式中: C ——大气飘尘中 BaP 含量, $\mu\text{g}/100\text{m}^3$;

M ——标准 BaP 点样量, μg ;

$F_{标准}$ 、 $F_{样}$ ——标准 BaP 和样品斑点的相对荧光强度;

V ——大气飘尘样品体积, m^3 ;

R ——环己烷提取液总体积与浓缩时所取的环己烷提取液的体积之比值。

8. 精密度和准确度

①在六个平行测定飘尘中的 BaP 浓度为 0.685, 0.654, 0.679, 0.700, 0.696, 0.698 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$, 变异系数为 $\pm 2.5\%$; 标准偏差为 $S=0.0174$ 。

②三个加标飘尘回收率 98%, 95%, 104%。

③飘尘中 BaP 本底浓度为 0.347, 0.441, 0.398 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$, 加标准 BaP 0.454 μg , 实际回收量为 0.445, 0.430, 0.474 $\mu\text{g}/100\text{m}^3$, 变异系数为 $\pm 5.0\%$ 。

(二) 高效液相色谱法 (A)

1. 原理

将采集在超细玻璃纤维滤膜上的可吸入颗粒物 (空气动力学当量直径 $\leq 10\mu\text{m}$) 中的苯并[a]芘 (简称 BaP) 在乙腈-水或甲醇-水做溶剂中超声提取, 提取液注入高效液相色谱仪, 通过色谱柱的 BaP 与其他化合物分离, 然后用紫外检测器对 BaP 进行定量。

用大量流采样器 (流量为 1.13 m^3/min) 连续采集 24h, 乙腈-水作流动相, BaP 的最低检出浓度为 $6 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$; 甲醇-水作流动相, BaP 的最低检出浓度为 $1.8 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

①高效液相色谱仪, 备有紫外检测器。

②超声波发生器, 250W。

(A) 本方法与 GB/T 15439—1995 等效。

③采样器：符合 GB 6921 要求的大流量采样器，流量调节范围 1.1~1.7m³/min。

④离心机：6000r/min。

⑤具塞玻璃刻度离心管：5ml。

⑥色谱柱：色谱柱类型：反相，C18 柱，柱子的理论塔板数>5000。

柱效计算公式：用半峰宽法计算。

$$N = 5.54 \left(\frac{t_r}{W_{1/2}} \right)^2$$

式中：N——柱效，理论塔板数；

t_r ——被测组分保留时间，s；

$W_{1/2}$ ——半峰宽，s。

⑦微量注射器：10 μ l、100 μ l。

⑧容量瓶：10 ml。

3. 试剂

①乙腈：色谱纯。

②甲醛：优级纯，用 0.45 μ m 有机滤膜过滤，如有干扰峰存在，需用全玻璃蒸馏器重蒸。

③二次蒸馏水：用全玻璃蒸馏器将一次蒸馏水或去离子水加高锰酸钾 KMnO₄（碱性）重蒸。

④超细玻璃纤维滤膜：过滤效率不低于 99.99%。

⑤BaP 标准贮备液（1.00 μ g/ μ l）：称取 10.0 \pm 0.1mg 色谱纯 BaP，用乙腈溶解，在容量瓶中定容至 10ml，2~5 $^{\circ}$ C 避光保存。

⑥工作标准溶液：先用乙腈将贮备液稀释成 0.100 μ g/ μ l 的溶液，然后用该溶液配制三个或三个以上浓度的标准工作液。标准工作液浓度的确定应参照飘尘样品浓度范围，以样品浓度在前段中段为宜。盛有工作标准溶液的容量瓶用聚四氟乙烯生料带或封口膜封口，并用黑纸包好，于冰箱中 2~5 $^{\circ}$ C 保存。

4. 样品采集

采样前将超细玻璃纤维滤膜不重叠平放在马弗炉内，在 350 $^{\circ}$ C 下灼烧 2h，置于干燥器中保存。然后按气溶胶的采样方法，连续采样 24h。采样完毕后，将玻璃纤维滤膜取下，全面朝里折叠，黑纸包好，塑料袋密封后迅速送回实验室，在低温冰箱中 -20 $^{\circ}$ C 以下保存，7d 内萃取，萃取液 30d 内分析完毕。

5. 步骤

(1) 色谱条件及记录仪调整

柱温：常温。

流动相流量：1.0ml/min。

流动相组成：乙腈-水，线性梯度洗脱，组分变化如表 6-2-22。

检测器：紫外检测器，测定波长 254nm。

表 8-2-22 组分变化

时间(min)	溶液组成	时间(min)	溶液组成
0	40%乙醇-60%水	35	100%乙醇
25	100%乙醇	45	40%乙醇-60%水

记录仪、积分仪或化学工作站：根据样品中被测组分含量调节记录仪衰减倍数，使图谱在记录纸量程内。积分仪或工作站按说明进行使用。

分析第一个样品前，应以 1.0ml/min 流量的流动相冲洗系统 30min 以上。检测器预热 30min 以上。待检测器基线稳定后，方能进行测定。

(2) 标准曲线的绘制

用微量注射器或自动进样器定量注入标准溶液，测定其保留时间和峰面积（或峰高），以峰面积（或峰高）对含量绘制标准曲线。标准曲线回归方程的相关系数应不低于 0.99，保留时间的变异系数在 ±2%。

(3) 样品测定

先将滤膜边缘无尘部分剪去，然后将滤膜等分成 n 份，取 $1/n$ 滤膜剪碎入 5ml 具塞玻璃刻度离心管中，准确加入 5ml 乙醇，超声提取 10min，离心 10min，用微量注射器抽取上清液进样或按自动进样器进样，进样量为 10~40 μ l。人工进样时，先用上清液洗涤注射器针头及针筒三次，然后抽取样品，排除气泡，迅速按高效液相色谱进样方法进样，拔出注射器后用流动相洗涤针头及针筒二次。记录保留时间和峰面积（或峰高），以保留时间定性，以峰面积（或峰高）定量。

测定样品前，用浓度居中的标准工作液（其检测数值必须大于 10 倍检测限）作标准曲线校正，组分响应值变化应在 15% 之内，如变异过大，则重新校准或用新配制的标准样品重新绘制标准曲线。

每批样品或试剂有变动时，都应做空白试验。空白样品应经历样品制备和测定的所有步骤。

6. 计算

BaP 浓度的计算：

$$C = \frac{W \cdot V_1 \times 10^{-3}}{1/n \cdot V_2 \cdot V_3}$$

式中：C——环境空气可吸入颗粒物 BaP 浓度， μ g/m³；

W——注入色谱仪样品中 BaP 量，ng；

V₁——提取液总体积， μ l；

V₂——进样体积， μ l；

V₃——换算成标准状况下的采样体积，m³；

1/n——分析用滤膜在整张滤膜中所占比例。

(三) 高效液相色谱法 (A)

1. 原理

用无胶玻璃纤维滤筒或玻璃纤维滤膜采集样品, 用环己烷提取苯并[a]芘, 提取液通过弗罗里硅土层析柱, 然后用二氯甲烷和丙酮的混合溶剂洗脱吸附柱上的苯并[a]芘, 经浓缩后在配有荧光检测器的高效液相色谱仪上测定。

2. 方法的适用范围

- ① 本方法适用于固定污染源有组织排放的苯并[a]芘测定。
- ② 当采气体积为 1.0m^3 , 样品定容 1.0ml , 色谱进样量为 $10\mu\text{l}$ 时, 苯并[a]芘的检出限为 $2.0\text{ng}/\text{m}^3$, 定量测定的浓度范围为 $7.6\text{ng}/\text{m}^3 \sim 4.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

3. 仪器和设备

- ① 高效液相色谱仪: 配备有荧光检测器。
- ② 反相色谱柱: 柱长为 $15 \sim 25\text{cm}$, 柱内径 4.6mm , 柱填料为 $5\mu\text{m}$ Lichrosorb RP-18 (即 ODS) 或 $5\mu\text{m}$ Hypersil ODS 的不锈钢柱。
- ③ 索氏提取器 (脂肪抽提器): 烧瓶容量 50ml 。
- ④ 层析柱: 长 150mm 、内径 10mm 的圆柱形玻璃柱, 下部玻璃活塞不涂润滑油。
- ⑤ K-D 浓缩器: 附 25ml K-D 浓缩瓶 (带刻度)。
- ⑥ 微量注射器: $1.0\mu\text{l}$, $5.0\mu\text{l}$, $10.0\mu\text{l}$, $50.0\mu\text{l}$ 。
- ⑦ 小玻璃珠或沸石、玻璃棉、玻璃纤维滤纸: 400°C 加热 1h 后存放于具磨口玻璃瓶中。
- ⑧ 其他常用玻璃器皿。
- ⑨ 恒温水浴锅: 温控可调节。
- ⑩ 烟气采样仪。

4. 试剂和材料

- ① 纯水: 用去离子水 (或蒸馏水) 加高锰酸钾, 在碱性条件下用全玻璃蒸馏, 重蒸馏时蒸馏器中水在蒸馏全过程中应始终保持紫红色, 否则应补加高锰酸钾。所得纯水经本法的空白检验, 应无显著干扰峰。
- ② 甲醇: 用全玻璃蒸馏器加碱重蒸, 收集馏分, 经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后使用, 经本法空白检验, 应无显著干扰峰。
- ③ 二氯甲烷: 用全玻璃蒸馏器加碱重蒸, 经本法空白检验, 应无显著干扰峰。
- ④ 丙酮: 经与上述③相同的步骤处理。
- ⑤ 环己烷: 经与上述③相同的步骤处理。
- ⑥ 弗罗里硅土 (Florisil): $60 \sim 100$ 目, 色层分析用。在 400°C 加热 2h , 冷却后用纯水调匀至含水量 11% , 密封保存于磨口试剂瓶中。
- ⑦ 苯并[a]芘标准贮备液: 准确称取固体苯并[a]芘标准物质 20.0mg 溶于 60ml 环己烷中。

(A) 本方法与 HJT 40-1999 等效。

转移至 100ml 容量瓶中, 用环己烷稀至标线, 或用苯并[a]芘标准溶液, 用环己烷或二氯甲烷稀释成浓度为 200 μ g/ml 的溶液。

④苯并[a]芘标准使用液: 吸取标准储备液 1.00ml 于 100ml 容量瓶中, 用环己烷或二氯甲烷稀释至标线。由于使用的仪器灵敏度或分析样品浓度不同, 此标准使用浓度应按需要改变。

5. 样品的保存和采集

(1) 采样位置 and 采样点

按 GB 16157—1996 中 8.1 确定采样位置和采样点。

(2) 样品采集

按 GB 16157—1996 中 8.2 选定采样方法 (选择的采样方法应与采样仪器的配置相一致), 将玻璃纤维滤筒或滤膜装入采样器上, 然后按 8.3~8.6 中的某项 (视采样方法而定) 进行采样, 采气体积约为 1.0m³。

(3) 样品的保存

采集好的样品须避光在低温冰箱中 3℃ 以下保存, 7d 内萃取, 30d 内分析完毕。

6. 样品预处理

(1) 样品中苯并[a]芘的提取: 将无胶滤筒或超细玻璃纤维滤膜 (尘面朝里折叠后) 小心放进索氏提取器的抽提筒中 (注意不要堵塞虹吸回流管), 加入 80ml 环己烷, 置于温度为 95℃ 以上的水浴锅中, 连续回流提取 6h, 冷却备用。

2) 提取液的净化: 所得的提取液用弗罗里硅土层析柱进行净化。

①层析柱的装填: 先将少量玻璃棉填入玻璃层析柱的下端用以承托填料, 加入 2~3ml 环己烷润湿柱子。称约 5g 弗罗里硅土于小烧杯中, 用环己烷制成匀浆, 以湿式装柱法装填上述柱中, 并放出柱中过量的环己烷至填料的界面以上。

②提取液的净化: 从层析柱的上端加入样品提取液, 另用 20~40ml 环己烷分三次清洗所用的索氏提取器, 一并加入此层析柱的上端, 全部溶液以 <4ml/min 的流速通过层析柱, 回收通过柱子的环己烷, 然后用二氯甲烷和丙酮的混合溶液 (CH₂Cl₂:CH₃COCH₃=4:1) 20ml 洗脱吸附在柱子上的苯并[a]芘, 洗脱液收集于 25ml 的 K-D 浓缩瓶中, 待浓缩 (若样品中苯并[a]芘的含量较高, 则不需浓缩, 定容后即可用液相色谱仪进行分析)。

3) 试样的浓缩: 将盛有洗脱液的 K-D 浓缩瓶接入 K-D 浓缩器中, 下部浸入水浴锅中, 在 60~70℃ 的水温下减压浓缩至 1ml 左右, 用少量丙酮洗容器内壁, 流入 K-D 浓缩瓶中, 再如上法浓缩至小于 1ml 冷却, 补加丙酮定容 1.0ml (有刻度), 留待液相色谱分析 (或将浓缩液转移至液相色谱仪上自动进样器专用的进样小瓶中, 封口后待进样)。

7. 步骤

(1) 仪器调试

安装调试液相色谱仪, 使之正常运行并能达到预期的分离效果, 预热运行至获得稳定的基线。

(2) 色谱条件

①固定相：反相色谱柱，柱箱温度：35℃。

②流动相：流动相组成：甲醇：水=90：10；流动相流速：0.6ml/min，亦可按柱的性能进行适当调整。

③一般采用等度洗脱，即恒溶剂组成恒流洗脱，在做实际样品时，为了加快后面杂质峰的流出，可在苯并[a]芘峰流出后适当改变溶剂组成或改变流速进行梯度洗脱，以减少下一次进样的等待时间。

④检测器：使用荧光检测器，设定激发波长 $\lambda_{ex}=364\text{nm}$ ，发射波长 $\lambda_{em}=427\text{nm}$ 。

⑤进样量：1~20 μl ，通常为10 μl ，自动或手动。

⑥记录仪或积分仪：放大（或衰减），依据样品中被测组分的含量进行适当调节，使所得谱图在记录纸的量程以内。纸速：0.3或0.5cm/min。

(3) 校准

①采用外标法定量。

②标准样品：使用标准样品进行周期性的重复校准，一般每个工作日测定1或2次，或者在每测定五个样品后校准一次。

③色谱分析时使用标准样品的条件：标准样品和试样在进样体积上最好相同，响应值也应接近。

④调节仪器的重复性条件：在仪器运转正常的情况下，连续二次进标准样品10 μl ，其响应值（峰高或峰面积）的相对偏差不大于5%即可认为仪器处于稳定状态。

⑤校准数据的表示：以响应值对进样量作校准曲线，可得一条通过原点的直线。响应值与进样量的比值为一常数，可用平均比值或响应因子代替校准曲线来计算测定结果。

(4) 测定

样品的测定步骤与曲线的步骤相同。

(5) 记录

记下记录纸（或积分仪）上的放大（或衰减）的倍数及记录纸的走纸速度；对于苯并[a]芘的色谱峰，可用标准样进行核对，记下相应峰的保留时间；若产生基线漂移，则记下漂移值。

(6) 对于色谱图的考察

标准色谱图：在本方法确定的色谱条件下，可使苯并[a]芘峰与相邻的几个多环芳烃的峰得到很好的分离，见图6-2-13。

(7) 定性分析

①要依据保留时间进行定性。以试样中相应峰的保留时间和苯并[a]芘标样的保留时间相比较定性；用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标样的实际保留时间变化为基准，用保留时间标准偏差的三倍计算设定窗口宽度。

②辅助定性方法：可采用标准样品添加法（即在欲定性的样品中添加苯并[a]芘标样使峰高叠加的方法）。

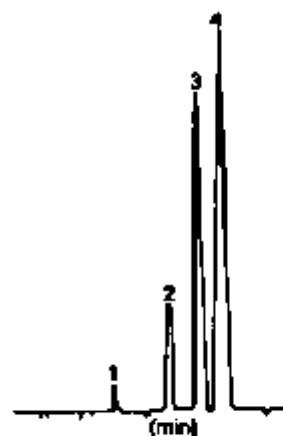


图 6-2-13 标准色谱图

- 1—苯并[a]蒽 (6.2min)；
- 2—苯并[b]荧蒽 (9.8min)；
- 3—苯并[k]荧蒽 (10.7min)；
- 4—苯并[a]芘 (11.9min)

或可借助其他仪器(样品分离后收集组分送红外光谱、质谱、核磁共振波谱等进行权威性定性)帮助验证。

(8) 定量分析

①单点比较法定量:使用单点比较法进行定量分析时,应符合以下条件:标准样品和被测样品要同时进行分析,进样体积相同;被测样品的响应值应与标准样品的响应值接近;一个样品连续进样三次,测定值的相对偏差小于5%,取测定平均值,结果按下式计算:

$$C = \frac{K \times H \times V_1}{Q \times V_{nd}} \times 1000$$

或

$$C = \frac{H \times Q_s \times C_s \times V_1}{H_s \times Q \times V_m} \times 1000$$

式中: C ——固定源排气中苯并[a]芘的平均浓度, ng/m^3 ;

K ——标样中苯并[a]芘进样量对其峰高(或峰面积)的比值, ng/cm 或 ng/cm^2 ;

H ——被测试样中的苯并[a]芘峰高或峰面积, cm 或 cm^2 ;

H_s ——标准样品中苯并[a]芘峰高或峰面积, cm 或 cm^2 ;

C_s ——苯并[a]芘标准样品的浓度, $\text{ng}/\mu\text{l}$;

Q_s ——苯并[a]芘标准样品进样体积, μl ;

Q ——被测试样定容后进样体积, μl ;

V_1 ——被测试样最后定容体积, ml ;

V_{nd} ——换算成标准状态下的气体采样体积, m^3 。

②校准曲线法定量:从所测得的未知样品中苯并[a]芘峰高 h (cm 或峰面积 cm^2), 直接从校准曲线上查得苯并[a]芘的量 m 或通过回归方程式计算得出苯并[a]芘的量 m , 再按下式计算有组织排气中苯并[a]芘的浓度 X (ng/m^3)。

$$X = \frac{m \times V_1}{Q \times V_{nd}} \times 1000$$

式中: X 、 Q 、 V_1 、 V_{nd} 的意义同上;

m ——未知样品苯并[a]芘的量, ng 。

8. 精密度和准确度

①精密度:由两个实验室分析苯并[a]芘含量为 $0.707 \text{ mg}/\text{L}$ 的统一样品,重复性标准偏差 0.0064 ;重复性相对标准偏差为 0.91% ;重复性为 0.029 。再现性标准偏差 0.011 ;再现性相对标准偏差为 1.6% ;再现性为 0.032 。

②准确度:两个实验室对于统一样品进行不经过前处理的六次加标回收试验,所得的加标回收率在 $96.9\% \sim 101\%$ 之间,平均 98.5% ;对于实际样品进行六次全程加标回收测定,所得到的加标回收率在 $71.3\% \sim 91.3\%$ 之间,平均值为 82.8% 。

9. 说明

①苯并[a]芘是强致癌物,各项操作需特别小心。称取固体 BaP 时,需戴口罩和乳胶手套。实验所用玻璃仪器用重铬酸钾洗液浸泡洗涤。被 BaP 污染的容器可用紫外灯在 364nm

紫外线照射下粉屑。标准溶液应在有适当设备(如合适的毒气橱、防护衣服、防尘面罩等)的实验室中配制。对于用固体 BaP 配制标准溶液,在没有合适的安全设备及尚未掌握使用技术之前,不能进行。

- ②由于 BaP 和多环芳烃的强毒性,测定时最好直接购买 BaP 和多环芳烃的标准溶液。
- ③实验所用的甲醇、环己烷及丙酮等均为易燃易爆挥发的有机溶剂,应在通风橱中操作。
- ④多环芳烃的实验均应在避开阳光直接照射下进行。
- ⑤样品应放在避光及暗处,或者用黑纸包好存入冰箱中。
- ⑥实验废液不能随意丢弃,应集中回收在玻璃容器中,统一处理。

⑦对于使用记录仪的仪器,色谱峰的测量为:以峰的起点和终点的连线为峰底,以峰的最大值对时间轴作垂线,对应的时间即为保留时间,峰顶至峰底间的线段即为峰高,通过峰高的中点作平行峰底的直线,此直线与峰两侧相交,两点之间的距离为半高峰宽,峰与峰底之间的面积为峰面积,等于峰高乘半高峰宽。在使用色谱数据处理器或其他积分仪时,峰面积值及峰高值可在记录纸上打印出来。

九、二噁英

二噁英(Dioxin)是多氯二苯并-对-二噁英(Polychlorinated dibenzo p-dioxins,简称 PCDDs)和多氯二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofurans,简称 PCDFs)的统称。

二噁英不仅可以引起免疫系统损害和生殖障碍,还被认为具有很强的致癌性。二噁英有 210 种异构体,各异构体的毒性与所含氯原子的数量及氯原子在苯环上取代位置有很大关系。含 1~3 个氯原子的异构体被认为无明显毒性;含 4~8 个氯原子的化合物毒性显著,其中毒性最强的是 2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英(2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin,简称 2,3,7,8-TCDD)。

二噁英是一类非常稳定的亲脂性化合物,其熔点较高,分解温度大于 700℃,极难溶于水,可溶于大部分有机溶剂,所以二噁英容易在生物体内积累。自然界的微生物降解和水解作用对二噁英的分子结构影响较小,故难以自然降解。

二噁英一般来源于化工产品的副产物、森林大火、废物焚烧、金属冶炼、纸浆加氯漂白、燃煤或燃油火力发电厂等过程。

由于环境二噁英主要以混合物形式存在,在对二噁英的毒性进行评价时,国际上常把不同组分按毒性折算成相当于 2,3,7,8-TCDD 的量来表示,称为毒性当量(Toxicity Equivalent,简称 TEQ)。样品中某 PCDDs 或 PCDFs 的浓度与其毒性当量因子 TEF 的乘积之和,即为样品中二噁英的毒性当量 TEQ。

1. 原理

分别用滤筒和吸附树脂收集废气中的烟尘和气态二噁英,用有机溶剂提取样品中的二噁英,经过多级净化,分离去除大量的干扰物质,最后将二噁英浓缩在少量的有机溶剂中,用高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪对 2,3,7,8-位全部被氯取代的二噁英异构体以及四氯~八氯取代的 PCDDs 和 PCDFs 同系物进行定性和定量分析。方法检出限取决于所使用的分析仪器的灵敏度、样品中的二噁英浓度以及干扰水平等多种因素。当废气采样量为 2m³

(标况)时, 2, 3, 7, 8-TCDD 的最低检出限为 0.001 ng/m^3 (信噪比 > 15)。

2. 仪器

(1) 采样装置

1) 采样管: 采样管材料为硼硅酸盐玻璃或石英玻璃, 当废气温度高于 500°C 时, 应使用带冷却水套的采样管。采样管的内径应不小于 4 mm , 精度为 0.1 mm , 弯曲角度应为不大于 30° 的锐角。采样管内表面应光滑流畅。

2) 滤筒: 石英或玻璃纤维滤筒, 要求对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻隔效率超过 99.95% (穿透率小于 0.05%)。使用之前的处理方法有两种: i. 分别用内酮和甲苯超声清洗 30 min , 然后真空干燥。ii. 石英纤维滤筒可以在马弗炉中加热 600°C 处理 6 h 。处理后的滤筒密封保存。从每批处理的滤筒中抽样进行二噁英空白试验。滤筒托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成, 尺寸要与滤筒相匹配, 应便于滤筒的取放, 接口处密封良好。

3) 冲击瓶: 五只 $0.5 \sim 1 \text{ L}$ 的冲击瓶串联, 前两只装入 $100 \sim 300 \text{ ml}$ 正己烷洗净水, 第三只为空瓶, 第四只装 $100 \sim 300 \text{ ml}$ 二甘醇, 第五只为空瓶 (如图 6-2-14 所示)。

4) 树脂柱: 内径 $30 \sim 50 \text{ mm}$ 、长 $70 \sim 200 \text{ mm}$ 、容量 $100 \sim 150 \text{ ml}$ 的玻璃管。可装填 $20 \sim 40 \text{ g}$ 吸附材料。

5) 采样泵: 在装有滤筒时应能达到 $10 \sim 40 \text{ L/min}$ 的流量, 可连续运行 5 h 以上, 最好具有流量调节功能, 在吸气入口处有干燥器。

6) 流量计: 采用湿式或干式气体流量计, 量程 $10 \sim 40 \text{ L/min}$, 精度 0.1 L/min 。应定期对流量计进行校准。在流量计前测量气体温度和压力。

(2) 样品处理器材

1) 通风橱

2) 索氏提取器: 容量 $500 \sim 1000 \text{ ml}$, 配有调温加热器。

3) 浓缩器: K-D 浓缩器或旋转蒸发器。

4) 层析管: 内径 $8 \sim 15 \text{ mm}$, 长 $200 \sim 300 \text{ mm}$ 的玻璃层析管。

5) 天平: $1/10$ 分析天平。

6) 机械振荡器。

7) 布氏漏斗。

8) 玻璃分液漏斗: 200 ml 、 500 ml 和 1000 ml , 带有聚四氟乙烯活塞。

9) 氮气吹干装置: 安装在通风橱内用于样品的最后浓缩。

(3) 分析仪器

高分辨石英毛细管柱气相色谱-高分辨质谱联用仪 (HRGC-HRMS)。

1) 高分辨石英毛细管柱气相色谱 (HRGC)

① 进样器: 最高使用温度不低于 $250 \sim 280^\circ\text{C}$, 柱上进样或不分流进样方式。

② 色谱柱: 内径 $0.25 \sim 0.32 \text{ mm}$, 长 $25 \sim 60 \text{ m}$ 的石英毛细管色谱柱。要求所使用的色谱柱对所有 2, 3, 7, 8-位氯代异构体具有良好的分离效果, 并且已经判明它们的流出顺序。

③ 载气: 高纯氮气 (纯度 $> 99.999\%$)。

④ 恒温箱: 温度调节范围不小于 $50 \sim 350^\circ\text{C}$, 允许程序升温。

2) 高分辨质谱仪 (HRMS)

- ①分辨率：大于10000（并能稳定24h以上）。
- ②离子检测方法：SIM（锁定质量模式）。
- ③离子化方法：EI。
- ④离子源温度：250~300℃。
- ⑤离子化电流：0.5~1mA。
- ⑥电子加速电压：30~70eV。
- ⑦离子加速电压：5~10kV。

3. 试剂

二噁英分析要求所使用的有机溶剂浓缩10000倍不得检出二噁英。未指明纯度的试剂应达到农残级。在不能确定纯度是否符合要求的情况下，应进行空白试验加以检验。

1) 甲醇

2) 丙酮

3) 甲苯

4) 正己烷

5) 二甘醇

6) 二氯甲烷

7) 壬烷或癸烷

8) 正己烷洗净水：用上述4)正己烷充分洗涤过的蒸馏水。

9) 25%二氯甲烷-正己烷溶液：二氯甲烷与正己烷以体积比1:3混合。

10) 吸附材料：苯乙烯-二乙烯基苯的聚合物，可使用市售XAD-2树脂或性能更好的吸附材料。使用之前的处理方法：I. 吸附材料用丙酮洗净后，再用甲苯索氏提取16h以上。II. 分别用丙酮和甲苯在超声波池中清洗二次，每次30min。以上两种方法任选其一。清洗后的吸附材料在真空干燥器中50℃以下加热8h，而后保存在密闭容器中。处理好的吸附材料进行空白试验。

11) 无水硫酸钠：分析纯以上，研磨后在380℃温度下处理4h，密封保存。

12) 氢氧化钾：优级纯。

13) 硝酸银：优级纯。

14) 盐酸：优级纯。

15) 浓硫酸：优级纯。

16) 硅胶：色谱柱用硅胶（70~230目），在烧杯中用甲醇洗净，待甲醇挥发后，摊在蒸发皿中，厚度小于10mm，在130℃温度下干燥18h，然后放入干燥器冷却30min，装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

17) 2%氢氧化钾硅胶：取硅胶98g，加入用氢氧化钾配制的50g/L氢氧化钾溶液40ml，在旋转蒸发器中约50℃温度下减压脱水，去除大部分水分后，继续在30~80℃减压脱水1h，硅胶变成粉末状。所制成的硅胶粉含有2%（W/W）的氢氧化钾，将其装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

18) 22%硫酸硅胶：取硅胶70g，加入浓硫酸22g，充分振荡后变成粉末状。将所制成的硅胶粉装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

19) 44%硫酸硅胶: 取硅胶56g, 加入浓硫酸44g, 充分震荡后变成粉末状, 将所制成的硅胶粉装入试剂瓶密封, 保存在干燥器中。

20) 10%硝酸银硅胶: 取硅胶90g, 加入用硝酸银配制的400g/L硝酸银溶液28ml, 在旋转蒸发器中充分脱水(50℃)。配制过程中应用棕色遮光板或铝箔遮挡光线。所制成的硅胶含有10% (W/W)的硝酸银, 将其装入棕色试剂瓶密封, 保存在干燥器中。

21) 氧化铝: 色谱柱用氧化铝(碱性, 活性度I), 可以直接使用活性氧化铝。未活化过的氧化铝可以在烧杯中铺成厚度小于10mm的薄层, 在130℃温度下烘18h, 或者在培养皿中铺成厚度小于5mm的薄层, 在500℃温度下热处理8h, 烘过的氧化铝放在干燥器中冷却30min, 贮存在密封的试剂瓶中。活化后的氧化铝应尽快使用。

22) 活性炭硅胶: 下述二种配制方法, 可择一使用。

① Carbo-pack C/Celite 545 (18%, W/W): 混合9.0g的Carbo-pack C活性炭与41g的Celite 545于附聚四氟乙烯内衬螺帽的250ml玻璃瓶中混合均匀, 使用前于130℃活化6h, 冷却后储于干燥箱内。

② AX-21/Celite 545 (8%, W/W): 混合10.7g的AX-21活性炭与124g的Celite 545于附聚四氟乙烯内衬螺帽的250ml玻璃瓶中, 充分震荡搅拌, 使其完全混合, 使用前于130℃活化6h, 冷却后储于干燥箱内。

配制好的活性炭硅胶以甲苯为溶剂索氏提取48h以上, 确认甲苯不变色, 若甲苯变色, 重复索氏提取, 在180℃温度下干燥4h, 再用旋转蒸发器干燥1h(50℃)。在干燥器中密封保存。

23) 二噁英标准物质: 制作校准曲线使用的二噁英标准物质, 包括17种2, 3, 7, 8位有氯取代的二噁英异构体(表6-2-23)。

表 6-2-23 二噁英标准物质

取代氯原子数	PCDDs	PCDFs
四氯	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF
五氯	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF
		2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF
六氯	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF
七氯		2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF
八氯		1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₈ CDF
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDD	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDF

24) 二噁英内标: ¹³C或¹⁷Cl标记的二噁英标准物质。目前常用的二噁英内标有20种(表6-2-24)。

表 6-2-24 可选用的二噁英内标

取代氯原子数	PCDDs	PCDFs
四氯	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4- T_4CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8- T_4CDF
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8- T_4CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 7, 8- T_4CDF
	$^{14}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8- T_4CDD	
五氯	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8- P_5CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8- P_5CDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 4, 7, 8- P_5CDF
六氯	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6CDF
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6CDF
	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9- H_6CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9- H_6CDF
七氯		$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7CDF
	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7CDD	$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7CDF
八氯		$^{12}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8, 9- H_8CDF
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- OCDF

25) 标准溶液：指以干烷（或癸烷或甲苯）为溶剂配制的标准物质与内标物质的混合溶液。标准溶液浓度序列一般从检出限的3倍浓度起分5种不同的浓度覆盖HRGC-HRMS线性范围。

26) 采样内标：在采样操作之前添加的二噁英内标，一般选择1~3种。

27) 净化内标：在净化操作之前添加的二噁英内标，一般选择15~17种。

28) 进样内标：在进样之前添加的二噁英内标物质，一般选择1~2种。

4. 采样

废气二噁英采样装置包括采样管、滤筒、冲击瓶、树脂柱、采样泵、流量计等部分（图6-2-14和图6-2-15）。

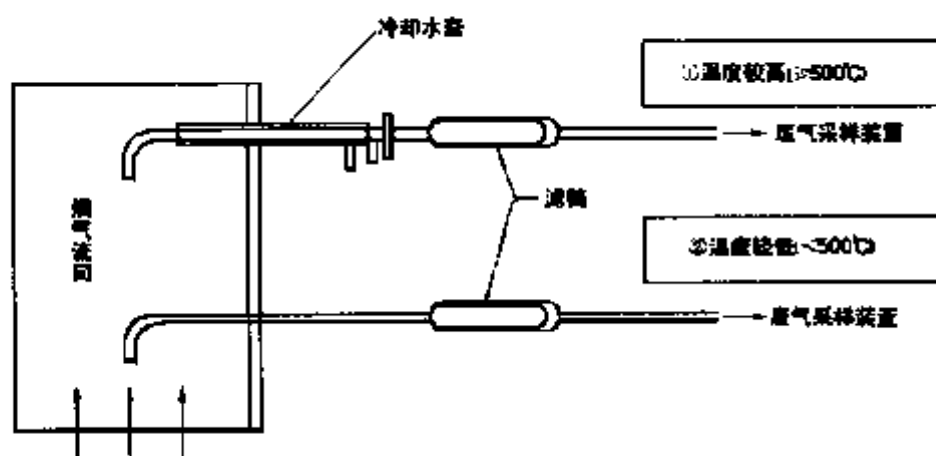


图 6-2-14 采样管和滤筒托架

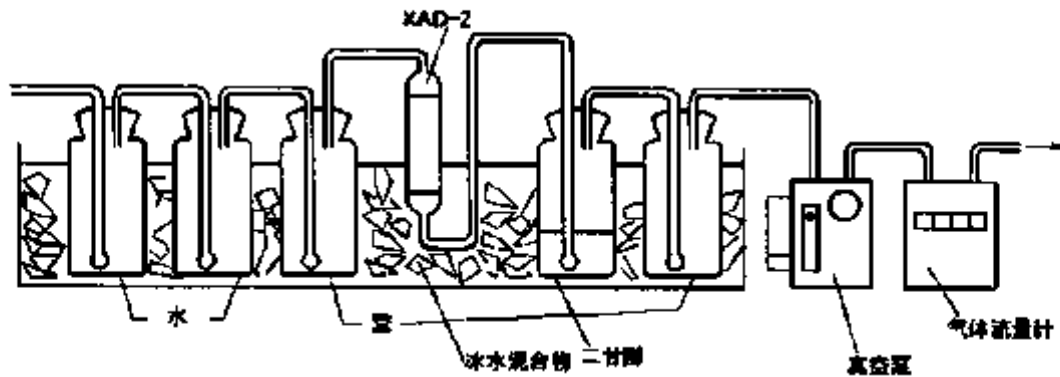


图 6-2-15 废气采样装置示意图

- ①采样之前对现场进行调查，测定排放废气的参数，确定采样嘴的大小，并估算采样量。采样量取决于废气中二恶英的浓度水平和仪器检出限，一般应保证 $2\sim 4\text{m}^3$ 的采样量。
- ②连接采样装置。堵住采样嘴，启动采样泵，检查系统的气密性。
- ③根据实际情况决定是否添加采样内标。要求采样内标物质的回收率为 $70\%\sim 130\%$ ，超过此范围要重新采样。
- ④现场测量排气温度、流速、压力、水分含量等参数，按下式计算等速采样流量。

$$Q_r = 0.00047d^2V_s \left[\frac{B_a + P_s}{273 + t_s} \right] \left[\frac{M_{ad}(273 + t_s)}{B_a + P_r} \right]^{1/2} (1 - X_{wa})$$

式中： Q_r ——等速采样流量， L/min ；

d ——采样嘴直径， mm ；

V_s ——测点气体流速， m/s ；

B_a ——大气压力， Pa ；

P_s ——排气静压， Pa ；

P_r ——流量计前气体压力， Pa ；

t_s ——排气温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_r ——流量计前气体温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

M_{ad} ——干排气的分子量， kg/kmol ；

X_{wa} ——排气中的水分含量（体积分数）， $\%$ 。

⑤将采样管插入烟道，封闭采样孔，使采样嘴对准气流方向（其与气流方向偏差不得大于 10° ），然后开动采样泵，并迅速调整流量至等速采样流量。采样期间流量与测点流速的相对误差应在 $-5\%\sim +10\%$ 范围内。每隔 60min 对等速采样流量作必要的调整。若滤筒阻力增大到无法保持等速采样，则应更换滤筒后继续采样。采样过程中，冲击瓶浸在冰水浴中，温度保持在 6°C 以下，树脂吸附柱保持在 30°C 以下。树脂吸附柱应注意避光。

⑥达到所需的采样量后，迅速抽出采样管，同时停止采样泵，记录起止时间或采样体积等参数。

⑦在避光处拆卸采样装置，尽量避免外界空气的混入。取出滤筒保存在专用容器中，

用丙酮、甲苯冲洗采样管和过接管, 冲洗液与冲击瓶中的吸收液一并保存在棕色试剂瓶中, 树脂柱两端密封后避光保存, 样品应尽快送至实验室分析。

5. 步骤

(1) 样品的提取

①添加内标: 一般情况下, 样品提取之前应添加净化内标。但是如果样品提取液需要分割使用(保留部分贮备液), 则净化内标应在分割之后添加。

内标的添加量一般为: 四氯~七氯取代物0.2~2ng, 八氯取代物0.4~4ng, 并且以不超过定量线性范围的上限为宜。

净化内标的回收率应在40%~130%的范围之内。超出该范围的情况下应重新进行预处理操作。

②索氏提取: 滤筒用浓度2mol/L的盐酸处理1h, 盐酸的用量为每1g烟尘样品至少加20mmol HCl。搅拌均匀观察发泡情况, 必要时再添加盐酸, 直到不再发泡为止。用布式漏斗过滤处理液, 用正己烷洗净水充分冲洗, 再用少量甲醇(或丙酮)冲去水分, 风干。干燥后的滤筒和吸附树脂用甲苯索氏提取16h以上。

③液-液萃取: 冲击瓶的吸收液和冲洗液与上述②产生的滤液合并, 每1L溶液用100ml二氯甲烷萃取三次, 萃取液用无水硫酸钠脱水后收集。

萃取液和提取液合并为样品粗提取液, 用浓缩器浓缩粗提取液, 溶剂转换为正己烷, 定容。

(2) 提取液的净化

根据样品中二噁英预期浓度的大小取全部或一定量的提取液, 添加净化内标, 用浓缩器浓缩到1~2ml左右, 准备进行净化操作。剩余提取液冷藏保存为贮备液。

提取液分两步净化, 第一步可选择下述1)硫酸处理-硅胶柱净化或2)多层硅胶柱净化, 第二步可采用3)氧化铝柱或4)活性炭硅胶柱净化。

1) 硫酸处理-硅胶柱净化:

①将浓缩后的提取液用50~150ml正己烷洗入分液漏斗, 加入5ml浓硫酸, 轻轻振荡, 静置分层, 弃去硫酸层。根据硫酸层颜色的深浅重复操作3~4次, 直到硫酸层的颜色变浅为止。

②正己烷层用50ml正己烷洗净水洗至中性, 经无水硫酸钠脱水后, 用浓缩器浓缩至约2ml。

③在玻璃层析管中湿法装填3g硅胶, 用10ml正己烷冲洗内壁, 待硅胶层稳定后, 再充填约10mm厚的无水硫酸钠, 用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。

④用50ml正己烷淋洗硅胶柱, 然后将浓缩液定量转移到硅胶柱上。

⑤用150ml正己烷淋洗, 调节淋洗速度约为2.5ml/min(大约1滴/s)。

⑥洗出液浓缩至约2ml, 用于后续3)或4)净化操作。

2) 多层硅胶柱净化

①在层析管中依次装填硅胶0.9g, 2%氢氧化钾硅胶3g, 硅胶0.9g, 44%硫酸硅胶4.5g, 22%磷酸硅胶6g, 硅胶0.9g, 10%硝酸钡硅胶3g, 无水硫酸钠6g, 用50ml正己烷淋洗硅胶柱。

②将浓缩后的提取液定量转移到多层硅胶柱上。

③用200ml正己烷淋洗，调节淋洗速度约为2.5ml/min（大约1滴/s）。

④洗出液浓缩至约2ml，用于后续3）或4）净化操作。

若多层硅胶柱整体颜色加深（有穿透现象），则应重复上述①~④。

3）氧化铝柱净化：氧化铝柱净化操作是为了进一步去处样品中可能存在的干扰成分。

①在层析管中湿法装填10g氧化铝，让正己烷流出，待硅胶层稳定后，再充填约10mm厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用50ml正己烷淋洗硅胶柱。

②将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到氧化铝柱上。用100ml的2%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为2.5ml/min（大约1滴/s）。洗出液为第一组分。

③然后用150ml的50%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗氧化铝柱（淋洗速度约为2.5ml/min），得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英。

④将第二组分洗出液浓缩至约2ml。

4）活性炭硅胶柱净化：活性炭硅胶柱净化可以取代氧化铝柱净化。

①在层析管中干法充填约10mm厚的无水硫酸钠和1.0g活性炭硅胶。注入10ml正己烷，敲击层析管赶掉气泡，再充填约10mm厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用20ml正己烷淋洗硅胶柱。

②将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到活性炭硅胶柱上。首先用200ml的25%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为2.5ml/min（大约1滴/s）。洗出液为第一组分。

③然后用200ml甲苯溶液淋洗活性炭硅胶柱（淋洗速度约为2.5ml/min），得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英。

④将第二组分洗出液浓缩至约2ml。

（3）分析样品制备

净化后的样品浓缩液用高纯氮吹除多余的溶剂，浓缩至微湿，添加适量进样内标，添加量应考虑样品溶液中的二噁英内标总量与制作校准曲线用的标准溶液中二噁英浓度水平相当。然后加入正烷（或甲苯），定容至20~100 μ l，封装在微量样品瓶中作为分析样品，用于仪器分析。

（4）仪器分析

设定HRGC参数，使2,3,7,8-位氯代异构体从其他异构体中有效分离，并得到稳定的响应。HRMS调整到稳定工作状态，导入PFK进行质量校准。对全部测定范围都要进行分辨率调谐，并要求全部达到10000以上，通过锁定质量数进行质量偏移校正。最好在整個分析过程中监测并记录分辨率，分辨率过低应中止实验，重新分析。

1) 测定程序：

①按照技术要求建立操作条件。

②注入质量校准物质，得到稳定的响应后，开始下一步分析。

③设定质量数（表6-2-25），开始进行标准溶液或样品的分析。

④完成测定后，取得各监测离子的色谱图，检查是否存在干扰以及2,3,7,8-位氯代异构体的分离效果，最后进行数据处理。

表 6-2-25 质量数设定 (监测离子和确定质量数)

同族体	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
T_4CDDs	319.8965	321.8936	
P_3CDDs	353.8576	355.8546	357.8517*
H_4CDDs	387.8186	389.8157	391.8127*
H_7CDDs		423.7767	425.7737
OCDD		457.7377	459.7348
T_4CDFs	303.9016	305.8987	
P_3CDFs		339.8597	341.8568
H_4CDFs		373.8207	375.8178
H_7CDFs		407.7818	409.7788
OCDF	439.7457	441.7428	443.7398
$^{13}C_{12}-T_4CDDs$	331.9368	333.9339	
$^{37}Cl_4-T_4CDDs$	327.8847		
$^{13}C_{12}-P_3CDDs$	365.8978	367.8949	369.8919
$^{13}C_{12}-H_4CDDs$	399.8589	401.8559	403.8530
$^{13}C_{12}-H_7CDDs$		435.8169	437.8140
$^{13}C_{12}-OCDD$		469.7780	471.7750
$^{13}C_{12}-T_4CDFs$	315.9419	317.9389	
$^{13}C_{12}-P_3CDFs$		351.9000	353.8970
$^{13}C_{12}-H_4CDFs$		385.8610	387.8580
$^{13}C_{12}-H_7CDFs$		419.8220	421.8191
$^{13}C_{12}-OCDF$	451.7860	453.7830	455.7801
		330.9792(四~五氯二噁英定量用)	
PFK		380.9760(五~六氯二噁英定量用)	
(Lock mass)		430.9729(七~八氯二噁英定量用)	
		442.9729(七~八氯二噁英定量用)	

注: * 可能存在 PCBs 干扰。

2) 校准曲线:

①测定标准溶液: 对标准溶液浓度序列中的每个浓度至少进行三次进样测定, 整个浓度系列至少应得到 15 个数据点。

②确认峰面积强度比: 各标准物质对应的两个监测离子的峰面积强度比应与通过氯原子同位素丰度比推算的理论离子强度比 (参见表 6-2-26) 一致, 变化不能超过 $\pm 15\%$ 。

③制作校准曲线: 用标准物质与相应内标物质的峰面积之比和标准溶液中标准物质与内标物质的浓度比制作校准曲线。

④相对响应因子: 各浓度点的相对响应因子 (RRF_m) 由下式算出, 并求平均值, 数据变异系数应在 20% 以内, 否则应重新制作校准曲线。

表 6-2-20 根据氘原子同位素丰度比推算的理论离子强度比

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
T ₄ CDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01		
P ₂ CDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25		
H ₄ CDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.34	1.14	0.07	
H ₂ CDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
OCDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
T ₄ CDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92			
P ₂ CDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24		
H ₄ CDFs	51.84	100.00	80.34	34.72	8.48	1.12	0.07	
H ₂ CDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
OCDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11

注：(1) M 表示质量数最低的同位素；

(2) 以最大离子强度作为 100%。

$$RRF_{is} = \frac{Q_{is} \times A_s}{Q_s \times A_{is}}$$

式中：RRF_{is}——净化内标的相对响应因子；

Q_{is}——标准溶液中净化内标物质的绝对量，pg；

Q_s——标准溶液中标准物质的绝对量，pg；

A_s——标准溶液中标准物质的峰面积；

A_{is}——标准溶液中净化内标物质的峰面积。

用同样的方法求出进样内标和采样内标的相对响应因子 RRF_N 和 RRF_{is}。

3) 样品测定：取得校准曲线之后，对处理好的分析样品按下述步骤测定。

①确认校准曲线：对制作校准曲线所使用的标准溶液进行测定，计算各异构体的 RRF_{is}，与制作校准曲线时得到的 RRF_{is} 加以比较，应在 ±35% 以内，超过这个范围，应查找原因，重新测定。

②测定样品：将处理好的分析样品和试剂空白按照程序进行测定，得到二噁英各监测离子的色谱图。

③检查灵敏度变化：选择中间浓度的标准溶液，按一定周期（每天至少一次）参加测定，同样求出各异构体对应 RRF_{is}，确认该值与上式中求出的结果相比，变化不超过 ±35%，否则应查找原因，重新测定。

④检查保留时间：若保留时间在 1d 之内变动 ±5% 以上，或者相对于内标物质的相对保留时间变动 ±2% 以上，则应查找原因，重新测定。

4) 色谱峰的检出：

①确认进样内标：分析样品中进样内标的峰面积应为标准溶液中进样内标的峰面积的 70% 以上，否则应查找原因，重新测定。

②色谱峰检出：在色谱图上，高度为基线振幅 3 倍以上的色谱峰视为有效峰。在峰的附近（半高宽的 10 倍以内）测量噪声，取测量值标准偏差的 2 倍作为噪声值 N。一般经验

认为噪声最大值和最小值的差约为噪声值标准偏差的 5 倍, 因此也可以取噪声最大值和最小值之差的 2/5 作为噪声值 N 。以噪声中位为基准, 到峰顶的高度为峰高 (信号 S)。对信噪比 $S/N=3$ 以上的色谱峰进行定性和定量。

③峰面积: 对上述②中检出的峰进行峰面积计算。

6. 计算

(1) 定性

①定性对象包括四氯~八氯二噁英同系物 ($T_4CDDs \sim OCDD$ 和 $T_4CDFs \sim OCDF$) 及 2, 3, 7, 8-位氯代异构体 (表 6-2-27)。

②二噁英同系物的色谱峰应同时满足下述条件: 样品的两监测离子色谱峰面积之比与标准一致, 并在理论离子强度比 (参见表 6-2-26) 的 $\pm 15\%$ 以内 (浓度不高于 3 倍检出限时为 $\pm 25\%$)。

③ 2, 3, 7, 8-位氯代异构体色谱峰的保留时间应与标准一致 ($\pm 3s$ 以内), 相对于内标物质的相对保留时间亦与标准一致 (± 0.005 以内)。

表 6-2-27 测定的二噁英同系物及异构体

氯取代型	PCDDs		PCDFs	
	同系物	异构体	同系物	异构体
四氯	T_4CDDs	2, 3, 7, 8- T_4CDD 其他 T_4CDDs	T_4CDFs	2, 3, 7, 8- T_4CDF 其他 T_4CDFs
五氯	P_5CDDs	1, 2, 3, 7, 8- P_5CDD 其他 P_5CDDs	P_5CDFs	1, 2, 3, 7, 8- P_5CDF 2, 3, 4, 7, 8- P_5CDF 其他 P_5CDFs
六氯	H_6CDDs	1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6CDD 1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6CDD 1, 2, 3, 7, 8, 9- H_6CDD 其他 H_6CDDs	H_6CDFs	1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6CDF 1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6CDF 1, 2, 3, 7, 8, 9- H_6CDF 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_6CDF 其他 H_6CDFs
七氯	H_7CDDs	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7CDD 其他 H_7CDDs	H_7CDFs	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7CDF 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9- H_7CDF 其他 H_7CDFs
八氯	$OCDD$	$OCDD$ 总 PCDDs	$OCDF$	$OCDF$ 总 PCDFs
$\Sigma(四氯~八氯)$				$\Sigma(PCDDs+PCDFs)$

(2) 定量

①采用内标法计算提取液总量中 2, 3, 7, 8-位氯代异构体的绝对量 Q_i :

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{in}} \times \frac{Q_{in}}{RRE_{in}}$$

式中: Q_i ——提取液总量中 i 异构体的量, ng;

A_i ——色谱图上 i 异构体的峰面积;

A_{in} ——相应净化内标的峰面积;

Q_{in} ——相应净化内标的添加量, ng;

RRF_{in} ——相应净化内标的相对响应因子。

对于非 2, 3, 7, 8-位氯代异构体, 采用平均 RRF_{in} 进行定量。

②用下式计算废气样品中的异构体浓度。

$$C_i = \frac{Q_i}{V_{sd}}$$

式中: C_i ——样品中 i 异构体的浓度, ng/m^3 (0°C , 101.325kPa);

Q_i ——提取液总量中 i 异构体的量, ng;

V_{sd} ——废气采样量, m^3 (0°C , 101.325kPa)。

③对废气样品进行氧气浓度校正, 求出换算浓度。

$$C = \frac{21 - O_2}{21 - O_1} \times C_i$$

式中: C ——二噁英换算浓度, ng/m^3 (0°C , 101.325kPa);

O_1 ——换算氧气浓度, %;

O_2 ——废气中氧气实测浓度, % (若废气中氧气浓度超过 20%, 则取 $O_2=20$);

C_i ——废气中的二噁英实测浓度, ng/m^3 (0°C , 101.325kPa)。

必须分别对 17 种 2, 3, 7, 8-位氯代异构体精确定量, 其余非 2, 3, 7, 8-位氯代异构体按同系物计算总量。

(3) 回收率

1) 净化内标的回收率: 根据净化内标峰面积与进样内标峰面积的比以及对应的相对响应因子 RRF_{in} 计算净化内标的回收率。

$$R_c = \frac{A_{in}}{A_{in1}} \times \frac{Q_{in1}}{RRF_{in}} \times \frac{100}{Q_{in}}$$

式中: R_c ——净化内标回收率, %;

A_{in} ——净化内标的峰面积;

A_{in1} ——相应进样内标的峰面积;

Q_{in1} ——相应进样内标的添加量, ng;

RRF_{in} ——相应进样内标的相对响应因子;

Q_{in} ——净化内标的添加量, ng。

确认净化内标的回收率在 40%~130% 范围之内。

2) 采样内标的回收率: 根据采样内标峰面积与净化内标峰面积的比以及对应的相对响应因子 RRF_{in} 计算采样内标的回收率。

$$R_c = \frac{A_{in}}{A_{in1}} \times \frac{Q_{in1}}{RRF_{in}} \times \frac{100}{Q_{in}}$$

式中: R_c ——采样内标回收率, %;

A_{in} ——采样内标的峰面积;

A_{in1} ——相应净化内标的峰面积;

Q_{in1} ——相应净化内标的添加量, ng;

RRF_{in} ——相应采样内标的相对响应因子;

Q_{in} ——采样内标的添加量, ng;

确认采样内标的回收率在 70%~130% 范围之内。

(4) 检出限

1) 仪器检出限: 在制作校准曲线的系列浓度标准溶液中, 选择最低浓度的溶液进行五次以上重复测定, 对溶液中二噁英的 2, 3, 7, 8-位氯代异构体进行定量, 计算测定值的标准偏差 s , 取标准偏差的 3 倍 ($3s$) 为仪器检出限。

仪器检出限应低于 0.05pg (TCDD), 否则要重新对仪器进行检查和调谐。应定期对仪器的检出限进行检验和确认。

2) 方法检出限: 按照实际采样要求准备采样材料、试剂等, 但是不进行采样操作。按照本方法进行提取, 提取液中添加标准物质, 添加量为仪器检出限的 3 倍; 然后完成净化程序和仪器分析, 重复测定 5 次, 计算测定值的标准偏差, 取标准偏差的 3 倍为方法检出限。

3) 样品检出限: 要求实际样品检出限 C_{DL} 至少低于标准限值的 1/30。

$$C_{DL} = \frac{D_L}{1000} \times \frac{v}{v_1} \times \frac{1}{V_{sd}}$$

式中: C_{DL} ——样品检出限, ng/m^3 ($0^\circ C$, 101.325kPa);

D_L ——方法检出限, pg;

v ——最终分析样品的定容体积, μl ;

v_1 ——进样量, μl ;

V_{sd} ——废气采样量, m^3 ($0^\circ C$, 101.325kPa)。

(5) 毒性当量

2, 3, 7, 8-位氯代异构体的实测浓度进一步换算为毒性当量浓度 (TEQ), 毒性当量浓度为实测浓度与该异构体的毒性当量因子 TEF (表 6-2-28) 的乘积。对于低于样品检出限的测定结果计算毒性当量时以零计。

实测浓度单位以 ng/m^3 表示, 毒性当量浓度单位以 $ng TEQ/m^3$ 表示。在没有特别注明的情况下, 均指标准状况 ($0^\circ C$, 101.325kPa) 下的浓度。

表 6-2-28 二噁英的毒性当量因子 (TEF)

异构体		TEF
PCDDs	2, 3, 7, 8-TCDD	1
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0.5
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.1
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.1
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.1
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDD	0.01
	OCDD	0.001
	其他 PCDDs	0

	异构体	TEF
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	0.1
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.05
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.5
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.01
	OCDF	0.001
	其它 PCDFs	0

7. 说明

二噁英分析是在极低浓度水平上进行的,因此对分析质量的管理(质量控制和质量保证)是至关重要的环节。使用本方法的实验室必须具备合乎要求的样品采集和分析能力、标样和空白操作能力以及数据评价和质量控制能力,所有分析结果应符合本方法所规定的质量保证参数。

(1) 实验室注意事项

- ① 本方法不能应用于废气样品之外的其他基质的样品。
- ② 应进行空白试验以证明系统未受污染。
- ③ 所有分析样品必须添加内标物质,内标分析结果应符合回收率要求。
- ④ 有条件时应与已经建立操作标准和质量控制措施的其他实验室进行二噁英比对分析。
- ⑤ 实验室应定期校准仪器,确保仪器处于正常状态。
- ⑥ 发生任何分析事故都应提供分析评价和处理报告,并重新对实验室的分析能力进行评估。

(2) 数据可靠性保证

1) 内标回收率:

① 采样内标回收率:若使用了采样内标,则必须对采样内标的回收率进行确认,若采样内标的回收率超出70%~130%的范围,应查找原因,并重新采样。

② 净化内标回收率:必须始终对净化内标的回收率进行确认,若净化内标的回收率超出40%~130%的范围,则应查找原因,重新进行提取和净化操作。

2) 检出限确认:应对仪器检出限、方法检出限和样品检出限进行检验和确认。

① 仪器检出限:经常对仪器进行检查和调谐,确认仪器检出限低于规定值(0.05pgTCDD),当改变测量条件时,要检验和确认仪器检出限。

② 方法检出限:通过对加标空白的重复测定求出方法检出限。应定期确认方法检出限,特别是当样品制备或测试条件改变时,必须检验和确认方法检出限。应当注意,不同的实

验条件或操作人员可能得到不同的方法检出限。

③样品检出限：用方法检出限推算样品检出限，确保样品检出限低于评价对象标准限值的1/30。对每一个样品都要计算样品检出限。

④样品测定时的检出限确认：在分析实际样品时，若有未检出的2,3,7,8-位氯代异构体，则应对该次测定进行检出限检验和确认。在2,3,7,8-位氯代异构体色谱峰附近的基线上求出噪声 N 的大小，在标准溶液的色谱图上找一个相当于3倍噪声(3 N)高度的峰，求出峰面积，对照校准曲线求出对应的测定值，该值应小于或等于方法检出限。若大于方法检出限，应查找原因，重新进行样品制备或分析操作。

3) 空白试验：本方法规定了三种空白试验：操作空白、试剂空白、方法空白。操作空白用来检查样品制备过程的污染程度；试剂空白检验分析仪器的污染情况；方法空白是对采样、制样到分析测定全过程的污染检验。空白值高可以降低分析灵敏度，减少测定值的可信度，因此，应保证空白值越低（最接近于零的数值）越好。有条件的话，样品制备应尽可能地在洁净空间内操作。

①操作空白：准备一份与实际采样相同的采样材料，按照操作规程进行样品制备和仪器分析，为操作空白。操作空白试验的目的是为了建立一个不受污染干扰的分析环境。

如果样品前处理过程中的污染能够得到充分地控制，就不必每次实验都进行操作空白试验。但在下列情况下，必须进行操作空白试验：

a. 样品制备过程有重大变化时，如使用新的试剂或仪器（器具），或者修理过的仪器再次使用等情况。

b. 在测定可能发生污染的样品时（如高浓度样品的操作）。

②试剂空白：任何样品的仪器分析都应该同时分析待测样品溶液所使用的溶剂作为试剂空白。所有试剂空白测试结果应低于方法检出限。

③方法空白：方法空白试验的目的是检查从准备采样到样品分析全过程中存在的污染情况。方法空白试验的频率约为采样总数的10%，方法空白低于操作空白时，污染可忽略不计。若方法空白值较高，但是样品测定值远大于方法空白值，则可以从样品实测值中扣除方法空白值。而如果方法空白值接近甚至大于样品实测值，则被认为是分析失误或操作异常，应查找污染原因，消除污染后重新分析。

如果整个操作过程能较好地避免污染，已经取得的方法空白值均较低，则不必每次分析都进行方法空白试验。

4) 平行样：平行样试验频率取样品总数的10%左右。对于17种2,3,7,8-位氯代异构体，平行实验结果取平均值，平行样测定值应在平均值的±30%以内。

5) 标准物质：要使用确保可靠溯源的标准物质。标准溶液应当装在密封的玻璃容器中，以防止由于溶液蒸发引起的浓度变化。标准溶液应当贮存在避光、制冷等控制条件之下。

(3) 操作要求

1) 采样，采样时应注意下列事项：

①采样器材的准备和保存：采样装置和材料（过滤材料、吸附材料等）应当在使用之前充分洗净，应使用空白试验值为零的装置。吸附材料应贮存在密闭、干燥容器中以避免污染。

②采样器的安装和使用：安装工具和采样器部件应冲洗干净以减少引起污染的可能性。

固定好所有组件，检查仪器气密性。废气采样时冲击瓶必须保持在 6℃ 以下，过滤和吸附单元应避光使用。

③ 气体流量计：应保证气体流量计达到方法的精确度要求，并且定期校准。

④ 样品的代表性：采集的样品要有代表性，废气采样应当避开采样对象的不稳定工作阶段，即至少在工作条件稳定 0.5h 后开始采样。

如果采样过程中出现故障或其他变化，则应详细记录故障或变化情况以及采取的措施和效果。操作人员应在记录上签名。

⑤ 样品的贮存和运输：采集到的样品应被贮存在密闭容器内以防泄露或被周围环境所污染。样品运输或贮存时应避光，应尽快处理和分析。

2) 样品制备。样品制备过程中应注意以下事项：

① 样品的提取：液相样品应严格掌握萃取条件，固体样品在索氏提取之前应得到充分干燥。样品中的水分会严重降低索氏提取效率。

② 硫酸处理-硅胶柱净化或多层硅胶柱净化：应确认淋洗后的样品溶液着色不明显。如果净化柱的填充材料类型或活性有改变或者选用了不同类型的溶剂或用量，则必须用标准样品进行淋洗试验，以确定最佳实验条件，保证样品中的二噁英异构体不会发生个别损失。

③ 氧化铝柱净化：氧化铝的极性可能因生产批次以及开启封口后的贮存时间和贮存条件的不同而有很大变化。在氧化铝活性较低时，1,3,6,8-TCDD 和 1,3,6,8-TCDF 可能过早地被淋洗到第一组分，而 OCDD 和 OCDF 则可能保留在淋洗柱中，而部分 PCBs 被淋洗到样品组分中。因此，一定要进行淋洗试验，以确定最佳实验条件。

3) 定性和定量。仪器分析以及二噁英定性和定量时应注意以下事项：

① 仪器调试：仪器应当被调整到能够准确、可靠地测定样品的工作状态。通过考察仪器响应的线性、稳定性、可能存在的干扰及其程度、消除或减小干扰的方法等手段确保分析的可靠性。

② 气相色谱：确保响应的稳定性以及色谱峰有效分离。保留时间的变动通常是由于分离柱的性能退化引起的，如果分析目标化合物不能与其他化合物充分分离，可以尝试把色谱柱的一端或两端截掉 10~30cm；如果问题仍没有解决，则要更换新的色谱柱。

③ 质谱仪：用质量校准物质通过仪器的质量校准程序来校准质量数和调谐分辨率。检查仪器的基本参数，并注意分辨率的稳定性。

④ 仪器操作条件：从毛细管色谱柱得到的峰宽大约是 5~10s 时，为了取得足够的数据点，选择离子的检测周期应该小于 1s。一次分析所能设定的监视通道数目主要取决于灵敏度要求，不宜随便设定。

可以按照色谱图上每个峰的保留时间对色谱峰进行分组，归入不同的时间窗口。在这种情况下，要保证相应内标物质的色谱峰出现在各组对应的时间窗口中。

⑤ 仪器的维护：为了维持气相色谱/质谱联用仪的工作性能，应定期检查和维护。尤其是气相色谱接口和离子器容易受到油污，引起分辨率、灵敏度降低，必须经常进行更换或清洗。

⑥ 仪器灵敏度波动：每次测定应加测中等浓度的标准溶液，考察灵敏度波动情况，相对响应因子与制作校准曲线时的结果相比，变化不应超过±35%，否则应查找原因，重新测定。另外，若保留时间在一天之内变动±5%以上，或者相对于内标物质的相对保留时间

在 1d 之内变动 $\pm 2\%$ 以上, 则应查找原因, 重新测定。

⑦校准曲线的检验: 应定期对校准曲线加以检验, 测定几个标准溶液, 取得相对响应因子, 与制作校准曲线时得到的相对响应因子加以对比。或者直接测定制作该校准曲线时测量的实际样品, 并与当初的结果加以对比。如果对比结果差别超过 $\pm 35\%$, 则应查找原因, 重新检验或制作校准曲线。

(4) 异常值和错误值的处理

如果仪器灵敏度的波动很大, 空白值很高, 并且平行实验结果差别很大, 则测量结果不可信, 有必要重新测定。这不仅导致人力、物力和时间的浪费, 而且使整个分析的可靠程度甚至实验室的分析能力受到怀疑, 因此, 必须进行严格的管理和质量控制以确保不要出现异常值和错误值。一旦出现, 要对异常值和错误值出现的背景和过程细节进行全面调查和研究, 制定应对方案, 并进行详细的记录, 以防止将来再次出现类似情况。

(5) 分析记录

记录、整理并保存下列信息:

- ①采样器调试和校准。
- ②采样材料和试剂的准备、处理和贮存条件等。
- ③采样过程纪录: 方法、采样点位、日期和时间、气压、采样时段和采样量等。
- ④样品制备操作程序。
- ⑤分析仪器的调谐、校准和操作。
- ⑥定性和定量信息。

(6) 测试报告

测试报告宜采用表格的形式, 表中应包括测定对象、实测浓度、换算浓度(含氧量换算)、所采用的毒性当量因子以及毒性当量浓度等内容。应保存样品检出限、原始记录、磁盘文件等资料, 内容包括:

- ①样品号和其他标识号。
- ②采样纪录。
- ③分析日期和时间。
- ④提取和净化纪录。
- ⑤提取液分取情况。
- ⑥内标添加纪录。
- ⑦进样前的样品体积及进样体积。
- ⑧仪器和操作条件。
- ⑨色谱图、磁盘文件和其他原始数据纪录。
- ⑩测试报告。

第三章 农药类化合物

一、有机氯农药和多氯联苯

有机氯农药和多氯联苯由于半衰期长、在环境中稳定性高、易积累于生物体内，广泛存在于环境中。一些有机氯农药和多氯联苯已被确认为对哺乳动物具有致癌性作用和对人体健康有危害。因此测定大气中有机氯农药和多氯联苯对保护人体健康和研究污染物的迁移、转化规律具有重要的意义。

气相色谱法 (C)

1. 原理

本方法采用 PUF (聚氨酯泡沫塑料) 作为吸附剂，用中流量 (流速为 $0.225\text{m}^3/\text{min}$) 的采样泵采样，使有机氯农药和多氯联苯吸附在 PUF 吸附剂上，用含 10% 乙醚的正己烷进行萃取，萃取液通过适当的处理后用气相色谱 (FID 检测器) 进行测定。该方法也可以捕集大气中的有机磷农药和氨基甲酸酯类农药，用气相色谱 (NPD 或 FID 检测器) 测定有机磷农药，用 HPLC 测定氨基甲酸酯类农药。

2. 仪器和试剂

- ①索氏提取器：300ml。
- ②K-D 浓缩器：500ml，带 10ml 的刻度浓缩管。
- ③丙酮：色谱纯或分析纯 (使用之前需要重蒸馏)。
- ④正己烷：色谱纯或分析纯 (使用之前需要重蒸馏)。
- ⑤无水硫酸钠：分析纯，使用之前在 400°C 马弗炉焙烧 4h。
- ⑥异辛烷：色谱纯或分析纯 (使用之前需要重蒸馏)。
- ⑦硅胶：农药级的质量。
- ⑧有机氯和多氯联苯的标准溶液：该标准可以直接购买或用异辛烷配制成 $1.0\text{mg}/\text{ml}$ 。
- ⑨有机氯农药和多氯联苯的使用液：用异辛烷或正己烷稀释成所需的浓度。
- ⑩四氯间-二甲苯和十氯联苯 ($1\mu\text{g}/\text{ml}$)：该标准可以直接购买或用异辛烷配制成 $1\mu\text{g}/\text{ml}$ 。
- ⑪异狄氏剂和 4,4'-DDT 的混合溶液：用异辛烷配制固体异狄氏剂和 4,4'-DDT 成 $1.0\text{mg}/\text{ml}$ 或购买液体标准溶液。

②异狄氏剂和4,4'-DDT的混合使用液：用异辛烷或正己烷稀释狄氏剂和4,4'-DDT成标准曲线的中间浓度。

3. 采样夹的准备及样品提取

采样夹采用内径为60mm（外径65mm）×长125mm的硼玻璃制成的圆型采样筒，内装PUF吸附剂，在采样夹的上部装有一个直径为102mm的圆型滤膜夹，滤膜的支持体为16目不锈钢筛网。

①滤膜使用玻璃纤维滤膜，使用之前在马弗炉400℃加热5h。

②PUF夹，用内径为6cm的圆形切割刀切成75cm的圆块。

③PUF的净化：PUF初次使用时在索氏提取器内用丙酮以每分钟四个循环的速度提取16h（也可以依次使用甲苯、丙酮、二乙醚：己烷（1：10，V/V）进行提取），然后使用真空干燥箱在室温下干燥4h，直到无有机气味为止，或者在密封干燥器内用氮气干燥。当PUF重新使用时，应使用二乙醚：己烷（1：10，V/V）进行净化，净化后的PUF用被己烷冲洗的铝箔包裹，放在密封盒中保存，保存时间超过30d时应重新进行净化。净化后，每对PUF和滤膜上的单个化合物<10ng，对于多组分如PCB，空白水平<100ng。

④在PUF和滤膜上有机物的提出和浓缩：将玻璃纤维滤膜和PUF一起放在索氏提取器中，然后在PUF上加入替代品化合物，在加入300ml萃取剂10%（V/V）二乙醚-己烷后，以每小时至少二个循环提取18h。待索氏提取器冷却后，将提取液通过10cm厚的硫酸钠干燥后，转移到500ml的K-D浓缩器中，加入1~2粒干净的沸石，在50℃的水浴中进行浓缩，浓缩液接近10ml时，用5ml的正己烷冲洗K-D浓缩器，然后浓缩到10ml进行分析，如果样品的浓度很低，可以将浓缩液在50℃的水浴上用氮气微吹浓缩到1ml或0.5ml。

4. 采样装置

本方法的采样装置由玻璃纤维滤膜、装有PUF的玻璃采样夹和采样器组成。采样器的采样速率应达到0.114~0.285 m³/min，采样器在下列的情况下均应该进行校正：

- ①新使用的采样器。
- ②经过维修的采样器。
- ③任何点的采样速率对校正曲线的偏差大于7%。
- ④每次采样前后。
- ⑤使用不同的吸附剂。

5. 分析程序

①色谱柱的选择：有机氯农药和多氯联苯的分析，选择30m×0.25mm，30m×0.32mm，30m×0.5mm的DB-5毛细管色谱柱均可，使用双柱最佳，使用双柱时一根柱选用非极性柱如DB-5或DB-608，另一根柱选用极性柱DB-1701，如果只用单柱分析，综合考虑分离度和进样量两方面的因素，选择30m×0.32mm的色谱柱尤其专用于有机氯农药分析的色谱柱较好。

②色谱条件：进样口温度200℃，检测器（ECD）温度300℃，升温条件80℃（1min）→10℃/min→150℃→1min→6℃/min→275℃→10min。

③有机氯农药和多氯联苯选用的替代品为四氯间-二甲苯和十氯联苯，另外八氯萘也可

以作为替代品。

6. 标准曲线和样品分析

①仪器行为校验：标准曲线测定之前，首先向色谱中进异狄氏剂和4,4'-DDT的使用液，测定异狄氏剂和DDT的降解程度，只有DDT的降解量 $\leq 20\%$ ，DDT和异狄氏剂总的降解量 $\leq 30\%$ 时，则色谱系统满足有机氯农药的分析要求。如果只进行PCB的分析，可不进行此项检验。DDT和异狄氏剂的百分降解量如下：

$$\text{DDT}\% = \frac{(\text{DDE} + \text{DDD})\text{的检出量}(\text{ng})}{\text{DDT的进样量}(\text{ng})} \times 100$$

$$\text{异狄氏剂}\% = \frac{(\text{异狄氏酮} + \text{异狄氏醇})\text{的检出量}(\text{ng})}{\text{异狄氏剂的进样量}(\text{ng})} \times 100$$

$$\text{总降解量}\% = \text{DDT}\% + \text{异狄氏剂}\%$$

②系统的校正：至少用三个不同浓度的校正标准来进行仪器的校正，最低的浓度应接近方法的检测限，如三个标准的响应因子的相对标准偏差低于20%，则认为校正是线形的。原始校正应有第二个独立来源的标准进行确认，回收率应在85%~115%的范围内。

③每天或每分析10个样品均应进行中间浓度检验，如果中间浓度值与真实值浓度偏差 $\leq 15\%$ ，替代品的回收率落在60%~120%之间，样品的分析结果可以接受。

7. 萃取液的净化

①对于萃取液中含有极性化合物如目前大气中的酚类化合物等，在样品分析之前必须进行净化，净化的方法为：用内径为2mm、长15cm的玻璃管装填活性氧化铝，然后用10ml正己烷淋洗，再将10ml的萃取液用氮气吹气浓缩到1ml并加到玻璃净化柱上，用10ml正己烷以0.5ml/min的速率淋洗，最后将淋洗液调到10ml用于分析。

②如果样品中同时含有有机氯农药和多氯联苯，在分析之前可用硅胶分离有机氯农药和多氯联苯，然后分别测定PCB和有机氯农药。

8. PCB混合物的定量分析

PCB的分析首先通过比较样品与标准PCB Aroclor 1242、1248、1254、1016/1260特征峰及峰形状，以最佳匹配的作为定性的依据，然后选择每一种混合物中3~5个峰（一般为最高峰）作为定量峰，将每一个峰计算出的浓度取平均值作为样品中PCB的浓度值。

9. GC-MS测定农药和多氯联苯

GC-MS的单离子检测（SIM）的灵敏度很高，可以与NPD和ECD的灵敏度相媲美，它完全可以用于多类农药和PCB的测定。GC-MS方法所用的替代品为三联苯- d_6 ，用内标法定量。所用的内标为1,4-二氯苯、苯- d_6 、萘- d_{10} 、菲- d_{10} 、蒽- d_{12} 、茈- d_{12} 。

10. 计算

(1) 萃取液中化合物浓度的计算

$$A = 1000 \times \left(\frac{A_c \times V_e}{V_i} \right)$$

式中: A ——萃取液中化合物的总量, ng;

A_c ——由曲线得出的进入色谱柱的分析物质的量, ng;

V_e ——萃取液的体积, ml;

V_i ——进样量, μl ;

1000—— μl 转换成 ml 的转换因子。

(2) 气体中化合物的浓度的计算

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

式中: C ——气体中分析物质的浓度, ng/m^3 ;

V_s ——标准状态下 (0°C , 101.325kPa) 的采样总体积, m^3 。

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

式中: V ——实际采样体积, m^3 ;

P ——采样时的大气压, kPa ;

t ——采样时的温度, $^\circ\text{C}$ 。

(3) 替代品的回收率

$$RV\% = \left[\frac{S}{S_s} \right] \times 100$$

式中: RV ——替代品的回收率;

S ——替代品的分析量, ng;

S_s ——替代品的加入量, ng。

(4) 使用内标进行定量时相对响应因子 (RRF) 的计算

$$RRF = \frac{I_s \cdot C_x}{I_x \cdot C_s}$$

式中: I_s ——目标化合物的峰面积;

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

I_x ——内标化合物的峰面积;

C_x ——内标化合物的浓度, $\text{ng}/\mu\text{l}$ 。

(5) 样品中分析物质浓度的计算

$$C_x = \left[\frac{I_s \cdot C_s}{RRF \cdot I_x} \right]$$

11. 质量保证和质量控制

①过程空白: 每批约 20 个滤膜/PUF 夹应该进行一次空白分析。

②现场空白: 每次采样至少应带一个滤膜/PUF 夹到现场但不进行采样, 然后连同样品一起带到实验室, 按样品的分析程序进行分析, 此结果作为现场空白。

③溶剂空白：在每批样品的分析期间，按样品的分析过程除不进行滤膜/PUF 火的萃取外进行分析，分析的结果作为试剂空白。

④过程空白、试剂空白和现场空白单个化合物的含量应不超过 10ng，多组分农药和 PCB 的含量不超过 100ng。

二、甲基对硫磷

(一) 气相色谱法 (B)

气相色谱法测定甲基对硫磷 (甲基 E605) 的方法灵敏度高，选择性好，盐酸萘乙二胺分光光度法所需设备简单，干扰物较多。

1. 原理

用装有 101 白色酸洗担体的采样管富集空气中的甲基对硫磷后，加乙酸乙酯解吸，经 1.5% OV-17 Shimadite W AW DMCS 柱分离，火焰离子化检测器测定，以保留时间定性，外标法定量。

本方法检出限为：0.1ng/5μl，当采样体积为 60L，解吸液体积为 5.00ml 时，最低检出浓度为 $1.7 \times 10^{-3} \text{mg/m}^3$ 。

2. 仪器

①采样管：长 10cm，内径 5mm 玻璃管，填装 500mg 101 白色酸洗担体，两端塞少许玻璃纤维。

②具塞刻度管：5ml。

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：长 1m、内径 3mm 玻璃柱，任选以下一种固定相：

a. 1.5% OV-17 Shimadite W AW DMCS (80~100 目)。

b. 0.2% OV-17+2.8% OV-210 Chromosorb W AW DMCS (80~100 目)。

c. 5% SE-30 Shimadite W AW DMCS (80~100 目)。

3. 试剂

①乙酸乙酯。

②101 白色酸洗担体：60~80 目。

③甲基对硫磷标准溶液：称取 0.0500g 甲基对硫磷 $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$ ，化学名 *O,O'*-二甲基-*o*-(对硝基苯基)硫代磷酸酯，又名甲基 E605]于小烧杯中，用 10ml 乙酸乙酯溶解，定量移入 50ml 容量瓶中，用乙酸乙酯稀释至标线，摇匀，作为贮备液，每毫升贮备液含甲基对硫磷 1.00mg，置冰箱保存。临用时用乙酸乙酯将上述标准贮备液稀释成浓度为 0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00μg/ml 的标准溶液。

4. 采样

将装有 101 白色担体的采样管与空气采样器相连, 使采样管垂直于地面, 令气样自下而上通过采样管, 以 1L/min 流量采样 60L。

5. 步骤

(1) 色谱条件

柱温: 190℃; 检测器温度: 220℃; 气化室温度: 200℃。

载气: 氮气流量 50ml/min; 燃气: 氢气流量 70ml/min; 助燃气: 空气流量 60ml/min。

(2) 标准曲线的绘制

取各种浓度的甲基对硫磷标准溶液 5.00μl 注入色谱仪, 以峰高对甲基对硫磷含量 (μg), 绘制标准曲线。

(3) 样品测定

在采集有样品的采样管中, 滴加乙酸乙酯, 用具塞刻度管收集 5.00ml 解吸液, 以下步骤同标准曲线的绘制。

6. 计算

$$\text{甲基对硫磷}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_0} \cdot F$$

式中: W ——甲基对硫磷含量, μg;

V_0 ——标准状态下的采样体积, L;

F ——解吸液定容体积与进样体积之比。

7. 说明

① 101 白色酸洗担体、弗罗里硅土和 D₂₀₂₀ 树脂都是甲基对硫磷的良好吸附剂, 其中 101 白色酸洗担体对杂质组分吸附较少, 不需预处理, 选材方便。所以作为采样用的吸附剂, 以 101 白色酸洗担体为最佳。

② 测定浓度范围 0.16~4μg/ml 的加标样, 六次测定的变异系数小于 3.3%, 回收率在 93% 以上。

③ 实验表明, 用 3ml 乙酸乙酯解吸时, 回收率即可达 90% 以上, 用 5ml 解吸液时, 可以把吸附在 101 白色酸洗担体上的样品全部解吸下来。

(二) 盐酸萘乙二胺分光光度法 (B)

1. 原理

用装有 101 白色酸洗担体的采样管富集空气中的甲基对硫磷, 经处理后制成乙醇水溶液。在酸性条件下, 用三氯化铁将甲基 E605 分子中的硝基还原成氨基, 再经重氮化后, 与盐酸萘乙二胺偶合生成紫红色偶氮化合物, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。

本方法采用重氮化、偶合反应。芳香胺类或能还原成胺的硝基苯类化合物, 均会产生颜色而干扰测定。

作为生产原料的对硝基酚钠，与甲基对硫磷有相同的显色基团，也可发生显色反应。但其含量在 $10\mu\text{g}$ 以下时，只要样品显色 10min 后尽快比色，对测定无显著干扰。

本方法检出限为 $0.5\mu\text{g}/5\text{ml}$ ，当采样体积为 60L 时，最低检出浓度为 $0.008\text{mg}/\text{m}^3$ 。测定范围为 $0.01\sim 5.00\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

① 吸附采样管：长 10cm、内径 4~5mm 的玻璃管，填充 500mg 101 白色担体，两端塞少许玻璃纤维。

② 具塞刻度管：10ml。

③ 空气采样器：流量范围 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。

④ 分光光度计。

3. 试剂

① 101 白色酸洗担体，60~80 目。

② 15% (V/V) 三氯化钛盐酸溶液。

③ 20% (V/V) 乙醇溶液。

④ 2.0% (m/V) 氨基磺酸铵溶液，临用现配。

⑤ 3.2% (m/V) 亚硝酸钠溶液，临用现配。

⑥ 8.0mol/L 盐酸溶液。

⑦ 1.0% (m/V) 盐酸萘乙二胺 (N-甲基萘基盐酸二氨基乙烯) 溶液。

⑧ 甲基对硫磷标准贮备液：称取 0.0500g 甲基对硫磷晶体，溶解于无水乙醇，定量移入 25ml 容量瓶中，用无水乙醇稀释至标线，摇匀，作为标准贮备液。每毫升贮备液含甲基对硫磷 2.00mg，置冰箱保存。

⑨ 甲基对硫磷标准中间液：取贮备液 10.00ml 于 100ml 容量瓶中，用乙醇稀释至标线，此中间液每毫升含甲基对硫磷 $200\mu\text{g}$ ，临用现配。

⑩ 甲基对硫磷标准使用液：取中间液 5.00ml 于 100ml 容量瓶中，用 20% 乙醇溶液稀释至标线。此使用液每毫升含甲基对硫磷 $10.0\mu\text{g}$ ，临用现配。

4. 采样

同本节 (一) 气相色谱法。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

① 取七支 10ml 具塞比色管，按表 6-3-1 配制标准系列。

表 6-3-1 甲基对硫磷标准系列

序号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液(ml)	0	0.10	0.30	0.50	1.00	1.50	2.00
20%乙醇溶液(ml)	5.00	4.90	4.70	4.50	4.00	3.50	3.00
甲基对硫磷含量(μg)	*	1.0	3.0	5.0	10.0	15.0	20.0

②加 15%三氯化铁溶液 0.05ml 和 8.0mol/L 盐酸溶液 0.20ml, 混匀, 放置 5min。

③加 3.2%亚硝酸钠溶液 0.10ml, 混匀, 放置 5min。

④加 2.0%氨基磺酸铵溶液 1.00ml, 振荡至不产生气泡为止, 放置 5min。

⑤加 1.0%盐酸萘乙二胺溶液 0.50ml, 混匀, 放置 10min。

⑥在波长 560nm 处, 用 1cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度 (A) 和试剂空白吸光度 (A_0), 以 $(A - A_0)$ 对甲基对硫磷含量 (μg), 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

在采有样品的采样管中滴加丙酮, 用具寒刻度管收集 5.00ml 解吸液, 用氮气流将解吸液小心浓缩至近干。加 20%乙醇溶液 5.00ml 溶解残留物, 以下按标准曲线绘制步骤②~⑥进行。

6. 计算

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

式中: C ——甲基对硫磷的浓度, mg/m^3 ;

W ——甲基对硫磷含量, μg ;

V_n ——标准状态下的采样体积, L。

7. 说明

①样品用 20%乙醇溶液溶解时, 若发现混浊现象, 仍可按原操作步骤继续进行。但在加入显色剂 10min 后, 需将显色溶液移入 60ml 干燥的分液漏斗中, 加入用 20%乙醇溶液饱和过的石油醚 5ml, 振荡 10 次, 静置分层。取水相, 测定吸光度。

②当三氯化铁溶液由紫红色变成暗褐色时, 表示已被氧化为四价铁, 不能继续使用。需往三氯化铁溶液中加入 1~2 粒锌粒, 放置过夜, 过滤后溶液又呈紫色, 可继续使用。

③过量的亚硝酸钠须用氨基磺酸铵除尽。

④试样的显色反应适宜温度为 20~30℃, 若室温较低时, 可在恒温水浴中进行。

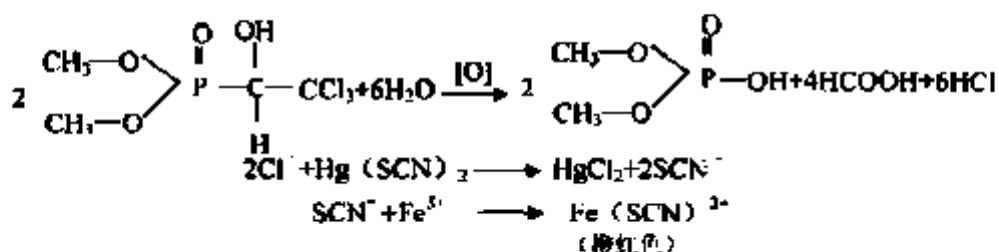
三、敌百虫

硫氰酸汞分光光度法 (B)

1. 原理

空气中的敌百虫经乙醇溶液吸收并在碱性溶液中水解, 游离出氯离子。在酸性溶液中, 氯离子与硫氰酸汞反应生成难电离的二氯化汞, 置换出硫氰酸根离子, 硫氰酸根离子与高铁离子作用生成橙红色络合物, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。

反应式如下:



空气中氯化氢、颗粒物中氧化物及水解后生成氯离子的其他有机氯化物(如三氯乙醛),干扰测定。样品经水解后,测定总氯离子含量。另测定在中性溶液中不经水解样品中的氯离子含量,从二者之差可计算出敌百虫含量。在敌百虫吸收管前串一内装硝酸银-硝酸溶液的吸收管,可除去三氯乙醛的干扰。

本法检出限为 $2\mu\text{g}/2\text{m}^3$, 当采样体积为 60L , 吸收液体积为 5.00ml , 取 2.00ml 测定时, 最低检出浓度为 $0.07\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①水解管: 长 20cm , 直径 15mm 的玻璃试管, 见图 6-3-1。
- ②棕色 U 型多孔聚板吸收管。
- ③大型气泡吸收管。
- ④具塞比色管: 10ml 。
- ⑤空气采样器: 流量 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ⑥电热恒温水浴锅。
- ⑦分光光度计。

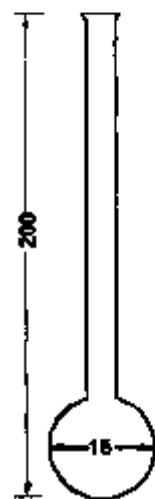


图 6-3-1 水解管

3. 试剂

- ①敌百虫吸收液: 10% (V/V) 乙醇(重蒸)溶液。
- ②三氯乙醛吸收液: 在浓硝酸中分次加少许硝酸银使其达到饱和。
- ③氢氧化钠-乙醇溶液: 将 4.0g 氢氧化钠溶解于 10% 乙醇溶液中, 并稀释至 100ml 。
- ④(1+2) 硝酸溶液。
- ⑤硫氰酸汞-乙醇饱和溶液: 将 0.40g 硫氰酸汞用 100ml 无水乙醇浸泡一周后, 取上清液使用。
- ⑥硫酸铁铵硝酸溶液: 称取 12.0g 硫酸铁铵, 溶解于(1+2)硝酸溶液, 并稀释至 100ml , 如浑浊应过滤。

⑦氯化钾标准溶液: 称取 0.2104g 氯化钾(基准试剂, 105°C 干燥 2h), 用敌百虫吸收液(10% 乙醇溶液)溶解后, 移入 1000ml 容量瓶中, 加吸收液至标线, 作为贮备液。每毫升贮备液含氯离子 $100.0\mu\text{g}$, 使用时, 用吸收液稀释成每毫升含氯离子 $20.0\mu\text{g}$ 的标准溶液。

4. 采样

将盛有 5ml 三氯乙醛吸收液的大型气泡式吸收管与盛有 5ml 敌百虫吸收液的 U 型多孔聚板吸收管(棕色)串联, 以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 的流量, 采气 $40\sim 60\text{L}$, 长时间采样, 乙醇挥发,

需随时补充。敌百虫比重较大，采样器安放位置不宜过高，距地面 1.5m 即可。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取七支 10ml 具塞比色管，按表 6-3-2 制备标准系列。

表 6-3-2 敌百虫标准系列

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
吸收液(ml)	2.00	1.90	1.80	1.60	1.40	1.20	1.00
氯离子含量(μg)	0	2.0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0

②各管中加入氢氧化钠-乙醇溶液 0.20ml。

③各管加入 (1+2) 硝酸溶液 0.50ml，硫酸铁铵硝酸溶液 1.00ml，硫酸水-乙醇溶液 1.00ml，混匀，放置 10min。

④在波长 470nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度，以吸光度对氯离子含量 (μg) 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

将采集的敌百虫吸收液移入 10ml 比色管中，用少量吸收液洗涤吸收管，洗涤液并入比色管中，使总体积为 5.00ml。从比色管中吸取 2.00ml 样品溶液，放入水解管中，加 0.20ml 氢氧化钠-乙醇溶液，混匀，于 90~95℃ 水浴中水解 15min，冷至室温后，按绘制标准曲线步骤③和④操作，测定吸光度，查标准曲线，得到氯离子总含量 W_A (μg)。

为测定空气中氯化氢、颗粒物中氯化物等含量，另取 2.00ml 样品溶液，加 0.20ml 吸收液，在中性溶液中不经水解，直接按绘制标准曲线步骤③④操作，测定吸光度，查标准曲线，得到其他氯化物的含量 W_B 。

6. 计算

$$C(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W_A - W_B) \times 2.42 \times 1.09}{V_s} \times \frac{5.00}{2.00}$$

式中：C——敌百虫浓度， mg/m^3 ；

W_A ——样品溶液中氯离子总含量，μg；

W_B ——未经水解的样品溶液中氯离子含量，μg；

2.42——从氯离子含量换算为敌百虫含量的系数；

1.09——修正系数；

V_s ——标准状态下的采样体积，L。

7. 说明

①试剂空白液的吸光度较高而且不稳定，应检查水和所有试剂的含氯量，每换一批试剂需多次测定试剂空白液吸光度，在测得稳定数值之后，再绘制标准曲线及测定样品。

②为避免水解时乙醇蒸发，须使用本法规定的水解管，水浴的液面略高于溶液的液面

即可,同时每批水解管做一个不含敌百虫的空白对照管,以校正操作误差。

③当空气中氯化氢、颗粒物中氯化物的含量较敌百虫含量高得多时,用本差减法测定敌百虫的误差较大。

④实验结果表明:

a. 敌百虫在中性或酸性溶液中也有微量水解(约6%)。

b. 分别以氯化钾和敌百虫为标准,绘制吸光度对氯离子浓度($\mu\text{g}/2\text{ml}$)的标准曲线时,其斜率稍有差异(各为0.0160和0.0156)。所以在用氯化钾作标准时,需对计算结果进行校正,校正系数:

$$K = \frac{b_{\text{KCl}}}{b_{\text{敌}}}(1+c)$$

式中: b_{KCl} ——氯化钾标准曲线斜率;

$b_{\text{敌}}$ ——敌百虫标准曲线斜率;

c ——中性溶液中敌百虫的水解率。

经几个实验室测定 b_{KCl} 、 $b_{\text{敌}}$ 及 c 后,计算出 K 值为 1.09。有条件的实验室最好使用敌百虫标准品 BW 1103 配制标准溶液。

⑤敌百虫(CH_3O)₂P(O)C(OH)HOCl₂, 化学名称 *O,O'*-二甲基 (2,2,2-三氯-1-羟基乙基)磷酸酯,分子量 257.45,从氯离子含量换算为敌百虫含量的系数为 $257.45/3 \times 35.45 = 2.42$ 。

⑥吸收管、比色管、吸管、比色皿等不要用自来水洗涤,以防氯离子沾污,用去离子水或蒸馏水洗净后可用试剂空白液检查,再洗净后使用。试验过程中应注意防尘。

⑦敌敌畏水解也生成氯离子,干扰敌百虫的测定。

四、敌百虫和敌敌畏

间苯二酚荧光法 (C)

1. 原理

敌敌畏和敌百虫在碱性溶液中水解后与间苯二酚反应生成荧光性的化合物,该化合物的荧光强度与敌敌畏和敌百虫的含量成正比。

由于敌敌畏和敌百虫水解的产物相同,因此当敌敌畏和敌百虫同时存在时测定的是两种农药的总量,其他有机磷农药水解后与间苯二酚均不生成荧光化合物。一般情况下,氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子、氟离子均不干扰测定,只有当 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度高于 1.0mg/L 时将猝灭荧光。

方法的检出限为 0.1mg/L ,当采样体积为 15L 时,方法最低检出浓度为 0.07mg/m^3 。

2. 仪器

- ①仪器: 荧光分光光度计。
- ②空气采样器: 流量 $0 \sim 1.0\text{L}/\text{min}$ 。

3. 试剂

- ①1.0% 间苯二酚水溶液,临用现配。

②敌百虫和敌敌畏标准储备液 (1.00g/L): 准确称出 0.5000g 敌百虫 (或敌敌畏) 用丙酮溶解, 在容量瓶中用丙酮稀释至 500ml。

③敌百虫和敌敌畏标准使用液 (50.00mg/L): 取 5.0ml 储备液用丙酮稀释至 100ml。

④0.5% 氢氧化钠溶液。

⑤10% 乙醇水溶液。

⑥所用的水为去离子水, 所用的试剂均为分析纯。

4. 采样

将盛有 10ml 10% 乙醇吸收液的多孔玻璃吸收管与采样器连接, 以 0.5L/min 的流量采气 30min。敌百虫比阻较大, 采样器安放位置不宜过高, 距地面 1.5m 即可。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

取六支 25ml 比色管, 各加入 10% 的乙醇吸收液 10ml, 再分别加入 0、5、10、15、20、25 μ g 的敌百虫 (或敌敌畏), 0.5% 的氢氧化钠溶液 2.40ml, 1.0% 的间苯二酚溶液 0.6ml, 用水稀释至刻度摇匀。于沸水浴中加热 2min, 取出后用自来水冷却至室温, 以激发波长为 492nm, 荧光波长为 521nm 处测定荧光强度。

(2) 样品的测定

将采集到的敌百虫 (或敌敌畏) 的吸收液移入 25ml 比色管中, 用少量吸收液洗涤吸收管, 洗涤液并入比色管中, 再按绘制标准曲线步骤进行操作, 测定吸光度。查标准曲线, 得到敌百虫 (或敌敌畏) 的含量 W (μ g)。

6. 计算

$$C = \frac{W}{V_0}$$

式中: C ——空气中敌百虫或敌敌畏的浓度, mg/m^3 ;

W ——样品溶液中敌百虫 (或敌敌畏) 含量, μg ;

V_0 ——标准状态下的采样体积, L。

7. 说明

利用模拟采样法测定回收率为 91%~102%, 相对标准偏差为 4.6%。

五、有机磷农药

气相色谱法 (C)

1. 原理

空气和废气中有机磷农药被 XAD-2 吸附剂吸附后, 用甲苯-丙酮混合溶液解吸, 用毛细柱气相色谱分离, 火焰光度检测器测定。

本方法所列有机磷农药的检测限和最小检出浓度见表 6-3-4。

2. 仪器

①采样器：采样管使用内径 11mm，外径 13mm，长 50mm 的玻璃管，采样管出气端外径 6mm，长 25mm。采样管粗端装有 270mg 20~60 目的 XAD-2 吸附剂，也可装有外径为 9~10mm 的石英纤维滤膜和聚四氟乙烯固定环，后段装有 140mg XAD-2。采样管前后两段用聚氨酯甲酸酯泡沫分开，后端用长的聚氨酯甲酸酯泡沫塞住。

注意：一些采样管填有玻璃纤维，它不适合用于极性较大的物质（如酰胺、磷酸胺和亚砷类有机磷农药）的采样，马拉硫磷在装有玻璃纤维采样管中，回收率较低或没有一定规律。

②采样泵：0.2~1L/min，用硅胶管、聚乙烯等软管连接采样器与采样管。

③带盖的 4ml 自动进样器样品瓶，带聚四氟乙烯（PTFE）内衬的盖。

④气相色谱仪，具火焰光度检测器，用于磷的测定，测定波长为 525nm，积分仪和柱子。

⑤注射器：5、10、50 和 100 μ l，用于配制不同浓度的标准溶液。

⑥容量瓶：500、10、2ml。

⑦小型超声波清洗器。

3. 试剂

①有机磷农药标准：准备每种农药的贮备液，用甲苯-丙酮 90:10 (V/V) 作溶剂。表 6-3-4 中的所有农药都配成 10mg/ml 的贮备液。

②甲苯：分析纯和优级纯。

③丙酮：优级纯，不含所分析的物质。

④解吸液：将 50ml 丙酮加到 500ml 容量瓶中，用甲苯稀释到刻度。

注意：如使用内标方法，内标液的配制：将浓度为 5mg/ml 的三苯基磷-甲苯溶液 1ml，加至 500ml 解吸液中。

⑤用于校准的溶液和中间液：取有机磷农药的贮备液，用解吸液稀释成浓度为 1.0mg/ml。

⑥纯净气：氮气，氢气，氦气，干空气。

4. 采样

①用流量计校定每一个采样泵。

②用柔韧的管子连接采样器和采样泵。采样器应垂直放置，粗端朝下，在人的呼吸区采样（离地面高约 1.5m）。

③采样器应在准确流速为 0.2~1L/min 下采样，采样总体积为 12~240L。

样品处理：

①打开采样管粗端，去掉 PTFE 固定环，将填充物和前部的 XAD-2 放入 4ml 样品瓶中；去掉聚氨酯甲酸酯泡沫塞，将后部的 XAD-2 放入另一个 4ml 样品瓶中。

②在每个试管中用 5ml 注射器或 2ml 移液管各加入 2ml 解吸液。

③将样品瓶浸入超声波水槽中超声 30min，也可在振荡器中振荡 1h。

④从每个 4ml 样品瓶中取 1~1.5ml 溶液加入 2ml 样品瓶中，盖上瓶盖并做标记，样品在 25℃可保存 10d，0℃时可保存 30d。

5. 步骤

①色谱条件：进样口温度 240℃，检测温度 180~215℃，柱头压力 15psi^{*}，检测器为具磷滤光片的火焰光度检测器。进样体积 1μl，用于有机磷农药分析的色谱柱及色谱升温条件见表 6-3-3。在表 6-3-3 条件下，有机磷农药在色谱柱上的保留时间见表 6-3-5。

②根据表 6-3-3 的色谱条件，用 3~5 个不同浓度点做标准曲线，用峰高或峰面积对分析物质进样量 (μg) (如果使用内标法，用分析物质的峰面积/内标物质峰面积对分析物质进样量 μg) 作回归方程，曲线的相关系数 ≥ 0.995。

③样品的测定：按照表 6-3-3 的色谱条件，将处理好的样品进样 1~2μl，如果峰高或峰面积超过曲线最高点，则用解吸液稀释后重新测定。

表 6-3-3 分析有机磷农药的色谱条件

固定相	DB-1(非极性)	DB-17(弱极性)	DB-1701(中性)	DB-210(中性)
柱长(m)	30	30	30	30
柱内径(mm)	0.32	0.32	0.32	0.32
膜厚(μm)	0.25	1.0	1.0	0.25
升温速度	初始柱温 100℃，以 3℃/min 升温速度升至 275℃	初始柱温 125℃，以 4℃/min 升温速度升至 275℃	初始柱温 125℃，以 4℃/min 升温速度升至 275℃	初始柱温 100℃，以 3℃/min 升温速度升至 250℃

6. 计算

①按下式计算样品中分析物质的浓度：

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b)}{V}$$

式中：C——被分析样品浓度，mg/m³；

W_f——采样管前段吸附剂中分析物质的含量，μg；

W_b——采样管后段吸附剂中分析物质的含量，μg；

B_f——采样管前段空白吸附剂中分析物质的含量，μg；

B_b——采样管后段空白吸附剂中分析物质的含量，μg；

V——采样体积 (0℃, 101.325kPa), L。

7. 质量保证和质量控制

①采样器在采样前或采样过程中发现流量有较大的波动时，均应该进行流量校正。

②每次样品分析前后必须进行中间浓度检验，如果样品多于 10 个时，每 10 个样品进行一次前后的中间浓度检验，如果中间浓度的实际值与曲线所得值的偏差 ≤ 15%，则样品的分析数据有效。

③每分析一批样品，必须测定一次吸附管前后 XAD-2 的空白。

* 1psi = 0.068 × 101.325kPa。

- ④每次采样时应做一个过程空白。
- ⑤当采样管后部 XAD-2 测定的数值大于前部 10% 时，应标明样品可能穿透或损失。
- ⑥每次采样，样品在 10 个之内和每 10 个样品应做一个平行样，平行样的偏差应 $\leq 25\%$ 。
- ⑦实验室加标回收实验：打开采样管粗端，加适量的标准溶液到前部石英纤维上，然后盖上盖，最少保持 1h，按样品的测定步骤将石英纤维与吸附剂一起解吸，然后进行测定，同时分析未加标样品。六次分析结果的回收率 $> 75\%$ ，标准偏差 $< \pm 9\%$ 。

B. 干扰

①由于分析的不确定性，样品分析时可以使用另一种不同极性色谱柱进行分析验证。如果在非极性柱和弱极性柱上进行分析 (DB-1 或 DB-5)，那么验证的柱子就应该使用极性柱 (DB-1701 或 DB-210，DB-210 的分离能力好于 DB-1701)。用相对保留时间可以很准确的进行定性分析。对砷磷、磷酸三丁酯、皮磷磷和磷酸三苯酯均可用做保留时间的参比化合物。

②一些有机磷化合物和有机磷农药可能与分析物质或内标化合物的峰重叠，这将引起目标化合物和内标峰积分错误。有机磷化合物包括磷酸三丁酯 (增塑剂)，磷酸 3-(2-丁氧基乙基) 酯 (橡皮塞子里的增塑剂)，磷酸三丁酯 (增塑剂)，磷酸三(邻甲苯)酯 (汽油添加剂、液压机液体、增塑剂、阻燃剂和溶剂中含有) 和磷酸三苯酯 (增塑剂、塑料阻燃剂、漆和房顶油毡纸)。

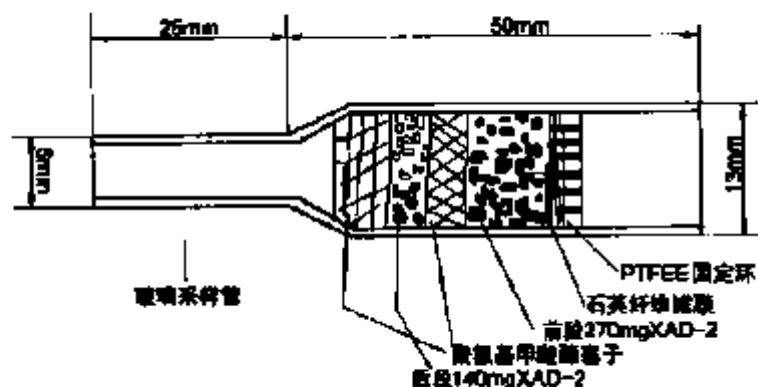


图 6-3-2 采样管示意图

表 6-3-4 有机磷化合物曲线范围、检测限和最低检出浓度

化合物名称		工作范围				检出限	
英文名称	中文名称	大气浓度 (mg/m^3)	样品 ⁽¹⁾ ($\mu\text{g}/\text{样品}$)	进入柱 内 ⁽²⁾ 的 量(ng)	进入柱 内 ⁽²⁾ 的 量(ng)	样品 ⁽¹⁾ ($\mu\text{g}/\text{样品}$)	大气 浓度 ⁽¹⁾ (mg/m^3)
1. Azinphos methyl	谷硫磷	0.02~0.6	2.4~72	1.2~36	0.06	0.2	0.001
2. Chlorpyrifos	毒死磷	0.02~0.6	2.4~72	1.2~36	0.02	0.04	0.0004
3. Diazinon	地亚水	0.01~0.3	1.2~36	0.6~18	0.02	0.04	0.0004
4. Dicrotophos	百治磷	0.025~0.75	3.0~90	1.5~45	0.1	0.2	0.002
5. Disulfoton	乙拌磷	0.01~0.3	1.2~36	0.6~36	0.02	0.04	0.0004

化合物名称		工作范围			检出限		
英文名称	中文名称	大气浓度 (mg/m ³)	样品 ⁽¹⁾ (μg/样品)	进入柱 内 ⁽²⁾ 的 量(ng)	进入柱 内 ⁽²⁾ 的 量(ng)	样品 ⁽¹⁾ (μg/样品)	大气 浓度 ⁽¹⁾ (mg/m ³)
6. Ethion	乙硫磷	0.04~1.2	4.8~144	2.4~72	0.02	0.04	0.0004
7. Ethoprop	灭多威	0.01~0.3	1.2~36	0.6~18	0.02	0.04	0.0004
8. Fenamiphos	克线磷	0.01~0.3	1.2~36	0.6~18	0.07	0.14	0.001
9. Fonofos	地虫磷	0.01~0.3	1.2~36	0.6~18	0.02	0.04	0.0004
10. Malathion	敌克磷	1.0~3.0	12~360	6~180	0.05	0.1	0.001
11. Methamidophos	甲胺磷	0.02~0.6	2.4~72	1.2~36	0.3	0.6	0.005
12. Methyl parathion	甲基对硫磷	0.02~0.6	2.4~72	1.2~36	0.02	0.04	0.0004
13. Mevinphos	速灭磷	0.01~0.3	1.2~36	0.6~18	0.06	0.2	0.001
14. Monocrotophos	久效磷	0.025~0.75	3.0~9.0	1.5~4.5	0.2	0.4	0.004
15. Parathion	对硫磷	0.005~0.15	0.6~18	0.3~9	0.02	0.04	0.0004
16. Phorate	甲拌磷	0.005~0.15	0.6~18	0.3~9	0.02	0.04	0.0004
17. Ronnel	皮蝇磷	1.0~30	12~360	6~180	0.02	0.04	0.0004
18. sulprofos	除灭克磷	0.1~3.0	12~360	6~180	0.03	0.06	0.0005
19. Terbufos	特丁磷	0.01~0.3	1.2~36	0.6~18	0.02	0.04	0.0004

(1) 以采样体积 120L 时计算 (流速 1L/min 采 2h, 0.5L/min 采 4h, 0.2L/min 采 10h)。

(2) 用 2.0ml 解吸液解吸, 取 1μl 进气相色谱。

表 8-3-5 有机磷农药在几种色谱柱上的保留时间

名称	DB-1			[DB-5 RT(min)]	[DB-1701 RT(min)]	DB-210 RT(min)
	RT(min)	RRT ⁽¹⁾	RT(°C)			
1. 焦磷酸四乙酯	3.71	0.128	111	5.47	7.18	7.88
2. 甲胺磷	5.12	0.177	115	7.64	13.61	12.03
3. 敌敌畏	5.81	0.200	117	8.24	10.67	10.54
4. 速灭磷	10.45	0.360	131	12.92	16.69	19.20
5. 灭多威	17.15	0.592	151	19.09	21.52	20.10
6. 白消磷	18.00	0.621	154	19.94	25.84	31.43
7. 久效磷	18.27	0.630	155	20.12	28.11	31.60
8. 甲拌磷	19.18	0.662	158	20.94	23.10	18.92
9. 乐果	19.44	0.671	158	21.84	*	29.33
10. 地虫磷	22.04	0.760	166	23.57	25.87	22.20
11. 特丁磷	22.22	0.767	168	23.80	25.02	21.52
12. 敌亚农	23.37	0.806	170	23.75	25.00	20.99
13. 甲基对硫磷	25.37	0.875	176	26.48	31.37	33.21
14. 皮蝇磷	26.86	0.927	181	27.39	29.30	26.27
15. 马拉硫磷	28.53	0.984	186	28.33	31.78	33.08
16. 倍硫磷	28.74	0.992	186	28.93	31.78	29.35
17. 对硫磷	28.98	1.00	187	29.10	33.28	35.60
18. 毒死蜱	29.11	1.004	187	29.10	30.79	27.72
19. 克线磷	34.09	1.176	202	33.03	37.14	38.95
20. 乙硫磷	37.88	1.307	214	36.30	39.30	37.96

名 称	DB-1			DB-5	DB-1701	DB-210
	RT(min)	RRT ⁽¹⁾	T(°C)	RT(min)	RT(min)	RT(min)
21. 硫代克啉	38.49	1.328	216	36.96	39.54	37.11
22. 磷酸三苯酯	40.88	1.411	223	39.06	*	*
23. 谷硫磷	44.16	1.524	232	43.67	不出峰	49.24
24. 蝇毒磷	49.31	1.702	248	50.10	67.86	60.88

(1) RRT: 相对于对硫磷的保留时间。

第四章 醛酮类化合物

一、醛酮类化合物

2,4-DNPH 吸附管吸附高效液相色谱法 (C)

1. 原理

空气中醛和酮类化合物用涂附 2,4-二硝基苯肼 (2,4-DNPH) 的固体吸附剂吸附, 在酸性介质中醛和酮类化合物与 2,4-DNPH 反应, 形成稳定的腙衍生物, 该反应具有高度特异性, 用乙醇淋洗后, 淋洗溶液用液相色谱测定。

2. 方法的适用范围

该方法可测定 15 种以上醛和酮类化合物: 甲醛, 乙醛, 丙醛, 丙烯醛, 丁醛, 戊醛, 异戊醛, 己醛, 苯甲醛, 邻、间、对-甲基苯甲醛, 2,5-二甲基苯甲醛, 丙酮, 丁酮, 戊酮, 环己酮, 苯乙酮等。

3. 干扰及消除

空气中臭氧浓度高时, 可降低甲醛的采样效率 (可能是由于臭氧对甲醛的氧化作用所致), 可在小柱前半联一支臭氧去除柱 (在国内有售), 消除干扰。

当被测定的醛和酮类化合物与其他醛酮类化合物的结构相似时, 在给定的液相色谱条件下, 不能分离它们的腙衍生物 (如丙醛、丙酮、丙烯醛等) 则出现峰重叠, 从而干扰分析测定。另外一些在 360nm 处有较强吸收、且保留时间与被测醛 (酮) 的腙衍生物相近的化合物, 也造成干扰。通过色谱条件优化, 如使用双柱串联等提高柱效, 可以将结构相似的醛和酮腙衍生物相互分离。目前的方法可同时测定 15 种醛和酮类化合物而互不干扰。

甲醛和丙酮是实验室常用试剂, 容易带来背景污染。

4. 方法特点

该方法可根据实际样品中醛酮类化合物浓度的高低, 确定采样时间。对于低浓度样品, 如环境空气 (1~20ppb), 可延长采样时间 (如 1~12h); 如在污染源附近, 可采集 5~60min。

采样流量应在 1.5L/min 以下，一方面采样管有一定阻力，另外也为了保证采样效率。

5. 仪器

①高效液相色谱 (HPLC) 仪，具紫外检测器 (工作波长 360nm)，Zorbax-C8 高效液相色谱柱，或等效 C18 反相柱，双柱串联。

②采样系统：能够准确控制采样流量 (500~1500ml/min) 的空气采样器。

③流量校准系统：能够准确标定流量 (100~1500ml/min) 的流量计 (如皂膜流量计)。

④温度计，气压计。

⑤滤膜过滤器：用于过滤 HPLC 流动相。

⑥高纯氮气：用于 HPLC 流动相脱气。

⑦微量进样器 (10、50、100 μ l)。

⑧注射器 (10ml)，容量瓶 (10ml)：用于淋洗小柱制备样品进样溶液。

6. 试剂和材料

①采样小柱 (Cartridge)，可用美国 Waters 公司产品 (Sep-P Cartridge)。

②臭氧去除柱，可用美国 Waters 公司产品，在国内有售。

③滤膜：0.45 μ m 有机滤膜。

④氮气 (99.999%)，氩气 (99.999%)。

⑤2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 为分析纯，用分析纯乙醇重结晶两次。

⑥乙醇 (HPLC 专用流动相)、盐酸 (分析纯)、二次水 (使用前现蒸)。

⑦2,4-二硝基苯肼标样：建议使用美国醌和酮的 2,4-二硝基苯肼标样，Mix 1 包括甲醛-DNPH、乙醛-DNPH、丙酮-DNPH、丙烯醛-DNPH、丙醛-DNPH、丁烯醛-DNPH、丁醛-DNPH、苯甲醛-DNPH、异戊醛-DNPH、戊醛-DNPH、邻、间、对-甲基苯甲醛-DNPH、己醛-DNPH 和 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH，共 15 种。Mix 2 包括甲醛-DNPH、乙醛-DNPH、丙烯醛-DNPH、丙酮-DNPH、丙醛-DNPH、丁烯醛-DNPH、甲基丙烯醛-DNPH、丁酮-DNPH、丁醛-DNPH、苯甲醛-DNPH、戊醛-DNPH、环己酮 DNPH、p-甲基苯甲醛-DNPH 和己醛-DNPH，共 14 种。Mix 1 和 Mix 2 的溶剂均为乙醇，液体标样冰箱内闭光密封保存。

以上种类的醌和酮的 2,4-二硝基苯肼也有单标的固体标样，一般每支单标为 10mg，单独销售。2,4-二硝基苯肼固体标样冰箱内闭光密封保存。

7. 采样

采样装置为空气采样器，要确保采样泵能够维持采样速度恒定 (可采用限流管)。如果环境温度在 0℃ 以下，应在采样管前串联一段不锈钢加热管 (30~60cm)，加热温度 50~60℃。采样管一端与采样器进气口联接，另一端 (采样管短的一端为进气口) 面对空气 (或接加热管)。采样速度一般为 0.8~1.0L/min。在采样前应检查采样器气路的气密性。采样器流量以皂膜流量计校准。根据现场调查，可采集几十升至几百升空气，醌酮采样总量应小于采样管 DNPH 含量 (2mg DNPH/ Cartridge) 的 75%。采样期间应不时地观察采样器流量是否稳定。如果采样结束时的流量与开始时流量相差超过 15%，此次样品应作“可疑”。

标记,记录采样日期、采样流速、采样管编号、仪器编号、采样时温度、压力、湿度,并记录采样起始和结束时间、采样点位等。采样结束后,采样管两端密封,装入专用的铝衬袋内,运回实验室,避光、在0~4℃的冰箱保存。样品应在采样后30d内完成分析。

8. 分析

(1) 样品洗脱

除去采样管两端的密封帽,将采样管出口端(采样时气体出口端)连接到一支干净的注射器(10ml)上,采样管另一端接到一支干净的容量瓶(10ml)中,在注射器内加入5ml乙腈进行淋洗(有时淋洗液流不下去,这时可用注射器对注射筒加压,慢慢将淋洗液推下),淋洗液流入容量瓶中,加入乙腈,定容到10ml,待HPLC分析(如果不能及时分析,可将溶液置于冰箱内闭光保存)。

(2) HPLC 分析

HPLC 条件:高效液相色谱(HPLC)仪,紫外检测器(工作波长360nm),Zorbax-C8 高效液相色谱柱,或等效C18反相柱,双柱串联,流动相,乙腈/水:73/27(V/V),流速0.2ml/min,进样量:2 μ l,标准色谱图见图6-4-1,保留时间见表6-4-1。

流动相应以0.45 μ m滤膜(聚酯或聚四氟乙烯)过滤,并以氦气脱气。

基线走稳后,即可进样分析。

HPLC 条件可根据具体情况加以调整,如色谱柱选择、流动相比例、流速、进样量等,如果样品浓度超出线性范围,样品需要稀释。

(3) HPLC 校准

校准曲线绘制完成后,在分析期间,每天应以校正标准溶液(浓度相当于10倍检出限)进行检验,如果测定值与参考值相差15%以内,且校准溶液相邻两日测定值相差在10%以内,则接受该校准曲线(外标法定量);否则,需要重新绘制校准曲线。

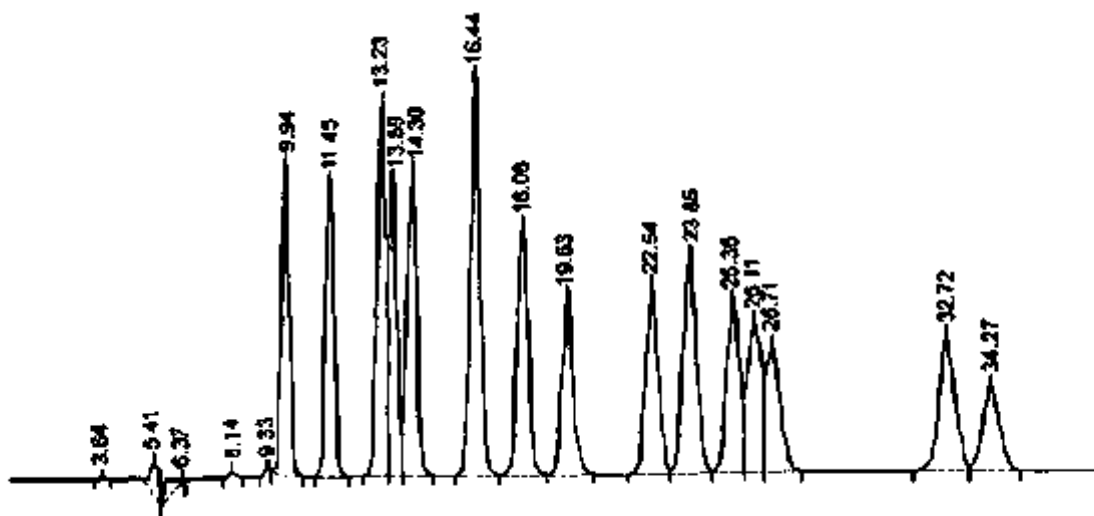


图 6-4-1 2,4-二硝基苯酚在 LC-18-C8 柱上的典型色谱分离图

表 8-4-1 醛酮腙类化合物的保留时间

名称	保留时间(min)	名称	保留时间(min)
甲醛-DNPH	9.94	异戊醛-DNPH	22.54
乙醛-DNPH	11.45	正戊醛-DNPH	23.85
丙醛-DNPH	13.23	邻-甲基苯甲醛-DNPH	25.35
丙酮-DNPH	13.59	间-甲基苯甲醛-DNPH	26.11
丙腈-DNPH	14.30	对-甲基苯甲醛-DNPH	26.71
丁烯醛-DNPH	16.44	正己醛-DNPH	32.72
丁醛-DNPH	18.08	2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	34.27
苯甲醛-DNPH	19.63		

9. 质量保证和质量控制

(1) 高效液相色谱系统的效率

高效液相色谱系统的柱效应大于 5000 理论塔板数；同一样品（校正标准）相邻两日的重复分析精密度应在 10% 以内（浓度 1 μ g/ml）和 25% 以内（浓度 0.5 μ g/ml 或以下）；同一化合物的保留时间同一日内的精密度应在 2% 以内，相邻两日相差应在 5% 以内。

(2) 空白

现场空白数应占现场样品数的 10% 以上，现场空白的处理与实际样品（小柱的处理）一致，但现场空白只暴露在现场空气中，空气不通过空白采样小柱。

10. 精密度和准确度

重复分析的样品数应占现场样品数的 10% 以上，重复分析的精密度应小于 20%；校正标准同一日至重复分析的精密度应小于 10%；加标分析的样品数应占现场样品数的 10% 以上，如果是第一次分析，实验室应分析至少三个浓度级的加标平行样，加标回收率应在 80% 以上。

二、甲醛

酚试剂分光光度法灵敏度高，但选择性较差；乙酰丙酮分光光度法灵敏度略低，但选择性较好。

(一) 酚试剂分光光度法 (B)

1. 原理

甲醛与酚试剂反应生成嗪，在高铁离子存在下，嗪与酚试剂的氧化产物反应生成蓝绿色化合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

本法检出限为 0.1 μ g/5ml（按与吸光度 0.02 相对应的甲醛含量计），当采样体积为 10L

时,最低检出浓度为 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①大型气泡吸收管: 10ml。
- ②空气采样器: 流量范围 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ③具塞比色管: 10ml。
- ④分光光度计。

3. 试剂

①吸收液: 称取 0.10g 酚试剂 (3-甲基-苯并噁唑脒 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SN}(\text{CH}_3)\text{C}::\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}$, 简称 MBTH), 溶于水, 稀释至 100ml , 即为吸收原液。贮存于棕色瓶中, 在冰箱内可以稳定 3d。采样时取 5.0ml 原液加入 95ml 水, 即为吸收液。

②1%硫酸铁铵溶液: 称取 1.0g 硫酸铁铵, 用 $0.10\text{mol}/\text{L}$ 盐酸溶液溶解, 并稀释至 100ml 。

③甲醛标准溶液: 量取 10ml $36\%\sim 38\%$ 甲醛, 用水稀释至 500ml , 用碘量法标定甲醛溶液浓度。使用时, 先用水稀释至每毫升含 $10.0\mu\text{g}$ 的甲醛溶液。然后立即吸取 10.00ml 稀释溶液于 100ml 容量瓶中, 加 5.0ml 吸收原液, 再用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $1.0\mu\text{g}$ 甲醛。放置 30min 后, 用此溶液配制标准系列, 此标准溶液可稳定 24h 。

标定方法: 吸取 5.00ml 甲醛溶液于 250ml 碘量瓶中, 加入 40.00ml $\text{C}(1/2\text{I}_2)=0.10\text{mol}/\text{L}$ 碘溶液, 立即逐滴加入 30% 氢氧化钠溶液, 至颜色褪至淡黄色为止。放置 10min , 用 5.0ml $(1+5)$ 盐酸溶液酸化 (做空白滴定时需多加 2ml)。置暗处放 10min , 加入 $100\sim 150\text{ml}$ 水, 用 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色, 加入 1.0ml 新配制的 5% 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色刚刚褪去。建议购买甲醛标样。

另取 5ml 水, 同上法进行空白滴定。

按下式计算甲醛溶液浓度:

$$\text{甲醛溶液浓度}(\text{mg}/\text{ml}) = \frac{(V_0 - V) \times C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 15.0}{5.00}$$

式中: V_0 、 V ——分别为滴定空白溶液、甲醛溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液体积, ml ;

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L ;

15.0 ——相当于 1L $1\text{mol}/\text{L}$ 硫代硫酸钠标准溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 的甲醛 ($1/2 \text{CH}_2\text{O}$) 的质量, g 。

4. 采样

用一个内装 5.0ml 吸收液的气泡吸收管, 以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量, 采气 10L 。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

取八支 10ml 比色管, 按表 6-4-2 配制标准系列。

表 6-4-2 甲醛标准系列

符 号	0	1	2	3	4	5	6	7
甲醛标准溶液(ml)	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50
吸收液(ml)	5.00	4.90	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.50
甲醛含量(μg)	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50

然后向各管中加入 1%硫酸铁铵溶液 0.4ml, 摇匀。在室温下 (8~35℃) 显色 30min。在波长 630nm 处, 用 1cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度。以吸光度对甲醛含量 (μg) 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

采样后, 将样品溶液移入比色管中, 用少量吸收液洗涤吸收管, 洗涤液并入比色管, 使总体积为 5.0ml。以下操作同标准曲线绘制。

6. 计算

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

式中: C——甲醛浓度, mg/m³;

W——样品中甲醛含量, μg;

V_n——标准状态下采样体积, L。

7. 说明

①绘制标准曲线时与样品测定时温差不超过 2℃;

②标定甲醛时, 在摇动下逐滴加入 30%氢氧化钠溶液, 至颜色明显减褪, 再摇片刻, 待褪成淡黄色, 放置后应褪至无色。若碱量加入过多, 则 5ml (1+5) 盐酸溶液不足以使溶液酸化。

③当与二氧化硫共存时, 会使结果偏低。二氧化硫产生的干扰, 可以在采样时, 使气体先通过装有硫酸锰滤纸的过滤器, 即可排除干扰。

(二) 乙酰丙酮分光光度法 (A)

1. 原理

甲醛气体经水吸收后, 在 pH=6 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中, 与乙酰丙酮作用, 在沸水浴条件下, 迅速生成稳定的黄色化合物, 在波长 413nm 处测定。

2. 方法的适用范围

本方法适用于环境空气和工业废气中甲醛的测定。

在采样体积为 0.5~10.0L 时, 测定范围为 0.5~800mg/m³。

(A) 本方法与 GB/T 15516—1995 等效。

当甲醛浓度为 $20\mu\text{g}/10\text{ml}$ 时, 共存 8mg 苯酚 (400 倍), 10mg 乙醇 (500 倍), 600mg 铵离子 (30000 倍) 无干扰影响; 共存 SO_2 小于 $20\mu\text{g}$, NO 小于 $50\mu\text{g}$, 甲醛回收率不低于 95%。

3. 仪器

- ①采样器: 流量范围为 $0.2\sim 1.0\text{L}/\text{min}$ 的空气采样器。
- ②皂膜流量计。
- ③多孔玻板吸收管: 50ml 或 125ml 。采样流量 $0.5\text{L}/\text{min}$ 时, 阻力为 $6.7\text{kPa}\pm 0.7\text{kPa}$, 单管吸收效率大于 99%。
- ④具塞比色管: 25ml , 具 10ml 、 25ml 刻度, 经校正。
- ⑤分光光度计: 附 1cm 吸收池。
- ⑥标准皮托管: 具校正系数。
- ⑦倾斜式微压计。
- ⑧采样引气管: 聚四氟乙烯管, 内径 $6\sim 7\text{mm}$, 引气管前端带有玻璃纤维滤料。
- ⑨空盒气压表。
- ⑩水银温度计: $0\sim 100^\circ\text{C}$ 。
- ⑪pH 酸度计。
- ⑫水浴锅。

4. 试剂

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和按 4①制备的水。

①不含有机物的蒸馏水: 加少量高锰酸钾的碱性溶液于水中再进行蒸馏即得 (在整个蒸馏过程中水应始终保持红色, 否则应随时补加高锰酸钾)。

②吸收液: 不含有机物的重蒸馏水。

③乙酸铵 ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$)。

④冰乙酸 (CH_3COOH): $\rho=1.055$ 。

⑤乙酰丙酮 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$): $\rho=0.975$ 。

⑥乙酰丙酮溶液: 0.25% (V/V)。称 25g 乙酸铵, 加少量水溶解, 加 3ml 冰乙酸及 0.25ml 新蒸馏的乙酰丙酮, 混匀再加水至 100ml , 调整 $\text{pH}=6.0$, 此溶液于 $2\sim 5^\circ\text{C}$ 贮存, 可稳定一个月。

⑦甲醛标准贮备液: 甲醛标准贮备液的配制和标定见本章二 (一) 3②。也可以直接购买商品甲醛贮备液。

5. 样品的采集与保存

1) 采样系统: 由采样引气管、采样吸收管和空气采样器串联组成, 吸收管体积为 50ml 或 125ml , 吸收液装液量分别为 20ml 或 50ml , 以 $0.5\sim 1.0\text{L}/\text{min}$ 的流量, 采气 $5\sim 20\text{min}$ 。

2) 环境空气采样: 用一个内装 5.0ml 吸收液的气泡吸收管, 以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量采样 10L 。

3) 样品的保存: 采集好的样品于 $2\sim 5^\circ\text{C}$ 贮存, 2d 内分析完毕, 以防止甲醛被氧化。

4) 采样体积的校准:

①流量校准：在采样时用皂膜流量计对空气采样器进行流量校准。采样体积 V_m (L) 按下式计算：

$$V_m = Q'_r \cdot n$$

式中： Q'_r ——经校准后的流量，L/min；

n ——采样时间，min。

②压力测量：连接标准皮托管和倾斜式微压计进行压力测量，空气采样用空盒气压表进行气压读数，废气或空气压力以 P_m (kPa) 表示。

③温度测量：用水银温度计测量管道废气或空气温度，以 t_m (°C) 表示。

④体积标准：采气标准状态体积 V_{st} (L) 按下式计算。

$$V_{st} = V_m \times 2.694 \times \frac{101.325 + P_m}{273 + t_m}$$

式中： V_m ——废气或空气采样体积，L；

P_m ——废气或空气压力，kPa；

t_m ——废气或空气温度，°C；

V_{st} ——废气或空气采样体积 (0°C, 101.325kPa)，L。

6. 步骤

(1) 校准曲线的绘制

取七支 25ml 具塞比色管按下表配制标准系列。

管号	0	1	2	3	4	5	6
5.00 μ g/ml 甲醛(ml)	0	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	7.0
甲醛(μ g)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	35.0

于上述标准系列中，用水稀释定容至 10.0ml 标线，加 0.25% 乙酰丙酮溶液 2.0ml，混匀。置于沸水浴加热 3min，取出冷却至室温，1cm 吸收池，以水为参比，于波长 413nm 处测定吸光度。将上述系列标准液测得的吸光度 A 值扣除试剂空白 (零浓度) 的吸光度 A_0 值，便得到校准吸光度 y 值，以校准吸光度 y 为纵坐标，以甲醛含量 x (μ g) 为横坐标，绘制校准曲线，或用最小二乘法计算其回归方程式。注意：“零”浓度不参与计算。

$$y = bx + a$$

式中： a ——校准曲线截距；

b ——校准曲线斜率。

由斜率倒数求得校准因子： $B_c = 1/b$ 。

(2) 样品测定

将吸收后的样品溶液移入 50ml 或 100ml 容量瓶中，用水稀释定容。取少于 10ml 试样 (吸取量视试样浓度而定)，于 25ml 比色管中，用水定容至 10.0ml 标线，以下步骤按 6(1) 进行分光光度测定。

(3) 空白试验

用现场未采样空白吸收管的吸收液按 6(1) 进行空白测定。

7. 计算

①试样中甲醛的吸光度 y 用下式计算,

$$y = A_s - A_b$$

式中: A_s ——样品测定吸光度;

A_b ——空白试验吸光度。

②试样中甲醛含量 $x(\mu\text{g})$ 用下式计算,

$$x = \frac{y-a}{b} \times \frac{V_1}{V_2} \quad \text{或} \quad x = (y-a)B \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中: V_1 ——定容体积, ml;

V_2 ——测定取样体积, ml。

③废气(或环境空气中)甲醛浓度 $C(\text{mg}/\text{m}^3)$ 用下式计算,

$$C = \frac{x}{V_{\text{标}}}$$

式中: $V_{\text{标}}$ ——所采气样标准状态体积(0℃, 101.325kPa), L。

8. 精密度和准确度

经六个实验室分析含甲醛 2.96mg/L 和 3.55mg/L 的两个统一样品, 重复性标准偏差为 0.035mg/L 和 0.028mg/L; 重复性相对标准偏差为 1.2%和 0.79%; 再现性标准偏差为 0.068mg/L 和 0.13mg/L, 再现性相对标准偏差为 2.3%和 3.6%; 加标回收率为 100.3%~100.8%。在四个实际样品分析中加标回收率为 95.3%~104.2%。

9. 说明

日光照射能使甲醛氧化, 因此在采样时选用棕色吸收管, 在样品运输和存放过程中, 都应采取避光措施。

(三) 离子色谱法(H)

1. 原理

空气中的甲醛经活性炭富集后, 在碱性介质中用过氧化氢氧化成甲酸, 用具有电导检测器的离子色谱仪测定甲酸的峰高, 以保留时间定性, 峰高定量, 间接测定甲醛浓度。

2. 方法的适用范围及干扰

当乙酸的浓度为甲酸浓度的 5 倍、可溶性氯化物为甲酸浓度的 200 倍时, 对甲酸测定有影响, 改变淋洗液的浓度, 可增加甲酸和乙酸的分离度。

方法的检出限为 0.06 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 当采样体积为 48L, 样品定容 25ml, 进样量为 200 μl 时, 最低检出浓度为 0.03 mg/m^3 。

3. 仪器

- ①玻璃砂芯漏斗。
- ②空气采样器：流量 0~1L/min。
- ③微孔滤膜：0.45 μ m。
- ④超声波清洗器。
- ⑤离子色谱仪：具电导检测器。

4. 试剂

- ①活性炭吸附采样管。
 - ②淋洗液 C ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) = 0.005mol/L：称取 1.907g 硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，溶解于少量水中，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。
 - ③甲酸标准储备液：称取 0.5778g 甲酸钠 ($\text{HCOONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶解于少量水中，移入 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。该溶液每毫升含 1000 μ g 甲酸根离子。
- 分析样品时，用去离子水将甲酸标准储备液稀释成与样品浓度相当的甲酸标准使用溶液。

5. 采样

打开活性炭采样管两端封口，将一端连接在空气采样器入口处，以 0.2L/min 的流量，采样 4h。采样后，用胶帽将采样管两端密封，带回实验室。

6. 步骤

(1) 离子色谱条件

淋洗液：0.005mol/L 四硼酸钠溶液；流量：1.5ml/min；纸速：4mm/min；柱温：室温（不低于 18 $^{\circ}$ C） \pm 0.5 $^{\circ}$ C；进样量：200 μ l。

(2) 样品溶液制备

将采样管内的活性炭全部取出，置于已盛有 1.50ml 水、0.05mol/L 氢氧化钠溶液 2.0ml、0.3%过氧化氢水溶液 1.50ml 的小烧杯中，在超声波清洗器中提取处理 10min，放置 2h。用 0.45 μ m 滤膜过滤于 25ml 容量瓶中，然后分次各用 2.0ml 水洗涤烧杯及活性炭，洗涤液并入容量瓶中，并用水稀释至标线，混匀，为待测样品溶液。

(3) 样品测定

按所用离子色谱仪的操作要求分别测定标准溶液和样品溶液，得出峰高值。以单点外标法或绘制标准曲线法，由甲酸根离子的浓度换算为空气中甲醛的浓度。

7. 计算

$$C = \frac{h \cdot K \cdot P_c}{V_s \cdot \eta} \times \frac{30.03}{45.02}$$

式中：C——甲醛浓度，mg/m³；

h——样品溶液中甲酸根离子的峰高，mm；

K ——定量校正因子, 即标准溶液中甲酸根离子浓度与其峰高的比值, $\mu\text{g}/(\text{ml}\cdot\text{mm})$;

V_1 ——样品溶液总体积, ml ;

η ——甲醛的解吸效率;

V_2 ——标准状态下的采样体积, L ;

30.03、45.02——分别为 1mol 甲醛分子、甲酸根离子的质量, g 。

8. 说明

①甲醛在活性炭上解吸效率的测定: 取同批活性炭采样管 3~5 支, 打开两端封口, 向每支活性炭采样管各注入 $5\mu\text{l}$ 色谱纯甲醛溶液, 然后用胶帽将活性炭采样管两端密封, 在阴凉处放置 2h, 分别取出每支采样管中的全部活性炭, 置于小烧杯中, 按样品溶液制备手续, 制备待测液 I 25ml , 同时取二份 $5\mu\text{l}$ 上述色谱纯甲醛溶液于二支小烧杯中, 同样用样品溶液制备手续, 制备待测液 II 25ml 。用离子色谱仪分别测定待测液 I 和待测液 II, 得到甲酸根离子浓度的峰高 h_1 和 h_2 , 按下面公式计算解吸效率。

$$\eta = \frac{h_1}{h_2}$$

式中: η ——甲醛吸附在活性炭上的解吸效率;

h_1 —— $5\mu\text{l}$ 甲醛溶液中的甲醛被活性炭吸附后解析制成待测液 I 中甲酸根离子峰高的平均值, mm ;

h_2 —— $5\mu\text{l}$ 甲醛溶液制成待测液 II 中甲酸根离子峰高的平均值, mm 。

②由于活性炭采样管性能不稳定, 因此每批活性炭采样管应抽 3~5 支, 测定甲醛的解吸效率, 供计算结果使用。

③如乙酸产生干扰, 淋洗液四硼酸钠浓度改用 0.0025mol/L , 甲酸和乙酸的分离度有所提高。

三、乙醛

气相色谱法 (A)

1. 原理

用亚硫酸氢钠溶液采样, 乙醛与亚硫酸氢钠发生亲核加成反应, 在中性溶液中生成稳定的 α -羟基磺酸盐, 然后在稀碱溶液中共热释放出乙醛, 经色谱柱分离, 用氢火焰离子化检测器测定。以标准样品色谱峰的保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

2. 方法的适用范围

本方法适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的乙醛测定。当采样体积为 100L , 进样体积为 $1\mu\text{l}$ 时, 乙醛的检测限为 $4\times 10^{-2}\text{mg/m}^3$, 乙醛的定量测定浓度范围为 $0.14\sim$

(A) 本方法与 GB/T 35—1999 等效。

30mg/m³。

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试剂和不含有机物的蒸馏水。

①不含有机物蒸馏水的制备:加入少量高锰酸钾的碱性溶液于普通的蒸馏水或去离子水中使呈红紫色,再进行蒸馏即得(在整个蒸馏过程中水应始终保持红紫色,否则随时补加高锰酸钾)。

②丙酮(CH₃COCH₃)。

③三聚甲醛(CH₃CHO)₃。

④浓盐酸(HCl):ρ=1.19g/ml。

⑤浓硫酸(H₂SO₄):ρ=1.84g/ml。

⑥无水碳酸钠(Na₂CO₃, 基准试剂)。

⑦880 气相色谱担体(酸洗硅烷化硅藻土白色担体)(QCS880AW DMCS), 80~100 μ。

⑧聚乙二醇 20000 固定液(PEG-20M)。

⑨亚硫酸氢钠吸收液 C=10g/L:称取 10.0g 亚硫酸氢钠溶于蒸馏水中,并稀释至 1000ml。

⑩碳酸钠溶液 C(Na₂CO₃)=2.0mol/L:称取 106g 碳酸钠溶于蒸馏水中,并稀释至 500ml。

⑪饱和氯化钠水溶液。

⑫氢氧化钠溶液: C(NaOH)=0.1 mol/L。

⑬羟胺乙醇溶液 C=21g/L:称取 2.1g 盐酸羟胺溶于 10ml 水中,用 95%乙醇稀释到 100ml。

⑭溴酚蓝指示剂 C=1g/L:称取 0.1g 溴酚蓝溶于 100ml 20%乙醇中。

⑮溴甲酚绿-甲基红指示剂:三份 1g/L 溴甲酚绿乙醇溶液与一份 2g/L 甲基红乙醇溶液混合。

⑯盐酸标准溶液 C(HCl)=0.02mol/L:量取浓盐酸 1.7ml,用水稀释至 1000ml,混匀。

标定方法:准确称取三份基准无水碳酸钠(预先在 270~300℃干燥至恒重) 0.6400g,分别放入三个 250ml 锥形瓶中,各加水 50ml,使其溶解,加入溴甲酚绿-甲基红指示剂 2~3 滴,以配制好的盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,即为终点,计算如下:

$$M = \frac{G}{V \times 0.05299}$$

式中: G——所称碳酸钠的重量, g;

V——滴定所消耗的盐酸总体积, ml;

0.05299——1/2mmol/L 盐酸标准溶液的浓度, mol/L。

⑰乙醇标准贮备液:在一个 500ml 容量瓶(A 瓶)中,加入 400ml 亚硫酸氢钠吸收液,再加入 5.00ml 新鲜解聚的乙醇,用亚硫酸氢钠吸收液稀释至标线(此乙醇标准贮备液在冰箱中可保存一个月)。与此同时,吸取 5.00ml 新鲜解聚的乙醇放入已加有 400ml 重蒸馏水

的 500ml 容量瓶 (B 瓶) 中, 用重蒸水稀释至标线, 用羟胺法标定乙醇溶液的浓度。

解聚方法: 在装有分馏柱的蒸馏装置中加入 50ml 三聚乙醇和 0.5ml 浓硫酸, 缓慢加热, 使乙醇在 35℃ 以下蒸出, 用一个冰水冷却的接收器收集解聚新鲜乙醇。

标定方法: 分别吸取 21g/L 羟胺乙醇溶液 5.00ml 和 0.1mol/L NaOH 溶液 10.0ml 于 100ml 碘量瓶中, 然后加入 5.00ml 乙醇水溶液, 塞好磨口玻璃塞, 摇匀, 在室温放置 30min, 然后加入 3 滴溴酚蓝指示剂后, 用 0.02mol/L 盐酸标准溶液滴定至蓝绿色, 同时进行空白试验, 在 5.00ml 羟胺乙醇溶液和 10.0ml NaOH 溶液中加入 2.0ml 饱和 NaCl 水溶液及 3 滴溴酚蓝指示剂, 用 0.02mol/L 盐酸标准溶液滴定至蓝绿色, 另取 20ml 蒸馏水, 加入 3 滴 0.1% 溴酚蓝指示剂, 再滴定至终点。

按下式计算乙醇溶液浓度:

$$\text{乙醇溶液浓度}(\text{CH}_3\text{CHO}, \text{mg/ml}) = \frac{44.05 \times M \times (A - B + C)}{V}$$

式中: V ——所取乙醇水溶液样品的体积, ml;

M ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

A ——空白滴定所消耗盐酸标准溶液的体积, ml;

B ——标定乙醇溶液所消耗盐酸标准溶液的体积, ml;

C ——蒸馏水滴定所消耗盐酸标准溶液的体积, ml;

44.05——1mol CH_3CHO 的克数。

⑧ 乙醇标准溶液: 临用前, 把乙醇标准贮备液用亚硫酸氢钠吸收液逐级稀释成 1000mg/L 和 100mg/L 的标准溶液。

4. 仪器

- 1) 气相色谱仪: 具氢火焰离子化检测器。
- 2) 色谱柱: 长 2m, 内径 3mm 的玻璃柱。
- 3) 固定相: 20% PEG 20M-GCS880 AW DMCS, 80~100 μ。
- 4) 采样仪器:

① 有组织排放监测采样仪器: 参考 GB 16157—1996 中 9.3 配置采样仪器。

采样管: 采用不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯材质, 具有适当尺寸的管料作采样管, 并具有可加热至 120℃ 以上的保温夹套。

样品吸收装置: 10ml 多孔玻板吸收管。

流量计量装置: 见 GB16157—1996 中 9.3.6。

抽气泵: 见 GB16157—1996 中 9.3.7。

连接管: 聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯膜的硅橡胶管。

② 无组织排放监测采样仪器:

引气管: 聚四氟乙烯软管, 头部接一玻璃漏斗。

样品吸收装置: 10ml 多孔玻板吸收管。

流量计量装置、抽气泵和连接管: 参考上述①相应部分配置。

5. 样品采集和保存

(1) 有组织排放样品采集

①采样位置和采样点：按 GB 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 确定采样位置和采样点。

②采样装置的连接：参考 GB 16157—1996 中 9.3 图 28，按采样管、样品吸收装置、流量计装置和抽气泵的顺序连接好采样系统，连接管要尽可能短，按 GB 16157—1996 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

③样品采集：将采样管头端来适量玻璃棉后，插入排气筒采样点，用一支内装 10g/L NaHSO_3 溶液 5ml 的多孔玻板吸收管，以 0.3~0.5L/min 的流量采样。采样过程中调节夹套温度，以使水汽不在管壁凝结为宜，采样时间视乙醛浓度而定，记录采样流量、温度、压力及采样时间等。采样结束后，取下吸收管，密封其进、出口，带回实验室。

(2) 无组织排放样品采集

①采样位置和采样点：按 GB 16297—1996 中附录 C 的规定确定无组织排放监控点的位置，或按其他特定的要求确定环境空气采样点。

②采样装置的连接：按引气管、样品吸收装置、流量计装置和抽气泵的顺序连接采样系统，连接管要尽可能短，如无必要，样品吸收装置前可不接引气管，按 GB 16157—1996 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

③样品采集：用一支装 10g/L NaHSO_3 溶液 5ml 的多孔玻板吸收管，在常温下以 1.0L/min 的流量采样 100L 以上，同时记录采样温度、压力及采样时间，采样结束后，取下吸收管，密封其进、出口，带回实验室进行分析。

(3) 样品保存

采集好的样品应尽快分析，如不能及时分析，在常温下避光保存，至多可保存 6d。

6. 步骤

(1) 色谱条件

柱温：90℃；气化室温度：140℃；检测器温度：140℃。

载气：纯氮（99.99%），流量为 20ml/min。

燃气：纯氢（99.9%），流量为 50ml/min。

助燃气：空气，流量为 350ml/min。

进样量：1 μ l。

(2) 校准曲线的绘制

乙醛的标准系列：取七个 10ml 比色管，按表 6-4-4 配制乙醛的标准系列。

表 6-4-4 乙醛的标准系列

管号	1	2	3	4	5	6	7
	100.0 μ g/ml			1000 μ g/ml			
乙醛标准液(ml)	0.50	1.00	3.00	5.00	1.00	3.00	5.00
吸收液(ml)	4.50	4.00	2.00	0	4.00	2.00	0
乙醛含量(μ g)	50	100	300	500	1000	3000	5000

向以上各比色管中加入 2.0mol/L 的 Na_2CO_3 溶液 0.50ml, 摇匀, 按所用气相色谱仪的操作规程, 用微量进样器分别吸取 1 μl 标准系列溶液, 在相同色谱条件下测定各标准溶液的色谱峰高, 以峰高为纵坐标, 乙醛含量为横坐标绘制标准曲线, 并计算校准曲线的线性回归方程式。

(3) 样品测定

将吸收管中的吸收液转移至 10ml 比色管 (带 5ml 刻度) 中, 用少量 10g/L NaHSO_3 溶液洗涤吸收管, 洗涤液并入 10ml 比色管中, 并定容至 5ml 刻度, 然后加入 2.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液 0.50ml, 摇匀, 以下按绘制校准曲线相同步骤进行样品测定。

7. 计算

(1) 定性分析

按乙醛标准溶液色谱峰的保留时间定性。

若首次分析成分复杂的样品, 并对定性结果存有疑虑时, 应采用双柱定性。

若用双柱定性后, 对结果仍有疑虑, 可采用气相色谱-质谱分析或其他方法作进一步定性。

(2) 定量分析

①校准曲线法: 根据测得的乙醛峰高, 直接在校准曲线上查得样品溶液中乙醛的含量 C_N , 或由回归方程式计算样品溶液中乙醛的含量 C_N , 再按下式计算气体样品中乙醛的浓度 C 。

$$C(\text{CH}_3\text{CHO}, \text{mg/m}^3) = \frac{C_N}{V_m} = \frac{h}{bV_m}$$

式中: C_N ——样品溶液中乙醛的含量, μg ;

h ——样品溶液中乙醛的色谱峰高, mm;

V_m ——标准状态下的采样体积, L;

b ——回归方程的斜率。

在应用标准曲线法进行定量分析时, 任何一次开机分析样品, 都应首先绘制校准曲线, 然后每分析 5~10 个样品 (根据仪器的稳定情况而定) 插入一校准曲线中浓度适当的标准样品, 其测值与原先的测值比较, 相对偏差应小于 15%, 否则应重新绘制校准曲线。

②单点比较法: 用单点比较法进行定量分析时, 应具备如下条件:

- 标准溶液的响应值应与被测样品溶液的响应值接近;
- 标准溶液与样品溶液同时进行分析, 进样体积相同;
- 一个样品连续进样两次, 其测定值的相对偏差小于 5%;
- 取两次测定平均值, 按下式计算气体样品中乙醛的浓度 C ;

$$C(\text{CH}_3\text{CHO}, \text{mg/m}^3) = \frac{h_p C_{st}}{h_s V_m}$$

式中: h_p ——样品溶液中乙醛的色谱峰高, mm;

h_s ——标准溶液中乙醛的色谱峰高, mm;

C_{st} ——标准溶液中乙醛的含量, μg ;

V_{nd} ——标准状态下干采气体积, L。

按 GB16157—1996 中 10.1 或 10.2 计算 V_{nd} 。如用峰面积定量, 峰高 h 改为峰面积 A 。

(3) 乙醛有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算乙醛的“排放速率”。

(4) 乙醛有组织排放的“排放速率 (kg/h)”计算

按 GB16157—1996 中 11.4 计算乙醛的“排放速率”。

(5) 乙醛的“无组织排放监控浓度值”计算

按下式计算一个无组织排放监控点的乙醛平均浓度:

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$$

式中: C ——一个无组织排放监控点的乙醛浓度平均值;

C_i ——一个样品的乙醛浓度;

n ——一个无组织排放监控点采集的样品数目。

“无组织排放监控浓度值”的计算按 GB16297—1996 附录 C 中 C2.3 计算乙醛的“无组织排放监控浓度值”。

b. 精密度和准确度

(1) 统一样品的精密度和准确度

用 10g/L NaHSO_3 溶液配制的含乙醛分别为 74.0mg/L (在采样体积为 100L 时, 相当浓度为 3.70mg/m^3) 和 370.0mg/L (在采样体积为 100L 时, 相当浓度为 18.5mg/m^3) 的统一样品, 经五个实验室分析, 得到方法的精密度和准确度数据见表 6-4-5。

表 6-4-5 精密度和准确度

统一样品配制浓度(mg/L)	74.0	370.0
测定总平均值(mg/L)	73.6	364.9
重复性标准偏差(mg/L)	1.6	7.8
重复性相对标准偏差(%)	2.2	2.1
再现性(mg/L)	4.5	22
再现性标准偏差(mg/L)	2.5	12
再现性相对标准偏差(%)	3.4	3.3
再现性(mg/L)	6.9	34
准确度		
相对误差(%)	-5.0~2.3(均值为-0.5)	5.5~1.4(均值为-1.4)
加标回收率(%)	93.8~108(均值为 97.4)	92.0~103(均值为 96.5)

(2) 实际样品的精密度和准确度

在同一时间、同一采样点统一采集并发的无组织排放和有组织排放样品, 经五家实验室分析, 相对标准偏差分别为 9.5% 和 10%, 加标回收率分别为 90.8%~126% (均值为 103%) 和 89.0%~118% (均值为 98.2%)。

9. 说明

①在本方法选定的色谱条件下, 样品中的甲醛、甲酚、乙醇、丙酮、甲酸、乙酸等有机化合物对乙醛的测定均无干扰。

②市售乙醛仅仅是 400g/L 的水溶液(分析纯), 而且还有聚合物存在, 故不能作为标准样品直接使用, 必须标定其准确含量。

③用羟胺法标定乙醛溶液的浓度时, 空白滴定可作为在滴定样品时观测指示剂终点颜色的对照标准。为了对照准确, 必须使在终点时两者溶液的体积相等。所以在样品滴定接近终点之前, 应补充加入一定量的蒸馏水, 然后将样品溶液继续滴定至终点。同时, 由于蒸馏水的 pH 值比滴定至终点时溶液的 pH 值高得多, 所以必须另取 20ml 蒸馏水, 加入 3 滴 1g/L 溴酚蓝指示剂, 再滴定至终点。由此可以计算因加入水而消耗的硫酸铵的毫升数。

④乙醛是一种易燃、易挥发的危险品, 在制备新鲜乙醛时, 应当防止乙醛外溢, 应用水浴加热, 不能直接加热, 而且应用水浴接收装置, 将接收管的尾气通入下水道。

⑤当室温较低时, 2.0mol/L 的 Na_2CO_3 溶液会析出 Na_2CO_3 晶体, 所以, 在冬天需用温水浴加热使其溶解后方可使用。

⑥在较高气温下, 连续长时间采集环境空气中乙醛时, 如吸收液体积有明显减少, 需适当补加吸收液, 使吸收液的体积维持在 5ml 左右。

四、丙烯醛

(一) 气相色谱法(A)

1. 原理

丙烯醛(CH_2CHCHO)直接进样, 在色谱柱中与其他物质分离后, 用氢火焰离子化检测器测定, 以标准样品色谱峰的保留时间定性、峰高定量。

本方法适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的丙烯醛测定。

本方法的检出限为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$, 当进样量为 1ml 时, 定量测定的浓度范围为 $(0.31 \sim 1.0 \times 10^2)\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①气相色谱, 具氢火焰离子化检测器。
- ②色谱柱: 长 3m, 内径 4mm 硬质玻璃管, 管内填充 GDX-502。
- ③全玻璃注射器: 1ml、5ml、100ml, 体积刻度应校正。
- ④20L 玻璃配气瓶, 用纯水准确标定体积。
- ⑤采样仪器。
- ⑥铝箔复合膜气袋。

(A) 本方法与 HJ/T36—1999 等效。

3. 试剂

①丙稀醛：分析纯，经全玻璃蒸馏装置蒸馏，取 52.5℃馏分。

②丙稀醛标准气的配制：用微量注射器准确量取一定量的丙稀醛（20℃ 1 μ l 丙稀醛重 0.8410mg）注入 100ml 注射器中，用零空气稀释至 100ml 混匀，计算丙稀醛的浓度（ μ g/ml），然后再用零空气稀释成所需浓度的标准气。

③固定相：GDX-502，60~80 目，气相色谱用。

④高纯氮：体积分数为 99.99%。

⑤氢气：体积分数为 99.9%。

⑥空气。

4. 样品采集

(1) 有组织排放采样

①采样位置和采样点：按 GB16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 执行。

②采样系统的连接：按 GB16157—1996 中 9.3 图 30 连接好采样系统，并按 9.4 的要求检查其密封性和可靠性。

③样品采集：用 100ml 全玻璃注射器采样，采样前应先开动抽气泵，用排气筒内的气体充分洗涤采样装置各部分和注射器后采集样品，采气后的注射器可直接用硅橡胶帽密封带回实验室，亦可将注射器中的气体打入气袋内带回实验室。

(2) 无组织排放采样

①按 GB16297—1996 中附录 C 的规定，确定无组织排放监控点的位置，或按其他特定要求确定采样点。

②样品采集：100ml 全玻璃注射器用现场空气反复抽气置换六次后，抽满 100ml 被测气体，密封进气口带回实验室。或用 100ml 全玻璃注射器将现场空气打入气袋冲洗 3~4 次后，再充满被测气体，封住进气口带回实验室。

(3) 样品保存

无组织排放样品应于 4h 内分析完毕；有组织排放样品应避光保存，于 48h 内分析完毕。

5. 步骤

①色谱分析条件：

色谱柱：见 2 ②；柱箱温度：140℃；检测器温度：160℃；气化室温度：160℃。

载气：高纯氮，60ml/min；燃气：氢气，50ml/min；助燃气：空气，500ml/min。

②校准曲线绘制：按 3 ②配制 0~100mg/m³ 范围内六个浓度的标准气体，各取 1ml 进样，每个浓度重复三次，求峰高的平均值，用峰高平均值作纵坐标，丙稀醛浓度为横坐标，绘制校准曲线，并计算得到校准曲线的线性回归方程。

③样品测定：精确取 1ml 样品气体（若丙稀醛浓度低，可取最多至 5ml 样品气体）注入色谱仪，按绘制校准曲线相同的条件进行测定。若样品浓度过高，可用氮气（或纯净空气）稀释至 50mg/m³ 左右后再行测定。每个样品重复三次，求峰高平均值。

6. 计算

(1) 定性分析

按标准样品色谱峰的保留时间进行定性分析(参考本标准规定条件下的标准色谱图及保留时间)。

若首次分析某种成分较复杂的样品,且对丙烯醛的色谱峰定性存有疑问时,应采用双柱定性。双柱定性的方法见 8.说明②。

成分特别复杂的样品,经双柱定性仍有疑问时,应采用气质联机等其他方法和手段进一步验证定性结果。

(2) 定量分析

①校准曲线法:由绘制的校准曲线求得相应的丙烯醛浓度,或由回归方程计算丙烯醛的浓度。

在应用校准曲线法进行定量分析时,任何一次开机分析样品,都应首先绘制校准曲线,然后每分析 5~10 个样品(根据仪器的稳定情况而定)插入一校准曲线中浓度适当的标准样品,其测值与原先的测值比较,相对偏差应小于 5%,否则应重新绘制校准曲线。

②单点比较法:在满足下列条件的情况下,可以用单点比较法进行定量分析。

所用标准气的浓度必须与样品浓度十分接近;标准气与样品必须同时,在同样的条件下进行分析。

标准气(和样品气)交叉进样,重复两次测定结果的相对偏差不超过 5%,此时可以两次测定结果的平均值进行计算。

$$C_{\text{H}} = K \times (h_{\text{H}} \cdot C_{\text{S}}) / h_{\text{S}}$$

式中: C_{H} ——样品气中丙烯醛的浓度, mg/m^3 ;

C_{S} ——标准气中丙烯醛的浓度, mg/m^3 ;

h_{H} ——样品气中丙烯醛的色谱峰高, mm;

h_{S} ——标准气中丙烯醛的色谱峰高, mm;

K ——样品气的稀释倍数。

(3) 丙烯醛有组织排放的“排放浓度”计算

①注射器干采气体积计算:按 GB16157—1996 中 10.3 将室温下采气体积换算为标准状态下干采气体积,并以此校正按上式计算的实测浓度。

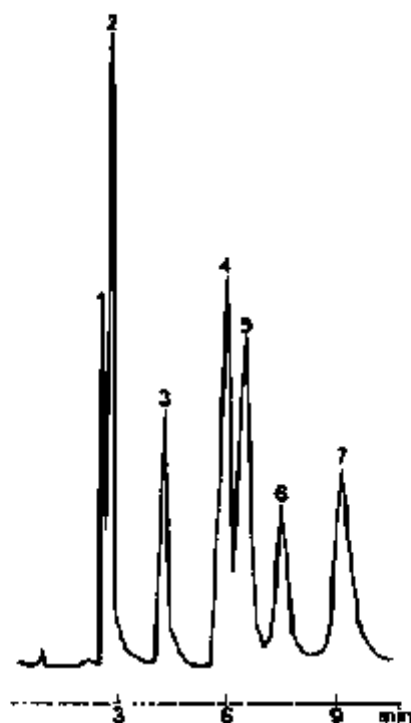


图 6-4-2 标准色谱图

1—甲醇 2.47min; 2—乙醚 2.74min; 3—乙醇 4.32min;

4—丙烯醛 6.10min; 5—丙酮 6.75min;

6—乙醛 7.83min; 7—四沸酮 9.68min

②丙烯醛有组织排放的“排放浓度”计算：按 GB16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算丙烯醛的“排放浓度”。

(4) 丙烯醛有组织排放的“排放速率 (kg/h)”计算
按 GB16157—1996 中 11.4 计算丙烯醛的“排放速率”。

(5) 丙烯醛的“无组织排放监控浓度值”计算

①按下式计算某一个无组织排放监控点的丙烯醛平均浓度：

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$$

式中： \bar{C} ——一个无组织排放监控点的丙烯醛平均浓度；

C_i ——一个样品的丙烯醛浓度（经标、干采气体积校正）；

n ——一个无组织排放监控点采集的样品数目。

②“无组织排放监控浓度值”的计算：按 GB16297—1996 附录 C 中 C.2.3 计算丙烯醛的“无组织排放监控浓度值”。

7. 精密度和准确度

①方法的精密度：五个实验室分别测定浓度为 12.4mg/m^3 的标准样品，得到方法的精密度数据：重复性为 0.73mg/m^3 ，重复性标准偏差为 0.26mg/m^3 ，重复性相对标准偏差为 2.2%；再现性为 1.05mg/m^3 ，再现性标准偏差为 0.37mg/m^3 ，再现性相对标准偏差为 3.0%。

五个实验室分别测定二个实际样品，测得结果的平均值分别为 5.3mg/m^3 和 24.6mg/m^3 。各实验室测定结果分别于 $4.9\sim 5.8\text{mg/m}^3$ 和 $22.4\sim 30.1\text{mg/m}^3$ 的范围内。

②方法的准确度：五个实验室分别测定浓度为 12.4mg/m^3 的标准样品，方法的相对误差均值及其范围分别为 2.0% 和 1.0%~2.9%。

8. 说明

①丙烯醛极易在样品采集和样品保存过程中被氧化，应严格按本标准的规定条件采集和保存样品，尽快分析。

②用聚乙二醇-20M 填充柱辅助定性：当首次分析成分较复杂的丙烯醛样品时，应采用双柱定性。可采用聚乙二醇-20M 填充柱辅助定性，色谱图见 6-4-3。

色谱柱：柱长：3m（不锈钢柱）；柱内径：3.14mm。担体：Chromosorb W AW（60~80目）；固定液：聚乙二醇-20M；液固重量比：15%。

检测器：氢火焰离子化检测器。

色谱条件：柱温：80℃；检测器温度：150℃；气化室温度：150℃。

载气流量： N_2 40ml/min；氢气流量：80ml/min；空气流量：700ml/min。

③GDX-502 色谱柱的填充方法：玻璃色谱柱的一端用玻璃棉塞，接真空泵；柱的另一



图 6-4-2 标准色谱图

1—丙烯醛 0.5min;

2—未知峰 1.40min

端通过软管接漏斗，将固定相（GDX-502）通过漏斗慢慢装入色谱柱内，在装填固定相时应开动真空泵抽吸，同时轻轻敲击玻璃柱，使固定相在色谱柱内填充均匀并且紧密。填充完毕后用玻璃棉塞住色谱柱另一端。装好的色谱柱一端接在进样口上；另一端不要连接检测器。在温度 190℃，通氮气 50ml/min 的条件下老化处理 24h 后使用。

（二）4-己基间苯二酚分光光度法（H）

1. 原理

丙烯醛在乙醇—三氯乙酸介质中，于催化剂二氯化汞存在下，与 4-己基间苯二酚作用生成蓝色化合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

2. 方法的适用范围及干扰

此反应的选择性较好，空气中常见量的二氧化氮、二氧化硫、臭氧和大多数空气中的有机污染物均不干扰测定。

本方法检出限为 2μg/5ml，当采样体积为 34L 时，最低检出浓度为 0.05mg/m³。

3. 仪器

- ①具塞比色管：10ml。
- ②多孔玻璃板吸收管。
- ③空气采样器：流量范围 0~1L/min。
- ④恒温水浴。
- ⑤分光光度计。

4. 试剂

本实验需用重蒸蒸馏水配制试剂。

①95%乙醇。

②饱和三氯乙酸溶液：称取 100g 三氯乙酸溶于 10ml 蒸馏水中，在水浴上加热溶解，最终体积约为 70ml。

③3%二氯化汞溶液：称取 3.0g 二氯化汞，加入 95%乙醇 100ml，搅拌使二氯化汞溶解（必要时微热之），贮于棕色瓶中。

④4-己基间苯二酚溶液：称取 5.0g 4-己基间苯二酚($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$)，溶于 10ml 95%乙醇中，临用现配。

⑤吸收液：吸取 95%乙醇溶液、饱和三氯乙酸溶液、3%二氯化汞溶液、4-己基间苯二酚溶液，按体积比（50+50+2+1）混合，临用时现配。试剂避免日光直射。

⑥丙烯醛标准贮备液：于 25ml 棕色容量瓶中，加少许 95%乙醇，准确称取，加入 2~3 滴新蒸馏的丙烯醛，再准确称量，两次重量之差即为丙烯醛的重量，以 95%乙醇稀释至标线。计算每毫升溶液中丙烯醛的含量，此溶液可在冰箱中保存一周。

⑦丙烯醛标准使用液：临用时，用 95%乙醇将丙烯醛标准贮备液稀释成每毫升含 10.0μg 丙烯醛的标准使用液。

5. 采样

串联两支各装 10.0ml 吸收液的 U 型多孔板吸收管, 置于冰水浴中, 以 0.5L/min 流量, 采气 30~60L。采样、运输、保存时均要避光。采样后应尽快测定。如在第二吸收管后面串联一支装水的吸收管, 可吸收三氯乙酸气体, 以防止腐蚀抽水泵。

①标准曲线的绘制: 取七支 10ml 具塞比色管, 按表 6-4-5 配制标准系列。

表 6-4-5 丙烯腈标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液(ml)	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50
95%乙醇(ml)	4.70	4.50	4.30	4.10	3.90	3.70	3.20
丙烯腈含量(μg)	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	15.0

向标准比色管中各加入饱和三氯乙酸溶液 5.00ml, 二氧化汞溶液 0.20ml 和 4-己基间苯二酚溶液 0.10ml, 混匀。将各管置于 60℃ 水浴中 20min, 然后室温放置 1h, 于波长 604nm 处, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白液参比, 测定吸光度, 以吸光度对丙烯腈含量 (μg) 绘制标准曲线。

②样品测定: 将采样后的两支吸收管分别移入具塞比色管中, 用少量乙醇清洗吸收管, 使每个比色管的总体积为 10.0ml, 按绘制标准曲线的步骤测定吸光度。

6. 计算

$$\text{丙烯腈}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W_1 + W_2}{V_s}$$

式中: W_1, W_2 ——分别为第一、二吸收管中丙烯腈含量, μg;

V_s ——标准状态下的采样体积, L。

7. 说明

①丙烯腈的纯化: 量取 10ml 纯丙烯腈于通风橱中进行蒸馏, 弃去前 2ml 初馏分, 将丙烯腈收集在已加入 8~10mg 对苯二酚 (0.1%) 的瓶中, 以延缓其聚合作用。蒸好的丙烯腈保存于冰箱中, 贮备液可在冰箱中保存一周, 使用液当天配制。

②由于三氯乙酸含杂质量不同, 当启用新的三氯乙酸时, 应重新绘制标准曲线。

③4-己基间苯二酚的纯品为白色或略带微黄色, 如呈浅粉色, 应用石油醚或环己烷重结晶。

④样品显色后, 于室温下放置 1h 其吸光度可达到最大值, 并可稳定 3h。

五、低分子醛

气相色谱法 (B)

1. 原理

空气中的低分子量醛经 PEG-600 色谱柱分离, 以气相色谱火焰离子化检测器测定, 以保留时间定性, 峰高外标法定量。当醛在空气中浓度在 $2 \sim 500 \text{mg/m}^3$ 时, 可直接进行测定; 当醛在空气中浓度在 $0.01 \sim 2 \text{mg/m}^3$ 时, 可经 Tenax-GC 冷冻富集, 电热解吸后测定。

2. 方法的适用范围

在本方法色谱条件下, 空气中的乙醇、丙酮等杂质对乙醛、丙醛、丙烯醛的测定均无干扰。

本方法适用于空气中醛的浓度在 $0.01 \sim 500 \text{mg/m}^3$ 的样品测定, 当采样体积为 100ml 时, 乙醛、丙醛、丙烯醛的最低检出浓度分别为 0.009mg/m^3 、 0.01mg/m^3 及 $0.01 \mu\text{g/m}^3$ 。

3. 仪器

- ①注射器: 2ml 、 10ml 及 100ml 。
- ②配气瓶: 20L 玻璃瓶。
- ③气相色谱仪: 具火焰离子化检测器。
- ④色谱柱: 长 3m , 内径 2mm 玻璃柱, 柱内填充 $10\% \text{PEG-600}$ 的 Chromosorb WHP A W DMCS ($80 \sim 100$ 目)。

⑤吸附富集管: 长 10cm , 内径 2.6mm U 型玻璃管, 内填充 4cm Tenax-GC ($60 \sim 80$ 目), 两端填充玻璃棉, 尽量减少吸附采样管的剩余空间, U 型管两端用胶帽密封。

⑥加热器: 用电热丝在陶瓷块上绕制, 外面包以石棉层作保温材料, 电热丝经导线与调压器相连进行控温, 解吸时温度应控制在 150°C 。加热解吸装置见图 6-4-4。

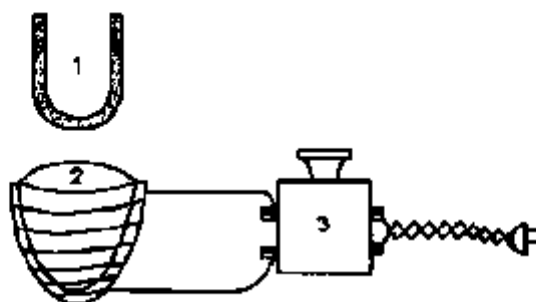


图 6-4-4 加热解吸装置

1—吸附富集管, 2—加热器, 3—调压器

4. 试剂

- ①乙醛。
- ②丙醛。
- ③丙烯醛。

④试剂标定: 将乙醛、丙醛、丙烯醛的分析纯试剂, 分别用盐酸羟胺-酸碱滴定法标出每种醛的含量, 然后在色谱柱上分离出每种醛中单体和聚合物的相对量, 从而确定单体正确的含量。

⑤制冷剂：冰盐水。

5. 采样分析

当空气中的醛类浓度在 $2\text{mg}/\text{m}^3$ 以上时，可直接进行测定。醛类浓度在 $0.01\sim 2\text{mg}/\text{m}^3$ 时，需要进行富集浓缩后再测定。

直接采样：用现场空气清洗 100ml 注射器 3~4 次，抽取 100ml 气样，用橡胶帽密封注射器口，注射器垂直放置带回实验室，取气样 1.0ml 直接注入色谱仪进行测定。

浓缩采样：将用橡胶帽封口的 U 型吸附富集管，在制冷剂 (-15°C) 中冷却 3min。按图 6-4-5，在 A 端橡胶帽中插入一个注射针头与大气相通。将二支取好气样的 100ml 注射器，先后依次插入 B 端橡胶帽内，缓慢注入气样。待 200ml 气样注入完毕后，取下带针头的注射器，同时将 U 型吸附富集管移入电加热器中，在吸附富集管的 A 端插入一支已排净气体的 2ml 注射器，在 150°C 下加热 4min，任注射器自由膨胀。按图 6-4-6 在吸附富集管的 B 端插入一支 10ml 带有针头并充满氮气的注射器，同时推入少量氮气，使 A 端 2ml 注射器的体积达到 1.6~1.8ml 左右。移开加热器，冷却后，再注入少量氮气，使 A 端的注射器体积达到 2.0ml 标线处。取下带针头的注射器，排出 1.0ml 气体，剩余的 1ml 气体注入色谱仪进行测定。

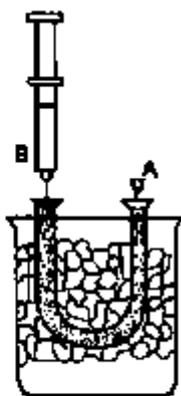


图 6-4-5 冷冻富集装置

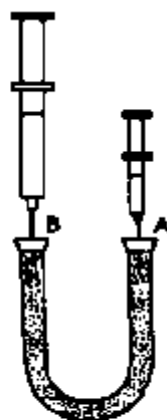


图 6-4-6 解析装置示意图

6. 步骤

(1) 标准气的配制

先将 20L 配气瓶用二氯二甲基硅烷进行减活处理，经多次抽成真空清洗容器至无残留。此措施可避免容器壁对样品的吸附。处理过的容器最后抽成真空，用微量注射器准确注入已标定过的醛溶液（尽量保持三种醛的浓度为 1+1+1）。待其充分挥发后，通入高纯氮气至常压，计算已配制的标准气体中各种醛的含量，再逐次用高纯氮气稀释成待用标准气体系列。

高浓度标准气体配成 0、2、5、10、20、50、100、200 及 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 系列，可直接进样 1ml，以峰高对浓度，绘制标准曲线。

低浓度标准气体配成 0、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1 及 $2\text{mg}/\text{m}^3$ 系列，按采样

一节冷冻富集进样方法进气 1.0ml, 以峰高对浓度, 绘制标准曲线。

(2) 色谱条件

柱温: 60°C; 气化室温度: 100°C; 检测器温度: 100°C。

载气: 氮气流量 35ml/min; 燃气: 氢气流量 45ml/min; 助燃气: 空气流量 430ml/min; 进样量: 1.0ml。

(3) 色谱图

色谱图见图 6-4-7。



图 6-4-7 低分子醛的色谱图

1—乙醛; 2—丙醛; 3—丙烯醛

7. 计算

以外标法峰高定量:

$$\text{低分子醛}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{h_s}{h_c} \times C_c \times \frac{1}{K}$$

式中: h_s ——样品中醛的峰高, mm;

h_c ——标准气体中醛的峰高, mm;

C_c ——标准气体中醛的浓度, mg/m^3 ;

K ——进样体积换算至标准状态下的系数。

低分子醛包括乙醛、丙醛和丙烯醛。

8. 说明

热解吸时间包括升温时间和保温时间。气体浓度较低时, 热解吸时间还可以短一些, 时间过长, 会使 U 型吸附富集管两端橡胶帽过热分解出杂质, 干扰色谱测定。

市售乙醛、丙醛、丙烯醛均为分析纯试剂, 尤其是乙醛仅是 40% 的水溶液, 而且还有聚合物存在, 故不能作为标准样品直接使用, 必须标定其准确含量。

标准气样与样品操作步骤的条件应保持一致, 以免引进分析误差。

六. 丙酮

空气中丙酮的分析方法有比色法和气相色谱法。常用的比色法为糠醛比色法或盐酸羟胺比色法, 后者常受空气中存在的酸碱干扰, 误差较大。气相色谱法测定丙酮具有灵敏、快速, 不受甲醇、乙醇、苯、乙醛等共存物干扰等优点。

(一) 气相色谱法 (B)

对苯系物的气相色谱法, 见第二章 - (一)。

本法检出限为 2.5ng, 当采样体积为 100L 时, 最低检出浓度为 0.01 mg/m^3 。

丙酮的标准贮备液和标准系列按芳香烃的配制方法制备, 其密度为 $\rho=0.798\text{g}/\text{ml}$ 。

(二) 糠醛比色法 (B)

1. 原理

用氢氧化钠溶液采样, 在碱性溶液中, 丙酮和糠醛产生缩合反应, 生成黄色化合物, 加入浓硫酸后, 溶液呈现桔红色, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。

2. 方法的适用范围及干扰

1000 倍左右的二甲苯、二硫化碳、甲醛、乙酰丙酮、乙醇胺、丁酮、甲基异丁基酮等有干扰, 故在现场采样时, 必须考虑是否存在上述污染物来源, 若有, 则改用气相色谱法。本法检出限为 $2\mu\text{g}/5\text{ml}$, 当采样体积为 10L 时, 最低检出浓度为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 。

3. 仪器

- ①多孔玻璃板吸收管。
- ②具塞比色管: 25ml。
- ③空气采样器: 流量范围 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ④恒温水浴。
- ⑤分光光度计。

4. 试剂

- ①吸收液: 4% (m/V) 氢氧化钠溶液。
- ②0.2% (m/V) 糠醛溶液: 用新蒸馏的糠醛配制。
- ③浓硫酸。

④丙酮标准溶液: 于 25ml 容量瓶中, 加入 10ml 吸收液, 准确称重, 加 2~3 滴新蒸的丙酮, 再准确称重, 两次重量之差, 即为丙酮的量。再用吸收液稀释至标线, 计算每毫升丙酮的含量。临用时用吸收液稀释成每毫升 $10.0\mu\text{g}$ 丙酮的标准溶液。

5. 分析

- ①串联二支各装 5.0ml 吸收液的多孔玻璃板吸收管, 以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量, 采气 10L。
- ②标准系列的配制: 取六支 25ml 具塞比色管, 按表 6-4-6 制备标准系列。

表 6-4-6 丙酮标准系列配制

管 号	0	1	2	3	4	5
标准溶液(ml)	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
吸收液(ml)	5.00	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00
丙酮含量(μg)	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0

向标准系列管中各加入 0.2% (m/V) 糠醛溶液 1.00ml, 摇匀, 于 65°C 水浴中加热 5min, 取出放入冷水中, 冷却 5min, 并在冷却状态下缓慢加入 2.00ml 浓硫酸, 摇匀, 5min 后, 用 2cm 比色皿, 在波长 520nm 处, 以水为参比, 测定吸光度, 以吸光度对丙酮含量 (μg)

绘制标准曲线。

③样品测定：将采样后的吸收液分别移入两支比色管中，并用少量吸收液清洗吸收管，合并使每个比色管的总体积为 5.00ml，按绘制标准曲线的步骤测定吸光度。

6. 计算

$$\text{丙酮}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W_1 + W_2}{V_n}$$

式中： W_1, W_2 ——分别为第一、二吸收管中丙酮含量， μg ；
 V_n ——标准状态下的采样体积，L。

7. 说明

①加入硫酸时，标准系列管和样品管应同时放在冷水中冷却，并沿管壁缓慢加入。否则，所产生大量的热，能使生成的桔红色很快变浅，影响比色，甚至使 10 $\mu\text{g}/5\text{ml}$ 标准管的颜色明显减褪。

②显色后应在 2h 内比色完毕。

③糠醛溶液的浓度为 0.1%~0.2% (m/V) 较好，浓度大于 0.3% (m/V) 便产生混浊，有黑色颗粒状的悬浮物。

④缩合反应在 65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴进行最佳，切勿在沸水浴中加热。

⑤加入的碱量不同，可直接影响到溶液的颜色，故必须控制加入碱量。吸收液（4%氢氧化钠）用量低于 4.5ml 时，呈玫瑰色；大于 5.5ml 时，呈淡黄色；而 5.0ml 时呈桔红色，色泽明亮。本试验采用 4%氢氧化钠溶液 5.0ml。

第五章 其它有机化合物

一、环氧氯丙烷

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，但灵敏度较差。

(一) 气相色谱法 (B)

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-氯乙氧基)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。

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 6-5-1。



图 6-5-1 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-氯乙氧基)丁烷+7% 双甘油的 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+6.4% 双甘油的上海试剂厂 101 白色担体 (80~100 目), 于 85℃ 老化。

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。计算每毫升溶液中含环氧氯丙烷的毫克数, 置避光处保存。临用前将标准溶液配制成每毫升含环氧氯丙烷分别为 0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0、100 μ g 的标准系列。

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。

5. 步骤

(1) 色谱条件

柱 1: 柱温: 95℃; 检测器温度 150℃; 气化室温度: 150℃;

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

进样量: 2 μ l。

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: 氢气流速 33ml/min; 助燃气: 空气流量 330ml/min。

进样量: 1 μ l。

(2) 标准曲线的绘制

取七支 10ml 具塞比色管, 各加入 100mg 活性炭, 然后加入浓度分别为 0、10.0、20.0、40.0、80.0、100 μ g/ml 的环氧氯丙烷标准溶液 1.00ml, 加塞浸泡 1h, 摇匀, 取 2.00 μ l 或 1.00 μ l (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 (μ g/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液液 2.00 μ l 或 1.00 μ l (视所用色谱柱而定) 注入色谱仪, 记录峰高。

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, μ g;

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。

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 150~900mg 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 (B)

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 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①全玻璃蒸馏器：250ml。
- ②活性炭吸附采样管：同本节 (-) 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。

3. 试剂

- ①1.0mol/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 ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) = 10mol/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乙酰丙酮显色液：称取 25.0g 乙酸铵，用少量水溶解，加 70% 乙酸 3.0ml 和重蒸过的乙酰丙酮 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 μg 环氧氯丙烷的标准使用溶液。

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。

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6-5-1配制标准色列后，放置1h。

表 6-5-1 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2.0ml，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)。

6. 计算

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

式中：C——环氧氯丙烷， mg/m^3 ；

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。

7. 说明

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

二、丙烯腈

气相色谱法 (B)

1. 原理

用活性炭吸附采样管富集空气中丙烯腈后，用二氧化碳解吸，经 GDX-502 色谱柱分离，火焰离子化检测器测定，以保留时间定性，峰高外标法定量。

在选定的色谱条件下，乙醛、乙醇、二氧化硫、丙烯醛、丙醛、异丙醇、丙酮、乙腈、苯等不干扰测定。

本法检出限为 3ng/2 μ l，当采样体积为 60L、解吸液体积 2ml 时，最低检出浓度为 0.05mg/m³。

2. 仪器

- ①具塞比色管：5ml。
- ②容量瓶：10ml。
- ③活性炭吸附采样管：CX-100 型。
- ④气相色谱仪：具火焰离子化检测器。
- 色谱柱：长 3m、内径 2.6mm 玻璃柱，柱内填充 GDX-502 (80~100 目)。

3. 试剂

- ①二氧化碳：色谱纯。
- ②丙烯腈：色谱纯。

4. 采样

将活性炭吸附采样管的两头封端打开，与采样器连接，使采样管垂直于地面，令空气样品自上而下通过采样管，以 0.5L/min 流量采样 1h (或视空气中丙烯腈浓度而定)。采样结束后，用胶帽密封采样管两端，室温存放待测。

5. 步骤

(1) 标准溶液的配制

在 10ml 容量瓶中加入数毫升二氧化碳, 准确称量后加入约 100mg 丙烯腈, 再准确称量, 两次重量之差, 即为丙烯腈的重量。立即用二氧化碳稀释至标线, 计算每毫升溶液中含丙烯腈的毫克数。

(2) 色谱条件

柱温: 150℃; 气化室及检测器温度: 170℃。载气: 氮气流量 60ml/min; 燃气: 氢气流量 50ml/min; 助燃气: 空气流量 500ml/min。

(3) 标准曲线的绘制

将标准溶液用二氧化碳逐级稀释配制成每毫升溶液含 0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200 μ g 丙烯腈的标准溶液。另取 5.0ml 比色管 6~7 支, 每管中各加采样用活性炭 0.25~0.50g (与现场采样用活性炭等量), 标准系列溶液 2.00ml, 稍加振荡, 静置 30min。待色谱基线平直后, 各标准溶液进样 2.0 μ l, 测定标样的保留时间及峰高。以峰高对丙烯腈浓度 (μ g), 绘制标准曲线。丙烯腈在 0.0124~0.496 μ g 范围内, 含量与峰高呈线性关系。

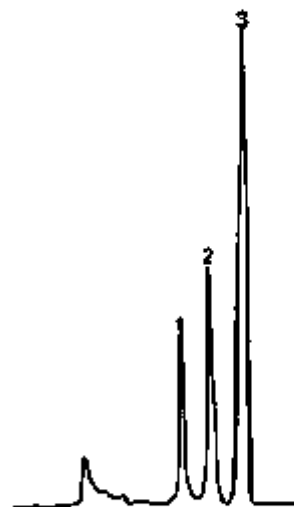


图 6-6-2 丙烯腈色谱图

1—丙烯腈; 2—乙腈; 3—丙腈

(4) 色谱图

见图 6-5-2。

(5) 样品测定

将采样管中活性炭置于具塞比色管中, 加入 2.00ml 二氧化碳, 稍加振荡, 30min 后即可在与绘制标准曲线相同条件下操作, 以保留时间定性, 峰高外标法定量。在线性范围内, 可根据样品溶液的峰高, 选择合适的标准溶液, 用单点校正方法计算。

6. 计算

$$C = \frac{h_1}{V_n} \times K \cdot F$$

式中: C ——丙烯腈的浓度, mg/m^3 ;

h_1 ——扣除全程序试剂空白峰高后的样品峰高, mm ;

V_n ——标准状态下的采样体积, L ;

K ——校正因子, $K = \frac{V_s \cdot C_s}{h_s} \times 10^{-3}$, $\mu\text{g}/\text{mm}$;

C_s ——标准溶液中丙烯腈的浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V_s ——标准溶液进样体积, μl ;

h_s ——标准溶液的峰高 (mm);

F ——解吸液定容体积与进样体积之比。

6. 说明

①活性炭采样管由于管径和填充情况不一致,使每根采样管气阻和流量不同,因此在采样前必须用皂膜流量计及清洁空气对采样管逐个进行流量测定,便于获得准确的采样体积。

②丙烯腈经活性炭管富集后,可存放一周。

三、三甲胺

气相色谱法(A)

1. 原理

采用涂着草酸的玻璃微珠作为吸附剂,装填在采样管中,用于采集恶臭污染源排气和厂界环境空气中的三甲胺。通过向采样管中注入饱和氢氧化钠溶液和氢气,使采集的三甲胺游离成气态并进入经真空处理的100ml解吸瓶中,取瓶内气体1~2ml直接注入气相色谱仪,根据三甲胺的色谱峰面积(或峰高)对其进行定量分析。

2. 方法的适用范围及干扰

采样体积为10L时,方法最低检出浓度分别为 $(2.5 \times 10^{-3}) \text{ mg/m}^3$ 。当所用仪器型号不同时,方法的检出范围有所不同。

在选定的色谱条件下,样品中的氨、甲胺、乙胺、二甲胺等胺类化合物均不干扰三甲胺的测定。

3. 仪器

1) 气相色谱仪:配备有氢火焰离子化检测器和与仪器相匹配的色谱处理机或记录仪。

2) 色谱柱:

①载体涂固定液:称取一定量的60~80目GDX-401,根据担体的重量和液相载荷比(4%聚乙二醇(PEG-20M)+1%KOH),称取一定量的固定液(聚乙二醇(PEG-20M),最高使用温度250℃)。涂渍分两次进行,先以甲醇作溶剂涂渍KOH,再以丙酮作溶剂涂渍PEG-20M。注意每次用溶剂将溶质溶解后,其定容的溶液体积要使担体倒入后恰好漫没为准,轻轻摇动容器使其浸匀。然后在通风柜内用红外灯加热,轻轻摇动,以使固定液涂渍均匀。待溶剂全部挥发,担体呈原松散状态,即涂渍完毕。

②色谱柱:将长3m,内径3mm硬质玻璃色谱柱的尾端(接检测器的一端)用石英棉塞紧,接真空泵,柱的另一端通过软管接漏斗,开动真空泵后,使固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内,边装边用电动按摩器轻轻抖动色谱柱,使固定相在色谱柱内填充均匀、紧密。装填完毕后,用石英棉塞住色谱柱另一端。为防止真空泵吸入异物,在色谱柱和泵之间连接缓冲瓶。将填充好的色谱柱在200℃、氮气流速20~30ml/min条件下老化24h(老

(A) 本方法与GB/T 14676-93等效。

化时,色谱柱应和检测器断开,以免污染检测器)。

在设定条件下色谱,色谱柱总的分离度大于1.0。

3) 烟气采样器或大气采样器: 采样流量调节范围0~1.0L/min,并能测定抽气压力、温度。

4) 采样管: 取1ml注射器抽去活塞,洗净烘干。采样前,将采样管按图6-5-3的方式依次充填玻璃棉、草酸玻璃微珠,玻璃棉。充填完毕后,分别用硅橡胶塞和塑料帽密封采样管两端。

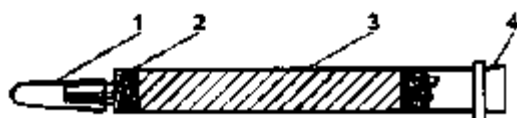


图 6-5-3 充填草酸玻璃微珠的采样管

1—塑料密封帽; 2—玻璃棉; 3—草酸玻璃微珠; 4—硅橡胶塞

草酸玻璃微珠的制备: 将60~80目的玻璃微珠担体分别用浓盐酸、蒸馏水洗净烘干后,以蒸馏水为溶剂将玻璃微珠表面涂渍1%的草酸和0.15%的甘油,在真空干燥箱内(80℃)真空干燥2~3h后,密封于棕色瓶中备用,保存期为一个月。

5) 解吸瓶: 100ml,可采用去盖比量瓶,瓶口用硅橡胶塞密封。解吸瓶应在样品解吸操作前进行真空处理,解吸瓶数应与分析样品数对应,真空处理方法为,将洗净烘干的解吸瓶以饱和氢氧化钠溶液浸润内表面并空去碱液后,用硅橡胶塞塞住瓶口,插入与真空泵相接的针头,抽出瓶内空气至压力指示值接近-100kPa。

6) 聚丙烯膜气袋: 通气口接9号针头,内充99.99%氮气。

7) 真空泵: 真空度应接近-100kPa。

8) U型水银真空计。

9) 真空干燥箱。

10) 气体进样器: 2ml,必须保证内压达色谱柱前压时,针头连接处和活塞侧面无漏气现象。

11) 微量注射器: 10 μ l。

4. 试剂

①载气: 氮气,纯度99.99%,用装5A分子筛净化管净化。

②燃气: 氢气,纯度99.9%。

③助燃气: 空气。

④玻璃微珠: 色谱用玻璃微珠担体,60~80目。

⑤草酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$): 分析纯。

⑥甘油($C_3H_8O_3$): 分析纯。

⑦三甲胺(C_3H_9N): 含量不低于33%,使用时对三甲胺含量进行标定。

⑧饱和氢氧化钠溶液: 实验室配制,将其加热60℃赶出挥发性杂质,聚乙烯塑料瓶内

密封保存。

⑩蒸馏水：经色谱检验无三甲胺杂质。

5. 采样

采样时将采样管前端的塑料帽和后端的硅橡胶塞取下，用乳胶管将采样管后端与烟气采样器或大气采样器进气口连接，以 0.5~1.0L/min 的流量连续采集 10~100L 样品气体，采样完毕后用硅橡胶塞和塑料帽密封采样管两端。同时记录采样流量、流量计前温度、压力、采样地点、时间、气压。

6. 步骤

(1) 标准样品的制备

①三甲胺标准贮备液：吸取 3ml 三甲胺溶液置于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液三甲胺含量约为 0.1%。

②三甲胺标准贮备液的标定：吸取 20.0ml 三甲胺标准贮备液，置于 250ml 碘量瓶中，加 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液和 0.1% 甲基红乙醇溶液混合指示剂 (5:1)，以 0.1mol/L 盐酸滴定至终点（颜色由淡蓝色变为淡橙红色）。同时进行空白测定。

三甲胺标准贮备液浓度 C (C_3H_7N) 按下式计算。

$$C(C_3H_7N) = 9.83 \times (V_2 - V_1) \times 0.1 \times 1000 / 20.0$$

式中： C (C_3H_7N) ——三甲胺标准贮备液浓度，mg/L；

V_1 ——空白滴定消耗盐酸溶液体积的平均值，ml；

V_2 ——标定三甲胺标准贮备液消耗溶液体积的平均值，ml；

0.1 ——盐酸溶液浓度，mol/L；

9.83 ——三甲胺 ($1/6 C_3H_7N$) 摩尔质量，g；

20.0 ——取三甲胺标准贮备液体积，ml。

此贮备液在 4℃ 时可保存一周。

③标准工作溶液：分别取三甲胺标准贮备液 5、15、25 ml 至 50 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。再将前两支容量瓶中的溶液分别取一定量稀释 10 倍，配制成五个浓度水平的标准溶液，该系列标准溶液使用前配制。

(2) 色谱条件及记录仪调整

柱温：130℃；检测器温度：180℃；
进样口温度：180℃。

氮气流量：60 ml/min；氧气流量：
60 ml/min；空气流量：500 ml/min。

(3) 标准曲线的绘制

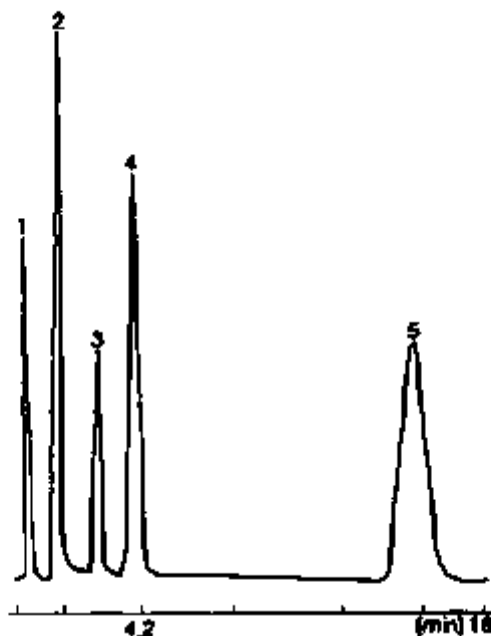


图 6-5-4 标准色谱图

1—氮；2—三甲胺；3—二甲胺；4—三甲胺；5—乙胺

①将采样管前端的塑料帽取下，分别取不同浓度的标准样品溶液 10 μ l 注入采样管进气口端玻璃微珠中，再安上 9 号尼龙针头并插入解吸瓶内，从采样管后塞处注入 1ml 饱和氢氧化钠溶液，静置 1min（外部气体不得进入系统），再从采样管后塞插入与氮气袋相接的针头，使氮气通过采样管将全部碱液导入瓶内并使解吸瓶内充满氮气至常压。

②用 2ml 气密性注射器从解吸瓶内取 2ml 气体注入色谱仪分析，根据采样管内标准样品加入量和色谱峰面积（或峰高）绘制标准曲线。

(4) 色谱图

标准色谱图见图 6-5-4。

(5) 样品测定

①样品的采样、解吸以及取样分析的全过程见图 6-5-5。样品解吸后，用 2ml 气密性注射器从解吸瓶内取 1~2ml 样品气体注入色谱仪分析，根据绝对保留时间进行定性，在拟定条件下，三甲胺的保留时间为 4.2min，以峰高（或峰面积）定量。

②空白试验为未经采样的采样管与经采样的采样管按相同的方法操作，同批作空白分析。

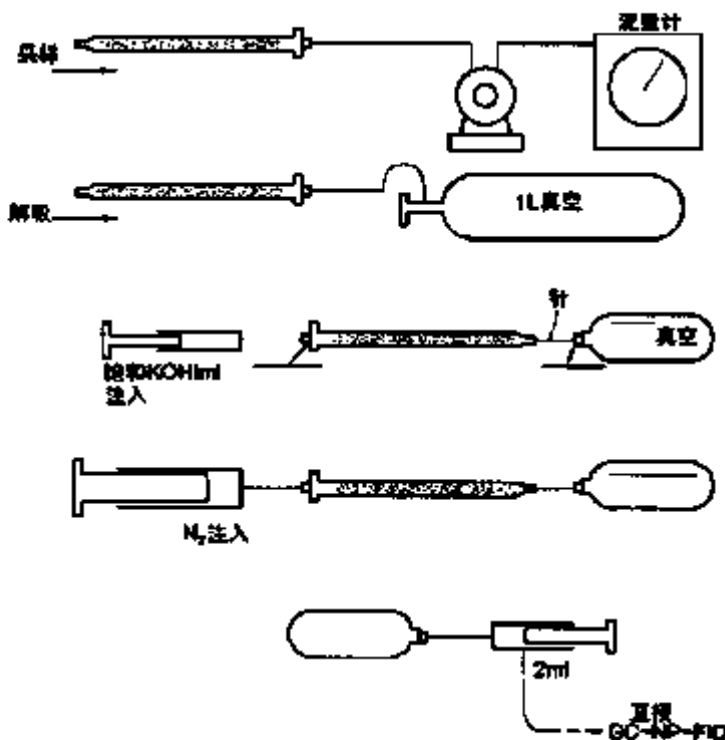


图 6-5-5 样品的采集、处理及分析示意图

7. 计算

气体样品中成分浓度的计算：

$$C = \frac{A_s \cdot C_s}{A_s \cdot V_w} \times 10^{-3}$$

式中: C ——样品气体中三甲胺浓度, mg/m^3 ;

A_1 、 A_2 ——分别为解吸至解吸瓶内的实际样品和标准样品取相同体积分析得出的三甲胺色谱峰面积(或峰高);

C_0 ——注入空白采样管中标准样品的绝对量, ng ;

$V_{\text{标}}$ ——换算成标准状况下的采样体积, L 。

8. 说明

- ①选用的气体进样器必须保证良好的气密性, 注射器内表面应用碱液处理。
- ②平行采集样品不得少于二个。
- ③每次实验条件要严格保持一致。
- ④饱和氢氧化钠溶液使用前, 应通入一段时间氯气赶出杂质。
- ⑤采样后采样管应在一周内分析。

四、吡啶

吡啶在空气中以蒸气状态存在, 其测定方法有巴比妥酸分光光度法和气相色谱法。前者灵敏度高、选择性好, 但需使用剧毒的氰化钾溶液; 后者具有灵敏、快速, 共存物干扰少等优点; 可根据具体条件选择使用。

(一) 巴比妥酸分光光度法(B)

1. 原理

用稀盐酸溶液采集样品后, 吡啶与氯化氢反应生成戊烯二腈, 后者与巴比妥酸偶合生成红紫色的二巴比妥酸戊烯二腈, 根据颜色深浅, 以分光光度法测定。

在本法条件下, 氨 15mg、异丙醇 5g、甲醇 4g、乙醇 4g、丙酮 4g、苯胺 20mg、甲醛 20mg 以下时, 对测定无干扰。

本法检出限为 $0.04\mu\text{g}/10\text{ml}$, 当采样体积为 30L 时, 最低检出浓度为 $0.001\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①多孔玻板吸收管。
- ②具塞比色管: 10ml、25ml。
- ③空气采样器, 流量范围 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ④恒温水浴。
- ⑤分光光度计。

3. 试剂

①盐酸溶液 $C(\text{HCl})=0.10\text{mol}/\text{L}$: 吸取 8.4ml 浓盐酸, 用水稀释至 1000ml。

②吸收液 $0.010\text{mol}/\text{L}$ 盐酸溶液: 取 $0.10\text{mol}/\text{L}$ 盐酸溶液 50ml, 置于 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

③1.0% (m/V) 氯胺T溶液：临用现配。

④2.0% (m/V) 氰化钾溶液。

⑤1.25% (m/V) 巴比妥酸-丙酮水溶液：称取 1.25g 巴比妥酸 ($C_4H_4O_3N_2$)，溶解于 (1+1) 丙酮水溶液 100ml，必要时可稍加热促使溶解。

⑥吡啶标准储备溶液：在 25ml 容量瓶中，加 0.010mol/L 盐酸溶液约 10ml，准确称量后，加入 2~3 滴新蒸馏的吡啶，再准确称量，两次重量之差为吡啶的重量，用 0.010mol/L 盐酸溶液稀释至标线，计算每毫升溶液中含吡啶的毫克数。

⑦吡啶标准使用液：临用时，用 0.010mol/L 盐酸溶液稀释至每毫升含 1.0 μ g 吡啶的标准使用液。

4. 采样

用一支内装 10ml 吸收液的多孔玻板吸收管，以 0.5L/min 的流量，采气 20~30L (视污染物浓度而定)。采集后的样品，应在 24h 内测定。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取六支 25ml 比色管，各依次加入 0.10mol/L 盐酸溶液 1.00ml，2.0% 氰化钾溶液 1.00ml，1.0% 氯胺 T 溶液 5.00ml，摇匀后立即按表 6-5-2 制备标准系列。

表 6-5-2 吡啶标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
吸收液(ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	6.00	4.00
标准溶液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00
吡啶含量(μ g)	0	0.50	1.0	2.0	4.0	6.0

②各管摇匀后，分别加入 1.25% 巴比妥酸-丙酮溶液 2.00ml，加水至标线，摇匀，于 40℃ 恒温水浴中显色 45min，取出冷却，在波长 580nm 处，用 2cm 比色皿，以试剂空白为参比，测定吸光度，以吸光度对吡啶含量 (μ g)，绘制标准曲线。

(2) 样品测定

于比色管中按标准曲线绘制步骤①加入三种试剂摇匀后，将采集样品的吸收液全部移入比色管中，用少量水洗吸收管，洗涤液合并于比色管中，以下操作按标准曲线绘制步骤②进行。

6. 计算

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

式中：C——吡啶的含量，mg/m³；

W——样品中吡啶含量， μ g；

V_s——标准状态下的采样体积，L。

7. 说明

①本法显色温度、显色时间对吸光度值影响较大，在 40℃ 水浴中至少放置 45min，颜色才稳定，因此必须严格控制样品管和标准管的操作一致，显色后颜色可稳定 5h。

②酸度对显色反应影响较大，盐酸及氰化钾用量应严格按照规定加入。

③氰化钾为剧毒药品，使用时要小心并采取妥善保管，废液须经处理（加入三价铁或次氯酸钠）后排放。

(二) 气相色谱法 (B)

1. 原理

以硫酸作吸收液采集空气中的吡啶，用二硫化碳萃取富集，经 5%PEG-1500 色谱柱分离，以火焰离子化检测器测定，以保留时间定性，峰高外标法定量。

本法检出限为 0.2ng/μl，当采样体积为 20L，用 4ml 二硫化碳解吸时，最低检出浓度为 0.04mg/m³。

2. 仪器

①多孔玻板吸收管。

②分液漏斗：60 或 150ml。

③空气采样器：流量 0.3~0.5L/min。

④气相色谱仪：具火焰离子化检测器。

色谱柱：长 2m，内径 3.2mm 玻璃柱，柱内填充涂 5%PEG-1500 的碱处理白色硅藻土担体（60~80 目）。

3. 试剂

①硫酸：C(1/2H₂SO₄) = 0.10mol/L。

②二硫化碳。

③氢氧化钠。

④吡啶。

4. 采样

连接一支内装 0.10mol/L 硫酸溶液 10ml 的多孔玻板吸收管，以 0.3~0.5L/min 流量，采气 1~20L（视污染物浓度而定）。

5. 步骤

(1) 标准溶液的配制

①吡啶标准贮备液：在 25ml 容量瓶中加入 0.10mol/L 硫酸溶液约 10ml，准确称量后加入 4~5 滴吡啶，再准确称量，两次重量之差即为吡啶的重量。用 0.10mol/L 硫酸溶液稀释至标线，计算每毫升溶液中含吡啶的毫克数。

②吡啶标准系列的制备：准确吸取上述贮备液六份置于六个 100ml 容量瓶中，用 0.10mol/L 硫酸溶液稀释至标线，制备的浓度分别为 1.00、3.00、5.00、7.00、9.00、11.0mg/L。

(2) 色谱条件

柱温：110℃；气化室温度：150℃；检测器温度：150℃；载气：氮气流量 50ml/min；燃气：氢气流量 50ml/min；助燃气：空气流量 500ml/min。

(3) 标准曲线的绘制

分别取吡啶标准系列溶液 10.0ml 于 60（或 150）ml 分液漏斗中，相当于含 0.010、0.030、0.050、0.070、0.090、0.110mg 吡啶，各加 2.00ml 二硫化碳，一枚氢氧化钠（约 0.05g），振荡 2min，静置分层后，放出二硫化碳层，如此再重复操作一次，合并两次的二硫化碳萃取液，待色谱基线平直后，各萃取液进样 1.0μl，测定标样的保留时间及峰高，以峰高对吡啶含量（mg）绘制标准曲线。

(4) 色谱图

见图 6-5-6。

(5) 样品测定

将采集的样品移入 60（或 150）ml 分液漏斗中，按绘制标准曲线相同的条件操作，以保留时间定性、峰高外标法定量。

8. 计算

$$C = \frac{W}{V_s} \times 10^{-3}$$

式中：C——吡啶的含量，mg/m³；

W——样品中吡啶的含量，mg；

V_s——标准状态下的采样体积，L。

7. 说明

①配制色谱固定相的白色硅藻土担体（60~80 目），需用 5% 的氢氧化钾-甲醇溶液浸泡过夜，用去离子水洗至中性，烘干备用。

②样品在运输过程中，应避免激烈振荡，并在低于 5℃ 的冰箱中保存。

③在需防爆场合采样，应采用直流电源。



图 6-5-6 吡啶色谱图

1—溶剂峰；2—吡啶

五、异氰酸甲酯

2,4-二硝基氟苯分光光度法 (B)

1. 原理

空气中微量的异氰酸甲酯 (MIC) 在二甲基亚砜-盐酸吸收液中水解为甲胺, 甲胺遇 2,4-二硝基氟苯转化为黄色的 2,4-二硝基苯基甲胺。该黄色化合物用四氯化碳萃取后, 在 366nm 处, 用分光光度法测定其吸光度。

空气中若存在甲胺, 对本法有干扰。利用干燥的强酸性阳离子交换树脂对甲胺的吸附性, 可消除其干扰。

本法检出限为 $1\mu\text{g}/10\text{ml}$, 当采样体积为 24L 时, 最低检出浓度为 $0.04\text{mg}/\text{m}^3$, 测定范围 $0.05\sim 2.5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①多孔玻板吸收管: 10ml。
- ②具塞刻度管: 50ml。
- ③电热恒温水浴。
- ④空气采样器: 流量范围 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ⑤分光光度计。

3. 试剂

- ①二甲基亚砜 $((\text{CH}_3)_2\text{SO})$, 简称 DMSO。
- ②1,1,2,2-四氯化碳。
- ③吸收液: 二甲基亚砜与 0.10mol/L 盐酸溶液以等体积混合。
- ④氢氧化钠溶液 $C(\text{NaOH})=0.50, 0.10, 0.01\text{mol/L}$ 。
- ⑤碳酸氢钠溶液 $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.20\text{mol/L}$: 称取 1.06g 无水碳酸钠, 溶解于水, 稀释至 100ml。
- ⑥ 0.20mol/L 氢氧化钠-二氧六环溶液: 称取 0.80g 氢氧化钠, 溶解于 60% (V/V) 二氧六环溶液 100ml。
- ⑦亮黄指示剂: 2.5mg 亮黄溶解于 100ml 水。
- ⑧2,4-二硝基氟苯溶液: 1.2ml 2,4-二硝基氟苯溶于 50ml 无水乙醇, 并用无水乙醇稀释至 100ml。
- ⑨ 0.01×7 强酸性阳离子交换树脂 (40~60 目)。
- ⑩异氰酸甲酯 (MIC) 标准溶液: 准确称量一个装有数毫升吸收液的 25ml 容量瓶, 加入约 25mg 异氰酸甲酯 (CH_3NCO , 99.5%), 再准确称重, 两次重量之差即为 MIC 的重量, 用吸收液稀释至标线, 计算每毫升溶液中所含 MIC 的微克数, 临用前, 用吸收液稀释为每毫升含 $10.0\mu\text{g}$ MIC 的标准使用液。

4. 采样

串联两个各装有 10ml 吸收液的多孔玻板吸收管, 以 0.25L/min 的流量, 采气 24L。

采样后, 将两支吸收管中的样品溶液分别移入 50ml 具塞刻度管中, 静置 1h 后测定, 若不能及时测定, 放冰箱中保存。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取八支 50ml 具塞刻度管, 按表 6-5-3 配制标准系列。

表 6-5-3 异氰酸甲酯标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
标准溶液(ml)	0	0.10	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
吸收液(ml)	10.00	9.90	9.50	9.00	8.00	7.00	6.00	5.00
MIC 含量(μg)	0	1.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0

②各加 5 滴亮黄指示剂, 混匀。

③滴加 0.50mol/L 氢氧化钠溶液, 直到橙粉红色开始出现, 然后用 0.10mol/L 氢氧化钠溶液滴加到红色终点。几分钟后褪色, 再用 0.01mol/L 氢氧化钠溶液滴到一个稳定的终点, 在剧烈振荡后应保持不变。注意: 滴加不要过量。

④用水调整样品体积到 15ml。

⑤加 5 滴 2, 4-二硝基氟苯溶液, 混匀。

⑥加 0.20mol/L 碳酸钠溶液 1.0ml, 混匀。

⑦在 75℃ 恒温水浴中加热 30min, 冷却至室温。

⑧加 0.20mol/L 氢氧化钠-二氧六环溶液 0.40ml, 混匀。

⑨加 10.0ml 1, 1, 2, 2-四氯乙烷, 振荡 1min。

⑩待两相分层后 (分层约需 1h), 吸出上层清液, 将下层有机相过滤到 1cm 比色皿中, 在波长 366nm 处, 以 1, 1, 2, 2-四氯乙烷为参比, 测定吸光度, 以吸光度对 MIC 含量 (μg), 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

将第一、二吸收管中样品溶液分别移入 50ml 具塞刻度管中, 用少量吸收液洗涤吸收管, 并入刻度管中。以下按标准曲线的绘制步骤②~⑩进行操作。

6. 计算

$$C = \frac{W_1 + W_2}{V_s}$$

式中: C——异氰酸甲酯的含量, mg/m^3 ;

W_1 、 W_2 ——分别为第一、二吸收管中异氰酸甲酯含量, μg ;

V_s ——标准状态下的采样体积, L。

7. 说明

①2,4-二硝基氟苯被怀疑为致癌物,使用时要注意安全,勿使其接触皮肤。

②MIC 不稳定,易挥发、聚合和水解。对人的眼睛和呼吸道有强烈刺激作用,且能烧伤皮肤,配制标准溶液要求在通风良好的条件下操作。

③当空气中有甲胺时,可在吸收管前串联一个强酸性阳离子交换树脂管,以吸附甲胺。在长3~4cm、内径4mm的玻璃管中装填0.2~1g预先在90℃左右活化过的001×7强酸性阳离子交换树脂(60~80目),作为除甲胺管,要求通过此树脂管的气样是干燥的。

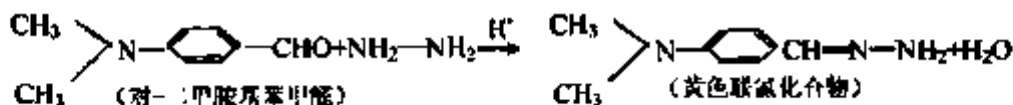
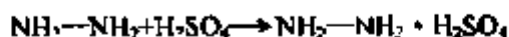
六、胂和偏二甲基胂

空气中的胂和偏二甲基胂经吸附剂富集采样和溶液洗脱后,用分光光度法和气相色谱法测定,两种方法的灵敏度和准确度大致相同。在胂和偏二甲基胂同时存在的场合,以采用气相色谱法为宜。

(一) 分光光度法(胂)(B)

1. 原理

用装有浸渍硫酸的10%白色扭体的采样管富集空气中的胂,生成稳定的硫酸胂。该化合物在酸性条件下,与对-二甲胺基苯甲醛(POAB)反应生成黄色的联氮化合物。根据颜色深浅,用分光光度法测定。反应式如下:



本法检出限为0.07 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ (按与三倍试剂空白液吸光度测定值的总标准偏差相对应的浓度计),当采样体积为60L时,最低检出浓度为0.001 mg/m^3 。氟气、甲基胂、偏二甲基胂氧化产物对本方法有干扰。

2. 仪器

- ①具塞比色管: 25ml。
- ②玻璃水抽泵。
- ③布氏漏斗。
- ④抽滤瓶: 1000ml。
- ⑤吸附采样管: 按图6-5-7加工。
- ⑥空气采样器: 流量0~1L/min。
- ⑦分光光度计。

3. 试剂

①硫酸溶液 $C(1/2 H_2SO_4) = 0.10 \text{ mol/L}$: 将 0.70ml 浓硫酸缓慢加到盛有 250ml 水的烧杯中, 搅拌均匀。

②硫酸溶液 $C(1/2 H_2SO_4) = 12 \text{ mol/L}$: 将 33.3ml 浓硫酸缓慢加到盛有 50ml 水的烧杯中, 搅拌均匀, 冷至室温, 用水稀释至 100ml。

③硫酸-甲醇溶液: 取 12mol/L 硫酸 36ml, 缓慢加到盛有 200ml 甲醇(优级纯)的 250ml 容量瓶中, 冷却后, 用甲醇稀释至标线, 摇匀。

④2.0%对-二甲氨基苯甲醛溶液: 称取 10.0g 对-二甲氨基苯甲醛($(CH_3)_2N \cdot C_6H_4CHO$)于烧杯中, 加 500ml 乙醇, 待溶解后, 缓慢加入 20ml 浓硫酸, 摇匀。贮于棕色瓶中, 室温下可保存二周。

⑤胍标准贮备溶液: 称取 0.4061g 硫酸胍, 溶解于 0.10mol/L 硫酸溶液, 移入 1000ml 容量瓶中, 用 0.10mol/L 硫酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升含胍 100.0 μg 。

⑥胍标准使用液: 取 5.00ml 胍标准贮备溶液于 500ml 容量瓶中, 用 0.10mol/L 硫酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升含胍 1.00 μg 。

4. 采样

将采样管垂直放置, 离地面约 1.3~1.5m, 上端与空气采样器相连。以 1L/min 的流量采样 60L (或视空气中胍的浓度而定)。采样结束后, 采样管两端用聚乙烯管帽密封, 放入黑纸袋中, 送实验室分析。

5. 步骤

(1) 吸附剂的制备及采样管的制作

①载体的清洗: 称取 8g 40~60 目 101 白色担体, 放入盛有 50ml 水的烧杯中, 煮沸 3min, 用水反复漂洗 (勿用玻璃棒搅), 直至漂洗水澄清透明, 并在分光光度计上于 460nm 处, 用 2cm 比色皿, 以水为参比, 测其吸光度, 在 0.02 以下为合格。

洗净的载体用布氏漏斗抽干后, 转至表面皿上, 移入 $70^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱中烘 40min, 至松散不结块, 放入干燥器中冷至室温。

②载体浸渍硫酸: 称取上述清洗好的 101 白色担体 4.00g, 平摊在表面皿上, 用分度吸管取硫酸-甲醇溶液 11.0ml, 缓慢滴加在担体上, 使担体均匀浸透, 在通风橱内使甲醇挥发, 干后移入 $60^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 30min, 至松散不结块, 取出在干燥器中冷至室温, 转入具塞瓶中备用。

③采样管的制作: 称取浸渍硫酸担体 300mg, 通过小漏斗注入特制的玻璃采样管 (见图 6-5-7) 中, 担体两端以洗净的 60 目不锈钢网固定, 采样管两端用 F₄₆ 塑料或聚乙烯帽密封, 外面包以黑纸, 保存于干燥器中。

(2) 标准曲线的绘制

①取八个 25ml 容量瓶, 分别加入 300mg 浸渍硫酸的 101 白色担体, 并按表 6-5-4 配制标准系列。

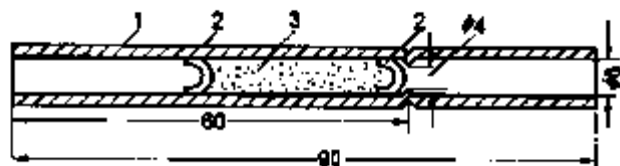


图 6-5-7 吸附采样管

1—采样管；2—不锈钢丝网；3—吸附剂

表 6-5-4 肼标准系列

瓶号	0*	1	2	3	4	5
标准溶液(ml)	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
肼含量(μg)	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

*零号瓶可同时取二个，以求得 A_0 平均值。

②用少量 0.10mol/L 硫酸溶液淋洗瓶壁。

③加 2.0% 对二甲胺基苯甲醛溶液 10.00ml，用 0.10mol/L 硫酸溶液稀释至标线，摇匀，放置 30min。

④在波长 460nm 处，用 2cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度 (A) 和空白溶液的平均吸光度 (A_0)，以 $(A - A_0)$ 对肼含量 (μg)，绘制标准曲线。

(3) 样品测定

将两支同批空白采样管和采好样的采样管中的固体吸附剂分别倒入 25ml 具塞比色管中，用 0.10mol/L 硫酸溶液 10ml 分次洗涤采样管壁和金属网，洗涤液倒入具塞比色管中，摇动比色管，放置 10min。加 2.0% 对二甲胺基苯甲醛溶液 10.00ml，用 0.10mol/L 硫酸溶液稀释至标线，摇匀，静置 30min。按标准曲线绘制步骤④测定吸光度。

6. 计算

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

式中：C——肼的含量， mg/m^3 ；W——肼含量， μg ； V_s ——标准状态下的采样体积，L。

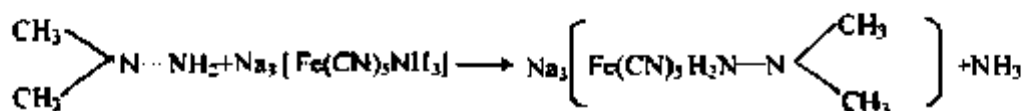
7. 说明

偏二甲基胍氧化产物对肼的测定有干扰，并随其共存时间的延长而增大。对于同时含有肼和偏二甲基胍的样品应尽快进行分析，单独含有肼的样品可存放 20d。

(二) 分光光度法 (偏二甲基胍) (B)

1. 原理

用装有浸渍硫酸的 101 白色担体的采样管富集空气中的碱性偏二甲基胍, 生成偏二甲基胍硫酸盐, 用缓冲溶液解吸后, 在弱酸性 ($\text{pH}5.4 \pm 0.2$) 溶液中, 与氨基亚铁氰化钠 (TPE) 反应, 生成玫瑰红色络合物, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。反应式如下:



环境空气中低浓度的胍和一甲基胍对本法的干扰可以忽略。

本法检出限为 $2\mu\text{g}/25\text{ml}$, 当采样体积为 100L 时, 最低检出浓度为 $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ① 具塞比色管: 25ml 。
- ② 布氏漏斗: 直径 100mm 。
- ③ 抽滤瓶, 500ml 。
- ④ 微量注射器: $10\mu\text{l}$ 、 $50\mu\text{l}$ 、 2ml 。
- ⑤ 吸附采样管: 同 (一) 分光光度法测定胍。
- ⑥ 空气采样器: 流量范围 $0 \sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ⑦ 酸度计。
- ⑧ 分光光度计。

3. 试剂

① 柠檬酸溶液 $C(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0.10\text{mol/L}$: 称取 21.0g 柠檬酸 ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 溶解于 500ml 水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

② 磷酸氢二钠溶液 $C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.20\text{mol/L}$: 称取 71.6g 磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 溶解于 500ml 水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

③ $\text{pH}5.4$ 和 $\text{pH}6.2$ 缓冲液: 用上述两种溶液, 按表 6-5-5 体积比混合。

表 6-5-5 缓冲液的配制

pH 值	0.10mol/L 柠檬酸溶液(V)	0.20mol/L 磷酸氢二钠溶液(V)
5.4	1	1.23
6.2	1	1.85

④ 硫酸溶液 $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 12\text{mol/L}$: 同本节 (一) 分光光度法测定胍。

⑤ 硫酸-甲醇溶液: 同本节 (一) 分光光度法测定胍。

⑥ 氨基亚铁氰化钠 (TPE) 的制备: 称取 10.0g 亚硝基铁氰化钠 $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, 研细后放入锥形瓶中, 加入 32ml 浓氨水, 摇匀后加盖, 于 0°C 静置 12h , 加入无水乙醇 20ml 。

得黄色沉淀, 用布氏漏斗抽滤, 再用无水乙醇和无水乙醚各 60ml, 将沉淀洗涤三次, 抽干, 将黄色固体移至表面皿上, 在干燥器中放置 2h 后转入棕色瓶中, 于暗处保存。

⑦ 0.20% 的 TPF 显色剂: 称取 0.10g TPF, 用水溶解后移入 50ml 棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 临用时现配。

⑧ 偏二甲基胂标准贮备液: 在 100ml 容量瓶中, 加入 pH5.4 缓冲溶液 50ml 和 12mol/L 硫酸 5.0ml, 盖塞摇匀。

用注射器以减量法称取 100mg 偏二甲基胂 (称准至 0.1mg), 小心注入含有吸收液的容量瓶中 (注意操作过程中注射针尖须用胶皮块密封, 防止偏二甲基胂泄漏) 摇匀。20min 后, 用 pH5.4 缓冲溶液稀释至标线, 摇匀。计算每毫升溶液中含偏二甲基胂的微克数, 贮于冰箱, 可保存两周。

⑨ 偏二甲基胂标准中间液: 用 pH5.4 缓冲液将标准贮备液稀释成每毫升溶液中含偏二甲基胂 100 μ g 的标准中间液。

⑩ 偏二甲基胂标准使用液: 取 10.00ml 标准中间液于 100ml 容量瓶中, 用 pH5.4 缓冲液稀释至标线, 此溶液每毫升含偏二甲基胂 10.0 μ g。

4. 采样

同本节 (一) 分光光度法测定胂。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

① 取 11 支 25ml 具塞比色管, 分别加入 pH6.2 缓冲液 15ml 和浸渍硫酸的担体 0.300g, 按表 6-5-6 配制标准系列。

表 6-5-6 偏二甲基胂标准系列

管号	0*	1	2	3	4	5	6	7	8
标准溶液(ml)	0	0.30	0.60	0.90	1.20	1.50	2.00	3.00	4.00
偏二甲基胂含量(μ g)	0	3.0	6.0	9.0	12.0	15.0	20.0	30.0	40.0

*零号管可同时取三支, 以求得空白溶液平均吸光度 A_0 。

② 各管加 0.20% TPF 试剂 1.00ml, 用 pH6.2 缓冲液稀释至标线, 各管颠倒五次, 混匀后于暗处显色 50min (20 $^{\circ}$ C 时)。

③ 在波长 500nm 处, 用 2cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度 (A) 和空白溶液吸光度 (A_0), 以 ($A - A_0$) 对偏二甲基胂含量 (μ g), 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

① 将两支同批空白采样管和采好样的采样管中的固体吸附剂分别倒入 25ml 具塞比色管中, 用 pH6.2 缓冲液 20ml 分次洗涤采样管壁和金属网, 洗涤液倒入具塞比色管中, 用 pH6.2 缓冲液稀释至标线, 颠倒五次, 放置 20min, 取上层清液 1.00ml, 置于另一 25ml 具塞比色管中备用。在剩余液中加入 0.20% TPF 试剂 1.00ml, 混匀, 于暗处显色 50min (20 $^{\circ}$ C)。此溶液稀释倍数为 1.042, 按标准曲线绘制步骤③测定吸光度。

② 如发色后颜色深度超过测定范围, 则可将备用的 1.00ml 试样加 pH5.4 缓冲液 15ml,

0.20%TFP 试剂 1.00ml, 用 pH5.4 缓冲液稀释至标线, 按相同步骤测定吸光度, 此溶液稀释倍数为 25 倍。

6. 计算

$$C = \frac{W}{V_0} \times F$$

式中: C ——偏二甲基胂的含量, mg/m^3 ;
 W ——测定时所取样品溶液中偏二甲基胂含量, μg ;
 V_0 ——标准状态下的采样体积, L ;
 F ——稀释倍数。

7. 说明

①为保证被测溶液 pH 值在 5.4 ± 0.2 范围内, 应用所配制的 pH6.2 缓冲液对浸渍硫酸的担体进行适当的调整。

②浸渍硫酸的担体随着时间的延长会产生少量粉末, 使显色液浊度增大, 故浸渍硫酸的担体保存期一般不超过半个月。

③采样后的采样管应密封避光保存, 以避免偏二甲基胂被氧化。

④本法的发色时间和成色稳定时间均与发色时环境温度有关, 随环境温度升高, 所需发色时间和颜色稳定时间逐渐缩短, 为保证测定的准确性, 将环境温度与发色时间的关系列于表 6-5-7, 以供参考。

表 6-5-7 温度与显色时间

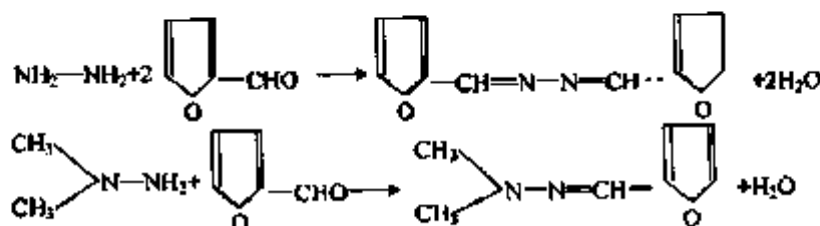
环境温度(°C)	10	15	20	25	30	35	40
显色时间(min)	60	55	50	40	20	10	7.5

(三) 气相色谱法 (胂和偏二甲基胂) (B)

1. 原理

用装有浸渍硫酸的 101 白色担体的采样管富集空气中的胂、偏二甲基胂, 生成稳定的硫酸盐, 用水洗脱, 加入糠醛衍生试剂, 生成相应的胂与偏二甲基胂的衍生物, 用乙酸乙酯萃取, 将萃取液注入气相色谱仪进行测定, 以保留时间定性, 峰高定量。

胂、偏二甲基胂与糠醛的反应:



本方法对于偏二甲基胍的测定范围为 $0.026 \sim 6.7 \text{ mg/m}^3$ 。当采样体积为 60 L 时，最低检出浓度为 0.02 mg/m^3 。对于胍的测定范围为 $0.007 \sim 1.0 \text{ mg/m}^3$ 。当采样体积为 60 L 时，最低检出浓度为 0.007 mg/m^3 。

2. 仪器

- ①具塞比色管：5ml。
- ②微量注射器：10 μl 、50 μl 。
- ③吸附采样管：同本节（一）分光光度法测定册。
- ④空气采样器流量：0~2L/min。
- ⑤气相色谱仪：具火焰离子化检测器。
- ⑥色谱柱：长4m、内径3mm 玻璃柱，柱内填充敷附10%OV 7的 Supelcoport 担体(80~100目)。

3. 试剂

- ①6201 担体 (40~60目)。
- ②乙酸乙酯。
- ③硫酸溶液 C ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$) = 0.80mol/L：取 14.0ml 优级纯浓硫酸徐徐倒入盛有 100ml 水的烧杯内，搅拌均匀，冷却至室温，用水稀释至 500ml。
- ④硫酸溶液 C ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$) = 12mol/L：取 33.3ml 优级纯浓硫酸徐徐倒入盛有 50ml 水的烧杯内，搅拌均匀，冷却至室温，用水稀释至 100ml。
- ⑤乙酸钠溶液 C (CH_3COONa) = 0.50mol/L：称取 34.0g 乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，溶解于水，移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。
- ⑥硫酸-甲醇溶液：取 12mol/L 硫酸溶液 36ml 缓慢加入到盛有 200ml 甲醇的 250ml 容量瓶中，用甲醇稀释至标线，摇匀。
- ⑦衍生试剂：取 2.00mol/L 新蒸馏的糠醛于 50ml 容量瓶中，用 0.50mol/L 乙酸钠溶液稀释至标线，摇匀。
- ⑧偏二甲基胍标准贮备液：盛有少量 0.80mol/L 硫酸溶液的 100ml 容量瓶中，用注射器以减量法称取 100mg 偏二甲基胍 (称准至 0.1mg)；用 0.80mol/L 硫酸溶液稀释至标线，摇匀，计算每毫升溶液中所含偏二甲基胍的毫克数。
- ⑨偏二甲基胍标准中间液：用 0.80mol/L 硫酸溶液将标准贮备液稀释成每毫升含 100 μg 偏二甲基胍的标准中间液。
- ⑩偏二甲基胍标准使用液：取 10.00ml 标准中间液于 100ml 容量瓶中，用 0.80mol/L 硫酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升含 10.0 μg 偏二甲基胍。
- ⑪胍标准贮备液：称取 0.406g 硫酸胍 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)，溶解于 0.80mol/L 硫酸溶液，移入 100ml 容量瓶中，用 0.80mol/L 硫酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升含 100 μg 胍。
- ⑫胍标准使用液：取 5.00ml 胍标准贮备液于 500ml 容量瓶中，用 0.80mol/L 硫酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00 μg 胍。

4. 采样

采样管垂直放置，离地面约 1.3~1.5m 上端与空气采样器相连，生活区以 2L/min 的流量采样 120L，污染区以 1L/min 的流量采样 60L，采样结束后，采样管两端用聚乙烯管帽密封，放入黑纸袋中，带回实验室分析。

5. 步骤

(1) 固体吸附剂的制备

①称取 6201 担体 40g，放入烧杯内，反复用水漂洗，直至漂洗水澄清透明，再加 150ml 水，在电炉上加热煮沸，保持 2~3min，弃去漂洗液，如此重复 3~5 次，直至漂洗水澄清透明为止，用布氏漏斗将水洗后的 6201 担体抽吸至干，摊于瓷盘内，于 70℃ 的烘箱内干燥 2h，取出后过筛，留用 40~60 目担体。

②称取 35.5g 过筛的 6201 担体于烧杯内，加入 97.6ml 硫酸-甲醇溶液，轻轻摇动烧杯，使之浸渍均匀，然后放入瓷盘内摊开，在通风柜内让甲醇自然挥发，再于 60℃ 烘箱内干燥 30~40min，取出装瓶并保存于干燥器内。

(2) 采样管的制作

称取 200mg 固体吸附剂，通过小漏斗注入特制的玻璃采样管（见（一）分光光度法测定附图 6-5-7），吸附剂两端用洗净的 60 目不锈钢丝网帽固定，采样管两端用聚乙烯管帽密封，外面包以黑纸，保存于干燥器内。

(3) 色谱条件

柱温：205℃；检测器温度：315℃；气化室温度：315℃，载气：氮气流量 50ml/min；燃气：氢气流量 70ml/min；助燃气：空气流量 500ml/min。

(4) 标准曲线的绘制

①取七支 5ml 具塞比色管，分别加入 200mg 固体吸附剂和 2ml 水，按表 6-5-8 配制标准系列。

②各管中加入 2.00ml 衍生试剂，室温下反应 1h，用 1.00ml 乙酸乙酯萃取，放置 20min 后，取萃取液 10.0 μ l 注入气相色谱仪进行测定，以峰高对 1.00ml 乙酸乙酯萃取液中样品的含量 (μ g)，绘制标准曲线。

表 6-5-8 肼和偏二甲肼标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
肼标准使用液(ml)	0	1.20	2.40	3.60	4.80	6.00	7.20
肼含量(μ g)	0	1.20	2.40	3.60	4.80	6.00	7.20
偏二甲肼标准使用液(ml)	0	0.60	1.20	1.80	2.40	3.00	3.60
偏二甲肼含量(μ g)	0	6.0	12.0	18.0	24.0	30.0	36.0

(5) 样品测定

将采样后的采样管两端的聚乙烯管帽去掉，把采样管内的不锈钢丝网帽及固体吸附剂倒入 5ml 具塞比色管内，用 2ml 蒸馏水洗涤采样管内壁并将洗涤液直接洗入上述 5ml 具塞比色管内，加入 2.00ml 衍生试剂，室温下反应 1h，用 1.00ml 乙酸乙酯萃取，放置 20min

后, 取 10.0 μ l 萃取液注入气相色谱仪进行测定。

6. 计算

$$C_1 = \frac{W_1}{V_s} \quad C_2 = \frac{W_2}{V_s}$$

式中: C_1 ——肼的含量, mg/m^3 ;

W_1 ——吸附剂上肼的总含量, μg ;

C_2 ——偏二甲肼的含量, mg/m^3 ;

W_2 ——吸附剂上偏二甲基肼的总含量, μg ;

V_s ——标准状态下的采样体积, L。

7. 说明

①衍生反应中应严格控制溶液的酸度, 为此, 固体吸附剂的称量要准确至 0.01g。

②采完样品后, 应当日进行样品处理和色谱分析。

七、有机硫化物

气相色谱法 (A)

1. 原理

本方法以经真空处理的 1L 采气瓶采集无组织排放源恶臭气体或环境空气样品, 以聚烯烃袋采集排气筒内恶臭气体样品。硫化物含量较高的气体样品 (硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二硫化碳四种成分浓度高于 $1.0\text{mg}/\text{m}^3$ 时), 可直接用注射器取样 1~2ml, 注入安装火焰光度检测器 (FPD) 的气相色谱仪进行分析。当直接进样体积中硫化物绝对量低于仪器检出限时, 则需以浓缩管在以液氧为制冷剂的低温条件下对 1L 气体样品中的硫化物进行浓缩, 浓缩后将浓缩管连入色谱仪分析系统并加热至 100°C , 使全部浓缩成分经色谱柱分离, 由 FPD 对各种硫化物进行定量分析。在一定浓度范围内, 各种硫化物含量的对数与色谱峰高的对数成正比。

FPD 对四种成分的检出限为 $0.2 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-9}\text{g}$, 对 1L 气体样品进行浓缩, 四种成分的检出限为 $0.2 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{mg}/\text{m}^3$ 。大气中存在的 SO_2 、 CS_2 等对测定无干扰。

2. 仪器

(1) 气相色谱仪

配备有火焰光度检测器和与仪器相匹配的色谱处理机或记录仪。

(2) 色谱柱

①色谱柱固定相: 以醇法在 60~80 目的高效 Chromsorb G 担体上涂渍 25% β 、 β' -氧

(A) 本方法与 GB/T 14678—93 等效。

二丙酮。

②色谱柱：将经(1+3.5)磷酸溶液浸泡过夜，用水洗净、烘干后，长度3m、内径3mm硬质玻璃色谱柱的尾端（接检测器的一端）用石英棉塞紧，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，边装边用电动按摩器轻轻震动色谱柱，使固定相在色谱柱内填充均匀、紧密。装填完毕后，用石英棉塞住色谱柱另一端，为防止真空泵吸入异物，在色谱柱和泵之间连接缓冲瓶。将填充好的色谱柱在90℃以5~10ml/min通入低流速氮气老化24h（老化时，色谱柱应和检测器断开，以免污染检测器）。

③在给定条件下，色谱峰总分离度大于1.0，色谱柱最高使用温度为100℃。

(3) 采样装置

①采气瓶：1L采气瓶（见图6-5-8），采气瓶内表面以0.02mol/L磷酸-丙酮溶液涂液后，烘干。采样前，按图6-5-9的方式将瓶内气体排出，使真空度接近100kPa（剩余压力约为1.33kPa）。

②气袋采样装置：气袋采样装置见图6-5-10。图6-5-10中的真空箱由有机玻璃粘合，可打开的上盖与箱体接触部位加有密封垫，采样时打开上盖装入采样袋（10L聚酯袋）并按图6-5-10方式连接，采样时用手按住上盖，保持箱内负压至采样结束。通过控制阀控制采样袋的充气速度。图6-5-10中的样品导气管由玻璃管和聚四氟乙烯管二部分构成，根据采样现场操作条件尽可能缩短导管长度。

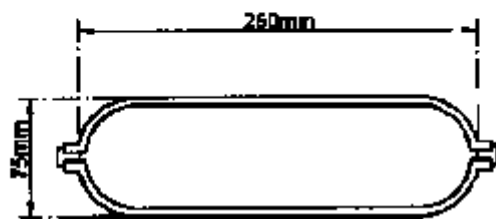


图 6-5-8 1L 采气瓶

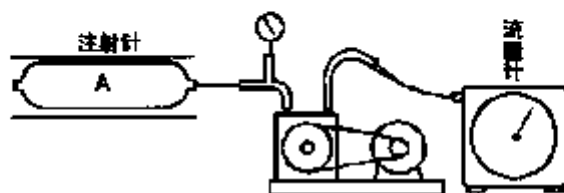


图 6-5-9 采样真空排气装置

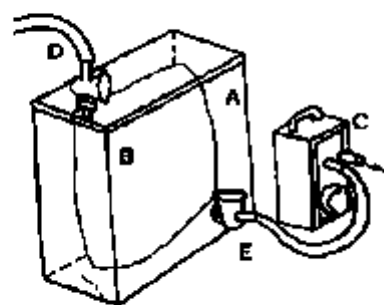


图 6-5-10 气袋采样装置

A—真空瓶；B—橡胶采气袋；C—抽气泵；

D—与采样袋连接导管；E—气路控制阀

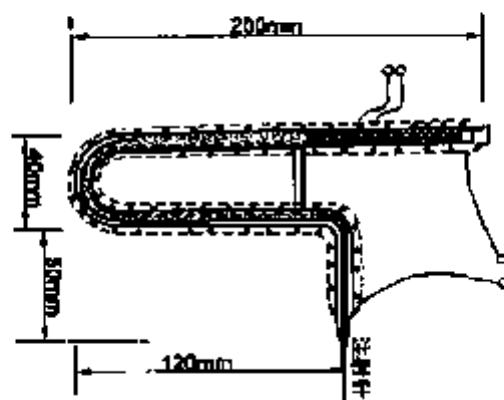


图 6-5-11 球接管

(4) 样品浓缩装置

样品浓缩装置见图 6-5-12。其中浓缩管见图 6-5-11。浓缩管内径 4mm、宽填 60~80 H Chromosorb G-HP。管的一端以粘结剂固定一支孔针头，另一端以硅橡胶塞密封，管的外侧依次缠有铝箔、玻璃丝带、加热丝、热电偶，最外侧再缠玻璃丝带固定。

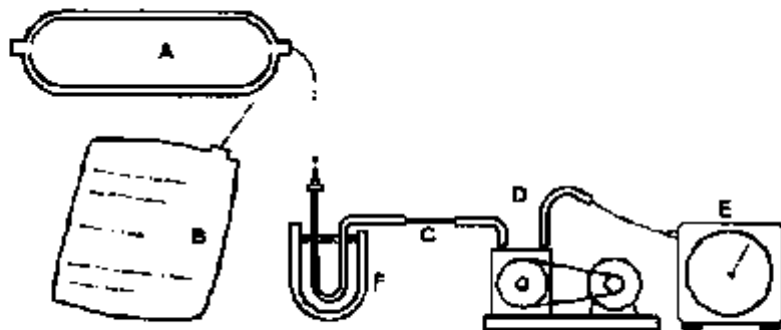


图 6-5-12 分析组分低温浓缩装置

A—采样瓶；B—采样瓶；C—注射器；D—真空泵；E—流量计；F—吸收杯

(5) 样品解吸装置

样品解吸装置见图 6-5-13。图中浓缩加热所需温控器的可控温度范围为 0~300℃，输出电流不小于 5A，输出功率大于 300W。

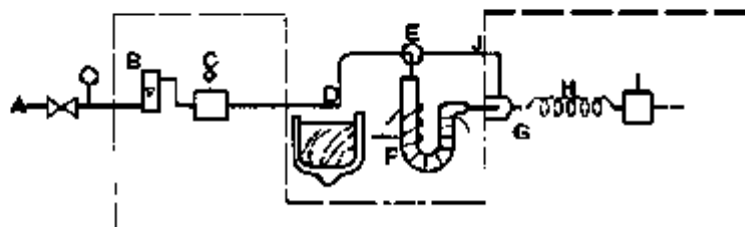


图 6-5-13 样品解吸分析装置

A—载气源；B—流量计；C—流量调节器；D—吸收杯；E—气路转向阀；
F—浓缩管；G—仪器进样口；H—色谱柱；I—检测器；J—内气路

另外，还有 500ml 容量瓶；100ml 玻璃注射器；1 μ l 微量注射器。

3. 试剂

①苯 (C_6H_6)：分析纯（有毒），经色谱检验无干扰峰。如有干扰峰需用全玻璃蒸馏器重新蒸馏。

②硫化氢 (H_2S)：纯度大于 99.9%，实验室制备的硫化氢需进行标定。

③甲硫醇 (CH_3SH)：分析纯。

④甲硫醚 ($(CH_3)_2S$)：分析纯。

⑤二甲二硫 ($(CH_3)_2S_2$)：分析纯。

- ⑥磷酸 (H_3PO_4): 分析纯。
 ⑦丙酮 (CH_3COCH_3): 分析纯。
 ⑧95%乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): 分析纯。
 ⑨液态氧。
 ⑩载气: 氮气, 纯度 99.99%, 用装 5A 分子筛净化管净化。
 ⑪燃气: 氢气, 纯度 99.9%。
 ⑫助燃气: 空气, 经活性炭和硅胶过滤。
 ⑬0.025mol/L 硝酸银 (AgNO_3) 水溶液: 准确称取 2.138g 硝酸银基准试剂 (保存于干燥器中) 溶于水, 移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀, 贮于棕色瓶中保存。
 ⑭0.025mol/L 硫氰酸铵 (NH_4SCN) 水溶液: 准确称取 0.952g 硫氰酸铵优级纯试剂 (保存于干燥器中) 溶于水, 移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀, 贮于棕色瓶中保存。

⑮铁明矾 ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 指示剂: 称取 40g 铁明矾溶解于 60ml 水中, 加 20ml 16mol/L 硝酸后, 加水至 100ml, 使用前煮沸, 赶走亚氧化物, 加水稀释四倍。

⑯硫化氢标准样品: 实验室制备或购置。使用前要以碘量法 (H_2S 被乙酸锌冰乙酸水溶液吸收, 加碘溶液将硫化锌氧化, 以硫代硫酸钠滴定过量的碘) 标定基准物浓度, 标定结果一个月内有效。

使用时, 将 1L 采气瓶真空处理并充入氮气至常压后, 加入一定体积标定后硫化氢气体, 配制成 $30\text{mg}/\text{m}^3$ 标准气体样品。

⑰甲硫醇贮备液: 用 100ml 玻璃注射器在试剂瓶内抽取 50ml 甲硫醇蒸气后, 再抽取 50ml 重蒸苯, 使其充分溶解, 按下述方法标定溶液中甲硫醇的准确浓度并作为贮备液。标定后的溶液在 4℃ 条件下放置一个月后应重新标定。

标定方法: 吸取贮备液 5ml 置于 250ml 具盖三角烧瓶中, 加 15ml 乙醇和 15ml 0.025mol/L 硝酸银水溶液, 振荡 5min 后, 加 3~5ml 铁明矾 [$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] 指示剂, 以 0.025mol/L 硫氰酸铵滴定至淡桃红色 (a ml), 再滴入 0.025mol/L 的硝酸银溶液至淡桃红色消失 (b ml), 最后滴定硫氰酸铵溶液至微淡桃红色终点 (c ml), 根据下式计算甲硫醇贮备液浓度。

$$C(\text{mg/ml}) = \frac{48 \times 0.025 \times (15 - a + b - c)}{5}$$

式中: C (CH_3SH) ——甲硫醇浓度, mg/ml ;

48 —— 1mol 甲硫醇分子的质量, g ;

a —— 消耗 0.025mol/L 硫氰酸铵溶液体积, ml ;

b —— 消耗 0.025mol/L 硝酸银溶液体积, ml ;

c —— 消耗 0.025mol/L 硫氰酸铵溶液体积, ml 。

⑱甲硫醚和二甲二硫贮备液: 分别吸取一定量原试剂, 以苯作溶剂配制成浓度为 0.1mg/ml 的贮备液, 保存期为一个月。

⑲甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫混合标准溶液: 吸取一定量甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫贮备液, 以苯配制含量为 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 两种浓度混合标准溶液。该溶液在 4℃ 可保存 2d。

4. 采样

①采样瓶采样：采样时拔出真空瓶一侧的硅橡胶塞，使瓶内充入样品气体至常压，随即以硅橡胶塞塞住入气孔，将瓶避光运回实验室，样品需在 24h 内分析。记录采样地点、时间、温度、气压。

采样袋采样：按图 6-5-10 的方式在排气筒取样口侧安装采样装置，启动抽气泵，用排气筒内气体将采样袋清洗一次后，在 1~3min 内使样品气体充满采样袋。采样袋避光运回实验室，尽快分析。记录采样地点、时间、排气温度、排气压力（静压）、气压。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

分别取 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 μ l 五种浓度甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫混合标准样品依次注入色谱仪分析；取 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8ml 浓度为 30mg/m³ 硫化氢标准气体依次注入色谱仪分析。用双对数坐标纸以成分进样量对色谱峰高值绘制工作曲线，作为实际样品直接分析用工作曲线。

按取样量分别取标准样品注入浓缩管内，按浓缩样品解吸分析程序操作，绘制工作曲线，以此作为浓缩样品分析的工作曲线。

标准工作曲线见图 6-5-14。

(2) 色谱条件及记录仪调整

气化室温度：150℃；柱温：70℃；检测器温度：200℃。

载气流量：70ml/min；氢气流量：60ml/min；空气流量：50ml/min。

使用程序升温色谱可按下述条件设定柱箱升温程序：初始温度 70℃，保持至甲硫醇出峰，以 20℃/min 升温速度升至 90℃，保持至二甲二硫出峰结束并返回初始温度。

(3) 样品测定

取采气瓶或采样袋中气体 1~2ml，注入色谱仪，与绘制标准曲线相同的条件下进行测定。

浓缩样品分析时按图 6-5-13 的方式连接浓缩管分析系统，转动气路转换阀使载气流经浓缩管至仪器进样口，待色谱基线稳定后，移去液氧杯，加热浓缩管使其在 1min 内温度升至 100℃，以开始升温时刻作为成分峰保留时间起始值，并以此作为程序升温 and 色谱处理机起始时间。

根据出峰顺序和保留时间对被测成分进行定性，用峰高定量。

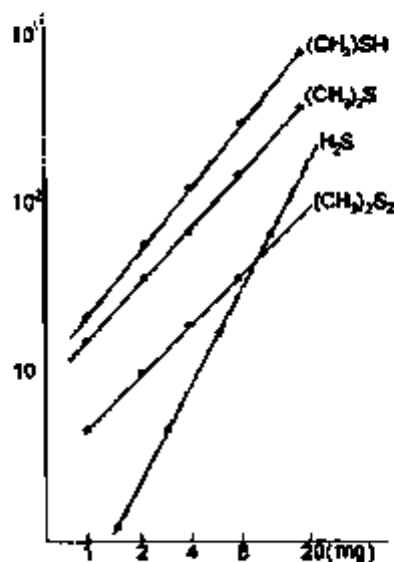


图 6-5-14 标准工作曲线

6. 计算

气体样品中成分浓度的计算:

$$C = \frac{g \times 10^{-3}}{V_{nd}}$$

式中: C ——气样中被测硫化物成分浓度, mg/Nm^3 ;

g ——从工作曲线中根据被测成分峰高值查出相应成分的绝对量, ng ;

V_{nd} ——换算成标准状态下进样或浓缩体积, L 。

7. 说明

①苯、二硫化碳和硫化氢属有毒物质, 易损伤神经系统, 它主要经呼吸道或皮肤吸入使人中毒; 其他所用试剂亦均属易燃、臭味较大的物质。对试剂、标准样品的使用和保管要绝对注意安全。硫化氢、甲硫醇原试剂的存放温度要低于零下 20°C 。

②液态氧必须用专用容器存放, 操作中要严格避免液氧溅出, 确保操作人员安全。

③采样瓶使用前要认真检查有无破损, 以免炸裂, 采样时最好在采样瓶上套上保护罩, 要保证真空处理后和采样后采样瓶携带中的安全, 防止采样瓶上密封塞密封不严或脱落。

④浓缩管连入系统后, 必须不漏气, 后部硅橡胶塞与管必须紧密接合, 防止因管内压力上升导致塞脱出。

⑤浓缩管加热解吸时要防止升温速度过快(升温电流过大), 导致局部过热, 从而影响浓缩管的使用寿命。

⑥向管内加液体标准样品时, 要防止注射器针头扎入吸附剂内, 要使加在石英棉后部空间的液体标准样品挥发后, 以蒸气状态流入吸附剂内。

⑦环境样品和无组织排放源臭气样品用真空处理的采气瓶采集。采样时应注意风向和臭气强度的变化, 应选择下风向指定位置恶臭气味最有代表性时采样, 同一样品应平行采集 2~3 个。

⑧当直接将 1~2ml 气体样品注入色谱仪分析时, 没有峰出现, 则须对气体样品中的被测成分进行浓缩处理。浓缩方法按图 6-5-12 的方式将采样瓶内压力抽至接近负 100kPa , 使被测成分浓缩至浓缩管中。当对采样袋中的气体样品进行浓缩时, 可用带流量、真空度计量的采样器代替真空泵, 计量浓缩一定体积的气体样品。

八、苯可溶物

重量法 (A)

1. 原理

使一定体积的空气, 通过已恒重的玻璃纤维滤膜, 空气中颗粒物被阻留在滤膜上, 将

(A) 本方法与 GB/T 16171—1996 等效。

滤膜置于索氏抽提器中,用苯作溶剂进行提取,根据提取前、后滤膜重量之差及采样体积,可计算出苯可溶物的浓度。

2. 试剂

苯:分析纯。

3. 仪器和材料

- ①中流量采样器:流量 50~150L/min,滤膜直径 80~100mm。
- ②分析天平:感量 0.01mg。
- ③超细玻璃纤维滤膜。
- ④索氏抽提器:容积 100ml。
- ⑤高温炉。
- ⑥恒温水浴。
- ⑦干燥器:内装干燥剂。
- ⑧表面皿。
- ⑨滤膜贮存袋及贮存盒。
- ⑩布氏漏斗:φ100mm。
- ⑪抽滤瓶。
- ⑫抽气瓶。

4. 试验条件

①平衡室放置在天平室内,平衡室温度在 20~25℃之间,温度变化小于±3℃,相对湿度小于 50%,变化小于 5%。天平室温度应维持在 15~35℃之间;相对湿度应小于 50%。

②将玻璃纤维滤膜放入高温炉中,在 300℃温度下灼烧 2h,取出滤膜,冷至室温后放入干燥器中。

③滤膜在称重前需在平衡室内平衡 24h,然后在规定的条件下迅速称重,滤膜从平衡室内取出 30s 内称完,读数精确至 0.01mg。记下滤膜的编号和重量 W 。将滤膜平展地放在光滑洁净的纸袋内,然后贮于盒内备用。采样前不能弯曲和折叠滤膜。

5. 步骤

(1) 采样

- ①采样前,将滤膜从盒中取出,装在采样头上,备好采样器。
- ②启动采样器,将流量调节在 100~120L/min。
- ③采样 5min 后和采样结束前 5min,各记一次大气压力、温度和流量。
- ④一般采样 4h 以上,关闭采样器,记录采样时间。
- ⑤采样后,用镊子小心取下滤膜,使采样面向内,将其对折好,放回原纸袋并贮于盒内。

注:取采过样的滤膜时,应注意滤膜是否有物理性损坏及采样过程中是否有漏气现象,若发现类似现象,则此样品滤膜作废。

(2) 样品的测定

①把采样后的滤膜放在平衡室内，平衡 24h，然后迅速称重 W_1 ，称量不得超过 30s。

②把滤膜折叠好（避免在提取时颗粒物漏进萃取剂中），放入洁净干燥的索氏抽提器的抽出筒中，标好相应的编号。

③向索氏抽提器的蒸馏瓶中倒入 60ml 苯，装上抽出筒和冷凝器，将索氏抽提器置于 90℃ 恒温水浴上，加热回流，接通冷却水，第一次满流开始计时，抽提 6h。

④停止加热，稍冷，取出滤膜，放入干净的表面上，标好相应的编号，放入通风柜中，使苯挥发后放入平衡室内。

⑤如发现残渣混进苯溶剂中，需用布氏漏斗将溶剂中的残渣滤在滤膜上，并入残渣中。

⑥滤膜在平衡室平衡 24h，然后迅速称量 W_2 ，30s 内完成。

5. 计算

$$C = \frac{W_1 - W_2}{V_0}$$

式中：C——苯可溶物浓度，mg/m³；

W_1 ——采样后滤膜重量，mg；

W_2 ——提取后滤膜重量，mg；

V_0 ——标准状态下采样体积，m³；

$$V_0 = V \times \frac{P \times 273}{101.325 \times (273 + t)}$$

式中：V——采样体积，m³；

P——采样时的压力，kPa；

t——采样时的平均温度，℃。

九、臭气**三点比较式臭袋法 (A)****1. 原理**

臭气浓度是根据嗅觉器官实验法对臭气气味的大小予以数量化的指标，用无臭的清洁空气对臭气样品连续稀释至嗅辨员阈值时的稀释倍数叫作臭气浓度。

嗅觉阈值包括可以嗅觉气味存在的感觉阈值和能够定出气味特性的识别阈值，本方法中规定使用的是指感觉阈值。

嗅辨员是经专门考试挑选和培训，其嗅觉合格者作为本方法测定需要的嗅辨员。

三点比较式臭袋法测定恶臭气体浓度，是先将三个无臭袋中的二个充入无臭空气，另

(A) 本方法与 GB/T 14675—93 等效。

一个则按一定稀释比例充入无臭空气和被测恶臭气体样品供嗅辨员嗅辨。当嗅辨员正确识别有臭气后，再逐级进行稀释、嗅辨，直至稀释样品的臭气浓度低于嗅辨员的嗅觉阈值时停止实验。每个样品由若干名嗅辨员同时测定，最后根据嗅辨员的个人阈值和嗅辨小组成员的平均阈值，求得臭气浓度。

2. 方法的适用范围

本方法规定了恶臭污染源排气及环境空气样品臭气浓度的人的嗅觉器官测定法。适用于各类恶臭源以不同形式排放的气体样品和环境空气样品臭气浓度的测定。样品包括仅含一种恶臭物质的样品和含二种以上恶臭物质的复合臭气样品。

本测定方法不受恶臭物质种类、种类数目、浓度范围及所含成分浓度比例的限制。

3. 仪器

① 无臭纸：层析滤纸纸条宽10mm，长120mm，密封保存。

② 无臭空气净化装置：见图6-5-15。

③ 聚酯无臭袋：3L、10L。

④ 采样瓶与真空处理装置：见图6-5-16。

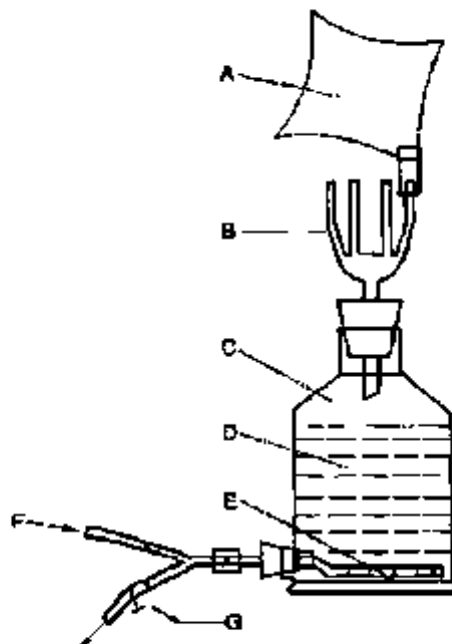


图 6-5-15 空气净化装置

A—3L 无臭袋；B—供气分配器；C—玻璃瓶；D—活性炭；
E—气体分管；F—进气口；G—供气量控制调节

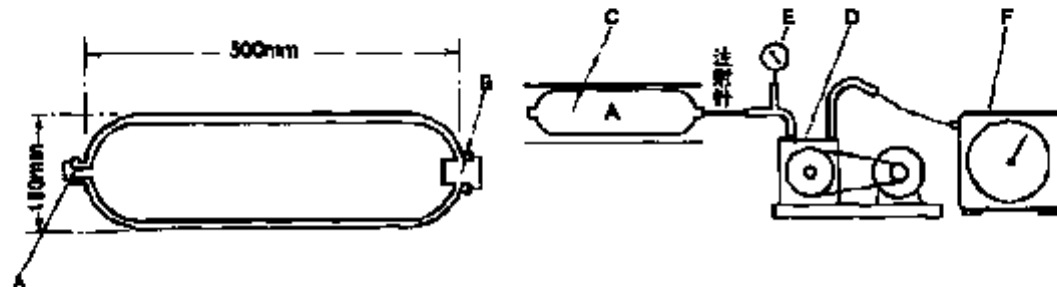


图 6-5-16 采样瓶（左）与真空处理装置（右）

A—进气口硅橡胶塞；C—采样瓶；D—真空泵；
E—真空表或真空计；F—流量计；B—充填衬接口硅橡胶塞

⑤ 排气筒内臭气采样装置：见图6-5-10。

⑥嗅辨室：嗅辨室要远离散发恶臭气味的场所，室内能通风换气并保持温度在 17~25℃，至少可供 6~7 名嗅辨员同时工作。要设置单独的配气室。





⑦注射器：100ml、50ml、10ml、5ml、1ml 和 100 μ l。

4. 试剂

标准臭液和无臭液：

①五种标准臭液浓度及性质见表 6-5-9。

表 6-5-9 标准臭液的组成与性质

	标准臭液	结构式	浓度(B/H)	气味性质
A	3-苯乙醇		10^{-3}	花香
B	异戊酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	10^{-5}	汗臭气味
C	甲基环戊酮		10^{-4}	甜锅巴气味
D	α -1 萘(烷)酸内酯		10^{-4}	成熟水果香
E	β -甲吡啶味		10^{-10}	粪臭(味)

②液体石蜡作为无臭液和标准臭液溶剂。

5. 采样

(1) 排气筒内恶臭气体样品的采集

对于以排气管道(筒)排放的恶臭气体,按图 6-5-10 的采样方式采集臭气样品,排气温度较高时,应用冷却水或空气冷却采样导管,使进入采样袋气体温度接近常温。采样时应根据排气状况的调查结果,确定采样的时机和充气速度,保证采集的气体样品具有代表性。正式采样前,用被测气体充洗采样袋三次。

(2) 环境臭气采样

①采样瓶真空处理:在实验室内,用真空排气处理系统将采样瓶排气至瓶内压力接近负 100kPa。

②采样及样品保存:采样时打开采样瓶塞,使样品气体充入采样瓶内至常压后盖好瓶塞,避光运回实验室,24h 内测定。

6. 步骤

(1) 排放源臭气样品的稀释及测定

对于以采样袋和采样瓶采集的有组织和无组织排放的高浓度臭气样品,按以下方法进行稀释和测定。

①采集气体样品的采样瓶运回实验室后,取下瓶上的大塞并迅速从该瓶口装入带通气管瓶塞的 10L 聚四氟袋。用注射器由采样瓶小塞处抽取瓶内气体配制供嗅辨的气袋,室内空气经大塞通气管进入衬袋保持瓶内压力不变。

②由六名嗅辨员组成嗅辨小组在无臭室内作好嗅辨准备，嗅辨员当天不能携带和使用有气味的香料及化妆品，不能食用有刺激气味的食物，患感冒或嗅觉器官不适的嗅辨员不能参加当天的测定。

高浓度臭气样品的稀释梯度如表 6-5-10。

表 6-5-10 高浓度样品稀释梯度

在 3L 无臭袋中注入样品的量(ml)	100	30	10	3	1	0.3	0.03	0.01	…
稀释倍数	30	100	300	1000	3000	1 万	10 万	30 万	…

③样品初始稀释倍数的确定：由配气员（必须是嗅觉检测合格者）首先对采集样品在 3L 无臭袋内按上述稀释梯度配制几个不同稀释倍数的样品，进行嗅辨尝试，从中选择一个既能明显嗅出气味又不强烈刺激的样品，以样品的稀释倍数作为配制小组嗅辨样品的初始稀释倍数。

④配气员将 18 个 3L 无臭袋分成六组，每一组中的三个袋分别标上 1、2、3 号，将其中一个按正确的初始稀释倍数定量注入取自采样瓶或采样袋中样品后充满清洁空气，其余两只仅充满清洁空气，然后将六组气袋分发给六名嗅辨员嗅辨。

⑤六名嗅辨员对于分发的三个气袋分别取下通风管上的塞子，对三个气袋中气体进行嗅辨比较，并挑出有味气袋。全员嗅辨结束后，进行下一级稀释倍数实验，若有人回答错误时，即终止该人嗅辨。若有五名嗅辨员回答错误时实验全部终止。

(2) 环境臭气样品的稀释及测定

对于以采样瓶采集的环境臭气样品按如下方法进行稀释和测定。

①~②同上述 (1) ①~②。

③环境臭气样品浓度较低，其逐级稀释倍数选择 10 倍，其他配气操作同 6 (1) ④。当嗅辨员认定某一气体袋有气味，则记录该袋编号。

④将上述③项实验重复三次。

⑤实验主持人将六人 18 个嗅辨结果代入下式计算。

$$M = \frac{1.00 \times a + 0.33 \times b + 0 \times c}{n}$$

式中：M——小组平均正解率；

a——答案正确的人次数；

b——答案为不明的人次数；

c——答案为错误的人次数；

n——解答总数 (18 人次)；

1.00、0.33、0——统计权重系数。

⑥正解率分析与 M 值比较实验：

当 M 值大于 0.58 时，则继续按 10 倍梯度扩大对臭气样品的稀释倍数并重复上述③~

⑤项的实验和计算，直至得出 M_1 和 M_2 。

M_1 为某一稀释倍数的平均正解率小于 1 且大于 0.58 的数值， M_2 为某一稀释倍数平均正解率小于 0.58 的数值。

当第一级 10 倍稀释样品平均正解率小于 (或等于) 0.58 时, 不继续对样品稀释嗅辨, 其样品臭气浓度以 “<10” 或 “=10” 表示。

7. 计算

(1) 污染源臭气测定结果计算

①将嗅辨员每次嗅辨结果汇总至答案登记表, 每人每次所得的正确答案以 “0” 表示, 不正确答案以 “×” 表示, 答案登记表见 6-5-11。

②计算个人嗅阈值 X_i :

$$X_i = \frac{\lg a_1 + \lg a_2}{2}$$

式中: a_1 ——个人正解最大稀释倍数;

a_2 ——个人误解稀释倍数。

③舍去小组个人嗅阈值中最大和最小值后, 计算小组算术平均阈值 (X)。

④样品臭气浓度计算 (Y):

$$Y=10^X$$

式中: Y ——样品臭气浓度;

X ——小组算术平均阈值。

(2) 环境臭气测定结果计算

根据 6 (2) ③项测试求得的 M_1 和 M_2 值计算环境臭气样品的臭气浓度。

$$Y=t_1 \times 10^{\alpha-\beta}$$

$$\alpha = \frac{M_1 - 0.58}{M_1 - M_2} \quad \beta = \lg \frac{t_2}{t_1}$$

式中: Y ——臭气浓度;

t_1 ——小组平均正解率为 M_1 时的稀释倍数;

t_2 ——小组平均正解率为 M_2 时的稀释倍数。

(3) 计算举例

①污染源臭气测定结果登记表与计算举例如表 6-5-11。

表 6-5-11 污染源臭气测定结果登记表

稀释倍数(a)	30	100	300	1000	3000	1万	3万	个人嗅阈值	个人嗅阈值
对数值($\lg a$)	1.48	2.00	2.48	3.03	3.48	4.00	4.48	$\bar{X} = \frac{\lg a_1 + \lg a_2}{2}$	最大最小值
嗅	A	0	0	0	×			2.74	舍去
辨	B	0	0	0	0	0	×	3.74	
员	C	0	0	0	0	×		3.24	
	D	0	0	0	0	0	×	4.24	舍去
	E	0	0	0	×			2.74	
	F	0	0	0	0	×		3.24	

$$\bar{X} = \frac{3.74 + 3.24 + 2.74 + 3.24}{4} = 3.24 \text{ (平均阈值)} \quad Y = 10^{3.24} = 1739$$

②环境臭气测定结果登记表与计算举例如表 6-5-12。

表 6-6-12 厂界环境臭气测定结果登记表

稀释倍数 实验次序	10			100		
	1	2	3	1	2	3
嗅辨员测定结果	A	0	0	0	×	0
	B	0	△	×	×	×
	C	0	0	△	×	△
	D	×	△	0	0	×
	E	△	0	0	×	×
	F	×	0	△	0	△
小组平均分辨率 (A)	$\sigma=10; \quad b=5; \quad c=3$ $M = \frac{1.00 \times 10 + 0.33 \times 5 + 0.00 \times 3}{18} = 0.65$			$\sigma=6; \quad b=3; \quad c=9$ $M = \frac{1.00 \times 6 + 0.33 \times 3 + 0.00 \times 9}{18} = 0.39$		

$$Y = 10 \times 10^{\frac{0.65 - 0.39}{0.58 - 0.39} \lg \frac{100}{10}} = 18$$

8. 精密度和准确度

经五个实验室测定臭气指数为 43.0 的 H₂S 统一样品 (臭气指数为臭气浓度对数的 10 倍), 重复性标准偏差为 2.4; 重复性相对标准偏差为 5.6%; 再现性标准偏差为 2.7; 再现性相对标准偏差为 6.3%。本方法回收率置信范围为 105% ± 9.3%; 平均嗅阈值 3.4 × 10⁻⁴ mg/m³。

9. 注意事项

①方法实验中使用的标准恶臭气体样品应妥善保管, 严防泄漏造成恶臭污染。经嗅辨后的样品袋不得在嗅辨室内排气。

②要通过技术培训, 使嗅辨员了解典型恶臭物质的气味特性, 提高对各种臭气的嗅辨能力。

③稀释臭气样品所需的无臭清洁气体由 3.仪器②的空气净化器提供。与空气净化效果有关的通气速度、活性炭充填量、活性炭使用更换周期等均根据嗅辨员对净化气体有无气味的嗅辨检验结果来决定。与供气口连接的气袋充气管内径要稍大于气体净化器供气管外径, 即保证气袋定量充满清洁空气, 又可防止充气过量、过压导致气袋破裂。可采用无油空气泵向空气净化器供气, 严禁使用含油或其他散发气味的供气设备。

④嗅辨员: 嗅辨员应为 18~45 岁, 不吸烟、嗅觉器官无疾病的男性或女性, 经嗅觉检测合格者, 如无特殊情况, 可连续三年承担嗅辨员工作。

⑤嗅觉检测及嗅辨员挑选: 嗅觉检测必须在嗅辨室内进行。主考官将五条无臭纸的三条一端浸入无臭液 1cm, 另外二条浸入一种标准臭液 1cm, 然后将五条浸液纸间隔一定距离平行放置, 同时交给被测者嗅辨。当被测者能正确嗅辨出沾有臭液的纸条, 再按上述方法嗅辨其他四种标准臭液。能够嗅辨出五种臭液纸者可作为嗅辨员。

主要参考文献

1. Annual Book of ASTM Standards, D3268~78(1980)
2. 日本化学会. 碳氢化合物污染及其对策. 1980 (9), 55~56
3. H.B.Singh, J.R.Martinez, D.G.Hendry et al., Environmental Science and Technology, 1981, 15(1): 113~118
4. 姚认宇等. 中国环境监测, 1988, 4 (3): 47~49.
5. 傅军, 胡振物. 中国环境监测, 1988, 4 (3): 50~52
6. 中华人民共和国石油工业部部标准. 环境大气与排放气中非甲烷烃含量测定法, 1982
7. 郭家珍, 孙新殿. 中国环境监测, 1988, 4 (3): 55~57
8. 美国公共卫生学会联合委员会编. 中国医学科学院卫生研究所钱引林等译. 空气采样与分析方法. 265~268页, 北京: 人民卫生出版社, 1982
9. Kim, S.W. et al., Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, Vol.2, P171, Malik, J.D. and Sawicki, Ann. Arbor Science, 1979
10. 国家环保局. 水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法(第二版), 中国环境科学出版社, 1989
11. J.M.F.Douse, J.Chromat., 1981 (208): 83~88
12. 刘承轩等. 中国环境监测, 1988, 4 (3), 95~97
13. 陈景贤. 中国环境监测, 1988, 4 (3): 91~93
14. 曹莹. 中国环境监测, 1988, 4 (3): 93~95
15. 潘光伟等. 中国环境监测, 1988, 4 (3): 80~82
16. 陶大钧, 丁建清, 沈忠道. 中国环境监测, 1988, 4 (3): 85~88
17. 王连生. 环境科学丛刊, 1986, 7 (1): 21
18. 史宝成, 龚振贤, 罗启益. 中国环境监测, 1988, 4 (3): 116~119
19. James E. Woodrow, And James N. Selber, Anal. Chem., 1978, 50(8): 1229
20. [日]小林义隆著. 黄致远译. 作业环境中有害物质测定. 北京: 冶金工业出版社, 1983
21. 王连英, 姬小川等. 中国环境监测, 1988, 4 (3): 113~115
22. National Institute for Occupational Safety and Health: NIOSH Manual of Analytical Method, Vol.3 US(DHEW)(NIOSH) Publication No.77-157c, Cincinnati Ohio, April 1977
23. Dee L.A., Anal. Chem., 1971, 43(11): 1416~1419
24. Cook L.R., Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., 1979, 40(1), 69~74
25. 崔九思, 王伙源, 王汉平主编. 大气污染监测方法(第二版). 北京: 化学工业出版社, 2001
26. 中国标准出版社第二编辑室编. 大气质量分析方法. 北京: 中国标准出版社, 2000
27. 赵淑娟. 博士论文. 环境样品中苯胺类化合物的分析方法研究, 1998
28. William T. Winbery, Jr. Norma T. Murphy R.M. Riggan. Methods for determination of Toxic Organic Compounds in Air. EPA Methods, 1990
29. 日本工业 JIS ko311, 1999

《空气和废气监测分析方法》选用仪器设备名录表

仪器名称及型号	主要性能指标	经销单位及联系电话
XHANS2000 城市空气质量连续监测系统	采用国际通行的物理光学为原理的光谱测量技术,能连续监测大气中的SO ₂ 、NO _x 、O ₃ 、PM ₁₀ 等;具有较高的可靠性和准确性;性价比高;仪器及数据库软件为全中文界面,操作简单;中心站软件可以和环保部门通用的数据库系统相连接	河北先河科技发展有限公司 地址:石家庄市友谊大街175号 邮编:050051 电话:0311-3056442 3017654 传真:0311-3992168 http://www.xaihero.com.cn 北京绿环先河环保科技有限公司
NRMM300 型降雨在线自动监测仪	完善的电保护功能;最大数据存储容量为1600条记录;数据间隔为2min;可靠性极高的感应器和开关机构,可同时采集混合样	地址:北京市西城区西直门内南小街115号 (国家环保总局北楼206室) 邮编:100035 电话:010-66137237 传真:010-66137237 上海绿源环保科技发展有限公司 地址:上海市中山北路291881419号 邮编:200063 电话:021-62543994 021-62543993
YDZX-01 型烟气排放连续监测系统	二氧化硫 SO ₂ 10~15000mg/m ³ 、氮氧化物 NO _x 10~15000mg/m ³ 、烟尘 5000mg/m ³ 、氧(O ₂) 0.1%~25%、流速 1~30m/s,以及温度、压力、排放量等	铜陵蓝盾光电电子有限公司 地址:安徽省铜陵市石城路电子工业区 邮编:244000 电话:0562-2627706 0562-2627707 传真:0562-2627706
LGH-01 型空气质量连续自动监测系统	可吸入颗粒物 0~10mg/m ³ 、二氧化硅 SO ₂ 0~500ppb、二氧化氮 NO ₂ 0~500ppb 气象五参数:气压、风向、风速、温度、湿度 (注:增加测量项目如臭氧 O ₃ 、苯 C ₆ H ₆ 、甲苯 C ₇ H ₈ 、甲醛 HCHO、氨气 NH ₃ 、氯化氢 NO,无须改变硬件,软件升级即可)	http://www.sanjia.net E-mail: Lundun@sanjia.net 联系人:周荣生 曹汉良

仪器名称及型号	主要性能指标	经销单位及联系电话
TGM-YX 系统 烟气排放连续监测 系统 (TGM-Y I、 TGM-Y II、TGM-Y III 型)	SO ₂ 、NO _x 、CO 等气态污染物浓度: 测量范围: 0~2000、0~14000mg/Nm ³ 零漂: ≤±2.5%E.S(24h); 量程: ≤±2.5%E.S(24h); 线性误差: ≤±5%; 相对准确度: ≤15% 烟尘浓度: 0~50、测量范围: 0~50、0~300、0~1000、0~3000、0~20000mg/Nm ³ ; 零漂: ≤±2%E.S(24h); 量程: ≤±5%E.S(24h); 相关系数≥0.90 烟气流速: 0~30m/s; 精密型: ≤5%; 同时提供烟气含氧量、温度、压力等参数, 可在此平台的基础上建立污染源监控网络系统, 实现对污染源排放的远程实时监控 全套价格 20 万~40 万元人民币 (根据型号确定)	太原中绿环保技术有限公司 地址: 山西省太原市学府街高新技术产业月 发区创业大楼 B 座 邮编: 030006 电话: 0351-7021801 0351-7023863 传真: 0351-7021644 E-mail: TYZLHBGS@public.ty.sx.cn 联系人: 白忠峰
烟气排放连续监测 装置及系统 HORIBA, ENDA-600 系列	完全抽取法, 最多可监测 5 种气体成分; 量程: SO ₂ 200~5000ppm; NO _x 200~5000ppm; CO 200~5000ppm; CO ₂ 5%~50Vol%; 最大 10 倍量程比; O ₂ 10%~25Vol%(最大 2.5 倍量程比); 重复性: ±0.5%满量程; 零点漂移: 0.1%满量程/周; 量程漂移: ±2.0%满量程/周	株式会社堀场制作所北京事务所 地址: 北京市建国门内大街 8 号, 中粮广场 B 座 1409 号 电话: 010-65227573 传真: 010-65227582 http://www.horiba.com.cn http://www.horiba.com
TR-2 型烟气在线 监测系统	监测项目: SO ₂ 、NO/NO ₂ /NO _x 、CO、CO ₂ 、O ₂ 、烟尘、流量、压力、温度、湿度、排放总量 特点: 1. 连续监测现场数据 2. 自动校准功能 3. 具备远程诊断功能 4. 自动打印报表 5. 适合国内工业现场	北京天融科技发展有限公司 地址: 北京市海淀区土地信息路 12 号中关村 发展大厦 C201 邮编: 100085 电话: 010-62078878 010-62078838 010-82786391 传真: 010-62346366 http://www.talnox.com.cn 联系人: 丁新红
智能烟尘平行采样 仪 TH-880 系列	采样流量 5~50L/min, 准确度±2.5%; 静压: -30~30kPa, 准确度±3%; 动 压: 0~1500Pa, 准确度±1.5%; 烟温: 0~400℃, 准确度±4℃; 含湿量: 0%~ 40%, 准确度±5%	武汉市大虹智能仪表厂 地址: 武汉市洪山区雄楚大街 939 号 邮编: 430073 电话: 027-87782607 027-87537433 027-87937390

仪器名称及型号	主要性能指标	经销单位及联系电话
智能烟气分析仪 TH-860	动压: 0~6kPa, +1.5%; 静压: -6~6kPa, ±2%; O ₂ : 0%~25% Vol., ±0.3%; SO ₂ : 0~500ppm, ±0.3%; CO/NO/H ₂ S 0~2000ppm, ±0.3%	北京大红智能仪表有限责任公司 地址: 北京市朝阳区育慧南路1号 邮编: 100029 电话: 010-84643419 010-84637722 4410 联系人: 李凯杰 马建辉
环境空气自动监测系统 TH-2000 系列	NO _x (化学发光法) SO ₂ (紫外荧光法): 自动量程转换 0~20ppm; 分辨率: 0.001ppm, PM ₁₀ 测量范围: 0~100mg/m ³ ; 采样流量: 16.7L/min; 气象仪: 可测温度、相对湿度、大气压力、风速、风向 O ₃ (紫外吸收法) 0~0.5ppm; CO (红外吸收法) 0~50ppm (不扩展)	
烟气连续排放监测系统 TH-890 系列	SO ₂ 、NO _x : 0~2000ppm; O ₂ : 0%~25%; 响应时间 ≤ 200s; 线性误差: ±5%; 零点漂移: ±2.5%F.S.(24h); 烟气流速: 5~40m/s	
大气采样器系列	可进行 24h 连续恒流加速采样, 小时均值采样, 大、中流量 TSP/PM ₁₀ 采样	青岛崂山电子仪器总厂有限公司 地址: 青岛市李沧区九水东路 238 号 (李沧工业园) 邮编: 266100 传真: 0532-7896091 电话: 0532-7893698 0532-7609888-8018 技术服务热线: 0532-7609666 http://www.la-electric.com.cn 电子邮箱: laozmade@public.qd.sd.cn 联系人: 郭永春
WJ-80 度托管平行全自动烟尘(油烟)采样器	可测烟尘、油烟浓度及其他各项参数, 可加装 O ₂ 、SO ₂ 、NO 传感器, 并直接显示数据	
10-6 型离子色谱仪	可测各种阴、阳离子, 带微机反控, 配色谱数据工作站	
GY2000 型多功能红外测油仪	红外三波数扫描测煤油、地衣油、地下水中的动植物油、矿物油的含量	
应用 3012H 自动烟尘(气)测试仪	采样流量: 0~80L/min; 自动跟踪精度: ≤ ±3%; 采样泵负载能力: ≥ 40L/min (阻力为 -20kPa 时); O ₂ 、SO ₂ 、NO 传感器寿命: 大于 2 年; 适应管道流速: 3~35 m/s	青岛崂山应用技术研究有限公司 (青岛崂山应用环保科技有限公司) 地址: 青岛市李村栖霞路 195 号 邮编: 266100 电话: 0532-7623008 0532-7896316 传真: 0532-7620146 http://www.laoying.com E-mail: sales@laoying.com guozhenduo@laoying.com 联系人: 梁永 郭永春

仪器名称及型号	主要性能指标	经销单位及联系电话
德国 350M/XL 便携式精密烟气分析系统	直接检测参数: O ₂ 、CO、NO、NO ₂ 、SO ₂ 、H ₂ S、HC、温度、压力、流速、湿度 自动计算参数: CO ₂ 、空气过剩系数、总效率、温差、热损失、氧单比、CO/CO ₂ 比例等	德国产品环保行业总代理: 北京市沃特尔环境发展中心 地址: 海淀区中关村东路 123 号都市网景 B 座 1408 室 邮编: 100086 电话: 010 62112712 010-82671890 手机: 13801296385 13301152064 传真: 010-62190793 http://www.waterep.com E-mail: waterep@waterep.com 联系人: 姜晓晴
德国 300M1/325/360(高精度)	另有系列单组分、组分不同及不同配置的高、中、低档次的烟气分析仪(便携式)	
CCO-304 动压平衡型等速烟尘采样器	零误差±5%; S 型皮托管系数 0.84±0.01; 采样流速 6~30L/min; 测压范围 0~1000Pa	武汉分析仪器厂 地址: 武汉市汉阳墨水湖一路 8 号 邮编: 430010 电话: 027-82624689 传真: 027-82605406 手机: 13607132682
CCO-309 动压平衡型自动跟踪采样器	测气(动压): 0~1250Pa; 烟气静压: -30~+30kPa; 烟气温度 0~500℃; O ₂ : 0%~25%; 含湿量: 0%~60%	E-mail: whfx@whfx.com.cn 联系人: 黄红斌
YC-2A 烟尘测试仪(倾斜压力计)	流量测量范围: 5~40L/min; 采样管温度范围: 中温管<400℃, 高温管<600℃; S 型皮托管系数: 0.84±0.01; 标准皮托管系数: 1±0.01	
DCL-103 便携式 SO ₂ 自动测定仪	测量范围: 20~2000ppm、2000~5000ppm; 线性、重复性误差: 20~2000ppm±2%, 2000~5000ppm±5%; 响应时间: <4min	
QC-3B 气体采样器	采样流量范围: 0.1~1L/min、0.1~1.5L/min、0.1~2L/min、0.1~3L/min; 采样方式: 定时采样和手动采样	
国家气体标准样品	主要提供空气中 SO ₂ 、NO、CO、CO ₂ 、O ₂ 、CH ₄ 、C ₂ H ₆ 、苯系物及 VOCs 等标准气体	国家环境保护总局标准样品研究所 地址: 北京市朝阳区北四环东路育慧南路 1 号 邮编: 100029 电话: 010-84634279 84634277 传真: 010-84628411 联系人: 吴恩祥

仪器名称及型号	主要性能指标	经销单位及联系电话
烟气体连续监测系统 DKS-3000	颗粒物测量范围: $0 \sim 1000 \text{mg/m}^3$; 测量误差: $\leq \pm 2\% \text{F.S.}$ SO_2 测量范围: $0 \sim 3000 \text{mg/m}^3$; 测量误差: $\leq \pm 2\% \text{F.S.}$ O_2 测量范围: $0\% \sim 21\%$; 测量误差: $\leq \pm 2\% \text{F.S.}$ 烟气流速: $1 \sim 40 \text{m/s}$; 测量误差: $\leq \pm 2\% \text{F.S.}$	北京凯尔科技发展有限公司 北京市朝阳区大屯路2号科华商务大厦三层 邮编: 100101 电话: 010-64865601 010-64865597 010-64862838 传真: 010-64865603 http://www.bjkaier.com E-mail: jingce-man@263.net 联系人: 张新华 李然
SLEP-2000 烟尘、 烟气在线连续监测系统	系统灵敏度 $< 1\%$; 零点漂移 $< 1.5\% \text{F.S.}$; 跨度漂移 $\leq +2.5\% \text{F.S.}$; 系统误差 $\leq \pm 5\%$; 系统数据采集率 $> 95\%$	北京世纪数大环保设备有限公司 地址: 北京市丰台区角门东里小甲 37 号楼 邮编: 100077 电话: 010-67541497 67541481 67541537 传真: 010-67561999 联系人: 林培陆 http://www.slep.com.cn E-mail: slep@slep.com.cn
BOY-1 B 传感器式 快速烟尘测试仪	烟尘浓度 $0 \sim 2000 \text{mg/m}^3$, $0.1 \sim 2 \text{g/m}^3$; 烟气温度 $0 \sim 300^\circ\text{C}$; 风速 $2 \sim 30 \text{m/s}$; 计算机打印出各种测试值及总平均值, 可存储 50 点值	北京鼎海天环境科技有限公司 地址: 北京市海淀区阜成路 42 号中裕商务花园 12 楼 A 座 1 层 邮编: 100036 电话: 010-88136831 010-88149382 传真: 010-88149382 E-mail: DHT@chinlifere.com 联系人: 张文田
BOY-III 烟尘监测系统	各项指标均按 ISMT76-2001 标准; 烟尘浓度采用 B 传感器原理, SO_2 、 NO_x 采用红外吸收原理, 并可分立选配仪器, 适用于各种锅炉、工业窑炉的在线连续监测	电话: 010-88136831 010-88149382 传真: 010-88149382 E-mail: DHT@chinlifere.com 联系人: 张文田
泰山牌滤筒、滤膜、 滤纸、化学试剂、 玻仪器等	超细玻璃纤维无胶滤筒; 玻璃纤维滤膜、 PM_{10} 空气自动监测滤筒; 测 SO_2 成套试剂; SO_2 、 NO_x 自动监测滤膜; 皮托管等	天津市东方绿色技术发展公司 地址: 天津市南开区复康路 31 号 邮编: 300191 电话: 022-27832244 传真: 022-27816870 联系人: 陈长清
ZE-CEM2000 固定 污染源烟气排放连续 监测系统	SO_2 : $0 \sim 5000 \text{mg/Nm}^3$ 精度 ± 0.1 读数 NO_x : $0 \sim 4000 \text{mg/Nm}^3$ 精度 ± 0.1 读数 烟尘: $0 \sim 20000 \text{mg/m}^3$ 精度 $5\% \text{RSP}$	深圳市中兴新通讯有限公司环保仪器事业部 地址: 深圳市龙岗区葵涌工业区 710 栋 6 楼 邮编: 518004 电话: 0755-25735230 0755-25738720 传真: 0755-25739081 E-mail: zhu.welma@ze.com.cn 联系人: 褚为民

仪器名称及型号	主要性能指标	经销单位及联系电话
烟气排放连续监测系统	气态污染物测量系统: 可监测 SO ₂ 、NO、CO、CO ₂ 、O ₂ 等气体; 固态污染物测量系统: FW-561、DMD-4) 烟尘浓度测定仪等; 辅助参数测量系统: 数据处理及通讯装置	西克史哈克(北京)仪器有限公司 地址: 北京海淀区温泉北分 邮编: 100095 电话: 010-62464089 010-62454243 传真: 010-62406090
TC/TOC/DOC	测量范围: 0~50/100/200/500/1000mg/L; 零点漂移: ≤3%FS/时; 满度漂移: 测量值的 3%FS/时; 线性偏差: ≤±1%FS	E-mail: Jiehangyun@sickmahak-bj.com qizhikun@sickmahak-bj.com 联系人: 李长云(13601099956) 齐志坤(13601086441)
ML-9800 系列环境大气监测仪器	监测项目: SO ₂ 、NO/NO ₂ /NO _x 、CO、O ₂ 、H ₂ S、NH ₃ 测量范围: 0~20ppm; 最小可检测: 1ppb; 线性: ±1%; 精度: 1%	北京安尼特环境技术开发有限公司 地址: 北京市海淀区大慧寺 8 号 516 室 邮编: 100081 电话: 010-62482301 010-62185992 传真: 010-62137971 010-62482301 联系人: 董玲
ADM5-9000 型大气环境质量监测系统	监测项目: SO ₂ 、NO、NO ₂ 、NO _x 、CO、O ₃ 、TSP、PM ₁₀ 、H ₂ S、非甲烷烃、总烃、湿度、温度、风向风速、大气压、雨量、太阳辐射	中国总代理暨技术服务中心北京永天科技公司 地址: 北京市海淀区上地西里凤芳园 1 号楼 3-101 邮编: 100085 电话: 010-62961300 010-62961303 传真: 010-62961301
GEMS-8000 连续自动烟气监测系统	监测项目: SO ₂ 、NO、NO ₂ 、CO、CO ₂ 、H ₂ S、烟尘、流量、O ₂ 、湿度、TCH、HCL、烟温、烟气压力、总排放量、燃烧效率、剩余空气系数	中国总代理暨技术服务中心北京永天科技公司 地址: 北京市海淀区上地西里凤芳园 1 号楼 3-101 邮编: 100085 电话: 010-62961300 010-62961303 传真: 010-62961301
KAME 烟气分析仪	测量: O ₂ 、SO ₂ 、CO、NO、NO ₂ 、HC、CO ₂ 、烟气温度、环境温度 自动计算: 燃烧效率、λ、PI、手持式、便携式	中国总代理暨技术服务中心北京永天科技公司 地址: 北京市海淀区上地西里凤芳园 1 号楼 3-101 邮编: 100085 电话: 010-62961300 010-62961303 传真: 010-62961301
AUTO 系列汽车尾气检测仪	手持式、内置电池驱动; 测量: CO、CO ₂ 、HC、NO、O ₂ 、转速、油温; 自动计算: LAMBDA、空燃比	中国总代理暨技术服务中心北京永天科技公司 地址: 北京市海淀区上地西里凤芳园 1 号楼 3-101 邮编: 100085 电话: 010-62961300 010-62961303 传真: 010-62961301
Gasnet FT-IR 气体分析仪	便携式傅立叶红外; 快速定性、定量; 多组分分析; 现场直数; 可分析未知气体	E-mail: inf@chengtian.com 联系人: 楼楚群
在线式烟气连续排放监测系统 HP5000 系列	检测方式: 紫外双波长直接检测; 量程: SO ₂ 0~9000mg/m ³ , ±10%; NO _x 0~4500mg/m ³ , ±10%; 烟尘 0~3000mg/m ³ , ±15%; 流速 0~30m/s, ±5%; 烟温 0~300℃, ±3℃; 静压 -1000~-5000kPa, ±5%; 含氧量 0%~	北京牡丹联友电子工程有限公司(中外合资) 地址: 北京市海淀区花园路 2 号 邮编: 100083 电话: 010-62382738 传真: 010-62382739 联系人: 黄岩海

仪器名称及型号	主要性能指标	经销单位及联系电话
	21%, ±15%; 环境温度: -30~50℃; 最高烟气温度: <260℃	
ZH-2521 污染源烟尘、烟气排放连续监测系统	连续监测烟气、烟尘排放浓度及排放总量; 具有远程控制、远程数据传输、远程故障诊断功能; 自动统计日报、月报、年报及实时数据报表和统计图形; 多级过滤除尘、半导体电子制冷除湿、预处理稳定可靠	大连中环环保系统工程有 限公司 地址: 大连市沙河口区鹏程街31号 邮编: 116021 电话: 0411-4226678 0411-4208855 0411-4204011 0411-4204011-806 传真: 0411-4207783 联系人: J. K.
Agilent ICP-MS 电感耦合等离子体质谱	具有所有元素的定性、定量、定量分析能力, 测定元素同位素比的能力, 与 HPLC、GC、CE 等色谱技术进行联机测定元素的存在价态与形态的能力(如有机 Hg、有机 As、有机锡和有机铅的分离分析)以及与激光进样技术联机进行微量固体样品直接分析的能力等; 检测限低至 ppb~ppt 级, 满足半导体、核工业等分析要求, 同时符合美国 EPA method 200.8、EPA method 6020 等法规标准, 具有最大的线性动态范围(9 个数量级)和最强的分析高基体样品能力(可直接分析海水)等	安捷伦科技有限公司 地址: 北京市建国路乙 118 号京汇大厦 16 层 邮编: 100022 电话: 010-65647868 传真: 010-65669223 E-mail: yan-ping_luo@agilent.com 联系人: 刘燕萍
Agilent 1100 系列液相色谱系统	流速范围: 四(单)元泵: 0.001~10.0ml/min, 二元泵: 0.001~5ml/min 自动进样器进样量: 0.1~100 μ l, 0.1~1800 μ l, 可选件: 温控模块, 控温范围: 4~40℃。 智能化柱温箱: 控温范围: 低于室温 10~80℃, 温度稳定性: <±0.15℃。 二极管阵列检测器: 波长范围: 190~950nm(双灯), 光源: 钨灯和氙灯; 荧光检测器: 最小检测限: 10fg/μl 量。 可进行多波长检测, 在线蒸发或发射光谱检测。工作站: 具有 GLP 功能, 可进行早期维护反馈(EMF)	

仪器名称及型号	主要性能指标	经销单位及联系电话
<p>Agilent 5972N 气质联用系统</p>	<p>质量范围: 1.6~800amu; 质量计: 四极杆; 灵敏度: EI 全扫描 1pg 八氟萘信噪比大于 20:1, 选择离子检测: 20pg 八氟萘 m/z: 272 信噪比大于 10:1, 噪声稳定性: 优于 ±0.15amu(2h); 可配正负化学源, 直接进样柱; 专利保护时间锁定软件 (RTL), 可选配 RUI 农药库 (567 种), 最新的 NIS 102, Wiley 通用数据库和多种专用谱库</p>	
<p>美国戴安公司离子色谱仪 DX600/DX120/DX90</p>	<p>组合型或单柱/双柱主机系统, 戴安公司专利技术且再生液抑制液和离子层析剂, 全管路 (包括泵) PEEK 材料, 耐腐蚀, 运用不同型号, 快速样品分离阴离子 F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻; 或阳离子 Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺; 过渡金属离子; 有机酸离子等, 分析范围: ppt~ppm</p>	<p>戴安公司北京代表处 地址: 北京市朝阳区安定路 33 号北信大厦 A 座 606 房间 邮编: 100029 电话: 010-64436740 010-64436741 传真: 010-64432350 E-mail: beijing@dionex.com.cn 联系人: 刘 静</p>
<p>美国戴安公司快速溶剂萃取仪 ASE100/200/300</p>	<p>用于固相/半固相样品的溶剂萃取, 用于环境样品中固体废物中残留的萃取, 还可萃取空气过滤器材料截留的胶体颗粒中的有毒物质, 每个样品萃取 15min 完成, 电脑程序控制连续完成 24 个或 12 个样品萃取, 15ml 溶剂可萃取 10g 样品, 最大样品量 100g, 配置溶剂控制器, 可进行相同溶剂不同目标的萃取、不同溶剂相同样品的萃取、同时可选 4 种不同溶剂, 为美国环保局确定的 EPA3545 标准方法</p>	<p>戴安公司上海代表处 地址: 上海市淮海中路 1 号凯林大厦 2311 室 邮编: 200021 电话: 021-63735348 021-63735495 传真: 021-63848294 E-mail: shanghai@dionex.com.cn 联系人: 梁晓峰</p>
<p>便携式挥发性有机物 (VOC) 分析质谱仪 HORIBA, MS-200 系列</p>	<p>利用飞行时间质谱原理, 携带便利, 可对空气、水及土壤中的多种挥发性有机物进行定性及定量 (ppb 级) 测定, 特别适用于应急及现场快速测定; 测定时间: 10s; 对象物质质量范围: 1~500μ</p>	<p>北京世纪泰发科技有限公司 地址: 北京市朝阳区农展南路 12 号, 通广大厦 6016 室 邮编: 100026 电话: 010-65389618 010-65389623 传真: 010-65389608 联系人: 靳 强</p>

仪器名称及型号	主要性能指标	经销单位及联系电话
YSB 烟气连续监测系统	烟尘、SO ₂ 、NO _x 、温度、压力、流速、O ₂	青岛世明测控仪器有限公司 地址：青岛市李沧区京山路84号 邮编：266100 电话：0532-7613952 0532-7613973 传真：0532-7613973 E-mail: market@sm-cems.com http://www.sm-cems.com 联系人：高新岗
红外分光测油仪 OIL420 OIL460 OIL420R OIL460R	波长范围：3400~2400cm ⁻¹ ；检出限： 0.2mg/L（萃取溶剂中） 重复性，RSD<2%（10mg/L油）；线性 相关系数：r>0.999 分析时间：30s/样品	北京华锐科创仪器技术有限公司 地址：北京市海淀区丰地信息路2号2层106 邮编：100085 电话：010-82896747/6748 82896092 传真：010-82896747-110 http://www.chinalinvent.com 联系人：张新民
美国便携式气相色谱仪 Scentograph "plus II" Scent-oscreen	有五种检测器供选：微氚电离检测器、 氘电离检测器、电子捕获检测器、光离 子电离检测器、热导检测器，仪器可同 时安装两个检测器；有前置集器，能程 序开盖；扩展功能强：可测室内空气、 烟道气、各种水、土壤中的 VOC。检 出限苯可达到 ppb 级，庚烷可达到 ppt 级；该仪器还可做在线连续监测	中国总经销：北京绿茵园环保技术开发有限 公司 地址：北京北四环东路育慧南路1号C栋400 室 邮编：100029 电话：010-84630868 传真：010-84636368 联系人：于 欣 联系人手机：13910099182