

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 645-2013

环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法

Ambient air - Determination of volatile halogenated hydrocarbons -
Activated charcoal adsorption and carbon disulfide desorption/gas
chromatographic method

(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。

2013-2-17 发布

2013-7-1 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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	1
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
附录 A（规范性附录）目标物的检出限和测定下限.....	6
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度	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卤代烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中挥发性卤代烃的活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 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：大连市环境监测中心、环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：鞍山市环监测中心站、沈阳市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、长春市环境监测中心站、江苏省环境监测中心和哈尔滨市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2013 年 2 月 17 日批准。

本标准自 2013 年 7 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 挥发性卤代烃的测定 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样品和二硫化碳均为易挥发的有毒化学品，溶液配制过程应在通风橱内进行，操作人员应佩戴防护器具。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中挥发性卤代烃的活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法。

本标准适用于环境空气中氯苯、苕基氯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、反式-1,2-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、三氯甲烷、三溴甲烷、1-溴-2-氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、四氯化碳、六氯乙烷等 21 种挥发性卤代烃的测定。若通过验证，本标准也可适用于其他挥发性卤代烃的测定。

当采样体积为 10 L 时，本标准的方法检出限为 0.03~10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.12~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，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/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

3 方法原理

环境空气中的挥发性卤代烃经活性炭采样管富集后，用二硫化碳（ CS_2 ）解吸，使用带有电子捕获检测器（ECD）的气相色谱仪测定，以保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

用气相色谱法测定环境空气中的挥发性卤代烃时，环境空气中苯系物、正己烷、乙酸乙酯和环己烷不干扰测定。

5 试剂和材料

5.1 二硫化碳：色谱纯，在方法推荐条件下经气相色谱检验无干扰峰。

5.2 标准贮备液：取适量色谱纯的挥发性卤代烃配制于一定体积的二硫化碳（5.1）中，具体浓度见表 1。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.3 标准使用液：用二硫化碳（5.1）将标准贮备液（5.2）稀释 10 倍，配制成标准使用液，临用现配。

5.4 载气：氮气，纯度 99.999%。

5.5 无水硫酸钠：经 500℃ 烘烤 4 h 后置于干燥器中备用。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：具电子捕获检测器（ECD）。

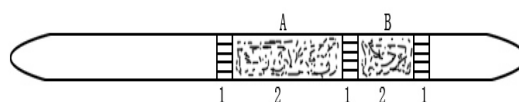
6.2 毛细管柱：50 m × 0.32 mm，1.05 μm 膜厚，固定相为 100% 甲基硅氧烷。或使用其他等效毛细管柱。

6.3 采样器

能在 0.1~1.0 L/min 内精确保持流量，流量误差应在±5% 以内。

6.4 活性炭采样管

采样管内装有两段椰壳活性炭，颗粒大小为 0.4~0.8 mm (20~40 目)，A 段 100 mg，B 段 50 mg，详见图 1。或使用装有 150 mg 椰壳活性炭的单段采样管。



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

6.5 微量注射器：5 μl、10 μl、50 μl、100 μl 和 1 ml。

6.6 棕色样品瓶：2 ml，具聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 采样前应对采样器(6.3)进行流量校准。在采样现场，将一只活性炭采样管(6.4)敲开两端，与采样器(6.3)相连，检查采样系统的气密性，调整采样装置流量至 0.2 L/min，此采样管仅作为调节流量用。

7.1.2 敲开用于采样的活性炭采样管 (6.4) 的两端，与采样器 (6.3) 相连 (A 段为气体入口)。在样品采集过程中应随时检查流量，并保持流量为 0.2 L/min，采样 50 min。采样结束后，取下采样管，立即密封。记录采样点位、时间、环境温度、大气压、采样开始流量、采样结束流量和采样管编号等信息。

7.1.3 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，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。每批样品至少带一个现场空白样品。

7.1.4 样品采集其他要求和注意事项参照 HJ/T 194 的相关规定执行。

7.2 样品的保存

将采集好的采样管避光密闭保存，室温下 3 d 内测定。否则应放入密闭容器中，4 °C 冰箱中保存，7 d 内测定，或者于 -20 °C 冰箱中保存，14 d 内测定。分析时采样管应恢复至室温，若外壁有冷凝水，用滤纸擦干。

7.3 试样的制备

将采集好的采样管中活性炭取出，放入预先装有 0.2 g 无水硫酸钠 (5.5) 的棕色样品瓶 (6.6) 中，加入 1.00 ml 二硫化碳 (5.1) 密闭，轻轻振动 1 min，静置在室温下解吸 1 h 后，待测。

解吸液在 4 °C 冰箱中可保存 5 d。

7.4 空白试样的制备

将现场空白采样管中的活性炭取出，按照步骤（7.3），制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

柱箱温度：35 °C保持 8 min，以 5 °C/min 速率升温到 100 °C，再以 10 °C/min 速率升温到 200 °C保持 5 min；柱流量：1.5 ml/min；进样口温度：220 °C；检测器温度：320 °C；分流比：5:1；尾吹气流量：60 ml/min。

8.2 校准

8.2.1 校准曲线的绘制

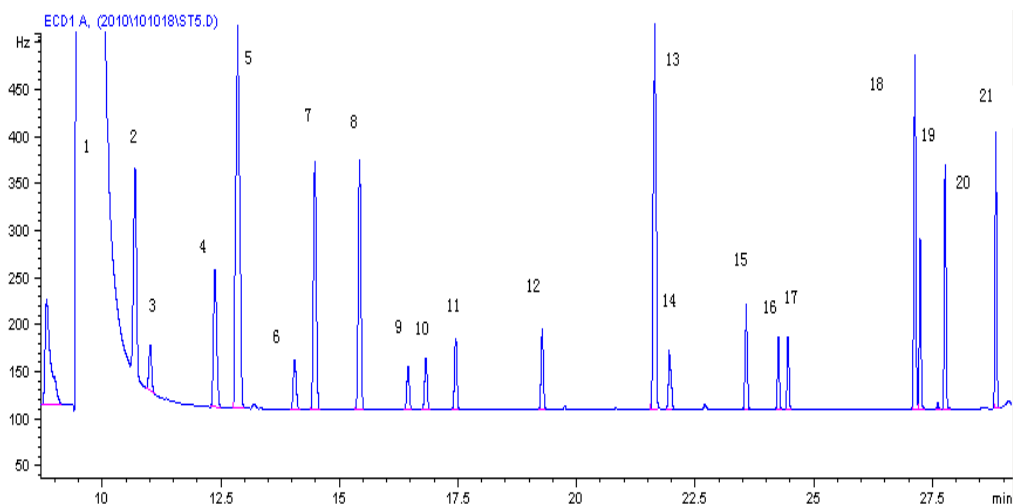
用微量注射器分别移取 5.0 µl 和 10.0 µl 的标准使用液（5.3），2.0 µl、5.0 µl 和 10.0 µl 的标准贮备液（5.2），分别加入活性炭采样管（6.4）A 段中，用氮气（5.4）以 0.2 L/min 吹 50 min。按照步骤（7.3）配制质量浓度分别为表 1 的校准系列。用微量注射器分别移取校准系列溶液 1.0 µl 注射到气相色谱仪（6.1）中。以目标物浓度（µg/ml）为横坐标，对应的响应值为纵坐标，绘制校准曲线。

表 1 挥发性卤代烃的校准系列浓度

序号	组分	标准贮备液浓度（µg/ml）	标准使用液浓度（µg/ml）	校准系列浓度（µg/ml）
1	1,1,1-三氯乙烷，四氯化碳，三氯乙烯，三溴甲烷，四氯乙烯，1,1,2,2-四氯乙烷，六氯乙烷	2.00	0.200	0.001, 0.002, 0.004, 0.010, 0.020
2	1-溴-2-氯乙烷，1,1,2-三氯乙烷，1,2,3-三氯丙烷，1,2-二氯苯+1,3-二氯苯	20.0	2.00	0.010, 0.020, 0.040, 0.100, 0.200
3	三氯甲烷，苯基氯，1,4-二氯苯	100	10.0	0.050, 0.100, 0.200, 0.500, 1.00
4	反式-1,2-二氯乙烯，1,1-二氯乙烷，顺式-1,2-二氯乙烯，1,2-二氯乙烷，1,2-二氯丙烷，氯苯	1000	100	0.500, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0

8.2.2 标准色谱图

图 2 为在本标准规定的仪器条件下，21 种挥发性卤代烃的标准色谱图。



1—二硫化碳（溶剂峰）；2—反式-1,2-二氯乙烯；3—1,1-二氯乙烷；4—顺式-1,2-二氯乙烯；5—三氯甲烷；6—1,2-二氯乙烷；7—1,1,1-三氯乙烷；8—四氯化碳；9—1,2-二氯丙烷；10—三氯乙烯；11—1-溴-2-氯乙烷；12—1,1,2-三氯乙烷；13—四氯乙烯；14—氯苯；15—三溴甲烷；16—1,1,2,2-四氯乙烷；17—1,2,3-三氯丙烷；18—苯基氯；19—1,4-二氯苯；20—1,2-二氯苯+1,3-二氯苯；21—六氯乙烷

图 2 21 种挥发性卤代烃的标准色谱图

8.3 测定

用微量注射器移取 1.0 μl 试样，注射到气相色谱仪（6.1）中，按照仪器参考条件（8.1）进行测定，记录色谱峰的保留时间和响应值。

8.4 空白试验

用微量注射器移取 1.0 μl 空白试样，注射到气相色谱仪（6.1）中，按照仪器参考条件（8.1）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据标准色谱图组分的保留时间进行定性。

9.2 定量分析

根据目标物的响应值，用校准曲线计算试样中目标物的质量浓度。

环境空气中目标物的质量浓度，按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V \times 1000}{V_{nd}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ——环境空气中目标物的质量浓度，μg/m³；
- ρ₁——由校准曲线计算的试样中目标物的质量浓度，μg/ml；
- V——试样的体积，ml；
- V_{nd}——标准状态下（101.325 kPa，273.15 K）的采样体积，L。

9.3 结果表示

当测定结果大于等于方法检出限且小于 100 倍方法检出限时，测定结果的保留位数与检出限一致；当测定结果大于等于 100 倍方法检出限时，测定结果保留三位有效数字。

当使用本标准中规定的毛细管柱时，图 2 中峰序号为 20 的目标物测定结果为 1,2-二氯苯和 1,3-二氯苯两者之和。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对相当于曲线第一点、曲线第三点、曲线第四点 3 种浓度的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~26.1%，2.4%~18.3%，1.1%~25.7%；实验室间相对标准偏差分别为：4.8%~22.6%，4.5%~20.7%，4.1%~24.7%；重复性限分别为：0.02~13.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，0.08~50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，0.19~100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为：0.03~23.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，0.12~70.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，0.40~210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10.2 准确度

6 家实验室分别对加标量相当于各组分相应校准曲线第一点、曲线第三点、曲线第四点 3 种浓度的实际样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为：82.3%~114%，77.7%~106%，73.5%~95.1%。

精密度和准确度结果详见附录 B。

11 质量保证和质量控制

11.1 采样开始和结束时的流量相对偏差应在 10% 以内。

11.2 校准曲线相关系数应大于等于 0.995。

11.3 使用不同批次的活性炭采样管应重新绘制校准曲线。

11.4 空白样品中目标化合物浓度应小于方法检出限。

11.5 每批样品（20 个）分析时应带一个校准曲线中间浓度校核点，中间浓度校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 20%。若超出允许范围，应重新配制标准贮备液，绘制校准曲线。

11.6 每分析一批样品至少做 10% 的平行样品测定，当样品量少于 10 个时，至少做一个平行样，平行样品相对偏差应在 30% 以内。

11.7 色谱仪器维修后，应重新绘制校准曲线。

附录 A

(规范性附录)

目标物的检出限和测定下限

当采样体积为 10 L 时，21 种目标物的方法检出限和测定下限见附表 A.1。

附表 A.1 目标物的检出限和测定下限

序号	组分名称	英文名称	CAS No.	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	反式-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	10	40
2	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	9	36
3	顺式-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethylene	156-59-2	7	28
4	三氯甲烷	Chloroform	67-66-3	1	4
5	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	3	12
6	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	0.05	0.20
7	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	0.7	2.8
8	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	4	16
9	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	0.04	0.16
10	1-溴-2-氯乙烷	1-Bromo-2-chloroethane	107-04-0	0.2	0.8
11	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	0.4	1.6
12	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	0.2	0.8
13	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	7	28
14	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	0.07	0.28
15	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	0.07	0.28
16	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	0.3	1.2
17	苄基氯	Benzyl chloride	100-44-7	1	4
18	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	2	8
19	1,2-二氯苯+1,3-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene+ 1,3-Dichlorobenzene	95-50-1+ 541-73-1	0.4	1.6
20	六氯乙烷	Hexachloroethane	67-72-1	0.03	0.12

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

方法的重复性限、再现性限和加标回收率等精密度和准确度数据见附表 B.1。

附表 B.1 精密度和准确度

序号	化合物名称	空白加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	反式-1,2-二氯乙烯	50.0	50.5	4.0~13.0	8.0	10	20	101±16.2
		200	188	3.7~12.8	11.5	50	70	93.8±21.4
		500	430	2.1~12.9	9.4	100	150	85.9±16.2
2	1,1-二氯乙烷	50.0	48.8	4.5~13.7	13.8	13	22	97.5±27.0
		200	191	3.1~13.2	5.4	45	50	95.4±10.2
		500	431	3.3~10.3	12.3	88	168	86.2±21.2
3	顺式-1,2-二氯乙烯	50.0	52.7	1.4~12.2	7.2	12	16	105±15.2
		200	202	2.6~12.2	6.1	46	55	101±12.2
		500	441	1.8~9.6	15.9	82	210	88.1±28.0
4	三氯甲烷	5.00	4.12	8.8~20.6	8.8	2	2	82.3±14.4
		20.0	17.3	7.8~17.3	15.3	6	9	86.8±26.6
		50.0	38.6	7.7~25.7	12.6	17	21	77.3±19.6
5	1,2-二氯乙烷	10.0	9.86	5.3~15.7	14.4	3	5	98.6±28.4
		40.0	40.0	3.3~12.0	9.0	9	13	100±18.0
		100	88.0	1.5~9.9	14.5	19	40	88.0±25.4
6	1,1,1-三氯乙烷	0.100	0.0946	5.8~12.7	10.2	0.03	0.04	94.7±19.4
		0.400	0.375	3.2~13.1	13.8	0.09	0.17	93.7±25.8
		1.00	0.83	1.1~10.5	20.0	0.20	0.50	83.0±33.2
7	四氯化碳	1.00	0.868	7.1~22.6	12.5	0.4	0.5	86.7±21.6
		4.00	3.11	7.4~15.1	6.2	1	1	77.7±9.6
		10.0	8.36	4.8~10.9	12.4	2	3	83.6±20.6
8	1,2-二氯丙烷	10.0	9.34	11.1~14.1	14.2	3	5	93.4±26.6
		40.0	38.5	2.4~11.9	8.4	8	12	96.2±16.2
		100	85.7	1.5~10.3	13.4	19	37	85.7±23.0
9	三氯乙烯	0.100	0.0941	8.0~15.8	11.0	0.03	0.04	94.1±20.6
		0.400	0.349	5.8~15.0	20.7	0.09	0.22	87.3±36.0
		1.00	0.865	3.3~16.4	24.7	0.25	0.64	86.5±42.6
10	1-溴-2-氯乙烷	0.500	0.507	5.3~11.9	13.4	0.1	0.2	101±27.2
		2.00	1.86	2.6~11.3	9.9	0.4	0.6	93.0±18.4
		5.00	4.36	1.5~9.3	15.6	0.8	2	87.2±27.2
11	1,1,2-三氯乙烷	1.00	1.03	3.9~14.2	16.5	0.2	0.5	103±24.2
		4.00	3.70	4.4~11.4	9.5	0.8	1.2	92.5±17.6
		10.0	8.48	2.1~9.8	15.9	1.9	4.2	84.8±27.0

12	四氯乙烯	0.500	0.426	8.3~22.4	7.9	0.2	0.2	85.3±13.4
		2.00	1.69	6.7~17.9	8.3	0.6	0.6	84.5±14.0
		5.00	4.13	3.4~17.1	18.4	1.3	2.4	82.7±30.4
13	氯苯	50.0	50.1	2.6~8.5	15.0	9	23	100±30.0
		200	175	5.6~8.5	12.0	37	68	87.6±21.0
		500	400	2.9~6.8	15.2	52	176	80.0±24.2
14	三溴甲烷	0.100	0.0994	3.6~23.4	22.6	0.03	0.07	99.4±44.8
		0.400	0.337	6.3~16.9	8.1	0.12	0.13	84.2±13.8
		1.00	0.951	2.8~13.5	18.0	0.3	0.55	95.1±34.2
15	1,1,2,2-四氯乙烷	0.100	0.114	5.7~10.2	4.8	0.02	0.03	114±11.0
		0.400	0.425	5.0~16.5	5.3	0.13	0.13	106±11.4
		1.00	0.942	5.8~14.5	11.5	0.28	0.4	94.2±21.6
16	1,2,3-三氯丙烷	1.00	0.956	4.5~11.0	14.4	0.2	0.4	95.6±27.6
		4.00	3.34	4.1~13.7	7.1	1	1.1	83.5±11.8
		10.0	7.78	1.8~11.8	14.9	2	3.7	77.8±23.2
17	苜基氯	5.00	5.56	7.2~15.6	7.6	2	2	111±16.8
		20.0	18.1	3.7~10.1	5.4	4	4	90.3±9.8
		50.0	41.3	4.0~15.8	8.3	10	13	82.6±13.8
18	1,4-二氯苯	5.00	4.37	5.0~8.1	17.1	1	2	87.4±29.8
		20.0	19.2	6.2~10.4	11.3	4	7	96.1±21.6
		50.0	43.8	6.1~18.5	8.8	14	16	87.5±15.4
19	1,2-二氯苯 (1,3-二氯苯)	1.00	1.06	6.5~19.3	10.2	0.4	0.5	106±21.8
		4.00	3.37	6.7~10.9	11.7	0.8	1.3	84.3±19.6
		10.0	7.82	6.2~16.6	7.7	2.1	2.5	78.2±12.0
20	六氯乙烷	0.100	0.101	6.0~14.3	15.3	0.03	0.05	101±30.8
		0.400	0.354	3.9~12.2	9.3	0.08	0.12	88.5±16.4
		1.00	0.856	3.9~11.9	15.8	0.19	0.41	85.6±27.0