

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 738—2015

环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法

Ambient air—Determination of nitroaromatics —Gas
chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-02-07 发布

2015-04-01 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 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	5
11 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）方法精密度和准确度.....	8

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，规范环境空气中硝基苯类的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和无组织排放废气中气态硝基苯类化合物的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B 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：天津市环境监测中心。

本标准验证单位：国家环境保护恶臭污染控制重点实验室、天津市河西区环境监测站、农业部环境保护科研检测所、天津市塘沽区环境监测站、天津市东丽区环境监测站、天津市大港区环境监测站。

本标准由国家环境保护部 2015 年 2 月 7 日批准。

本标准自 2015 年 4 月 1 日起实施。

本标准由国家环境保护部解释。

环境空气 硝基苯类化合物的测定

气相色谱法

警告：实验中使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，操作过程应在通风柜中进行，按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中气态硝基苯类化合物的气相色谱法。

本标准适用于环境空气和无组织排放废气中硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯的测定。

采样体积为 25 L 时，硝基苯、对-硝基甲苯、间-硝基甲苯、邻-硝基甲苯、对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯的检出限分别为 0.001 mg/m³~0.002 mg/m³，测定下限为 0.004 mg/m³~0.008 mg/m³，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

3 方法原理

以硅胶采样管采集环境空气和无组织排放废气中的硝基苯类化合物，用己烷：丙酮（1:1，V/V）超声解吸，气相色谱/电子捕获检测器(GC/ECD)进行分离检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂和蒸馏水。

4.1 正己烷（C₆H₁₄）：农残级。

4.2 丙酮（C₃H₆O）：农残级。

4.3 苯（C₆H₆）：农残级。

4.4 标准物质：硝基苯（C₆H₅NO₂）、邻-硝基甲苯（C₇H₇NO₂）、间-硝基甲苯(C₇H₇NO₂)、对-硝基甲苯(C₇H₇NO₂)、间-硝基氯苯(C₆H₄ClNO₂)、对-硝基氯苯(C₆H₄ClNO₂)、邻-硝基氯苯(C₆H₄ClNO₂)，以上标准品纯度应不小于 98%，避光冷藏保存。

4.5 标准贮备溶液： $\rho=2.00$ mg/ml

逐一称取 0.05 g (精确到 0.0001 g) 标准物 (4.4), 分别移入 25 ml 容量瓶中, 加入 2-3 滴苯 (4.3) 溶解, 再用正己烷 (4.1) 定容至刻度, 摇匀, 转移入密实瓶密封, 4 °C 下密闭避光保存, 保存期一年。也可直接购买有证标准溶液。

4.6 中间溶液: $\rho=200$ mg/L

分别取硝基苯类标准贮备溶液 (4.5) 于 100 ml 棕色容量瓶中, 用正己烷: 丙酮 (1:1, V/V) 定容, 配制成混合标准中间液, 4 °C 条件下可保存半年。

4.7 标准工作溶液:

根据气相色谱检测器灵敏度、线性要求以及待测试样中硝基苯类化合物浓度, 用正己烷: 丙酮 (1:1, V/V) 稀释中间溶液, 配制成几种不同浓度的标准工作溶液, 现用现配。

4.8 硅胶采样管: 购买市售商品化硅胶采样管, 硅胶采样管规格为长 20 cm、外径 6 mm、内径 4 mm, 管内装有两段 40 目的硅胶, 前段 150 mg, 后段 75 mg, 中间用 2 mm 玻璃棉隔开, 两段的硅胶用硅烷化的玻璃棉塞紧, 装填后两端融封。

4.9 氮气: 超纯钢瓶气 (纯度 $\geq 99.999\%$)。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪: 具毛细管柱分流/不分流进样口, 具有恒流或恒压功能, 可程序升温, 具电子捕获检测器 (ECD) 和 workstation。

5.2 大气采样器: 采样的流量可以达到 0.1~1.0 L/min, 流量精度 $\pm 1\%$ 。

5.3 超声波清洗器: 功率 250 W。

5.4 色谱柱 1: 30 m \times 0.25 mm, 0.5 μ m 膜厚 (交联键合聚乙二醇), 也可使用其它等效或经过试验验证的毛细管柱。

5.5 色谱柱 2: 30 m \times 0.32 mm, 1.0 μ m 膜厚 (100% 二甲基聚硅氧烷柱), 也可使用其它等效或经过试验验证的毛细管柱。

5.6 分析天平: 精度为 0.0001 g。

5.7 容量瓶: 100 ml、25 ml、10 ml。

5.8 微量注射器: 100 μ l、50 μ l、10 μ l。

5.9 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

参照 HJ/T 55 进行布点, 采样前对大气采样器的流量进行校正 (校正方法按照 HJ/T 194 和 HJ 691 中的规定执行)。采样时打开硅胶采样管两端封口, 与采样器连接后立即采样。采样流量 0.5 L/min, 至少采集 50 min 样品。采样后立即用密封帽密封硅胶采样管, 参照 HJ

691 对现场采样进行记录，带回实验室分析，在 4℃下，样品在装有干燥剂的密闭容器中可以保存 7 d。

6.2 样品前处理

将硅胶采样管前段和后段的硅胶分别放入 2 ml 样品瓶中，加入 1.00 ml 正己烷：丙酮（1:1，V/V），旋紧瓶盖，室温下于超声清洗器中超声 20 min（超声时需冰水浴降温，水温不可超过 35℃，防止溶剂挥发），冷却至室温，待气相色谱分析。

7 分析步骤

7.1 色谱分析参考条件

进样口温度：250℃；进样方式：分流进样，分流比 10:1；柱箱升温程序：从 90℃以 10℃/min 的升温速率升至 220℃并保持 5.0 min；柱流量：2.0 ml/min；进样量：1.0 μl；尾吹气：氮气（4.9）；尾吹气流量：25 ml/min；检测器温度：250℃；载气：氮气（4.9）。

7.2 校准

气相色谱仪的操作按照仪器说明书进行。按照（7.1）仪器操作条件，将气相色谱仪调节至最佳测定状态，进样分析，从低浓度到高浓度依次测定标准工作溶液（4.7）系列，每个浓度测定 3 次。用工作站记录及处理数据。由测得的峰面积均值对相应目标化合物的浓度作图，绘制校准曲线。

参考的硝基苯类标准工作溶液浓度见下表 1。

表 1 参考的标准工作溶液浓度

化合物名称	校准溶液浓度 (mg/L)				
	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00
硝基苯	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00
对-硝基甲苯	0.200	0.400	1.00	2.00	4.00
间-硝基甲苯	0.200	0.400	1.00	2.00	4.00
邻-硝基甲苯	0.200	0.400	1.00	2.00	4.00
对-硝基氯苯	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00
间-硝基氯苯	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00
邻-硝基氯苯	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00

7.3 样品测定

按照仪器参考条件（7.1），对样品（6.2）进行测定，当样品浓度超出曲线上限时，应当对样品进行稀释后分析。

7.4 空白试验

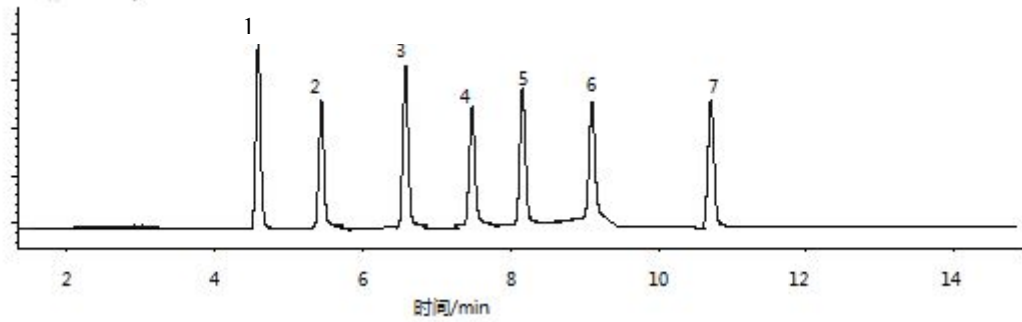
在分析样品的同时，每批样品应至少作一个实验室空白试验，以空白硅胶采样管代替样品硅胶采样管，按与实际样品相同的操作步骤测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

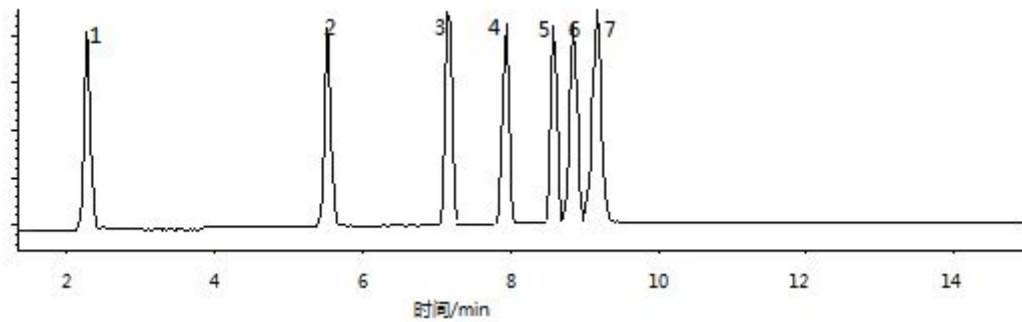
以待测物保留时间与标准物质的保留时间相比较进行定性分析。当样品基质复杂时，应采用另外一支极性不同的色谱柱 2 进行双柱定性。

按照前文（7.1）给出的气相色谱分析参考条件进行测定，得到的 7 种硝基苯类化合物的参考色谱分离图，见图 1 和图 2。



组分出峰顺序：1-硝基苯，2-邻-硝基甲苯，3-间-硝基甲苯，4-对-硝基甲苯，5-间-硝基氯苯，6-对-硝基氯苯，7-邻-硝基氯苯。

图 1 硝基苯类化合物在色谱柱 1 上的色谱图



组分出峰顺序：1-硝基苯，2-邻-硝基甲苯，3-间-硝基甲苯，4-对-硝基甲苯，5-间-硝基氯苯，6-对-硝基氯苯，7-邻-硝基氯苯。

图 2 硝基苯类化合物在色谱柱 2 上的色谱图

8.2 定量分析

以外标法定量，样品中目标化合物的质量浓度 ρ_i (mg/m^3)，按照公式（1）进行计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_f \times V_c}{V} \quad (1)$$

式中： ρ_i —样品中组分 i 的浓度， mg/m^3 ；

ρ_f —根据标准曲线查得的前段硅胶中硝基苯类化合物在解吸液中的浓度， mg/L ；

V_c —样品的解吸液体积， ml ；

V —样品的采样体积（标况下），L。

8.3 结果表示

当测定结果大于 0.1 mg/m^3 时，数据保留三位有效数字；当测定结果小于 0.1 mg/m^3 时，保留至小数点后 3 位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对 0.013 mg/m^3 、 0.080 mg/m^3 和 0.400 mg/m^3 的硝基苯类化合物空气样品进行了测定。

实验室内相对标准偏差分别为 6.0%~13.0%，2.8%~6.5%，1.4%~5.1%。

实验室间相对标准偏差分别为 1.3%~8.7%，1.5%~5.1%，1.1%~2.5%。

重复性限范围为： $0.0019\sim 0.0029 \text{ mg/m}^3$ ， $0.0072\sim 0.040 \text{ mg/m}^3$ ， $0.022\sim 0.033 \text{ mg/m}^3$ 。

再现性限范围为： $0.0019\sim 0.0035 \text{ mg/m}^3$ ， $0.0074\sim 0.013 \text{ mg/m}^3$ ， $0.025\sim 0.035 \text{ mg/m}^3$ 。

9.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度为 0.010 mg/m^3 的环境空气样品和加标浓度为 0.40 mg/m^3 的无组织排放废样品进行了加标回收率试验，加标回收率分别为：环境空气 77.5%~88.0%，无组织排放废气 96.5%~101%。

精密度和准确度结果详见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 硅胶采样管的解吸效率评价

空白硅胶采样管按采样方式与采样泵连接，用微量注射器取一定量标准溶液，将针头直接插入硅胶采样管入气口，缓缓将标准溶液注入硅胶采样管中，5 分钟后与泵断开，其它操作按（6.1）和（6.2）进行。该样品按照仪器参照条件（7.1）进行测定，目标化合物的解吸效率应在 90%~105%之间。

10.2 穿透实验

如果硅胶采样管后段中待测物的量大于等于前段待测物的量 10%，表明有穿透，应重新采样。

10.3 空白试验

全程序空白和实验室空白测定结果均应小于方法检出限。

10.4 连续校准

分析每批样品时，均须用校准曲线中间浓度点进行连续校准，连续校准测定的相对误差应小于 20%。有自动进样器时，连续校准要求每 12 小时进行一次；若手工进样，则初始分析和中间/最终分析步骤要在一个工作日内完成，每个批次品数不超过 20 个。

10.5 平行样测定

每批样品应进行 5% 的平行双样采集，测定结果相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内。

10.6 样品加标回收率测定

每批样品应进行 5% 的回收率测定，现场采集平行双样，实际样品加标回收率应在 $100 \pm 30\%$ 以内。

11 废物处理

实验中产生的废液应统一收集后，定期送有资质的单位进行处理。

附录 A

(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表A.1给出了当采样体积为25 L时，目标化合物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	检出限 mg /m ³	测定下限 mg /m ³
1	硝基苯	Nitrobenzene	0.001	0.004
2	对-硝基甲苯	2-Nitrotoluene	0.002	0.008
3	间-硝基甲苯	3-Nitrotoluene	0.002	0.008
4	邻-硝基甲苯	4-Nitrotoluene	0.002	0.008
5	对-硝基氯苯	1-Chloro-3-nitrobenzene	0.001	0.004
6	间-硝基氯苯	1-Chloro-4-nitrobenzene	0.001	0.004
7	邻-硝基氯苯	1-Chloro-2-nitrobenzene	0.001	0.004

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和准确度

表B.1~2 分别给出了方法的重复性、再现性和加标回收等精密度和准确度指标

表 B.1 方法的精密度

目标化合物	精密度数据汇总				
	平均值 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 RSDi(%)	实验室间相对标准偏差 RSDo(%)	重复性限 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)
硝基苯	0.008	6.3	1.3	0.0026	0.0024
	0.075	1.8	1.6	0.0073	0.0075
	0.352	1.1	1.5	0.0225	0.0255
对-硝基甲苯	0.009	8.4	7.1	0.0029	0.0031
	0.073	2.1	1.6	0.0083	0.0083
	0.369	1.5	1.1	0.0264	0.0264
间-硝基甲苯	0.010	7.9	8.7	0.0027	0.0035
	0.073	1.4	1.6	0.0093	0.0091
	0.369	1.0	0.2	0.0284	0.0260
邻-硝基甲苯	0.009	5.0	3.4	0.0024	0.0023
	0.072	3.5	5.1	0.0087	0.0130
	0.382	2.4	1.5	0.0310	0.0324
对-硝基氯苯	0.009	8.8	2.6	0.0019	0.0019
	0.074	1.8	2.6	0.0400	0.0369
	0.387	1.4	2.4	0.0219	0.0324
间-硝基氯苯	0.009	6.3	2.1	0.0024	0.0022
	0.074	2.9	3.2	0.0078	0.0098
	0.375	1.5	1.8	0.0327	0.0352
邻-硝基氯苯	0.010	6.6	2.2	0.0020	0.0019
	0.074	2.5	1.5	0.0093	0.0090
	0.387	1.9	2.5	0.0222	0.0335

表 B.2 方法的准确度

目标化合物	准确度数据汇总				
	样品类型	平均值 (mg/m ³)	相对误差 RE(%)	相对误差 终值 RE±2S _{RE} (%)	加标回收 最终值 P±3S _P (%)
硝基苯	环境空气	0.008	20.6	20.6 ± 3.1	79.4 ± 4.5
	废气	0.393	1.9	1.9 ± 1.8	98.1 ± 2.7
对-硝基甲苯	环境空气	0.008	14.8	14.8 ± 2.2	85.2 ± 3.3
	废气	0.393	1.9	1.9 ± 0.9	98.1 ± 1.5
间-硝基甲苯	环境空气	0.008	14.9	14.9 ± 2.5	85.1 ± 3.6
	废气	0.394	1.6	1.6 ± 1.2	98.4 ± 1.8
邻-硝基甲苯	环境空气	0.008	15.8	15.8 ± 2.8	84.2 ± 4.2
	废气	0.394	1.5	1.5 ± 2.5	98.5 ± 3.9
对-硝基氯苯	环境空气	0.009	12.6	12.6 ± 1.5	87.4 ± 2.1
	废气	0.396	1.1	1.1 ± 0.7	98.9 ± 0.9
间-硝基氯苯	环境空气	0.009	12.9	12.9 ± 1.5	87.1 ± 2.1
	废气	0.393	1.7	1.7 ± 2.4	98.3 ± 3.6
邻-硝基氯苯	环境空气	0.009	12.8	12.8 ± 1.6	87.3 ± 2.4
	废气	0.394	1.5	1.5 ± 1.1	98.5 ± 1.8