

DB11

北京市地方标准

DB 11/T 1566—2018

环境空气和废气 三甲苯的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法

Ambient and waste gas-Determination of trimethylbenzene by activated charcoal adsorption carbon disulfide desorption and gas chromatography

2018 - 09 - 29 发布

2018 - 09 - 29 实施

北京市质量技术监督局 发布

目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证与质量控制.....	6
12 废物处理.....	6
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	7
附录 B（资料性附录） 二硫化碳的提纯.....	8
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	9

前 言

本标准依据GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由北京市环境保护局提出并归口。

本标准由北京市环境保护局组织实施。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准主要起草人：常淼、张琳、宋程、沈秀娥、刘保献、王小菊、孔川、邬晓东、张大伟、鹿海峰、张战平、郑海涛、邹本东、孙彤卉。

环境空气和废气 三甲苯的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法

警告：实验中所使用的标准物质和二硫化碳为有毒化学品，应在通风橱中进行实验操作；操作时应按规定佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了环境空气和废气中三甲苯（1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3-三甲苯）测定的活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法。

本标准适用于环境空气以及木质家具制造业、汽车制造和维修业等有组织和无组织排放废气中三甲苯的测定，其他行业废气经验证后也可使用本方法。

对于环境空气，当采样体积为30 L时，本方法检出限为 $0.004 \text{ mg/m}^3 \sim 0.006 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $0.016 \text{ mg/m}^3 \sim 0.024 \text{ mg/m}^3$ ；对于废气，当采样体积为10 L时，本方法检出限均为 0.02 mg/m^3 ，测定下限均为 0.08 mg/m^3 ，详见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 584 环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法

HJ 734 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法

DB11/T 1368 实验室危险废物污染防治技术规范

3 方法原理

用活性炭采样管富集环境空气或废气中三甲苯，二硫化碳（CS₂）解吸，使用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分析测定。

4 干扰和消除

实验室或现场工况中常见挥发性有机污染物（如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、甲醇、乙二醇、乙腈、乙酸乙酯、丙酮及正己烷）对本方法测定没有影响。

二硫化碳经气相色谱仪分析，若对三甲苯测定产生干扰，应对二硫化碳提纯，提纯方法参见附录B。

5 试剂和材料

5.1 二硫化碳：色谱纯，经色谱鉴定无干扰峰。

5.2 三甲苯标准溶液： $\rho=1000\ \mu\text{g/ml}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液，也可用标准物质制备。标准溶液于4℃以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明，其中自制标准溶液保存时间为六个月。

5.3 载气：氮气，纯度99.999%，用净化管净化。

5.4 燃烧气：氢气，纯度99.99%。

5.5 助燃气：空气，用净化管净化。

注：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器。

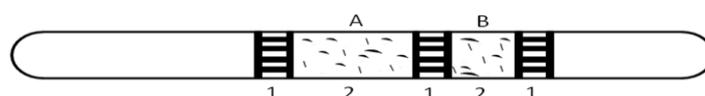
6.2 色谱柱：使用固定液为聚乙二醇，30 m×0.32 mm×1.00 μm 或等效毛细管柱。也可使用极性相同的等效柱。

6.3 大气采样器：采样流量0.1 L/min~1.5 L/min。

6.4 烟气采样器：采样流量0.1 L/min~1.5 L/min。烟枪具备加热和保温功能。采样枪加热温度不低于120℃。

6.5 除湿装置：半导体制冷除湿或冰浴小型撞击式除湿装置，除湿装置材质采用不锈钢或聚四氟乙烯等。

6.6 活性炭采样管：采样管内装有两段活性炭，A段100 mg，B段50 mg。A段为采样段，B段为指示段，详见图1。



注：1-玻璃棉；2-活性炭；A-100 mg活性炭；B-50 mg活性炭。

图1 活性炭采样管

6.7 温度计：精度0.1℃。

6.8 气压计：精度0.01 kPa。

6.9 微量注射器：1 μl，5 μl，10 μl。

6.10 移液管：1.00 ml。

6.11 磨口具塞试管：5 ml。

6.12 一般实验室常用仪器和设备。

注：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的A级玻璃量器。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 采样前应对采样器进行流量校准，其相对误差应不大于5%，采样流量波动不大于10%。采样前，将一支采样管与采样装置连接，调整采样装置流量，此采样管仅用作调节流量，不用作采样分析。

7.1.2 环境空气样品

环境空气的采样应符合HJ/T 194中的相关规定。采样时敲开活性炭采样管的两端，与大气采样器（6.3）相连（A段为气体入口），检查采样系统的气密性，检查方法和标准参照HJ/T 397要求执行。以0.2 L/min~1.0 L/min的采样流量，至少采样1 h。若现场大气中含有较多颗粒物，应在采样管前连接过滤头。

7.1.3 无组织废气样品

无组织废气的采样应符合HJ/T 55中的相关规定。采样时敲开活性炭采样管的两端，与大气采样器（6.3）相连（A段为气体入口），检查采样系统的气密性，检查方法和标准按照HJ/T 397要求执行。以0.2 L/min~1.0 L/min的采样流量，连续采样1 h，或在1 h内以等时间间隔采集3~4个样品计平均值，采样时间一般不少于10 min，如果浓度偏低可适当延长采样时间。若现场大气中含有较多颗粒物，应在采样管前连接过滤头。

7.1.4 固定污染源废气样品

固定污染源废气的采样应符合GB/T 16157中的相关规定。采样时敲开活性炭采样管的两端，与烟气采样器（6.4）相连（A段为气体入口），检查采样系统的气密性，检查方法和标准按照HJ/T 397要求执行。以0.2 L/min~1.0 L/min的采样流量，连续采样1 h，或在1 h内以等时间间隔采集3~4个样品计平均值，采样时间一般不少于10 min。若废气中湿度太大，以致在活性炭管中凝结时，必须在烟气采样枪和活性炭采样管之间加装除湿装置（6.5），并伴热以除去水汽对活性炭采样管的影响。

7.1.5 采样同时记录大气采样器（6.3）或烟气采样器（6.4）流量、当前温度、气压及采样时间和地点。采样完毕前，再次记录采样流量，取下采样管，立即密封。

7.2 现场空白样品的采集

将活性炭采样管运输到采样现场，敲开两端后立即密封，并同已采集样品的活性炭采样管一同存放并带回实验室分析。

7.3 样品的保存

样品采集后，立即将活性炭采样管的两端密封，避光密闭保存，室温下8 h内测定。否则须保存于4℃冰箱中，保存期限为4天。

7.4 试样的制备

7.4.1 实际样品试样

将已采集样品的活性炭采样管中A段和B段取出，分别放入磨口具塞试管中，各加入1.00 ml二硫化碳（5.1）密闭，轻轻振荡后静置，在室温下解吸0.5 h~1 h后，得到实际样品试样，待测。

7.4.2 现场空白试样

将现场空白样品（7.2）按照与实际样品试样（7.4.1）相同的步骤制备现场空白试样。

7.4.3 实验室空白试样

采用同批次的活性炭采样管，在实验室敲开两端后，立即按照与实际样品试样（7.4.1）相同的步骤制备实验室空白试样。

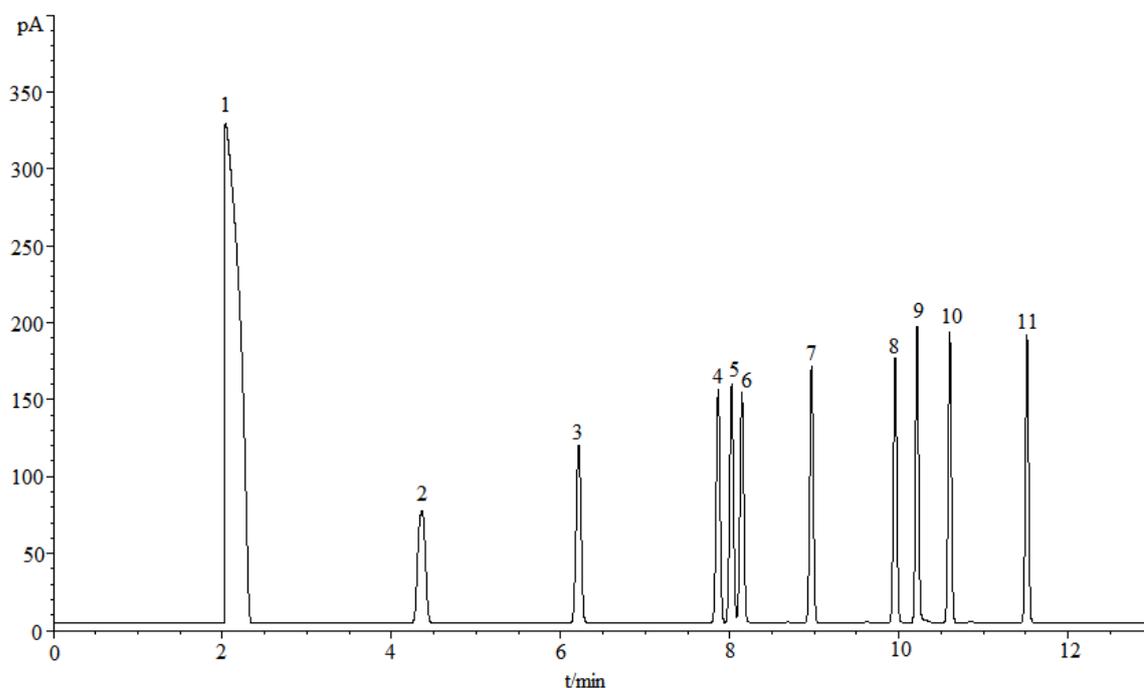
8 分析步骤

8.1 色谱参考条件

进样口温度150℃；检测器温度250℃；柱温箱温度60℃，保持4 min，以10℃/min升温至140℃，保持2 min，以20℃/min升温至220℃，保持1 min。分流进样方式，分流比为5:1。毛细管柱的柱流量为2.0 ml/min，采用恒流模式，载气为氮气，氮气尾吹流量为40 ml/min；氢气流量为40 ml/min，空气流量为400 ml/min。进样量为2.0 μl。

8.2 标准曲线的绘制

分别取适量的标准溶液（5.2），稀释到1.00 ml的二硫化碳（5.1）中，配制质量浓度依次为1.0 μg/ml、2.0 μg/ml、5.0 μg/ml、10.0 μg/ml、20.0 μg/ml、50.0 μg/ml和100.0 μg/ml的标准系列溶液。由低浓度到高浓度依次取标准系列溶液2.0 μl注入气相色谱仪，按气相色谱参考条件（8.1）进行分析测定。以质量浓度（μg/ml）为横坐标，以峰面积为纵坐标，分别建立1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3-三甲苯的标准曲线。在本标准规定的色谱参考条件下，三甲苯的标准色谱图如图2所示。



注：1-二硫化碳；2-苯；3- 甲苯；4- 乙苯；5- 对二甲苯；6- 间二甲苯；7- 邻二甲苯；8- 1,3,5-三甲苯；9- 苯乙烯；10- 1,2,4-三甲苯；11- 1,2,3-三甲苯

图2 标准色谱图

8.3 试样的测定

取2.0 μl试样(7.4)注入到气相色谱仪,按照与标准曲线建立相同的色谱参考条件(8.1)进行测定,记录色谱峰的保留时间和峰面积,以保留时间定性,外标法定量。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

环境空气和废气中1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3-三甲苯的质量浓度,按照公式(1)进行计算。

$$\rho_i = \frac{(W_a + W_b) \times V}{V_{nd}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_i ——环境空气和废气中被测组分质量浓度, mg/m³, 其中*i*对应1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3-三甲苯;

W_a ——由标准曲线计算的A段活性炭样品解吸液中的浓度, μg/ml;

W_b ——由标准曲线计算的B段活性炭样品解吸液中的浓度, μg/ml;

V ——二硫化碳解吸液体积, ml;

V_{nd} ——标准状态下(101.325kPa, 273.15K)的采样体积, L; (环境空气按HJ/T 194中计算, 废气按GB/T 16157中计算)。

环境空气和废气中三甲苯的质量浓度,按照式(2)进行计算。

$$\rho = \sum \rho_i \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ ——气体中三甲苯质量浓度, mg/m³;

ρ_i ——气体中被测组分质量浓度, mg/m³, 其中*i*对应1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3-三甲苯。

若部分化合物未检出,按0参与计算,获得三甲苯的质量浓度;若全部化合物均未检出,三甲苯按所有化合物的最小检出限表示。

9.2 结果表示

测定结果的保留位数与检出限一致,最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对浓度为0.033 mg/m³、0.333 mg/m³和3.33 mg/m³的统一样品进行6次平行测定,实验室内相对标准偏差范围为1.8%~5.6%, 1.5%~4.6%, 1.5%~3.9%。实验室间相对标准偏差范围分别为3.6%~5.2%, 2.8%~3.7%, 1.8%~2.3%;重复性限范围分别为2.8×10⁻³ mg/m³~4.0×10⁻³ mg/m³, 2.5×10⁻²

$\text{mg}/\text{m}^3 \sim 2.9 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{m}^3$, $0.26 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.27 \text{ mg}/\text{m}^3$, 再现性限范围分别为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 5.8 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3$, $3.4 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 3.8 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{m}^3$, $0.30 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.31 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。参见附录C。

10.2 准确度

六家实验室对3种浓度 ($0.033 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.333 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $3.33 \text{ mg}/\text{m}^3$) 的空白加标样品分析测定, 相对误差最终值范围为 $-6.8\% \sim 18.7\%$, $-10.2\% \sim 4.9\%$, $-6.7\% \sim 6.5\%$ 。加标回收率最终值范围为 $93.1\% \sim 118.7\%$, $89.7\% \sim 105.1\%$, $93.5\% \sim 106.5\%$ 。参见附录C。

11 质量保证与质量控制

11.1 采样前后的流量相对偏差应在 10% 以内。

11.2 活性炭采样管的吸附效率应在 80% 以上, 即 B 段活性炭所收集的组分应小于 A 段的 25%, 否则应调整流量或采样时间, 重新采样。按式 (3) 计算活性炭管的吸附效率 (%)。

$$K = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

K ——采样吸附效率, %;

M_1 ——A段采样量, μg ;

M_2 ——B段采样量, μg 。

11.3 空白分析

11.3.1 每批样品应至少分析一个实验室空白和一个现场空白, 空白样品中检出的各三甲苯浓度不得高于方法检出限。

11.3.2 每批新购置的活性炭采样管应开展空白试验检查, 空白活性炭采样管的三甲苯含量不得高于方法检出限。

11.4 校准

11.4.1 初始校准

初次使用仪器, 或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时, 须重新绘制标准曲线, 进行初始校准, 校准曲线的线性相关系数应 ≥ 0.995 。

11.4.2 连续校准

每批样品须用标准曲线的中间浓度点进行 1 次连续校准。连续校准的相对误差应不超过 20%。否则应查找原因, 或重新绘制标准曲线。

12 废物处理

实验过程中产生的固废和废液, 应按照 DB11/T 1368 中的相关规定进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 方法的检出限和测定下限

组分	环境空气 (采样体积30 L)		废气 (采样体积10 L)	
	方法检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	方法检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1,3,5-三甲苯	0.005	0.020	0.02	0.08
1,2,4-三甲苯	0.004	0.016	0.02	0.08
1,2,3-三甲苯	0.006	0.024	0.02	0.08

附 录 B
(资料性附录)
二硫化碳的提纯

B.1 在 1000 ml 抽滤瓶中加入 200 ml 待提纯的二硫化碳，加入 50 ml 浓硫酸。将一装有 50 ml 浓硝酸的分液漏斗置于抽滤瓶上方，紧密连接。上述抽滤瓶置于加热电磁搅拌器上，打开电磁搅拌器，抽真空升温，使硝化温度控制在 $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，剧烈搅拌 5 min，搅拌时滴加硝酸到抽滤瓶中。静置 5 min，反复进行，共反应 0.5 h。然后将溶液全部转移至 500 ml 分液漏斗中，静置 0.5 h 左右，弃去酸相，水洗，加 10% 碳酸钾溶液调节 pH 值至 6~8，弃去水相，二硫化碳用无水硫酸钠干燥除水备用。

附 录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1 方法的精密度和准确度汇总表

组分	指标						
	空白加标浓度/ mg/m ³	重复性限 r/ mg/m ³	再现性限 R/ mg/m ³	实验室内相对标准偏差 /%	实验室间相对标准偏差 /%	相对误差最终值 $\overline{RE} \pm 2S_{RE} \%$	样品加标回收率最终值 $\overline{P} \pm 2S_P \%$
1,3,5-三甲苯	0.033	3.8×10^{-3}	5.1×10^{-3}	2.4~5.0	3.9	1.1±7.9	101.1±8.0
	0.333	2.9×10^{-2}	3.8×10^{-2}	1.8~4.4	2.8	-0.9±5.6	99.1±5.8
	3.33	0.26	0.31	1.9~3.7	2.1	2.3±4.2	102.3±4.2
1,2,4-三甲苯	0.033	2.8×10^{-3}	5.8×10^{-3}	1.8~3.7	5.2	7.7±11.0	107.7±11.0
	0.33	2.7×10^{-2}	3.7×10^{-2}	2.0~3.5	3.7	-1.1±6.0	98.9±6.2
	3.33	0.27	0.30	2.2~3.8	1.8	0.1±3.6	100.1±3.6
1,2,3-三甲苯	0.033	4.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	2.6~5.6	3.6	3.8±7.5	103.9±7.6
	0.333	2.5×10^{-2}	3.4×10^{-2}	1.5~4.6	2.9	-4.6±5.6	95.3±5.6
	3.33	0.26	0.31	1.5~3.9	2.3	-2.1±4.6	97.9±4.4