



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

环境空气 挥发性有机物 的测定 便携式傅利叶红外仪法

Ambient air—Method of volatile organic
compound—Portable fourier infrared spectrometer method

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰及消除.....	2
6 试剂和材料.....	3
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	4
12 质量保证和质量控制.....	5
13 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录） 精密度和准确度.....	6
附录 B（资料性附录） 常见便携式傅利叶红外仪挥发性有机物测定能力项目清单.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中挥发性有机物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了环境空气中挥发性有机物的便携式傅利叶红外仪法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站、连云港市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、江阴市环境监测站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅利叶红外仪法

1 适用范围

本标准规定了在环境空气应急监测工作中，使用便携式傅利叶红外仪对挥发性有机物的定性和半定量分析测定方法。

标准适用于环境空气污染事故中挥发性有机物的定性和半定量的测定。若通过验证本标准也可适用于其他挥发性有机物的测定。

方法检出限和测定下限如表 1 所示。

表 1 目标化合物的检出限和测定下限 单位：(mg/m³)

化合物名称	检出限	测定下限
甲烷	0.25	1.02
丙烷	0.28	1.13
乙烯	1.00	3.99
丙烯	0.75	2.98
乙炔	0.27	1.09
苯	1.34	5.37
甲苯	1.62	6.48
乙苯	1.33	5.31
苯乙烯	1.31	5.26

注 1：检出限为纯氮气及单组份条件下的值，测定下限为能得到可靠定性和定量结果的下限浓度。

2 规范性引用文件

本规范内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 589 突发环境事件应急监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 拟合度 (Goodness of fit)

指标准谱图和实测样品谱图的相似程度，用于定性结果可信度的判断。

4 方法原理

由于物质分子有其各自固有的振动频率，当波长连续变化的红外光照射到分子时，与分子固有振动频率相同的特定波长的红外光即被吸收。在检测器上，光能转换为信号。样品吸收红外光的能量后导致输送到检测器的光能减弱，形成单光束谱图。通过与未经过样品吸收

所形成的背景光谱图相比较，就能得出样品吸收的光能。大部分的分子能够吸收红外辐射能量，这种吸收为特征吸收，而且具有可重复性。因此，红外光谱能体现分子的基本结构，鉴定其分子式。在一定条件下，化合物红外吸收能量的强度与其浓度成线性关系，遵循朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律。

目前便携式傅利叶变换红外仪所用的干涉仪大多数是迈克尔逊（Michelson）干涉仪，它将来自光源的信号以干涉图的信号送往计算机进行 Fourier 变换的数学处理，最后将干涉图还原成光谱图。

5 干扰及消除

5.1 分样品中的未知成分的交叉干扰

由于不同成分之间可能存在吸收峰的部分重叠的现象，如果样品中存在未知的成分，它很可能对已知被测成分的分析结果产生交叉干扰，使分析结果出现误差。

判断样品中是否存在未知成分的干扰，首先要从样品吸收光谱图中扣去已知成分的吸收光谱，然后分析剩余的样品光谱图是否存在吸收峰，如果有，说明存在未知的成分存在于样品之中。

为了消除该组分的干扰，必须找出该物质的标准吸收光谱图，并将其加入到样品的分析过程中同时进行分析。

5.2 样品中的多种成分吸收峰的交叉干扰

很多成分的红外吸收峰有部分互相重合的现象，即干扰。比如，浓度同为 94.80 mg/m^3 的对二甲苯和间二甲苯样品的吸收峰有很多部分重合。分别单独分析两个样品很容易得到准确的分析结果。如果把两个样品混合成一个样品进行分析，则会产生较大的干扰。如果只考虑对-二甲苯，将得到 161.15 mg/m^3 的对-二甲苯。如果我们考虑到邻-二甲苯的干扰，减去干扰，仍可分析出 94.80 mg/m^3 的对-二甲苯。

5.3 过量水气的干扰

如果化合物分析区间与水的吸收带有重迭，则空气中过量的水气将会对分析造成干扰。

5.4 过量二氧化碳的干扰

如果化合物分析区间与二氧化碳的吸收带有重迭，则空气中过量的二氧化碳将会对分析造成干扰。如果能另外选择一个恰当的分析带就有可能减少甚至避免此种光谱干扰。例如：在 670cm^{-1} 时， CO_2 会干扰苯的光谱波带。所以，对苯进行测试时会选择在 3000cm^{-1} 处的光谱带。

5.5 高粘性气体的干扰

所有样品经过的管路及接头，如果有粘滞性高的气体通过时，采样后应清洗或更新采样系统元件，以防止下次采样受到污染。

5.6 悬浮微粒的干扰

为避免悬浮微粒的干扰，在气体进入分析仪器之前，应以微粒过滤器滤去除。

对于干扰的去除通常是人工进行的，比较繁琐。尤其在组分比较多的混合物分析中，人工的方法几乎不可能实现。现在，已经有新的分析软件可以自动扣除干扰，对混合物进行定性、定量的分析。

6 试剂和材料

氮气：纯度 $\geq 99\%$ 。

7 仪器和设备

便携式傅利叶变换红外（FTIR）气体分析仪。仪器主要配件：控制载气的压力表，流量计，聚四氟采样管（含滤尘芯）和氮气进气管。

8 样品

8.1 采样前准备

8.1.1 准备高纯氮气，确保在有效期内，且有充足气压供分析测定使用。

8.1.2 准备聚四氟采样管（滤尘芯）和氮气进气管，保证气路没有泄漏。

8.1.3 准备蓄电池，确保电量充足。

8.1.4 使用高纯氮气对仪器气室进行清洗。

8.1.5 检查仪器的工作状态，确保光源强度、干涉图高度、样品室温度等参数达到测试要求。

8.1.6 用高纯氮气对仪器进行零点校准，保存背景谱图。

8.2 样品的采集

8.2.1 打开仪器采样泵开始抽取样品，保证气样充满样品室后开始样品分析。

8.2.2 样品采集完成后，用高纯氮气对气室进行清洗。

8.3 样品的保存

气温-10~50℃，相对湿度 $< 85\%$ 。空气湿度或含尘量较大时，易对结果产生干扰。含尘量较大时，须在采样管前安装防尘滤芯（2 μm ）。

9 分析步骤

9.1 零点（背景）校准

以零点物质为样品进行测试，若光谱图是一条在零点附近的近似直线的曲线，并且曲线每个点的 Y 轴坐标值都在允许误差区间内，则此零点校准是正确的。若超出了范围，则说明此零点校准失败，需重新进行校准。

注 2：零点校准失败的主要原因：（1）零物质没有完全充满样品池；（2）零点校准时样品池的温度或压力和测量时的温度或压力不一致，主要由于仪器开机预热时间不够。

注 3：零点校准失败的解决方法：（1）重新进行零点物质的样品制备，进行新的零点校准；（2）观察样品池温度参数，直到达到正常工作温度后，重新进行零点校准。

9.2 扣除水和二氧化碳干扰

在对样品谱图进行分析时，若显示水和二氧化碳的浓度较高，应先扣除水和二氧化碳的干扰，利用样品的残差图进行分析。

9.3 谱图分析

利用工作软件对样品光谱和定量标准光谱进行自动光谱匹配，在匹配结果中，根据拟合度的高低，再进一步进行人工谱图比对，确认定性结果。若样品组分复杂，在第一轮光谱匹配得到部分定性结果后，仍有其它吸收峰存在，则需进行第二轮定性分析。将第一轮检出的

化合物扣除后得到残差图，根据特征峰的位置选择需匹配的光谱范围，对残差图进行第二轮的匹配搜索；根据匹配结果中化合物拟合度的高低，再次进行人工比对，最终确定定性结果。

9.4 化合物特征红外振动频率

甲烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯和苯乙烯等 9 种挥发性有机物的特征红外振动频率详见表 2。

表 2 目标化合物的特征红外振动频率 单位：(cm⁻¹)

化合物名称	红外特征振动频率
甲烷	1150—1420, 2780—3230
丙烷	1310—1560, 2800—3100
乙烯	800—1130, 2929—3250
丙烯	810—1057, 1600—1690, 2277—2393, 2800—3170
乙炔	1250—1412, 3180—3380
苯	995—1073, 1443—1551, 3000—3130
甲苯	1366—1652, 2833—3150
乙苯	980—1980, 2800—3150
苯乙烯	870—1130, 2950—3180

10 结果计算与表示

10.1 定性结果

扣除被测样品H₂O和CO₂的红外吸收峰影响后，根据库搜索结果中化合物拟合度的高低，将被测样品红外光谱与标准样品的红外光谱进行比对，根据被测样品红外吸收峰与标准样品的红外特征吸收峰的吸收波数是否相同来确定被测组分。

10.2 定量结果

仪器对化合物的测定结果，以标准状态下的质量浓度表示，若仪器显示值为 ppm 时，按式（1）换算成标准状态下的质量浓度，测试结果保留 3 位有效数字。

$$C = C_i \times \frac{M}{22.4} \quad (1)$$

式中：C ——目标化合物质量浓度，mg/m³；

C_i ——目标化合物体积比浓度，ppm；

M ——目标化合物的分子量。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 个实验室分别对不同浓度的 9 种标准气体样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.28%~5.60%，0.10%~4.88%；实验室间相对标准偏差分别为 1.33%~6.50%，2.54%~7.45%；重复性限分别为 0.11mg/m³~1.08 mg/m³，0.20mg/m³~5.72mg/m³；再现性限分别为 0.31mg/m³~2.89mg/m³，1.02 mg/m³~14.9mg/m³。

11.2 准确度

6 个实验室分别对不同浓度的 9 种标准气体样品进行了测定，相对误差分别为-11.7%~15.9%，-11.5%~19.0%。

精密度和准确度结果详见附录 A。

12 质量保证和质量控制

12.1 仪器工作状态稳定

采样分析过程中，必须保证仪器的各项参数稳定达到测试状态。

12.2 零点校准

必须使用高纯氮气进行零点校准。

12.3 连续测定

在分析测试过程中，一般连续采集 5~6 个样品来进行结果分析，以避免单次瞬时监测结果的不确定性造成分析结果的偏差。

12.4 仪器标定

定性、定量光谱无需重新标定，但是平均每 1 到 2 年进行一次气路清洁维护和水分标定。

12.5 期间核查的要求

首先开机使傅立叶变换红外光谱仪充分稳定，使用零气（一般是氮气）进行背景校准，检查仪器的关键性指标如光源强度、干涉图高度等是否满足出厂要求。如果某项指标不符合要求请联系厂家进行维护，通过维护即可达到要求。

13 注意事项

13.1 本方法适用于应急监测，为避免可能存在的各种危害因素损害监测人员的身体健康甚至生命安全，应在应急监测全过程中采取必要的个人防护措施。

13.2 样品采集前后气样室应用高纯氮气进行清洗，尤其是监测浓度较高或具有腐蚀性的气体后要进行充分的清洗。空气相对湿度大于 85%和含尘量大时不宜采样。

13.3 仪器型号有差别，分析步骤可能也会有差别。

附录 A
(资料性附录)
精密度和准确度

附表 A.1 中给出了方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度指标。

附表 A.1 精密度和准确度

序号	化合物名称	样品浓度 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
1	甲烷	3.5	0.55~1.45	4.59	0.11	0.48	-1.19~12.1	4.22±9.52
		10.8	0.30~1.48	3.38	0.20	1.02	-6.30~1.30	-1.91±6.68
2	丙烷	10.0	0.28~0.95	3.28	0.17	0.97	-0.67~8.43	4.39±6.86
		29.5	0.10~0.59	2.54	0.28	2.17	-0.70~5.50	2.41±5.30
3	乙烯	6.20	0.46~5.60	6.50	0.46	1.25	-1.29~15.9	3.79±13.4
		18.9	0.27~4.88	4.87	1.05	2.81	-5.11~9.27	2.12±9.70
4	丙烯	9.19	0.87~2.60	1.33	0.41	0.51	0.31~3.57	1.54±2.68
		28.5	0.27~3.63	3.73	1.20	3.20	-4.09~6.94	0.83±7.4
5	乙炔	5.79	0.42~1.56	1.73	0.15	0.31	-1.26~3.16	0.51±3.56
		17.6	0.20~1.42	3.26	0.33	1.64	-2.27~6.67	0.25±6.42
6	苯	17.0	0.70~2.36	4.92	0.71	2.37	-11.7~2.45	-2.52±9.62
		53.6	0.48~2.02	3.53	1.57	5.44	-5.50~2.92	-0.95±7.02
7	甲苯	19.1	0.94~2.64	3.91	1.08	2.31	-2.97~7.33	-0.42±7.74
		60.4	0.38~3.62	6.37	3.32	11.0	-11.5~7.09	-2.20±12.5
8	乙苯	21.0	0.90~2.19	3.66	0.97	2.42	0.00~10.1	4.27±7.64
		66.7	0.18~2.47	4.14	2.48	8.49	1.20~12.3	5.68±8.72
9	苯乙烯	19.9	0.95~2.12	5.04	0.89	2.89	-6.37~8.04	-1.35±9.92
		64.1	0.28~4.62	7.45	5.72	14.9	-2.16~19.0	4.43±15.5

附录 B

(资料性附录)

常见便携式傅利叶红外仪挥发性有机物测定能力项目清单

附表 B.1 中给出了常见便携式傅利叶红外仪主机出厂时标定的有机物

附表 B.1 常见便携式傅利叶红外仪主机出厂时标定的有机物

序号	中文名	分子式
1	甲烷	CH ₄
2	乙烷	C ₂ H ₆
3	乙烯	C ₂ H ₄
4	丙烷	C ₃ H ₈
5	(正)己烷	C ₆ H ₁₄
6	环己胺	C ₆ H ₁₂
7	苯	C ₆ H ₆
8	甲苯	C ₇ H ₈
9	苯乙烯	C ₈ H ₈
10	间二甲苯	C ₈ H ₁₀
11	对二甲苯	C ₈ H ₁₀
12	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀
13	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂
14	甲醛	CH ₂ O
15	丙酮	C ₃ H ₆ O
16	甲醇	CH ₃ OH
17	乙醇	C ₂ H ₅ OH
18	苯酚	C ₆ H ₆ O
19	二氯甲(氟里昂 30)	CH ₂ Cl ₂
20	氯仿	CHCl ₃
21	1,1-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂
22	1,2-二氯乙烷(氟里昂 150)	C ₂ H ₄ Cl ₂
23	三氯乙烯	C ₂ HCl ₃
24	四氯乙烯	C ₂ Cl ₄
25	光气	COCl ₂
26	乙酸甲酯	C ₃ H ₆ O ₂
27	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂
28	甲基丙烯酸酯	C ₄ H ₆ O ₂
29	三甲胺	C ₃ H ₉ N
30	硝基苯	C ₆ H ₅ NO ₂
31	氯苯	C ₆ H ₅ Cl

32	乙苯	C_8H_{10}
33	丙稀腈	C_3H_3N
34	二硫化碳	CS_2
35	苯胺	$C_6H_5NH_2$
36	氯乙烯	C_2H_3Cl
37	丙稀醛	C_3H_4O
38	乙醛	C_2H_4O
39	乙(酸)酐	$C_4H_6O_3$