

中华人民共和国国家标准

GB/T 18204.2—2014

代替 GB/T 18204.23~27—2000、GB/T 18204.29—2000
部分代替 GB/T 17220—1998

公共场所卫生检验方法 第 2 部分：化学污染物

Examination methods for public places—Part 2: Chemical pollutants

2014-09-03 发布

2014-12-01 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 一氧化碳	1
4 二氧化碳	4
5 可吸入颗粒物 PM_{10}	9
6 细颗粒物 $PM_{2.5}$	11
7 甲醛	12
8 氨	18
9 总挥发性有机物	22
10 苯	22
11 甲苯、二甲苯	24
12 臭氧	24
13 尿素	26
14 硫化氢	27
附录 A (规范性附录) 现场采样检测布点要求	28
附录 B (规范性附录) 质量浓度转换系数和总不确定度相对误差的确定	29
附录 C (资料性附录) 便携式气相色谱分析条件	31

前 言

GB/T 18204《公共场所卫生检验方法》分为六个部分：

- 第 1 部分：物理因素；
- 第 2 部分：化学污染物；
- 第 3 部分：空气微生物；
- 第 4 部分：公共用品用具微生物；
- 第 5 部分：集中空调通风系统；
- 第 6 部分：卫生监测技术规范。

本部分为 GB/T 18204 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 18204.23—2000《公共场所空气中一氧化碳测定方法》、GB/T 18204.24—2000《公共场所空气中二氧化碳测定方法》、GB/T 18204.25—2000《公共场所空气中氨测定方法》、GB/T 18204.26—2000《公共场所空气中甲醛测定方法》、GB/T 18204.27—2000《公共场所空气中臭氧测定方法》和 GB/T 18204.29—2000《游泳水中尿素测定方法》，部分代替 GB/T 17220—1998《公共场所卫生监测技术规范》中监测点的选择、公共场所监测的要求和监测数据整理。

本部分与 GB/T 18204.23~27—2000、GB/T 18204.29—2000 和 GB/T 17220—1998 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 将现场测点选择、要求及数据整理放到相应的检验方法中；
- 删除了汞置换测定一氧化碳的方法；
- 增加了可吸入颗粒物 PM₁₀测定方法；
- 增加了细颗粒物 PM_{2.5}测定方法
- 增加了 AHMT 分光光度法、光电光度法和电化学传感器法测定甲醛的方法；
- 增加了离子选择电极法测定氨的方法；
- 增加了总挥发性有机物 TVOC 测定方法；
- 增加了苯、甲苯、二甲苯测定方法；
- 增加了紫外光度法测定臭氧的方法；
- 增加了亚甲基蓝分光光度法测定空气中硫化氢的方法；
- 将甲醛检验的 AHMT 分光光度法和臭氧检验的紫外光度法修改为仲裁法。

本部分由中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会提出。

本部分负责起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。

本部分参加起草单位：深圳市疾病预防控制中心、辽宁省卫生厅卫生监督局、辽宁省疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心、常州市卫生监督所、北京市疾病预防控制中心、沈阳市铁路疾病预防控制中心、吉林省疾病预防控制中心、山东省疾病预防控制中心、中国环境监测总站。

本部分主要起草人：金银龙、刘凡、余淑苑、姚孝元、徐东群、宋瑞金、冯智田、朱一川、张 晶、刘金忠、谈立峰、姜恩明、徐春雨、窦志勇、刘冲、刘宁、马英顺、张震、纪纓伦、贾洪波。

本部分参加起草人：施小平、于慧芳、刘亚平、李凤霞、付强、马丽、王国玲、程麟钧、董小艳、孙群露、林弈芝、王爽、刘文杰、李韵谱、王秦、潘永宁、程慧、刘雪锦、李心意、李莉、吴礼康、邓凯杰、李曙光、张伟、张绍勇、张爱军、张锡斌、杨润、赵金辉。

本部分自实施之日起，原 GB/T 18204.23~27—2000、GB/T 18204.29—2000 全部内容和

GB/T 18204.2—2014

GB/T 17220—1998 中相应内容同时废止。

GB/T 18204.23~27—2000、GB/T 18204.29—2000 的历次版本发布情况为：

——GB/T 18204.23~27—2000、GB/T 18204.29—2000。

GB/T 17220—1998 的历次版本发布情况为：

——GB/T 17220—1998。

公共场所卫生检验方法

第2部分:化学污染物

1 范围

GB/T 18204 的本部分规定了公共场所室内空气中化学污染物和池水尿素的测定方法。

本部分适用于公共场所室内空气中化学污染物和池水尿素的测定。其他场所、居室等室内环境可参照执行。

注:本部分中同一个指标如果有两个或两个以上检验方法时,可根据技术条件选择使用,但以第一法为仲裁法。

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 11742 居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲蓝分光光度法

GB/T 14669 空气质量 氨的测定 离子选择电极法

GB/T 15438 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

GB/T 16129 居住区大气中甲醛卫生检验标准方法 分光光度法

GB/T 18883—2002 室内空气质量标准

3 一氧化碳

3.1 不分光红外分析法

3.1.1 原理

一氧化碳对红外线具有选择性的吸收。在一定范围内,吸收值与一氧化碳浓度呈线性关系,根据吸收值可以确定样品中一氧化碳的浓度。

3.1.2 试剂和材料

3.1.2.1 变色硅胶:120 °C干燥 2 h。

3.1.2.2 氯化钙:分析纯。

3.1.2.3 高纯氮气:纯度 99.999%。

3.1.2.4 霍加拉特(Hopcalite)氧化剂:主要成分为 60%氧化锰(MnO)和 40%氧化铜(CuO),830 μm~1 000 μm 颗粒,使用存放过程中应保持干燥。

3.1.2.5 一氧化碳标准气体(贮于铝合金瓶中):不确定度小于 1%。

3.1.3 仪器

3.1.3.1 不分光红外线一氧化碳气体分析仪:

——测量范围:0.125 mg/m³~62.5 mg/m³;

——重现性:≤1%满量程;

- 零点漂移： $\leq \pm 2\%$ 满量程/h；
- 跨度漂移： $\leq \pm 2\%$ 满量程/3 h；
- 线性偏差： $\leq \pm 2\%$ 满量程；
- 响应时间： $t_0 \sim t_{90} < 45$ s。

3.1.4 采样分析步骤

3.1.4.1 采样布点：见附录 A。

3.1.4.2 采样：抽取现场空气冲洗采气袋 3 次~4 次后，采气 0.5 L 或 1.0 L，密封进气口，带回实验室分析。也可以用仪器在现场直接测定空气中一氧化碳。

3.1.4.3 仪器零点校准：接通电源待仪器稳定后，将高纯氮气(3.1.2.3)或经霍加拉特(3.1.2.4)氧化管和干燥管(加入 3.1.2.1 和 3.1.2.2)后的空气接入仪器进气口，进行零点校准。

3.1.4.4 仪器终点校准：将一氧化碳标准气(3.1.2.5)接入仪器进气口，进行终点校准。

3.1.4.5 零点与终点校准重复 2 次~3 次，使仪器处在正常工作状态。

3.1.4.6 样品测定：将空气样品的采气袋接在仪器的进气口，样品经干燥后被自动抽到气室内，仪器即指示一氧化碳浓度。如果仪器在现场使用，可直接读出空气中一氧化碳的浓度。

3.1.5 结果计算

3.1.5.1 浓度换算：如果仪器浓度读数值为一氧化碳体积分数，可按式(1)换算成标准状态下的质量浓度。

$$c = \frac{C_p \times T_0}{B \times (273 + T)} \times M \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- c ——CO 质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；
- C_p ——CO 体积分数，单位为毫升每立方米(mL/m^3)；
- T_0 ——标准状态的绝对温度，273 K；
- B ——标准状态下(0 °C, 101.3 kPa)气体摩尔体积， $B = 22.4$ L/mol；
- T ——现场温度，单位为摄氏度(°C)；
- M ——CO 摩尔质量，数值为 28，单位为克每摩尔(g/mol)。

3.1.5.2 结果表达：一个区域的测定结果以该区域内各采样点质量浓度的算术平均值给出。

3.1.6 测量范围和精密度

3.1.6.1 本法最低检出质量浓度为 $0.125 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，测量范围 $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

3.1.6.2 在 $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 浓度范围内，重复测量的平均相对标准差小于 $\pm 2\%$ 。

3.1.7 干扰与排除

3.1.7.1 空气中甲烷、二氧化碳、水蒸气等非待测组分对本法测定结果存在影响。

3.1.7.2 采用气体滤波相关技术及多次反射气室结构，可消除空气中甲烷、二氧化碳等非待测组分的干扰，采用干燥剂可去除水蒸气干扰。

3.2 气相色谱法

3.2.1 原理

一氧化碳在色谱柱中与空气的其他成分完全分离后，进入转化炉，在 360 °C 镍触媒催化作用下，与

氢气反应,生成甲烷,用氢火焰离子化检测器测定。

3.2.2 试剂和材料

3.2.2.1 碳分子筛:TDX-01,180 μm ~250 μm ,作为固定相。

3.2.2.2 镍触媒:380 μm ~550 μm ,当一氧化碳 $<180 \text{ mg}/\text{m}^3$,二氧化碳 $<0.4\%$ 时,转化率 $>95\%$ 。

3.2.2.3 一氧化碳标准气体(贮于铝合金瓶中):不确定度小于1%。

3.2.2.4 高纯氮: $>99.999\%$ 。

3.2.2.5 纯氢: $>99.6\%$ 。

3.2.2.6 塑料铝箔复合膜采气袋:容积400 mL~600 mL。

3.2.3 仪器与设备

3.2.3.1 气相色谱仪:配备氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

3.2.3.2 转化炉:可控温度 $360 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.2.3.3 注射器:2 mL、5 mL、10 mL、100 mL,体积误差 $< \pm 1\%$ 。

3.2.3.4 色谱柱:长2 m内径2 mm不锈钢管内填充TDX-01碳分子筛(3.2.2.1),柱管两端填充玻璃棉。新装的色谱柱在使用前,应在柱温 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、检测器温度 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 、通氢气 $60 \text{ mL}/\text{min}$ 条件下,老化处理10 h。

3.2.3.5 转化柱:长15 cm、内径4 mm不锈钢管内填充镍触媒(3.2.2.2),柱管两端塞玻璃棉。转化柱装在转化炉内,一端与色谱柱连通,另一端与检测器相连。使用前,转化柱应在炉温 $360 \text{ }^\circ\text{C}$,通氢气 $60 \text{ mL}/\text{min}$ 条件下,老化处理10 h。转化柱老化与色谱柱老化同步进行。

3.2.4 采样

3.2.4.1 采样布点:见附录A。

3.2.4.2 采样:抽取现场空气冲洗采气袋3次~4次后,采气400 mL~600 mL,密封进气口,带回实验室分析。

3.2.5 分析步骤

3.2.5.1 色谱分析条件:色谱分析条件常因试验条件不同而有差异,应根据所用气相色谱仪的型号和性能,确定一氧化碳分析最佳的色谱分析条件。下面所列举色谱分析条件是一个实例。

色谱柱温度: $78 \text{ }^\circ\text{C}$;

转化柱温度: $360 \text{ }^\circ\text{C}$;

载气(H_2): $78 \text{ mL}/\text{min}$;

氮气: $130 \text{ mL}/\text{min}$;

空气: $750 \text{ mL}/\text{min}$;

进样量:用六通进样阀进样1 mL。

3.2.5.2 标准气配制:在5支100 mL注射器中,用高纯氮气(3.2.2.4)将已知浓度的一氧化碳标准气体稀释成 $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ ~ $50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 范围的4种浓度的标准气体,另取高纯氮气作为零浓度气体。

3.2.5.3 标准曲线绘制:每个浓度的标准气体分别通过色谱仪的六通进样阀,进样量1 mL,得到各个浓度的色谱峰和保留时间。每个浓度作3次,测量色谱峰高的平均值。以峰高(mm)作纵坐标,浓度(mL/m^3)作横坐标,绘制标准曲线,并计算回归线的斜率,以斜率倒数 B_s [$\text{mL}/(\text{m}^3 \cdot \text{mm})$]作样品测定的计算因子。

3.2.5.4 校正因子测定:用单点校正法求校正因子。取与样品空气中含一氧化碳浓度相接近的标准气体。按3.2.5.3操作,测量色谱峰的平均峰高(mm)和保留时间。按式(2)计算校正因子(f):

$$f = \frac{\varphi_0}{h - h_0} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- f ——校正因子,单位为毫升每立方米毫米[mL/(m³·mm)];
- φ_0 ——标准气体积分数,单位为毫升每立方米(mL/m³);
- h ——标准气平均峰高,单位为毫米(mm);
- h_0 ——空白样品平均峰高,单位为毫米(mm)。

3.2.5.5 样品分析:通过色谱仪六通进样阀,进样品空气 1 mL,以保留时间定性,测量一氧化碳的峰高。每个样品作 3 次分析,求峰高的平均值。高浓度样品,用高纯氮气(3.2.2.4)稀释后再分析。

3.2.6 结果计算

3.2.6.1 体积分数计算:按式(3)计算空气中一氧化碳体积分数。

$$\varphi_p = (h - h_0) \times B' \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- φ_p ——空气中一氧化碳体积分数,单位为毫升每立方米(mL/m³);
- h ——样品峰高的平均值,单位为毫米(mm);
- h_0 ——空白样品峰高的平均值,单位为毫米(mm);
- B' ——按照标准曲线法或单点校正法得出的计算因子或校正因子,单位为毫升每立方米每毫米 [mL/(m³·mm)]。

3.2.6.2 浓度换算:将一氧化碳体积浓度按 3.1.5.1 中式(1)换算成标准状态下的质量浓度。

3.2.6.3 结果表达:见 3.1.5.2。

3.2.7 测量范围、精密度和准确度

3.2.7.1 当进样 1 mL 时,本法最低检出质量浓度为 0.50 mg/m³,测量范围为 0.50 mg/m³ ~ 50.0 mg/m³。

3.2.7.2 重复性:一氧化碳浓度在 6 mg/m³ 时,10 次进样分析,变异系数为 2%。

3.2.7.3 回收率:一氧化碳浓度在 3 mg/m³ ~ 25 mg/m³ 时,回收率为 94% ~ 104%。

3.2.8 干扰

空气中二氧化碳、甲烷及其他有机物均不干扰本法测量结果。

4 二氧化碳

4.1 不分光红外分析法

4.1.1 原理

二氧化碳对红外线具有选择性的吸收。在一定范围内,吸收值与二氧化碳浓度呈线性关系。根据吸收值确定样品中二氧化碳的浓度。

4.1.2 试剂和材料

- 4.1.2.1 变色硅胶:120 °C 干燥 2 h。
- 4.1.2.2 氯化钙:分析纯。
- 4.1.2.3 高纯氮气:>99.999%。

- 4.1.2.4 烧碱石棉:分析纯。
- 4.1.2.5 二氧化碳标准气体(贮于铝合金钢瓶中):不确定度小于1%。
- 4.1.2.6 塑料铝箔复合薄膜采气袋 0.5 L 或 1.0 L。

4.1.3 仪器和设备

不分光红外线气体分析仪:

测量范围:0%~0.5%档。

重现性: $\leq \pm 1\%$ 满刻度。

零点漂移: $\leq \pm 2\%$ 满刻度/h。

跨度漂移: $\leq \pm 2\%$ 满刻度/3h。

温度附加误差:(在 10 °C~45 °C) $\leq \pm 2\%$ 满刻度/10 °C。

一氧化碳干扰:1 250 mg/m³CO $\leq \pm 0.3\%$ 满刻度。

响应时间: $t_0 \sim t_{90} < 15$ s。

4.1.4 采样

4.1.4.1 采样布点:见附录 A。

4.1.4.2 用塑料铝箔复合薄膜采气袋(4.1.2.6),抽取现场空气冲洗 3 次~4 次,采气 0.5 L 或 1.0 L,密封进气口,带回实验室分析。也可以使用仪器在现场测定空气中二氧化碳浓度。

4.1.5 分析步骤

4.1.5.1 仪器零点校准:仪器接通电源后,稳定 0.5 h~1 h,将高纯氮气(4.1.2.3)或空气经变色硅胶(4.1.2.1)或氯化钙(4.1.2.2)干燥和烧碱石棉(4.1.2.4)过滤后接入仪器,进行零点校准。

4.1.5.2 仪器终点校准:二氧化碳标准气(4.1.2.5)连接在仪器进样口,进行终点刻度校准。

4.1.5.3 零点与终点校准重复 2 次~3 次,使仪器处在正常工作状态。

4.1.5.4 样品测定:内装空气样品的采气袋经过装有变色硅胶(4.1.2.1)或氯化钙(4.1.2.2)的过滤器与仪器进气口相连,样品被自动抽到气室中,仪器显示二氧化碳的浓度。如果仪器在现场使用,可直接读出空气中二氧化碳的浓度。

4.1.6 结果计算

结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各采样点体积分数的算术平均值给出。

4.1.7 测量范围和精密度

4.1.7.1 本法最低检出体积分数为 0.01%,测量范围 0.05%~0.5%。

4.1.7.2 在体积分数为 0.05%~0.5%范围内,重复测量的平均相对标准差小于 $\pm 2\%$ 。

4.1.8 干扰与排除

空气中的水蒸气会对本法产生干扰,将空气样品经干燥后再进入仪器可去除水蒸气干扰。安装波长 4 260 nm 的红外滤光片,空气中的甲烷、一氧化碳等非待测组分对本法干扰较小。

4.2 气相色谱法

4.2.1 原理

二氧化碳在色谱柱中与空气的其他成分完全分离后,进入热导检测器的工作臂,使该臂电阻值的变

化与参考臂电阻值的变化不相等,惠斯登电桥失去平衡而产生信号输出。在线性范围内,信号大小与进入检测器的二氧化碳浓度成正比,从而进行定性与定量测定。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 高分子多孔聚合物:GDX-102,180 μm~250 μm,作色谱固定相。

4.2.2.2 高纯氮气:>99.999%。

4.2.2.3 纯氢:>99.6%。

4.2.2.4 二氧化碳标准气[φ(CO₂)=1%]:以氮气作本底气,贮于铝合金钢瓶中。

4.2.2.5 塑料铝箔复合膜采样袋容积:400 mL~600 mL。

4.2.3 仪器和设备

4.2.3.1 气相色谱仪:配备有热导检测器。

4.2.3.2 注射器:2 mL、5 mL、10 mL、20 mL、50 mL、100 mL,体积误差<±1%。

4.2.3.3 色谱柱:长3 m内径4 mm不锈钢管内填充GDX-102高分子多孔聚合物(4.2.2.1),柱管两端填充玻璃棉。新装的色谱柱在使用前,应在柱温180℃、通氮气(4.2.2.2)70 mL/min条件下,老化12 h,直至基线稳定为止。

4.2.4 采样

4.2.4.1 采样布点:见附录A。

4.2.4.2 抽取现场空气冲洗采气袋3次~4次后,采气400 mL~600 mL,密封进气口,带回实验室分析。

4.2.5 分析步骤

4.2.5.1 色谱分析条件:由于色谱分析条件常因实验条件不同而有差异,所以应根据所用气相色谱仪的型号和性能,制定能分析二氧化碳的最佳的色谱分析条件。下面所列色谱分析条件是一个实例。

柱箱温度:10℃~35℃;

检测室温度:10℃~35℃;

汽化室温度:10℃~35℃;

载气(H₂):50 mL/min;

进样量:用六通进样阀进样3 mL。

4.2.5.2 标准气配置:在5支100 mL注射器内,分别注入二氧化碳标准气体(4.2.2.4)2 mL、4 mL、8 mL、16 mL、32 mL,再用纯氮气(4.2.2.2)稀释至100 mL,即得体积分数为0.02%、0.04%、0.08%、0.16%和0.32%的气体,另取纯氮气作为零浓度气体。

4.2.5.3 标准曲线绘制:在与样品相同分析条件下,绘制标准曲线。每个浓度的标准气体,分别通过色谱仪的六通进样阀,进样3 mL,得到各个浓度的色谱峰和保留时间。每个浓度作3次,测量色谱峰高的平均值。以二氧化碳的体积分数(%)和平均峰高(mm)绘制标准曲线,并计算回归线的斜率,以斜率的倒数 B_s [(%)/mm]作为样品测定的计算因子。

4.2.5.4 校正因子测定:在与样品相同分析条件下,用单点校正法求校正因子。取与空气样品中含二氧化碳浓度相接近的标准气体,测量色谱峰的平均峰高(mm)和保留时间。按式(4)计算校正因子。

$$f = \frac{\varphi_0}{h - h_0} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

f ——校正因子,(%)/mm;

φ_0 ——标准气体体积分数, %;

h ——标准气平均峰高, 单位为毫米(mm);

h_0 ——空白样品平均峰高, 单位为毫米(mm)。

4.2.5.5 样品分析: 通过色谱仪六通进样阀进样品空气 3 mL, 以保留时间定性, 测量二氧化碳的峰高。每个样品作 3 次, 求峰高的平均值。高浓度样品用纯氮气稀释至小于 0.3% 再分析。

4.2.6 结果计算

4.2.6.1 按式(5)计算二氧化碳体积分数。

$$\varphi = (h - h_0) \times B' \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

φ ——空气中二氧化碳体积分数, %;

h ——样品峰高的平均值, 单位为毫米(mm);

h_0 ——空白样品峰高的平均值, 单位为毫米(mm);

B' ——按照标准曲线法或单点校正法得出的计算因子或校正因子, (%)/mm。

4.2.6.2 结果表达: 见 4.1.6。

4.2.7 测量范围、精密度和准确度

4.2.7.1 当进样 3 mL 时, 本法最低检出二氧化碳体积分数为 0.014%, 测量范围 0.02%~0.6%。

4.2.7.2 二氧化碳在 0.1%~0.2% 时, 重复测定的变异系数为 3%~5%; 二氧化碳在 0.02%~0.4% 时, 回收率为 95%~105%。

4.2.8 干扰

由于采用了色谱分离技术, 空气中甲烷、氨、水蒸气和一氧化碳等均不干扰本法测量。

4.3 容量滴定法

4.3.1 原理

用过量的氢氧化钡溶液与空气中二氧化碳作用生成碳酸钡沉淀, 反应后剩余的氢氧化钡用标准草酸溶液滴定至酚酞试剂红色刚褪。由容量法滴定结果即可计算得出空气中二氧化碳的浓度。

4.3.2 试剂和材料

4.3.2.1 正丁醇: 分析纯。

4.3.2.2 酚酞指示剂: 分析纯。

4.3.2.3 纯氮气: >99.99%, 或碱石灰管。

4.3.2.4 氢氧化钡稀溶液 { $\rho[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] = 1.4 \text{ g/L}$ }: 空气二氧化碳浓度低于 0.15% 时的采样吸收液。称取 1.4 g 氢氧化钡和 0.08 g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 800 mL 水中, 加入 3 mL 正丁醇(4.3.2.1), 摇匀, 用水稀释至 1 000 mL。

4.3.2.5 氢氧化钡浓溶液 { $\rho[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] = 2.8 \text{ g/L}$ }: 空气二氧化碳浓度在 0.15%~0.5% 时的采样吸收液。称取 2.8 g 氢氧化钡和 0.16 g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 800 mL 水中, 加入 3 mL 正丁醇(4.3.2.1), 摇匀, 用水稀释至 1 000 mL。

4.3.2.6 草酸标准溶液(0.6 g/L): 称取 0.563 7 g 草酸, 用水溶解并稀释至 1 000 mL, 此溶液 1 mL 相当于标准状况(0 °C, 101.325 kPa) 0.1 mL 二氧化碳。

4.3.3 仪器和设备

- 4.3.3.1 恒流采样器:流量范围 0 L/min ~1 L/min,流量稳定、可调,恒流误差小于 2%。
- 4.3.3.2 吸收瓶:吸收液为 50 mL,当流量为 0.3 L/min 时,吸收瓶多孔玻璃板阻力为 390 Pa ~490 Pa。
- 4.3.3.3 酸式滴定管:50 mL。
- 4.3.3.4 碘量瓶:125 mL。

4.3.4 采样

- 4.3.4.1 应在采样前两天配制吸收液,贮液瓶加盖密封保存,避免接触空气。采样前,贮液瓶塞接上碱石灰管,用虹吸管将吸收液移至吸收瓶(4.3.3.2)内,然后向瓶内充氮气或经碱石灰管处理的空气(4.3.2.3)。
- 4.3.4.2 采样布点:见附录 A。
- 4.3.4.3 采样前后用一级皂膜流量计校准采样器的流量,误差≤5%。
- 4.3.4.4 取一个事先处理的吸收瓶,加入 50 mL 氢氧化钡吸收液(4.3.2.4 或 4.3.2.5),以 0.3 L/min 流量,采样 5 min~10 min。
- 4.3.4.5 采样前后,吸收瓶的进、出气口均用乳胶管连接以免空气进入。

4.3.5 分析步骤

- 4.3.5.1 采样后的吸收管在实验室中加塞静置 3 h,使碳酸钡完全沉淀。
- 4.3.5.2 向碘量瓶(4.3.3.4)中充入氮气或经碱石灰管处理的空气。
- 4.3.5.3 吸取 25 mL 上清液移至碘量瓶中,加入 2 滴酚酞指示剂(4.3.2.2),用草酸标准液(4.3.2.6)滴定至溶液的着色由红色变为无色,记录所消耗的草酸标准溶液体积(mL)。
- 4.3.5.4 同时吸取 25 mL 未采样的氢氧化钡吸收液作空白滴定,记录所消耗的草酸标准溶液体积(mL)。

4.3.6 结果计算

- 4.3.6.1 采气体积换算:按式(6)换算成标准状态下采气体积。

$$V_0 = V_t \times \frac{T_0}{273 + T} \times \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- V_0 ——标准状态下的采气体积,单位为升(L);
- V_t ——实际采气体积,为采样流量与采样时间乘积,单位为升(L);
- T ——采样点的气温,单位为摄氏度(°C);
- T_0 ——标准状态下的绝对温度,273 K;
- p ——采样点的大气压,单位为千帕(kPa);
- p_0 ——标准状态下的大气压,101 kPa。

- 4.3.6.2 浓度计算:空气中二氧化碳体积分数按式(7)计算。

$$\varphi = \frac{20 \times (V_1 - V_2)}{1\ 000 \times V_0} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- φ ——空气中二氧化碳体积分数,%;
- V_1 ——样品滴定所用草酸标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——空白滴定所用草酸标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准状态下的采气体积,单位为升(L)。

4.3.6.3 结果表达:见 4.1.6。

4.3.7 测量范围、精密度和准确度

4.3.7.1 本法灵敏度为 0.1 mLCO₂/1 mL 草酸标准溶液。

4.3.7.2 当采气体积为 5 L 时,本法最低检出二氧化碳体积分数为 0.001%,测量范围 0.01%~0.5%。

4.3.7.3 对体积分数为 0.04%~0.27%的二氧化碳标准气体本法的回收率为 97%~98%,重复测定的变异系数为 2%~4%。

4.3.8 干扰

空气中的二氧化硫、氮氧化物及乙醇等酸性气体会对本法产生干扰,但在通常的室内环境空气中上述酸性气体对本法所造成的干扰小于 5%。

5 可吸入颗粒物 PM₁₀

5.1 滤膜称重法

5.1.1 原理

使用带有 PM₁₀ 切割器的滤膜采样器进行空气采样,空气中的颗粒物经切割器分离后,可吸入颗粒物 PM₁₀ 被采集在滤膜上,经实验室称量可得到 PM₁₀ 的质量,再除以采气体积即得出可吸入颗粒物 PM₁₀ 的质量浓度。

5.1.2 仪器设备和材料

5.1.2.1 可吸入颗粒物 PM₁₀ 滤膜采样器:颗粒物捕集特性 $D_{50} = 10 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$, $\sigma_g = 1.5 \pm 0.1$ 。

其中: D_{50} 为捕集效率为 50%时所对应的颗粒物空气动力学直径; σ_g 为捕集效率的几何标准差。

5.1.2.2 流量计:精度 2.5 级。

5.1.2.3 分析天平:精度 0.000 01 g。

5.1.2.4 计时器:计时误差 < 1%。

5.1.2.5 滤膜:0.3 μm 粒子过滤效率不低于 99.99%。

5.1.2.6 温度计:最小分度值不大于 1.0 °C,测量精度 ± 1.0 °C。

5.1.2.7 大气压力计:最小分度值不大于 0.05 kPa,精度 ± 0.2 kPa。

5.1.2.8 采样泵:恒流精度 $\pm 5\%$ 设定值。

5.1.2.9 干燥器。

5.1.3 测量步骤

5.1.3.1 将滤膜编号,放入干燥器中平衡 24 h,用天平称出初始质量。

5.1.3.2 用一级皂膜流量计对采样流量计进行校准,误差 $\leq 5\%$ 。

5.1.3.3 采样布点见附录 A。

5.1.3.4 按使用说明书连接采样器,装上滤膜,将采样流量调整到规定值。

5.1.3.5 根据检测现场环境状况设定采样时间。

5.1.3.6 测量现场的环境温度和大气压力。

5.1.3.7 将采集有颗粒物的滤膜带回实验室,放入干燥器中平衡 24 h,用天平称出终质量。

5.1.4 结果计算

5.1.4.1 采气体积换算:按 4.3.6.1 中式(6)换算成标准状态下采气体积。

5.1.4.2 浓度计算:可吸入颗粒物 PM₁₀质量浓度计算见式(8)。

$$\rho = \frac{m}{V_0} = \frac{m_2 - m_1}{V_0} \times 1\,000 \dots\dots\dots(8)$$

式中:

ρ ——可吸入颗粒物 PM₁₀质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m³);

m ——PM₁₀颗粒物质量,单位为毫克(mg);

V_0 ——标准状态下采气体积,单位为升(L);

m_2 ——滤膜终质量,单位为毫克(mg);

m_1 ——滤膜初质量,单位为毫克(mg)。

5.1.4.3 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各采样点质量浓度的算术平均值给出。

5.1.5 检出限

当采气体积为 5 m³ 时,本法最低检出可吸入颗粒物 PM₁₀的质量浓度为 0.01 mg/m³。

5.2 光散射法

5.2.1 原理

当光照射在空气中悬浮的颗粒物上时,产生散射光。在颗粒物性质一定的条件下,颗粒物的散射光强度与其质量浓度成正比。通过测量散射光强度,应用质量浓度转换系数 K 值,求得颗粒物质量浓度。

5.2.2 仪器

光散射式粉尘仪:颗粒物捕集特性 $D_{a50} = 10 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}, \sigma_g = 1.5 \pm 0.1$ 。

其中: D_{a50} 为捕集效率为 50%时所对应的颗粒物空气动力学直径; σ_g 为捕集效率的几何标准差。

测量灵敏度:对于校正粒子,仪器计数 1 CPM=0.001 mg/m³。

测量相对误差:对于校正粒子测量相对误差小于±10%。

测量范围:0.001 mg/m³~10 mg/m³ 以上。

仪器应内设出厂前已标定的具有光学稳定性的自校装置。

注 1:校正粒子为平均粒径 0.6 μm ,几何标准偏差 $\sigma \leq 1.25$ 的聚苯乙烯粒子;

注 2:CPM 为每分钟脉冲计数值,相对浓度的一种表示方法。

5.2.3 测量步骤

5.2.3.1 采样布点见附录 A。

5.2.3.2 按要求对粉尘仪进行期间核查和使用前的光学系统自校准。

5.2.3.3 根据环境状况设定仪器采样时间与量程。

5.2.3.4 按使用说明书操作仪器。

5.2.3.5 粉尘仪使用环境的相对湿度应小于 90%,平均风速小于 1 m/s。

5.2.4 结果计算

5.2.4.1 浓度计算:对于非质量浓度的计数值,按式(9)转换为 PM₁₀质量浓度。

$$\rho = R \cdot K \dots\dots\dots(9)$$

式中:

ρ ——可吸入颗粒物 PM_{10} 的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

R ——仪器计数值,计数每分(CPM);

K ——质量浓度转换系数, $mg/(m^3 \cdot CPM)$ 。

注:质量浓度转换系数 K 的确定见附录 B。

5.2.4.2 结果表达:见 5.1.4.3。

5.2.5 测量范围和精密度

5.2.5.1 本法测定可吸入颗粒物 PM_{10} 质量浓度范围为 $0.001 mg/m^3 \sim 10 mg/m^3$ 。

5.2.5.2 在可吸入颗粒物 PM_{10} 质量浓度范围为 $0.001 mg/m^3 \sim 10 mg/m^3$ 时,本法重复测量的平均相对标准差小于 $\pm 7\%$ 。

5.2.6 测量不确定度

在 $0.08 mg/m^3 \sim 0.3 mg/m^3$ 浓度范围内,本法与重量法比较其测量总不确定度(ROU)小于 25% 。

注:总不确定度 ROU 的确定方法见附录 B。

6 细颗粒物 $PM_{2.5}$

6.1 原理

本部分规定了公共场所室内空气中细颗粒物 $PM_{2.5}$ 的光散射测定方法。当光照射在空气中悬浮的颗粒物上时,产生散射光。在颗粒物性质一定的条件下,颗粒物的散射光强度与其质量浓度成正比。通过测量散射光强度,应用质量浓度转换系数 K 值,求得颗粒物质量浓度。

6.2 仪器

光散射式粉尘仪:颗粒物捕集特性 $D_{a50} = 2.5 \mu m \pm 0.2 \mu m, \sigma_g = 1.2 \pm 0.1$ 。

其中: D_{a50} 为捕集效率为 50% 时所对应的颗粒物空气动力学直径; σ_g 为捕集效率的几何标准差。

测量灵敏度:对于校正粒子,测量灵敏度不低于 $0.001 mg/m^3$ 。

测量相对误差:对于校正粒子测量相对误差小于 $\pm 10\%$ 。

测量范围:不小于 $0.001 mg/m^3 \sim 0.5 mg/m^3$ 。

仪器应内设出厂前已标定的具有光学稳定性的自校装置。

注:校正粒子为平均粒径 $0.6 \mu m$,几何标准偏差 $\sigma \leq 1.25$ 的聚苯乙烯粒子。

6.3 测量步骤

6.3.1 检测点布置参见附录 A。

6.3.2 按要求对粉尘仪进行期间核查和使用前的光学系统自校准。

6.3.3 根据环境状况设定仪器采样时间与量程。

6.3.4 按仪器使用说明书进行仪器操作。

6.3.5 每个检测点重复测定 5 次。

6.3.6 检测点处的环境平均风速应小于 $1 m/s$ 。

6.4 结果计算

6.4.1 浓度计算:对于非质量浓度的计数值,按式(10)转换为 $PM_{2.5}$ 质量浓度。

$$\rho = R \cdot K \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

ρ ——细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

R ——仪器计数值,计数每分(CPM);

K ——质量浓度转换系数, $\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{CPM})$ 。

注:质量浓度转换系数 K 的确定参见附录 B。

6.4.2 结果表达:每个检测点的质量浓度以该检测点 5 次测定结果的算术平均值给出,一个区域的测定结果以该区域内各检测点质量浓度的算术平均值给出。

6.5 测量范围和精密度

6.5.1 本法测定细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度范围为 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

6.5.2 在细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度范围为 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,本法重复测量的平均相对标准差小于 $\pm 7\%$ 。

6.6 测量总不确定度

在 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 浓度范围内,本法与重量法比较其测量总不确定度(ROU)小于 25% 。

注:总不确定度 ROU 的确定方法参见附录 B。

6.7 干扰与排除

环境相对湿度对本法存在干扰,应在相对湿度 $\leq 50\%$ 的环境中使用本法;带有消除湿度干扰功能的粉尘仪可扩大大法使用环境相对湿度的范围。

7 甲醛

7.1 AHMT 分光光度法

本法规定室内空气中甲醛浓度的测定采用 GB/T 16129。

7.2 酚试剂分光光度法

7.2.1 原理

空气中的甲醛与酚试剂反应生成嗪,嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物,比色定量。

7.2.2 试剂

注:本法中的用水均为重蒸馏水或去离子交换水,试剂纯度为分析纯。

7.2.2.1 吸收原液($1.0 \text{ g}/\text{L}$):称量 0.10 g 酚试剂 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SN}(\text{CH}_3)\text{C}:\text{NNH}_2 \cdot \text{HCl}]$,加水至 100 mL 。放冰箱中保存,可稳定 3 d 。

7.2.2.2 吸收液:量取吸收原液 5 mL ,加 95 mL 水,即为吸收液,使用前配制。

7.2.2.3 硫酸铁铵溶液 $\{\rho[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ g}/\text{L}\}$:称量 1.0 g 硫酸铁铵,用 $0.1 \text{ mol}/\text{L}$ 盐酸溶解,并稀释至 100 mL 。

7.2.2.4 碘溶液 $[c(1/2\text{I}_2) = 0.100 0 \text{ mol}/\text{L}]$:称量 40 g 碘化钾,溶于 25 mL 水中,加入 12.7 g 碘。待碘完全溶解后,用水定容至 $1 000 \text{ mL}$ 。移入棕色瓶中,暗处贮存。

7.2.2.5 氢氧化钠溶液($40 \text{ g}/\text{L}$):称量 40 g 氢氧化钠,溶于水中,并稀释至 $1 000 \text{ mL}$ 。

7.2.2.6 硫酸溶液 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol}/\text{L}]$:取 28 mL 浓硫酸缓慢加入水中,冷却后,稀释

至1 000 mL。

7.2.2.7 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\ 0\ \text{mol/L}$]。

7.2.2.8 淀粉溶液(5 g/L):将 0.5 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状后,再加入 100 mL 沸水,并煮沸 2 min~3 min 至溶液透明。冷却后,加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌保存。

7.2.2.9 甲醛标准贮备溶液:取 2.8 mL 甲醛溶液[$\varphi(\text{HCHO})=36\%\sim 38\%$],放入 1 L 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液 1 mL 约相当于 1 mg 甲醛,其准确浓度用下述碘量法标定:取 20.00 mL 甲醛标准贮备溶液,置于 250 mL 碘量瓶中,加入 20.00 mL 碘溶液(7.2.2.4)和 15 mL 氢氧化钠溶液(7.2.2.5),放置 15 min。加入 20 mL 硫酸溶液(7.2.2.6),再放置 15 min,用硫代硫酸钠溶液(7.2.2.7)滴定,至溶液呈现淡黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液(7.2.2.8)继续滴定至恰使蓝色褪去为止;同时用水作空白滴定。重复上述滴定,2 次误差应小于 0.05 mL。按式(11)计算贮备液中甲醛浓度。

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times M}{20} \dots\dots\dots(11)$$

式中:

$\rho(\text{HCHO})$ ——甲醛标准贮备液质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——滴定空白消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定甲醛标准贮备液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——甲醛的摩尔质量,数值为 15,单位为克每摩尔(g/mol)。

7.2.2.10 甲醛标准溶液[$\rho(\text{HCHO})=1\ \mu\text{g/mL}$]:使用时,首先将甲醛标准贮备溶液(7.2.2.9)用水稀释为 10 $\mu\text{g/mL}$ 甲醛溶液,然后取该溶液 10.00 mL,放入 100 mL 容量瓶中,再加入 5 mL 吸收原液,用水定容至 100 mL,放置 30 min 后,用于配制标准色列管,此标准溶液可稳定 24 h。

7.2.3 仪器和设备

7.2.3.1 大型气泡吸收管:出气口内径为 1 mm,出气口至管底距离等于或小于 5 mm。

7.2.3.2 恒流采样器:流量范围 0 L/min ~1 L/min。流量可调,恒流误差小于 $\pm 5\%$ 设定值。

7.2.3.3 具塞比色管:10 mL。

7.2.3.4 分光光度计。

7.2.4 采样

7.2.4.1 采样布点见附录 A。

7.2.4.2 用一级皂膜流量计对采样流量计进行校准,误差 $\leq 5\%$ 。

7.2.4.3 将 5 mL 吸收液(7.2.2.2)装入气泡吸收管,以 0.5 L/min 流量采样,采气体积 10 L。

7.2.4.4 记录采样点的温度和大气压力。

7.2.4.5 室温下样品应在 24 h 内分析。

7.2.5 分析步骤

7.2.5.1 取 10 mL 具塞比色管,按表 1 制备甲醛标准系列。

表 1 甲醛标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7	8
标准溶液/mL	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
吸收液/mL	5.0	4.9	4.8	4.6	4.4	4.2	4.0	3.5	3.0
甲醛含量/ μg	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0

7.2.5.2 在各管中加入 0.4 mL 硫酸铁铵溶液(7.2.2.3)摇匀,放置 15 min。在 630 nm 波长下,用 1 cm 比色皿,以水作参比,测定各管溶液的吸光度。

7.2.5.3 以甲醛含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归线斜率,以斜率倒数作为样品测定的计算因子 B_s ($\mu\text{g}/\text{吸光度}$)。

7.2.5.4 样品测定:将样品溶液全部转入比色管中,用少量吸收液洗吸收管,合并使总体积为 5 mL,按 7.2.5.2 的操作步骤测定吸光度(A)。

7.2.5.5 在每批样品测定的同时,用 5 mL 未采样的吸收液做空白对照,测定空白样的吸光度(A_0)。

7.2.6 结果计算

7.2.6.1 按 4.3.6.1 中式(6)将实际采气体积换算成标准状态下采气体积。

7.2.6.2 按式(12)计算空气中甲醛质量浓度。

$$\rho = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_0} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

ρ ——空气中甲醛质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——空白溶液的吸光度;

B_s ——计算因子, $\mu\text{g}/\text{吸光度}$;

V_0 ——标准状态下的采气体积,单位为升(L)。

7.2.6.3 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各采样点质量浓度的算术平均值给出。

7.2.7 测量范围、精密度和准确度

7.2.7.1 本法灵敏度为 $2.8 \mu\text{g HCHO}/\text{吸光度}$ 。

7.2.7.2 本法最低检测质量为 $0.056 \mu\text{g}$ 甲醛,当采气体积为 10 L 时,测量范围 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.15 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

7.2.7.3 当甲醛含量为 $0.1 \mu\text{g}/5 \text{ mL}$ 、 $0.6 \mu\text{g}/5 \text{ mL}$ 、 $1.5 \mu\text{g}/5 \text{ mL}$ 时,本法重复测定的变异系数为 5%、5%、3%;当甲醛含量 $0.4 \mu\text{g}/5 \text{ mL} \sim 1.0 \mu\text{g}/5 \text{ mL}$ 时,样品加标回收率为 93%~101%。

7.2.8 干扰与排除

空气中的二氧化硫会造成本法测定结果偏低,当空气中二氧化硫共存时,可将气样先通过硫酸锰滤纸过滤器予以排除。

7.3 气相色谱法

7.3.1 原理

空气中甲醛在酸性条件下吸附在涂有 2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)6201 担体上,生成稳定的甲醛腙。用二硫化碳洗脱后,经 OV-17 色谱柱分离,用氢焰离子化检测器测定,以保留时间定性,峰高定量。

7.3.2 试剂和材料

注:本法中所用试剂纯度为分析纯,用水为重蒸馏水。

7.3.2.1 二硫化碳:需重新蒸馏进行纯化。

7.3.2.2 二硝基苯肼溶液[$\rho(2,4\text{-DNPH}) = 2 \text{ mg}/\text{L}$]:称取 2,4-二硝基苯肼 0.5 mg,置于 250 mL 容量瓶中,用二氯甲烷稀释到刻度。

7.3.2.3 盐酸溶液[$c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol}/\text{L}$]。

7.3.2.4 吸附剂:称量 6201 担体(180 μm ~250 μm)10 g,用 40 mL 2,4-二硝基苯肼溶液(7.3.2.2)分二次涂敷,减压,干燥。

7.3.2.5 甲醛标准贮备溶液 $[\rho(\text{HCHO})=1 \text{ mg/mL}]$:见 7.2.2.9。

7.3.3 仪器和设备

7.3.3.1 采样管:内径 5 mm,长 100 mm 玻璃管,内装 150 mg 吸附剂(7.3.2.4),两端用玻璃棉堵塞,用胶帽密封。

7.3.3.2 恒流采样器:流量范围 0 L/min ~1 L/min。流量可调,恒流误差小于 $\pm 5\%$ 设定值。

7.3.3.3 具塞比色管:5 mL。

7.3.3.4 微量注射器:10 μL 。

7.3.3.5 气相色谱仪:带氢火焰离子化检测器。

7.3.3.6 色谱柱:长 2 m,内径 3 mm 的玻璃柱,内装固定相(OV-1)和色谱担体 Shimadex(180 μm ~150 μm)。

7.3.3.7 载气:高纯氮($>99.999\%$)。

7.3.3.8 燃气:纯氢($>99.6\%$)。

7.3.4 采样

7.3.4.1 采样布点见附录 A。

7.3.4.2 用一级皂膜流量计对采样流量计进行校准,误差 $\leq 5\%$ 。

7.3.4.3 取一支采样管,用前取下胶帽,拿掉一端的玻璃棉,加一滴(约 50 μL)盐酸溶液(7.3.2.3)后,再用玻璃棉堵好。

7.3.4.4 将加入盐酸溶液的一端垂直朝下,另一端与采样器进气口相连。

7.3.4.5 以 0.5 L/min 的流量采样,采气体积 50 L,采样后用胶帽将采样管套好。

7.3.4.6 记录采样点的温度和大气压力。

7.3.5 分析步骤

7.3.5.1 气相色谱测试条件:应根据气相色谱仪的型号和性能,制定能分析甲醛的最佳测试条件。下面所列举的测试条件是一个实例。

柱温:230 $^{\circ}\text{C}$ 。

检测室温度:260 $^{\circ}\text{C}$ 。

汽化室温度:260 $^{\circ}\text{C}$ 。

载气流量:70 mL/min。

氢气流量:40 mL/min。

空气流量:450 mL/min。

7.3.5.2 标准曲线的绘制:取 5 支采样管,各管取下一端玻璃棉,直接向吸附剂表面滴加一滴(约 50 μL)盐酸溶液(7.3.2.3)。然后用微量注射器向吸附剂表面再分别准确加入甲醛标准贮备溶液(7.3.2.5),制成甲醛含量在 0 μg ~20 μg 范围内 5 个不同浓度的标准采样管,填上玻璃棉反应 10 min。将各标准采样管内吸附剂分别移入 5 个 5 mL 具塞比色管中,各加入 1.0 mL 二硫化碳(7.3.2.1),稍加振摇,浸泡 30 min,即为甲醛洗脱溶液标准色列管。然后每个标准色列管各取 5.0 μL 洗脱液,进色谱柱,得色谱峰和保留时间。每个浓度点重复做 3 次,测量峰高的平均值。以甲醛的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,平均峰高(mm)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 [$\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{mm})$]。

7.3.5.3 校正因子的测定:在测定范围内,可用单点校正法求校正因子。在样品测定同时,分别取试剂

空白溶液与样品浓度相接近的标准管洗脱溶液,按气相色谱最佳测试条件进行测定,重复做3次,得峰高的平均值和保留时间。按式(13)计算校正因子:

$$f = \frac{c_0}{h - h_0} \dots\dots\dots(13)$$

式中:

- f ——校正因子,单位为微克每毫升毫米[$\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{mm})$];
- c_0 ——标准溶液浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- h ——标准溶液平均峰高,单位为毫米(mm);
- h_0 ——试剂空白溶液平均峰高,单位为毫米(mm)。

7.3.5.4 样品测定:将采样管内吸附剂全部移入5 mL具塞比色管中,加入1.0 mL二硫化碳(7.3.2.1),稍加振摇,浸泡30 min。取5.0 μL 洗脱液,按7.3.5.2或7.3.5.3的操作步骤进样测定。每个样品重复做3次,用保留时间确认甲醛的色谱峰,测量其峰高,得峰高的平均值(mm)。

7.3.5.5 每批样品测定的同时,取未采样的采样管,按相同操作步骤作试剂空白的测定。

7.3.6 结果计算

7.3.6.1 按式(14)计算空气中甲醛的浓度。

$$c = \frac{(h - h_0) \times B'}{V_0 - E_s} \times V_1 \dots\dots\dots(14)$$

式中:

- c ——空气中甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);
- h ——样品溶液峰高的平均值,单位为毫米(mm);
- h_0 ——试剂空白溶液峰高的平均值,单位为毫米(mm);
- B' ——按照标准曲线法或单点校正法得出的计算因子或校正因子,单位为微克每毫升毫米[$\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{mm})$];
- V_0 ——标准状况下的采气体积,单位为升(L);
- E_s ——由试验确定的平均洗脱效率;
- V_1 ——样品洗脱溶液总体积,单位为毫升(mL)。

7.3.6.2 结果表达:见7.2.6.3。

7.3.7 测量范围、精密度和准确度

7.3.7.1 当采气体积为20 L时,本法最低检出质量浓度为0.01 mg/m^3 ,测定范围0.02 $\text{mg}/\text{m}^3 \sim 1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

7.3.7.2 甲醛浓度为20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,进样10 μL 时,本法重复测定的相对标准差分别为8%和9%;甲醛浓度为20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,本法回收率分别为105%、112%和98%。

7.3.8 干扰

根据本法所列举气相色谱条件,空气中的醛酮类化合物可以分离,二氧化硫及氮氧化物无干扰。

7.4 光电光度法

7.4.1 原理

甲醛气体通过检测单元时,检测单元中浸有发色剂的纸因化学反应其颜色由白色变成黄色。变色的程度所引起反射光强度的变化与甲醛浓度呈函数关系。根据反射光量强度变化率测定甲醛的浓度。

7.4.2 仪器

光电光度法甲醛测定仪:

最小分辨率 0.01 mL/m³。

响应时间: $t_{95\%} \leq 15$ min。

7.4.3 测量步骤

7.4.3.1 采样布点见附录 A。

7.4.3.2 根据仪器使用说明书操作仪器。

7.4.3.3 待仪器稳定后读取数值。

7.4.3.4 间隔 10 min 重复 1 次,共重复 3 次。取全部数据的算术平均值。

7.4.3.5 记录现场温度、大气压和相对湿度。

7.4.3.6 仪器进气口应离开人体正面呼吸带 1 m。

7.4.3.7 按要求对仪器进行期间核查和使用前校准。

7.4.4 结果计算

7.4.4.1 浓度换算:对于体积分数的测量值按式(15)换算成标准状态下的质量浓度。

$$\rho = \frac{\varphi_p \times T_0}{B \times (273 + T)} \times 30 \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

ρ —— 甲醛质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m³);

φ_p —— 体积分数的测量值,单位为毫升每立方米(mL/m³);

T_0 —— 标准状态的绝对温度,273 K;

B —— 标准状态下(0 °C,101.3 kPa)气体摩尔体积, $B = 22.4$ L/mol;

T —— 现场温度,单位为摄氏度(°C)。

7.4.4.2 结果表达:见 7.2.6.3。

7.4.5 测量范围和精密度

7.4.5.1 本法测定室内空气中甲醛浓度范围为 0.02 mg/m³~1.25 mg/m³。

7.4.5.2 在甲醛浓度 0.02 mg/m³~1.25 mg/m³ 范围内,本法重复测量的相对标准差 $\leq 7\%$ 。

7.4.6 测量不确定度

在 0.01 mg/m³~0.8 mg/m³ 的浓度范围内,与酚试剂分光光度法比较其测量总不确定度(ROU)小于 25%。

注:总不确定度 ROU 的确定方法参见附录 B。

7.4.7 干扰

在乙醛、CO、CO₂、丙酮和 NH₃ 以 1 μg/g 浓度与甲醛共存时,对本法测量造成的相对误差 $\leq 5\%$ 。

7.5 电化学传感器法

7.5.1 原理

甲醛气体通过传感器,在电解质催化作用下,甲醛分子在电极上发生氧化还原反应而形成电子转

移,在外电压作用下形成与甲醛浓度成正比的电流。

7.5.2 仪器

电化学传感器法甲醛测定仪:

最小分辨率 0.01 mL/m³。

响应时间: $t_{95\%} \leq 3$ min。

用甲醛标准气或酚试剂分光光度法(7.2)对仪器进行比对测试,其相对偏差 $\leq 15\%$ 。

7.5.3 测量步骤

7.5.3.1 采样布点见附录 A。

7.5.3.2 根据仪器使用说明书,在现场对仪器进行调整。

7.5.3.3 待仪器稳定后,每分钟读取 1 个数值,连续读 5 次。

7.5.3.4 间隔 10 min 重复 7.5.3.3 步骤 1 次,共重复 3 次。取全部数据的算术平均值。

7.5.3.5 记录现场温度、大气压和相对湿度。

7.5.3.6 仪器进气口应离开人体正面呼吸带 1 m。

7.5.3.7 按要求对仪器进行期间核查和使用前校准。

7.5.4 结果计算

7.5.4.1 浓度换算:对于体积分数的测量值按式(15)换算成质量浓度。

7.5.4.2 结果表达:见 7.2.6.3。

7.5.5 测量范围和精密度

7.5.5.1 本法测定室内空气中甲醛浓度范围为 0.2 mg/m³~5 mg/m³。

7.5.5.2 在甲醛浓度 0.2 mg/m³~5 mg/m³ 范围内,本法重复测量的相对标准差 $\leq 5\%$ 。

7.5.6 干扰与排除

H₂S、SO₂、乙醇、氨和甲醇气体对本法有干扰,当空气中甲醛与上述气体共存时,应根据干扰物浓度与本法仪器之间的响应关系对测量值予以校正。环境相对湿度对本法亦存在干扰,应在 25%~75% 的环境中使用本法。乙醛、NO₂、苯酚和丙酮对本法无干扰。

8 氨

8.1 靛酚蓝分光光度法

8.1.1 原理

空气中的氨被稀硫酸吸收,在亚硝基铁氰化钠及次氯酸钠存在条件下,与水杨酸生成蓝绿色的靛酚蓝染料,根据着色深浅,比色定量。

8.1.2 试剂和材料

注:本法所用的试剂均为分析纯。

8.1.2.1 无氨蒸馏水:在普通蒸馏水中加少量的高锰酸钾至浅紫红色,再加少量氢氧化钠至呈碱性。蒸馏,取其中间蒸馏部分的水,加少量硫酸溶液呈微酸性,再蒸馏一次。

8.1.2.2 吸收液[$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.005$ mol/L]:量取 2.8 mL 浓硫酸加入水(8.1.2.1)中,并稀释至 1 L。临

用时再稀释 10 倍。

8.1.2.3 水杨酸溶液 $\{\rho[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}] = 50 \text{ g/L}\}$: 称取 10.0 g 水杨酸和 10.0 g 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 加水约 50 mL, 再加 55 mL 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$], 用水(8.1.2.1)稀释至 200 mL。此试剂稍有黄色, 室温下可稳定 1 个月。

8.1.2.4 亚硝基铁氰化钠溶液(10 g/L): 称取 1.0 g 亚硝基铁氰化钠 [$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 溶于 100 mL 水(8.1.2.1)中。贮于冰箱中可稳定 1 个月。

8.1.2.5 次氯酸钠溶液 [$c(\text{NaClO}) = 0.05 \text{ mol/L}$]: 取 1 mL 次氯酸钠试剂原液, 根据碘量法标定的浓度用氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$] 稀释成 0.05 mol/L 的次氯酸钠溶液, 贮于冰箱中可保存两个月。次氯酸钠溶液浓度的标定: 称取 2 g 碘化钾(KI)于 250 mL 碘量瓶中, 加水 50 mL 溶解, 加 1.00 mL 次氯酸钠(NaClO)试剂, 再加 0.5 mL 盐酸溶液 [$V(\text{HCl}) = 50\%$], 摇匀, 暗处放置 3 min。用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.100 \text{ mol/L}$] 滴定析出碘, 至溶液呈黄色时, 加 1 mL 新配制的淀粉指示剂(5 g/L), 继续滴定至蓝色刚刚褪去, 即为终点, 记录所用硫代硫酸钠标准溶液体积, 按式(16)计算次氯酸钠溶液的浓度。

$$c(\text{NaClO}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V}{1.00 \times 2} \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

$c(\text{NaClO})$ ——次氯酸钠试剂的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

$c(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, 摩尔每升(mol/L);

V ——硫代硫酸钠标准溶液用量, 单位为毫升(mL)。

8.1.2.6 氨标准贮备液 [$\rho(\text{NH}_3) = 1.00 \text{ g/L}$]: 称取 0.314 2 g 经 105 °C 干燥 1 h 的氯化铵(NH_4Cl), 用少量水溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 用吸收液(8.1.2.2)稀释至刻度。此液 1.00 mL 含 1.00 mg 氨。

8.1.2.7 氨标准工作液 [$\rho(\text{NH}_3) = 1.00 \text{ mg/L}$]: 临用时, 将标准贮备液(8.1.2.6)用吸收液(8.1.2.2)稀释成 1.00 mL 含 1.00 μg 氨。

8.1.3 仪器和设备

8.1.3.1 大型气泡吸收管: 有 10 mL 刻度线, 出气口内径为 1 mm, 与管底距离应为 3 mm~5 mm。

8.1.3.2 空气采样器: 流量范围 0 L/min ~ 2 L/min, 流量可调且恒定。

8.1.3.3 具塞比色管: 10 mL。

8.1.3.4 分光光度计: 可测波长为 697.5 nm, 狭缝小于 20 nm。

8.1.4 采样

8.1.4.1 采样布点见附录 A。

8.1.4.2 用一级皂膜流量计对采样流量计进行校准, 误差 $\leq 5\%$ 。

8.1.4.3 用一个内装 10 mL 吸收液(8.1.2.2)的大型气泡吸收管, 以 0.5 L/min 流量采样 5 L。

8.1.4.4 记录采样点的温度及大气压力。

8.1.4.5 采样后, 样品在室温下保存, 于 24 h 内分析。

8.1.5 分析步骤

8.1.5.1 标准曲线的绘制: 取 10 mL 具塞比色管 7 支, 按表 2 制备标准系列管。

表 2 氨标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准工作液(8.1.2.7)/mL	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.00
吸收液(8.1.2.2)/mL	10.00	9.50	9.00	7.00	5.00	3.00	0
氨含量/ μg	0	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.00

在各管中加入 0.50 mL 水杨酸溶液(8.1.2.3),再加入 0.10 mL 亚硝基铁氰化钠溶液(8.1.2.4)和 0.10 mL 次氯酸钠溶液(8.1.2.5),混匀,室温下放置 1 h。用 1 cm 比色皿,于波长 697.5 nm 处,以水作参比,测定各管溶液的吸光度。以氨含量(μg)作横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算校准曲线的斜率。标准曲线斜率应为 0.081 ± 0.003 吸光度/ μg 氨,以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子(B_s)。

8.1.5.2 样品测定:将样品溶液转入具塞比色管内,用少量的水洗吸吸管,合并,使总体积为 10 mL。再按 8.1.5.1 的操作步骤测定样品的吸光度。在每批样品测定的同时,用 10 mL 未采样的吸收液作试剂空白测定。如果样品溶液吸光度超过标准曲线范围,则可用空白吸收液稀释样品液后再分析。

8.1.6 结果计算

8.1.6.1 采气体积换算:将实际采气体积按 4.3.6.1 中式(6)换算成标准状态下的采气体积 V_0 。

8.1.6.2 浓度计算:空气中氨的质量浓度按式(17)计算。

$$\rho = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_0} \times k \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中:

ρ ——空气中氨的质量浓度,毫克每立方米(mg/m^3);

A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——空白溶液的吸光度;

B_s ——计算因子, $\mu\text{g}/\text{吸光度}$;

V_0 ——标准状态下的采气体积,单位为升(L);

k ——样品溶液的稀释倍数。

8.1.6.3 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各采样点质量浓度的算术平均值给出。

8.1.7 范围、精密度和准确度

8.1.7.1 本法灵敏度为 $12.3 \mu\text{g NH}_3/\text{吸光度}$ 。

8.1.7.2 当采气体积为 5 L 时,本法最低检出质量浓度为 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$,测量范围 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

8.1.7.3 当氨含量为 $1.0 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 、 $5.0 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 、 $10.0 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 时,本法变异系数分别为 3.1%、2.9%、1.0%,平均相对偏差为 2.5%;样品溶液加入 $1.0 \mu\text{g}$ 、 $3.0 \mu\text{g}$ 、 $5.0 \mu\text{g}$ 、 $7.0 \mu\text{g}$ 的氨时,其回收率为 95%~109%。

8.1.8 干扰与排除

对已知的干扰物如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 等多种阳离子,本法已采用柠檬酸络合的方法予以消除, $2 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 以上的苯氨和 $30 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 以上的 H_2S 对本法有干扰。

8.2 纳氏试剂分光光度法

8.2.1 原理

空气中的氨吸收在稀硫酸中,与纳氏试剂作用生成黄色化合物,根据着色深浅,比色定量。

8.2.2 试剂和材料

注:本法所用的试剂均为分析纯。

8.2.2.1 无氨蒸馏水:见 8.1.2.1。

8.2.2.2 吸收液[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.005\text{ mol/L}$]:见 8.1.2.2。

8.2.2.3 酒石酸钾钠溶液(500 g/L):称取 50 g 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 水中,煮沸,使约减少 20 mL 为止,冷却后,再用水稀释至 100 mL。

8.2.2.4 纳氏试剂:称取 17 g 二氯化汞(HgCl_2)溶解于 300 mL 水中,另称取 35 g 碘化钾(KI)溶解在 100 mL 水中,然后将二氯化汞溶液缓慢加入到碘化钾溶液中,直至形成红色沉淀不溶为止。再加入 600 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)及剩余的二氯化汞溶液。将此溶液静置 1 d~2 d,使红色混浊物下沉,将上清液移入棕色瓶中(或用 5# 玻璃砂芯漏斗过滤),用橡皮塞塞紧保存备用。此试剂几乎无色。

注:纳氏试剂毒性较大,取用时必须十分小心,接触到皮肤时,应立即用水冲洗;含纳氏试剂的废液,应集中处理。

8.2.2.5 氨标准贮备液[$\rho(\text{NH}_3)=1.00\text{ g/L}$]:见 8.1.2.6。

8.2.2.6 氨标准工作液[$\rho(\text{NH}_3)=2.00\text{ mg/L}$]:临用时,将标准贮备液(8.2.2.5)用吸收液(8.2.2.2)稀释成 1.00 mL 含 2.00 μg 氨。

8.2.3 仪器和设备

8.2.3.1 大型气泡吸收管:见 8.1.3.1。

8.2.3.2 空气采样器:见 8.1.3.2。

8.2.3.3 具塞比色管:10 mL。

8.2.3.4 分光光度计:可测波长为 425 nm,狭缝小于 20 nm。

8.2.4 采样

见 8.1.4。

8.2.5 分析步骤

8.2.5.1 标准曲线的绘制:取 10 mL 具塞比色管 7 支,按表 3 制备标准系列管。

表 3 氨标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准工作液(8.2.2.6)/mL	1.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
吸收液(8.2.2.2)/mL	10.00	9.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0
氨含量/ μg	0	2.00	4.00	8.00	12.00	16.00	20.00

在各管中加入 0.1 mL 酒石酸钾钠溶液(8.2.2.3),再加入 0.5 mL 纳氏试剂(8.2.2.4),混匀,室温下放置 10 min。用 1 cm 比色皿,于波长 425 nm 处,以水作参比,测定吸收管。以氨含量(μg)作横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算标准曲线的斜率。标准曲线斜率 b 应为 0.014 ± 0.002 ,以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子(B_s)。

8.2.5.2 样品测定:将样品溶液转入具塞比色管中,用少量的水洗吸收管,合并,使总体积为 10 mL。再按 8.2.5.1 操作步骤测定样品的吸光度。在每批样品测定的同时,用 10 mL 未采样的吸收液作试剂空白测定。如果样品溶液吸光度超过标准曲线范围,则可用空白吸收液稀释样品液后再分析。

8.2.6 结果计算

8.2.6.1 实际采气体积按式(6)换算成标准状态下的采气体积 V_0 。

8.2.6.2 空气中氨浓度按式(17)计算。

8.2.6.3 结果表达见 8.1.6.3。

8.2.7 精密度和准确度

8.2.7.1 本法灵敏度为 7.4 mg NH_3 /吸光度。

8.2.7.2 当采气体积为 5 L 时,本法最低检出质量浓度为 0.4 mg/ m^3 ,测量范围 0.4 mg/ m^3 ~4 mg/ m^3 。

8.2.7.3 当样品中氨含量为 6.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、15.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,本法变异系数分别为 8.4%、5.9%、3.9%;样品溶液加入 2.0 μg 、5.0 μg 、10.0 μg 的氨时,其回收率为 95.2%~111.8%。

8.2.8 干扰

当 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 等多种阳离子低于 10 $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$,不会对本法产生干扰。2 $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 以上的甲醛和 5 $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 以上的 H_2S 对本法有干扰。

8.3 离子选择电极法

本法规定公共场所室内空气中氨浓度的测定采用 GB/T 14669。

9 总挥发性有机物

本法规定公共场所室内空气中总挥发性有机物 TVOC 浓度的测定采用 GB/T 18883—2002 中附录 C 热解析/毛细管气相色谱法。

10 苯

10.1 毛细管气相色谱法

本法规定公共场所室内空气中苯浓度的测定采用 GB/T 18883—2002 中附录 B 毛细管气相色谱法和附录 C 热解析/毛细管气相色谱法。

10.2 便携式气相色谱法

10.2.1 原理

便携式气相色谱仪内置恒流采样泵抽取一定体积空气样品,当气流流经装有少量吸附剂的预浓缩器时待测组分在室温被捕集,解吸时瞬间加热预浓缩器,通过逆向载气流将化合物吹入色谱柱,经色谱柱分离后以微氩离子检测器检测,保留时间定性,峰面积定量。

10.2.2 试剂和材料

注:本法使用的试剂应为色谱纯。如果为分析纯,需经纯化处理,保证色谱分析无杂峰。

10.2.2.1 稀释溶液:甲醇。

10.2.2.2 高纯氩气:纯度大于 99.999%。

10.2.3 仪器和设备

10.2.3.1 便携式气相色谱仪:内置恒流采样泵、装填有少量吸附剂的预浓缩器、微氩离子检测器(MAID)。

色谱柱:30 m 或 60 m 中等极性毛细管色谱柱。

10.2.3.2 气体采样袋:Tedlar 气体采样袋,容积 3 L。

10.2.3.3 注射器:1 μL、10 μL 液体注射器。

10.2.3.4 容量瓶:10 mL。

10.2.3.5 液体外标法标准气配制装置:该装置具有进样口、温度可调节的气化室、流量可调节的气路系统,可外接采气袋的出气口。

10.2.4 采样

10.2.4.1 采样/检测布点见附录 A。

10.2.4.2 在选定的色谱条件下,在现场采用便携式气相色谱内置恒流泵直接采样分析,1 h 内可完成 4 次采样分析,相邻两次采样间隔时间为 15 min。该采样点浓度为 4 次采样测定结果的平均值。

10.2.4.3 记录现场采样分析时的气温和大气压力。

10.2.5 分析步骤

10.2.5.1 色谱分析条件:由于色谱分析条件常因实验条件不同而有差异,所以应根据所用便携式气相色谱仪的型号和性能,制定分析苯系物的最佳色谱分析条件。附录 C 所列举的色谱分析条件是一个实例。

10.2.5.2 标准曲线的绘制:采用液体外标法,在与做样品分析时的相同条件下绘制标准曲线或计算回归方程。具体的操作步骤如下:

- 目标化合物的混合标准液制备:用微量注射器分别取 1 μL、2 μL、4 μL、10 μL、20 μL 各目标化合物的色谱纯物质于预先加入 5 mL 甲醇(10.2.2.1)的 10 mL 容量瓶中,定容至 10 mL,制备成目标化合物的混合标准溶液系列;
- 目标化合物的混合标准气制备:以微量注射器取 1 μL 混合标准溶液注入液体外标法标准气配制装置汽化室,汽化室温度为 100 °C,用高纯氮气以恒定流速将汽化室内气体吹入 Tedlar 采气袋,通过控制采气袋的充气时间得到 2 L 混合标准气。采气袋在配气前需用高纯氩气(10.2.2.2)清洗 3 次,并且每次清洗时需用抽气泵抽净采气袋中残留气体。该标准气现用现配;
- 目标化合物定性:以保留时间定性。在中等极性毛细色谱柱,目标化合物的出峰顺序依次为苯、甲苯、乙苯、间(对)二甲苯、邻二甲苯,其中间、对二甲苯无法分开;
- 绘制标准曲线或计算回归方程:在选定的色谱分析条件下,对混合标准气分别采样分析,每个浓度平行测定 3 次,以 3 次测定峰面积平均值的平方根为纵坐标,以各目标化合物质量分数为横坐标绘制标准曲线,并计算回归方程,要求回归方程的相关系数至少达到 0.995。

10.2.6 结果计算

10.2.6.1 将采样体积按式(6)换算成标准状态下的采样体积。

10.2.6.2 空气样品中待测组分的浓度按式(18)计算。

$$c = \frac{m}{V_0} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中:

c ——标准状况下的空气样品中待测组分的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

m ——按照标准曲线计算的目标化合物的质量,单位为毫克(mg);

V_0 ——标准状态下的采样体积,单位为升(L)。

10.2.6.3 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各采样点质量浓度的算术平均值给出。

10.2.7 测量范围、精密度和准确度

10.2.7.1 当采样流速为 $400 \text{ mL}/\text{min}$,采样时间为 30 s 时,本法最低检出质量浓度为 $7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$,测定范围 $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.80 \text{ mg}/\text{m}^3$,可以通过调整采样时间扩大方法的检测范围。

10.2.7.2 对空气中苯浓度在 $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.80 \text{ mg}/\text{m}^3$ 范围内,同一天和一周内本法重复测定的相对标准差范围分别为 $0.8\% \sim 6.9\%$ 和 $1.3\% \sim 8.4\%$;与 GB/T 18883—2002 中附录 B 毛细管气相色谱法的比对实验结果表明,本法对高、中、低不同苯浓度测定结果间的相对偏差在 $0.5\% \sim 13.9\%$ 。

11 甲苯、二甲苯

11.1 本法规定公共场所室内空气中甲苯、二甲苯浓度的测定采用 GB/T 18883—2002 中附录 A 气相色谱法和附录 C 热解析/毛细管气相色谱法。

11.2 本法规定公共场所室内空气中甲苯、二甲苯浓度的测定采用 10.2 便携式气相色谱法。

12 臭氧

12.1 紫外光度法

本法规定公共场所室内空气中臭氧浓度的测定采用 GB/T 15438。

12.2 靛蓝二磺酸钠分光光度法

12.2.1 原理

空气中的臭氧在磷酸盐缓冲溶液条件下,使吸收液中蓝色的靛蓝二磺酸钠褪色,生成靛红二磺酸钠。根据颜色减弱的程度比色定量。

12.2.2 试剂和材料

注:本法中所用试剂除特别说明外均为分析纯,试验用水为重蒸馏水。

12.2.2.1 硫酸溶液(1+6)。

12.2.2.2 淀粉指示剂($2.0 \text{ g}/\text{L}$)。

12.2.2.3 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0100 \text{ mol}/\text{L}$]。

12.2.2.4 溴酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{KBrO}_3)=0.1000 \text{ mol}/\text{L}$]:准确称取 1.3918 g 溴酸钾(优级纯,经 180°C 烘 2 h)溶于水,稀释至 500 mL 。

12.2.2.5 溴酸钾-溴化钾标准溶液 [$c(1/6\text{KBrO}_3)=0.0100 \text{ mol}/\text{L}$]:吸取 10.00 mL 溴酸钾标准溶液(12.2.2.4)于 100 mL 容量瓶中,加入 1.0 g 溴化钾,用水稀释至刻度。

12.2.2.6 磷酸盐缓冲溶液 [$c(\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4)=0.050 \text{ mol}/\text{L}$]:称 6.80 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、 7.10 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)溶于水,稀释至 1 L ,此溶液 $\text{pH}=6.8$ 。

12.2.2.7 靛蓝二磺酸钠标准贮备液:称取 0.25 g 靛蓝二磺酸钠溶于水,稀释在 500 mL 棕色容量瓶内,在室温暗处存放 24 h 后标定。标定后的溶液在冰箱内可稳定 1 个月。

标定方法:准确吸取 20.00 mL 靛蓝二磺酸钠标准贮备液于 250 mL 碘量瓶中,加入 20.00 mL 溴酸钾-溴化钾溶液(12.2.2.5),再加入 50 mL 水。在(19.0±0.5) °C 水浴中放置至溶液温度与水浴温度平衡时,加入 5.0 mL 硫酸溶液(12.2.2.1),立即盖塞混匀并开始计时,水浴中暗处放置 30 min。加入 1.0 g 碘化钾,立即盖塞轻轻摇匀至溶解,暗处放置 5 min,用硫代硫酸钠溶液(12.2.2.3)滴定至棕色刚好褪去呈淡黄色,加入 5 mL 淀粉指示剂(12.2.2.2),继续滴定至蓝色消褪,终点为亮黄色。重复上述滴定,2 次误差应小于 0.05 mL。按式(19)计算贮备液中臭氧浓度。

$$\rho(\text{O}_3) = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times M}{V_s \times 4} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

- ρ ——臭氧的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- c_1 ——溴酸钾-溴化钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——加入溴酸钾-溴化钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c_2 ——滴定时所用硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 ——滴定时所用硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- M ——臭氧的摩尔质量,数值为 48,单位为克每摩尔(g/mol);
- V_s ——靛蓝二磺酸钠贮备液吸取量,单位为毫升(mL);
- 4 ——化学计量因数。

12.2.2.8 靛蓝二磺酸钠标准工作液:将标定后的标准贮备液(12.2.2.7)用磷酸盐缓冲液(12.2.2.6)逐级稀释成 1.00 mL 相当于 1.00 μg 臭氧的靛蓝二磺酸钠工作液,置冰箱内可保存 2 周。

12.2.2.9 吸收液:量取 25 mL 靛蓝二磺酸钠标准贮备液(12.2.2.7),用磷酸盐缓冲液(12.2.2.6)稀释至 1 L 棕色容量瓶中,冰箱内贮放可使用 1 个月。

12.2.3 仪器和设备

12.2.3.1 多孔玻板吸收管:普通型,内装 9 mL 吸收液,在流量 0.3 L/min 时,玻板阻力应为 4 kPa~5 kPa,气泡分散均匀。

12.2.3.2 空气采样器:流量范围 0 L/min ~1.0 L/min,流量可调、恒定。

12.2.3.3 具塞比色管:10 mL。

12.2.3.4 恒温水浴。

12.2.3.5 水银温度计:精度为 ± 0.5 °C。

12.2.3.6 分光光度计:用 2 cm 比色皿,可测波长 610 nm。

12.2.4 采样

12.2.4.1 采样布点见附录 A。

12.2.4.2 用一级皂膜流量计对采样流量进行校准,误差 $\leq 5\%$ 。

12.2.4.3 用硅橡胶管连接两个内装 9.00 mL 吸收液的多孔玻板吸收管,配有黑色避光套。

12.2.4.4 以 0.3 L/min 流量采气 5 L~20 L,当第一支吸收管中的吸收液颜色明显减退时立即停止采样,如不褪色,采气量应不小于 20 L。

12.2.4.5 记录采样时的温度和大气压。

12.2.4.6 采样后的样品 20 °C 以下暗处存放,一周内实验室分析。

12.2.5 分析步骤

12.2.5.1 标准曲线绘制:取 10 mL 具塞比色管 6 支,按表 4 制备标准色列管。

表 4 臭氧标准色列管系列

管号	1	2	3	4	5	6
IDS 标准工作液(12.2.2.8)/mL	10.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0
磷酸盐缓冲溶液(12.2.2.6)/mL	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
臭氧含量/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

各管摇匀,用 2 cm 比色皿,以水作参比,在波长 610 nm 下测定吸光度。以标准系列中零浓度与各标准管吸光度之差为纵坐标,臭氧含量(μg)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 。

12.2.5.2 样品测定:将采样后的两支吸收管中样品分别移入比色管中,用少量水洗吸收管,使总体积分别为 10.0 mL。按 12.2.5.1 步骤操作,测定样品吸光度。同时另取未采样的吸收液,作试剂空白测定。

12.2.6 结果计算

12.2.6.1 采气体积换算:实际采气体积按式(6)换算成标准状态下的采气体积 V_0 。

12.2.6.2 浓度计算:空气中臭氧浓度按式(20)计算。

$$c = \frac{[(A_0 - A_1) + (A_0 - A_2)] \times B_s}{V_0} \dots\dots\dots(20)$$

式中:

- c ——空气中臭氧浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);
- A_0 ——试剂空白溶液的吸光度;
- A_1 ——第一支样品管溶液的吸光度;
- A_2 ——第二支样品管溶液的吸光度;
- B_s ——计算因子, $\mu\text{g}/\text{吸光度}$;
- V_0 ——标准状况下的采气体积,单位为升(L)。

12.2.6.3 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各采样点质量浓度的算术平均值给出。

12.2.7 测量范围、精密度和准确度

12.2.7.1 本法灵敏度为 $1.2 \mu\text{g O}_3/\text{吸光度}$ 。

12.2.7.2 当采气体积为 20 L 时,本法最低检出质量浓度为 $0.009 \text{ mg}/\text{m}^3$,测量范围 $0.009 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

12.2.7.3 当臭氧含量在 $2 \mu\text{g}/10 \text{ mL} \sim 10 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 范围内,5 个实验室的平均相对标准偏差为 4.7%;平均回收率为 95%~108%。

12.2.8 干扰

空气中的二氧化氮会使本法检测结果偏高,约为二氧化氮质量浓度的 6%。当空气中的二氧化硫、硫化氢、氟化氢浓度分别高于 $750 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,会对本法造成干扰。

13 尿素

13.1 原理

尿素与二乙酰一肟及安替比林反应呈现黄色,在波长 460 nm 处有最大吸收峰。

13.2 仪器和设备

13.2.1 棕色具塞比塞管:25 mL。

13.2.2 水浴。

13.2.3 分光光度计。

13.3 试剂和材料

13.3.1 二乙酰一肟溶液{ φ [$\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{CH}_3$]=0.2%}:称取 0.2 g 二乙酰一肟[$\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{CH}_3$]溶于 10%乙酸中,并稀释至 100 mL,保存于棕色瓶备用。

13.3.2 安替比林溶液{ φ [1,5-二甲基-2-苯-3-吡唑酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHC}:\text{O}$]=0.2%}:称取 0.2 g 安替比林(1,5-二甲基-2-苯-3-吡唑酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHC}:\text{O}$),溶于 1+1 硫酸中并用混酸稀释至 100 mL,在棕色瓶中保存。

注:硫酸浓度大于 1+1 时,显色缓慢且操作不便。

13.3.3 尿素标准储备溶液:准确称取 0.100 0 g 尿素于小烧杯中,加少量纯水溶解后转入 1 000 mL 容量瓶中,加 0.1 mL 三氯甲烷并用纯水定容,此溶液每毫升含 0.1 mg 尿素。冷藏保存。

13.3.4 尿素标准使用溶液:准确吸取尿素标准储备溶液(13.3.3)10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容,此液每毫升含 0.01 mg 尿素。

13.4 分析步骤

13.4.1 吸取水样 10 mL 于 25 mL 棕色具塞试管中,另取棕色具塞试管加入尿素标准使用液(13.3.4) 0 mL、0.1 mL、0.3 mL、0.5 mL、0.7 mL、0.9 mL、1.1 mL、1.3 mL、1.5 mL,并用纯水稀释至 25 mL。

注:显色后溶液遇光褪色,故需用标色法。

13.4.2 于 13.4.1 中各管加入 1.0 mL 二乙酰一肟溶液(13.3.1)混匀。再加安替比林溶液(13.3.2) 2.0 mL 混匀。

13.4.3 将经过 13.4.2 处理的试管在沸水浴中加热 50 min,取出并在流动的自来水中冷却 2 min。立即以纯水为对照,在 460 nm 处,用 1 cm 比色皿,测定各管吸光值(加热 45 min~55 min,呈最深色,若再延长加热时间吸光值下降)。

13.4.4 以浓度对照吸光值,制备标准曲线。以水样吸光值从曲线上查出尿素含量。

13.5 结果计算

水中尿素的浓度按式(21)计算。

$$c = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中:

c ——水样中尿素浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从曲线上查得水样中含尿素的质量,单位为毫克(mg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

14 硫化氢

本法规定硫磺泉的温泉沐浴场所空气中硫化氢浓度的测定采用 GB/T 11742。

附 录 A
(规范性附录)

现场采样检测布点要求

- A.1 室内面积不足 50 m² 的设置 1 个测点,50 m²~200 m² 的设置 2 个测点,200 m² 以上的设置 3 个~5 个测点。
- A.2 室内 1 个测点的设置在中央,2 个采样点的设置在室内对称点上,3 个测点的设置在室内对角线四等分的 3 个等分点上,5 个测点的按梅花布点,其他的按均匀布点原则布置。
- A.3 测点距离地面高度 1 m~1.5 m,距离墙壁不小于 0.5 m。
- A.4 测点应避开通风口、通风道等。

附 录 B (规范性附录)

质量浓度转换系数和总不确定度相对误差的确定

注：本附录规定了光散射式粉尘仪可吸入颗粒物 PM₁₀ 质量浓度转换系数 K 和测量总不确定度的确定方法，其他现场快速检测仪器可参照执行。

B.1 质量浓度转换系数 K 值的确定

B.1.1 质量浓度转换系数 K 值的计算

质量浓度转换系数 K 是标准状态下空气中可吸入颗粒物 PM₁₀ 质量浓度与粉尘仪测定的相对浓度（仪器计数值 CPM）的比值，见式（B.1）。

$$K = \frac{\rho}{R} \quad \dots\dots\dots(B.1)$$

式中：

K —— 质量浓度转换系数，mg/(m³·CPM)；

ρ —— 标准状态下 PM₁₀ 颗粒物的质量浓度值，单位为毫克每立方米(mg/m³)；

R —— 光散射式粉尘仪的计数值，CPM。

B.1.2 仪器和材料

- B.1.2.1 中流量 PM₁₀ 滤膜采样器 1 台：见 5.1.2.1。
- B.1.2.2 流量计：见 5.1.2.2。
- B.1.2.3 分析天平：见 5.1.2.3。
- B.1.2.4 计时器：见 5.1.2.4。
- B.1.2.5 滤膜：见 5.1.2.5。
- B.1.2.6 温度计：见 5.1.2.6。
- B.1.2.7 大气压力计：见 5.1.2.7。
- B.1.2.8 采样泵：流量 70 L/min~150 L/min，恒流精度±5%设定值。
- B.1.2.9 干燥器：见 5.1.2.9。
- B.1.2.10 光散射式粉尘仪 1 台：见 5.2.2。

B.1.3 测定步骤

B.1.3.1 采样位置：将光散射式粉尘仪和 PM₁₀ 滤膜采样器置于现场同一测定点、同一高度进行平行采样。仪器的吸气口中心距离应在 30 cm~50 cm 之间。

B.1.3.2 操作：PM₁₀ 滤膜采样器的样品采集、实验室分析及质量浓度的计算见 5.1.3 和 5.1.4，光散射式粉尘仪的操作见 5.2.3。

B.1.3.3 单一场所 K 值的确定：在同一现场，采集 12 组以上有效样品进行数据统计分析，确认质量浓度和相对浓度具有线性回归关系，按式（B.1）计算转换系数 K ，然后将其转换系数 K 的算术平均值作为该场所可吸入颗粒物 PM₁₀ 浓度的转换系数 K 值。

B.1.3.4 同类场所 K 值的确定：按 B.2.3.3 的方法考虑场所不同 PM₁₀ 浓度水平、不同地区、不同环境条件，得出同类场所若干个 K 值，将这些 K 值的算术平均值作为该类场所可吸入颗粒物 PM₁₀ 浓度的转换系数 K 值。

B.1.3.5 公共场所通用 K 值的确定:在 B.2.3.4 的基础上考虑不同类型场所的 K 值,将不同类型场所 K 值的算术平均值作为公共场所通用的可吸入颗粒物 PM₁₀ 浓度转换系数 K 值。

B.2 测量总不确定度的确定

B.2.1 定义

在测定范围内光散射法与滤膜称重法相比较,总不确定度(Relative overall uncertainty, ROU)在 95%置信水平时的相对误差,由式(B.2)表达。

$$ROU = (|\bar{b}| + 2|MRSD|) \times 100\% \quad \dots\dots\dots(B.2)$$

式中:

$|\bar{b}|$ ——重量法与光散射法配对测定 PM₁₀ 结果的平均相对偏差的绝对值;

$|MRSD|$ ——光散射法测定 PM₁₀ 结果之间平均相对标准差的绝对值。

B.2.2 仪器和材料

B.2.2.1 中流量 PM₁₀ 滤膜采样器 1 台:见 5.1.2。

B.2.2.2 光散射式粉尘仪 2 台:见 5.2.2。

B.2.2.3 其他同 B.2.2.2。

B.2.3 测定步骤

B.2.3.1 采样位置:见 B.2.3.1。

B.2.3.2 操作:见 B.2.3.2。

B.2.3.3 样品要求:在 PM₁₀ 浓度 0.05 mg/m³~0.5 mg/m³ 范围内基本均匀选择 5 个浓度点,对于每个浓度点滤膜法与光散射法之间以及光散射法自身之间分别采集 10 组有效数据。

B.2.3.4 计算:按式(B.2)计算测量总不确定度。

B.3 公共场所通用质量浓度转换系数 K 值的参考值

可见光光散射数字粉尘仪 K 值:0.014(密闭空调房间)或 0.02(一般公共场所);激光光散射数字粉尘仪 K 值:0.001。

附 录 C
(资料性附录)
便携式气相色谱分析条件

注：本附录为便携式气相色谱分析条件的一个实例。

C.1 气相色谱分析条件

以美国 INFICON 公司生产的 CMS-100 便携式气相色谱仪为例,色谱分析条件如下:

色谱柱: MXT-200 毛细管柱(30 m×0.53 mm, 1.0 μm), 中等极性;

预浓缩器的吸附剂: CARBXEN;

柱温: 70 °C;

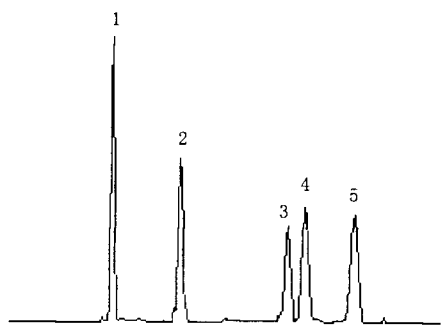
柱前压: 68 947.6 Pa;

热解析时间: 4 s;

色谱图抑制时间: 100 s。

C.2 按 C.1 的色谱条件获得目标化合物的色谱图

见图 C.1



说明:

- 1——苯;
- 2——甲苯;
- 3——乙苯;
- 4——间(对)二甲苯;
- 5——邻二甲苯。

图 C.1 苯系物分离效果色谱图

C.3 按 C.1 的色谱条件获得目标化合物的色谱图中苯系物的保留时间

见表 C.1

表 C.1 苯系物的保留时间

目标化合物	保留时间
苯	2'8"
甲苯	3'29"
乙苯	6'20"
间(对)二甲苯	6'45"
邻二甲苯	8'4"

中华人民共和国
国家标准
公共场所卫生检验方法
第2部分:化学污染物
GB/T 18204.2—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 2.5 字数 60 千字
2014年12月第一版 2014年12月第一次印刷

*

书号: 155066·1-50503 定价 36.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 18204.2-2014