ICS 13.040.20
Z 10
备案号：60743-2018

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

地方标准信息服务平台

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 2
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 8
附录 B （资料性附录） 二硫化碳的提纯 9
附录 C （资料性附录） 方法的精密度和准确度 10

地方标准信息服务平台

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。

地方标准信息服务平台

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 mg/m^3～0.006 mg/m^3，测定下限为0.016 mg/m^3～0.024 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（CS_2）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：ρ=1000 μg/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的分析纯试剂。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器。

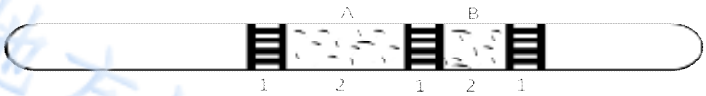
6.2 色谱柱：使用固定液为聚乙二醇，30 m×0.32 mm×1.00 μm 或等效毛细管柱。也可使用极性相同的等效柱。

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，除湿装置的材质采用不锈钢或聚四氟乙烯等。

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



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

地方标准信息服务平台

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

地方标准信息服务平台

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。

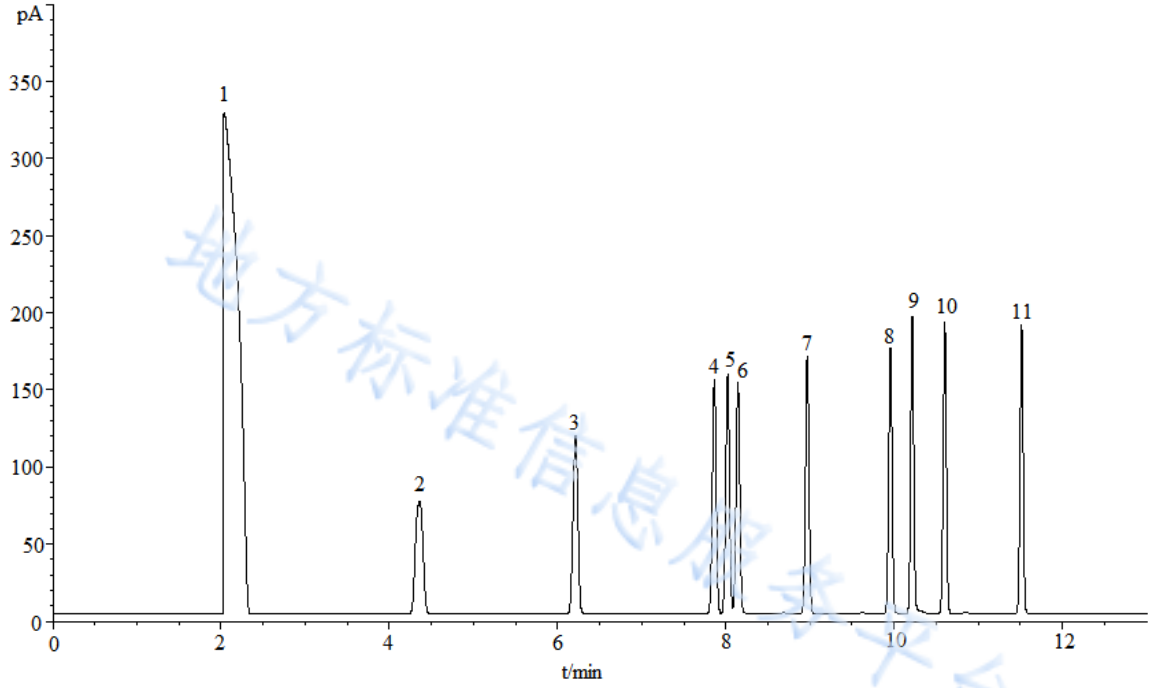
8　分析步骤

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。

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

式中：

ρ_i ——环境空气和废气中被测组分质量浓度，mg/m^3，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。

$$\rho = \sum \rho_i \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

ρ ——气体中三甲苯质量浓度，mg/m^3；

ρ_i ——气体中被测组分质量浓度，mg/m^3，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/m^3、0.333 mg/m^{3}和3.33 mg/m^{3}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/m^3～4.0×10^{-3} mg/m^3，2.5×10^{-2} mg/m^3～2.9×10^{-2} mg/m^3，0.26 mg/m^3～0.27 mg/m^3，再现性限范围分别为5.0×10^{-3} mg/m^3～5.8×10^{-3}mg/m^3，3.4×10^{-2} mg/m^3～3.8×10^{-2} mg/m^3，0.30 mg/m^3～0.31 mg/m^3。参见附录C。

地方标准信息服务平台

10.2 准确度

六家实验室对3种浓度（0.033 mg/m^3、0.333 mg/m^3、3.33 mg/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%～18.7%，-10.2%～4.9%，-6.7%～6.5%。加标回收率最终值范围为93.1%～118.7%，89.7%～105.1%，93.5%～106.5%。参见附录C。

11 质量保证与质量控制

11.1 采样流量

采样前后的流量相对偏差应在10%以内。

11.2 吸附效率

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（%）。

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

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。

地方标准信息服务平台

地方标准信息服务平台

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

地方标准信息服务平台

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℃±2℃，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。

地方标准信息服务平台

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 $\overline{RE}\pm 2S_{\overline{RE}}$%	样品加标回收率最终值 $\overline{P}\pm 2S_{\overline{P}}$%
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

地方标准信息服务平台