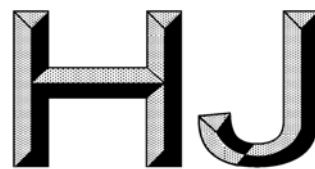


附件 10



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□□—20□□

环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相 色谱-质谱法

**Ambient Air--- Determination of Nitrobenzene compounds --- Gas
Chromatography-Mass Spectrometry Method**

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

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	6
9 精密度和准确度	7
10 质量保证和质量控制	8
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限	10
附录 B（资料性附录）方法精密度和准确度	11
附录 C（资料性附录）硝基苯类化合物的参考色谱图	13

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。

本标准规定了环境空气中硝基苯类化合物气相色谱-质谱法的测定方法。

本标准首次发布。

本标准由国家环境保护部科技标准司组织制定。

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 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□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-质谱法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中硝基苯类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气、无组织排放废气中硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯的测定。

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/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

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、邻-硝基甲苯、间-硝基甲苯、对-硝基甲苯、邻-硝基氯苯、间-硝基氯苯、对-硝基氯苯，二氯甲烷超声解析样品后，气相色谱/质谱进行定性、定量分析。

4 试剂和材料

除非另有说明，均使用符合国家标准或专业标准的色谱纯试剂。

4.1 标准物质：硝基苯($C_6H_5NO_2$)、邻-硝基甲苯($C_7H_7NO_2$)、间-硝基甲苯($C_7H_7NO_2$)、对-硝基甲苯($C_7H_7NO_2$)、间-硝基氯苯($C_6H_4ClNO_2$)、对-硝基氯苯($C_6H_4ClNO_2$)，邻-硝基氯苯($C_6H_4ClNO_2$)，色谱纯，以上标准品应闭光冷藏保存。

4.2 调谐物质：十氟三苯基磷（DFTPP）浓度为 2500mg/L，将 DFTPP 溶液稀释成 50mg/L 的使用液。

4.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2)：农残级或相似级别。

4.4 苯 (C_6H_6)：农残级或相似级别。

4.5 标准混合储备溶液： $\rho=2.00mg/ml$ 。

准确分别称取 0.0500g 标准物和内标物，分别移入 25ml 容量瓶中，加入少量的苯溶解，再用二氯甲烷定容至刻度，摇匀，此溶液为 2.00mg/ml 标准贮备液，此贮备液不用时用密封胶带封好后，4℃下密闭闭光保存，保存期一年。也可直接购买有证混合标准溶液。

4.6 内标物储备溶液： $\rho=2.00mg/ml$ 。

准确称取 0.0500g 内标物，分别移入 25ml 容量瓶中，加入少量的苯溶解，再用二氯甲烷定容至刻度，摇匀，此溶液为 2.00mg/ml 内标贮备液，此贮备液不用时用密封胶带封好后，4℃下密闭闭光保存，保存期一年。也可直接购买有证内标物标准溶液。

4.7 标准中间溶液： $\rho=200\text{mg/L}$ 。

取 1ml 硝基苯类标准混合储备溶液（4.5）于 10ml 容量瓶中，配制成以二氯甲烷为溶剂的混合标准使用液，其中各硝基苯类化合物的浓度为 200mg/L，在冰箱 4℃ 条件下可密闭闭光保存半年。

4.8 内标中间溶液： $\rho=200\text{mg/L}$ 。

取 1ml 硝基苯-d5 标准储备溶液（4.6）于 10ml 容量瓶中，用二氯甲烷定容至刻度配制成浓度为 200mg/L 的内标中间液，在冰箱 4℃ 条件下可密闭闭光保存半年。

4.9 标准工作溶液：将硝基苯类标准中间溶液（4.7、4.8）用二氯甲烷配制成内标浓度为 1.00mg/L，目标化合物浓度为 0.100、0.200、0.500、1.00、2.00mg/L 的标准工作溶液，在 4℃ 条件下避光保存，两个月内有效。

4.10 硅胶：20-40 目，200° C 下烘烤 2 小时后冷却备用。

4.11 玻璃棉：400 摄氏度烘烤 2 小时后冷却备用。

5 仪器和设备

5.1 大气采样器：采样的流量可以达到 0.01~1L/min，流量精度 $\pm 5\%$ 。

5.2 硅胶采样管：长 20cm、外径 6mm、内径 4mm，管内装有两段 20~40 目的硅胶，前段 150mg，后段 75mg，中间用 2mm 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。

5.3 气相色谱质谱仪：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 EI 源及化学工作站，分析前质谱系统应进行十氟三苯基膦（DFTPP）调谐检查（见分析步骤 6.2）。

5.4 色谱柱：60m \times 0.32mm，0.5 μm 膜厚（100%二甲基聚硅氧烷柱），也可使用其它等效的毛细管柱。

5.5 氦气超纯钢瓶气（99.999%）

5.6 超声波清洗器：功率 500W

5.7 氦气：超纯钢瓶气（99.999%）

5.8 容量瓶：25ml、10ml。

5.9 微量注射器：100 μl 、50 μl 、10 μl 。

6 样品

6.1 环境空气和无组织排放废气样品的采集

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 中的规定执行）。采样时打开采样管两端封口，与采样器连接后立即采样。采样流量在 0.1~0.5L/min 之间，采集 20L 样品。采样后采样管立即用密封帽密封，带到实验室进行分析，在 4℃ 下，样品在采样管中可以保存 30d。

6.2 样品前处理

将吸附管前段和后段的硅胶分别磕入 2 ml 样品瓶中，加入 1.0 ml 正己烷：丙酮（1:1，V/V），盖上瓶盖，于超声清洗器中超声 20min，待气相色谱-质谱仪分析。

7 分析步骤

7.1 仪器分析参考条件

仪器分析参考条件见表 1。

表 1. 气相色谱/质谱分析参考条件

气相色谱	色谱柱	100%交联甲基硅氧烷柱 (60m×0.32mm×1.0μm) 或其等效色谱柱。
质谱	载气	氦气 (1.3ml/min)
	进样体积	1.0μl
	进样方式	不分流或分流模式
	初始柱温	60℃ (0min)
	程序升温	10℃/min 升温到 200℃ (0min)，15℃/min 升温到 250℃ 保持 5min。
	扫描时间	<1s
	EI 条件	70eV
	传输线温度	280℃
	离子源温度	>170℃
	质谱扫描	选择离子方式 (SIM)

7.2 质谱的性能检验

取 DFTPP 标准溶液 (50mg/L) 1μl 进入色谱，得到的离子碎片图必须全部满足 DFTPP 调谐要求见表 2，若不符合要求，需要重新调谐。调谐合格后，每 12 小时必须重新分析 DFTPP 标样。实验室也可采用经验证的其他标准物质进行调谐和质谱的性能检验。

表 2. 十氟三苯基磷 (DFTPP) 离子丰度规范要求

质荷比 (m/z)	相对丰度规范
51	198 峰 (基峰) 的 30-60%
68	小于 69 峰的 2%
70	小于 69 峰的 2%

127	基峰的 40-60%
197	小于 198 峰的 1%
198	基峰, 丰度 100%
199	198 峰的 5-9%
275	基峰的 10-30%
365	大于基峰的 1%
441	存在且小于 443 峰
442	基峰或大于 198 峰的 40%
443	442 峰的 17-23%

7.3 校准

7.3.1 校准曲线的绘制

气相色谱-质谱仪的操作按照仪器说明书进行。按照（7.1、7.2）仪器操作条件，将气相色谱-质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（4.9）系列，用工作站记录及处理数据。SIM 检测方式下，以标准溶液中目标化合物的特征离子的峰面积与内标特征离子的峰面积比对目标化合物的浓度作图，得到该目标化合物的内标标准曲线即初始校准曲线。也可按以下方法计算初始校准曲线：即校准曲线每个点的每个化合物要计算响应因子（RF）值，然后再计算平均响应因子和相对标准偏差。RF 计算公式如下：

$$RF = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_x} \quad (1)$$

其中：RF —— 目标化合物响应因子；

A_x —— 目标化合物特征离子峰面积；

A_{is} —— 目标化合物特征离子峰面积；

C_{is} —— 内标化合物浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

C_x —— 目标化合物的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

7.3.2 初始校准

7.3.2.1 在仪器维修、换柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。

7.3.2.2 初始校准曲线的容许标准

每个化合物初始校准曲线的相关系数要大于 0.995 或各化合物的 RF 值均大于 0.05，且相对标准偏差 ≤20%。

7.3.3 连续校准

连续校准用校准曲线的一个浓度点（例如标准系列的中间点），其目的是评价仪器的灵敏度和线性。

7.3.3.1 连续校准的频率

连续校准（CC）每 12 小时分析 1 次。如果 CC 符合初始校准曲线的允许标准，就可以分析样品。

7.3.3.2 连续校准的程序

计算 CC 与最近一次初始校准曲线的百分漂移（%D）。公式如下：

$$\%D = \frac{C_r - C_c}{C_r} \times 100 \quad (2)$$

式中：%D——百分漂移；

C_r ——所选择的连续校准标准溶液的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

C_c ——所测得的连续校准溶液的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

如果百分漂移值 ≤20%，则初始校准曲线仍能继续使用，如果任何一个化合物的百分漂移值 >20%，重新制作校准曲线。

7.4 样品测定

按照仪器参考条件（7.1）进行测定，对样品（6.2）进行测定，用微量注射器或自动进样器进样，用工作站记录及处理数据

7.5 空白测定

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采样管，其样品前处理和分析步骤与实际样品采样管相同。

每批样品应至少作一个全程序空白，试剂等有所变动时也必须分析全程序空白。以空白采样管采集洁净的空气，采样流量和采样时间与实际样品相同。全程序空白样品前处理和分析步骤与实际样品采样管相同。全程序空白检出量应小于样品检出量的 10%或与实验室空白检出量相当。如果高于以上限值，实际样品测定结果中应扣除全程序空白值。

7.6 解析效率的测定

空白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，将针头直接插入采样管入口，缓缓将标准溶液注入采样管中，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。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

用以下两种方式对目标化合物进行定性分析。

8.1.1 相对保留时间 (RRT)

以待测物相对保留时间 (或保留时间) 与标准物质的相对保留时间 (或保留时间) 相比较进行定性分析。目标化合物的 RRT 一定要在校准标准中目标化合物 RRT 的 ± 0.06 (RRT 单位) 内。

$$RRT = \frac{RT_0}{RT_i} \quad (3)$$

式中: RRT —— 相对保留时间;

RT_0 —— 标准化合物的保留时间 (min);

RT_i —— 相关联的标准化合物的保留时间 (min)。

8.1.2 质谱图比较

标准质谱图的相对离子丰度高于 10% 以上所有离子在样品质谱图要存在。

标准和样品谱图之间上述特定离子的相对强度偏差要在 20% 之内。

标准质谱图中的分子离子峰必须在样品质谱图中存在。

在样品谱图中存在相对离子丰度高于 10% 的离子, 但标准谱图中不存在, 可能由于干扰的原因。

硝基苯类化合物的保留时间和特征离子见下表 3

表 3. 硝基苯类化合物的保留时间和特征离子

序号	保留时间	名称	主离子	辅助离子
1	14.65	硝基苯-D ₅	82	54、128
2	14.70	硝基苯	77	51、123
3	16.22	邻硝基甲苯	65	92、120
4	16.96	间硝基甲苯	91	65、137
5	17.37	对硝基甲苯	137	65、91
6	17.61	间硝基氯苯	75	111、157
7	17.64	对硝基氯苯	75	111、157
8	17.95	邻硝基氯苯	75	111、157

8.2 定量分析

8.2.1 定量方法

根据色谱峰的峰面积在内标标准曲线上查出各组分的含量或按照平均响应因子，计算试样中的浓度，公式如下：

$$C_x = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{RF} \quad (4)$$

式中： C_x —目标化合物在试样中的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

A_x —目标化合物特征离子峰面积；

A_{is} —内标化合物特征离子峰面积；

C_{is} —内标化合物浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

RF —由初始校准测定取得的被测物响应因子。

8.3 样品中目标化合物浓度的计算

根据内标标准曲线分别计算吸附管前段和后段分析物质的含量，在使用每一批采样管时需测定前后两段吸附剂的空白，则气体中目标化合物的浓度为：

$$C_i = \frac{(W_f + W_b)}{V_0} - \frac{(B_f + B_b)}{V_0} \quad (5)$$

式中： C_i —样品中组分*i*的浓度， mg/m^3 ；

W_f —样品吸附管前段组分*i*的含量， μg ；

W_b —样品吸附管后段组分*i*的含量， μg ；

B_f —全程序空白吸附管前段组分*i*的含量， μg ；

B_b —全程序空白吸附管后段组分*i*的含量， μg ；

V —样品的采样体积（标况下），L。

V_0 —全程序空白样品的洁净空气采样体积（标况下），L。

8.4 结果表示

最终结果保留三位有效数字，当最终结果低于 0.0100 mg/m^3 时，最终结果保留两位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 方法精密度

六家实验室分别对硝基苯类化合物加标量相当于 $0.0125\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.050\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.50\text{mg}/\text{m}^3$ 的空白加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为： $S_{0.0125}:2.7\%\sim6.3\%$ ， $S_{0.05}:1.9\%\sim5.5\%$ ， $S_{0.50}:1.2\%\sim3.2\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： $S_{0.0125}:2.1\%\sim6.0\%$ ， $S_{0.05}:0.5\%\sim3.2\%$ ， $S_{0.50}:0.9\%\sim2.9\%$ ；重复性限为： $r_{0.0125}:0.0013\sim0.0014$ (mg/m^3)， $r_{0.05}:0.0036\sim0.0046$ (mg/m^3)， $r_{0.50}:0.026\sim0.034$ (mg/m^3)；再现性限为： $R_{0.0125}:0.0014\sim0.0021$ (mg/m^3)， $R_{0.05}:0.0036\sim0.060$ (mg/m^3)， $R_{0.50}:0.027\sim0.050$ (mg/m^3)。

9.2 方法准确度

六家实验室分别对环境空气和无组织排放废气样品进行了加标回收率试验，环境空气加标浓度为 $0.010\text{mg}/\text{m}^3$ ，无组织排放废气加标浓度为 $0.40\text{mg}/\text{m}^3$ 。加标回收率分别为：环境空气 75.5%~88.0%；无组织排放废气 95.6%~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 空白试验

每批样品应至少作一个实验室空白，实验室空白测定结果应小于方法检出限。

每批样品应至少作一个全程序空白(方法空白)，全程序空白 检出量应小于样品检出量的 10%或与实验室空白检出量相当。如果高于以上限值，实际样品测定结果中应扣除全程序空白值。

方法空白中每个内标特征离子的峰面积要在同批 CC 中内标特征离子的峰面积的-50%~100%。方法空白中每个内标的保留时间与在 CC 中相应内标保留时间偏差要求在 $\pm 0.50\text{min}$ 以内。

方法空白任何指标超出允许标准都需要重新分析直至全部指标合格，之后才能分析样品。

10.2 连续校准

每天分析样品时，均需作连续校准，以评价色谱系统是否正常,连续校准标样浓度为校准曲线的中间点浓度，连续校准测定的相对误差应小于 30%。有自动进样器时，连续校准(CC)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，在上述批样分析时，批样中样品数不超过 20 个。

10.3 平行样测定

每批样品应进行 10%的平行样品测定，平行双样测量结果相对偏差 ($(C_1-C_2)/(C_1+C_2)$) 应在 10% 以内。

10.4 内标响应和保留时间

10.4.1 样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批 CC 中内标特征离子的峰面积的-50%~100%。

10.4.2 样品中每个内标的保留时间与在 CC 中相应内标保留时间偏差在 ± 0.50 分钟以内。

10.5 穿透实验

如果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。

10.6 硅胶采样管的解析效率

每使用一批新的硅胶管，至少要测定一次吸附管的解析效率（按步骤 7.4）操作，每个化合物的解析效率应在 90%~105%之间。

附录 A
(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

在采样体积为20L（标况）时，方法检出限和测定下限见附表A。

附表 A 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限	测定下限
1	硝基苯	0.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
2	对-硝基甲苯	0.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
3	间-硝基甲苯	0.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
4	邻-硝基甲苯	0.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
5	对-硝基氯苯	0.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
6	间-硝基氯苯	0.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
7	邻-硝基氯苯	0.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

附表B.1~2中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

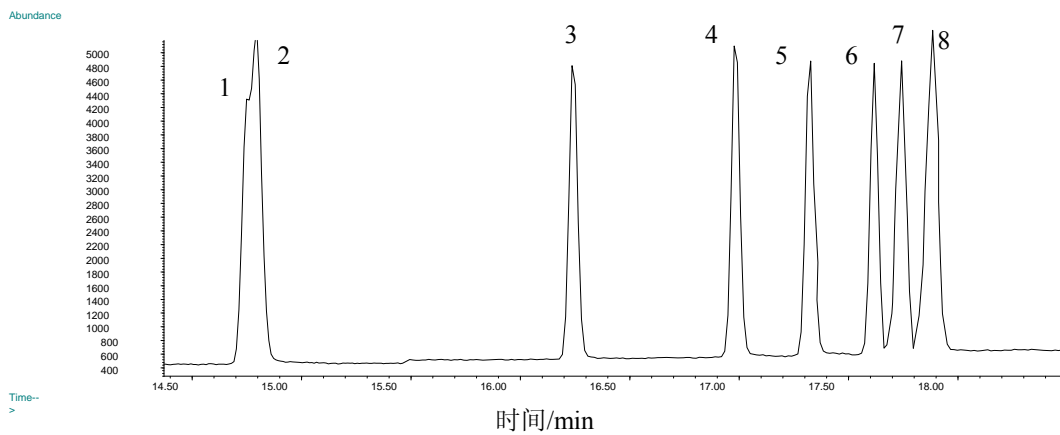
目标化合物	精密度数据汇总				
	平均值 (mg/m ³)	实验室内相 对标准偏差 RSDi(%)	实验室间相 对标准偏差 RSDo(%)	重复性限 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)
硝基苯	0.0098	4.2	6.0	0.0014	0.0021
	0.0515	3.4	3.2	0.0041	0.0060
	0.510	1.1	2.9	0.0308	0.0499
对-硝基甲苯	0.0099	8.4	2.6	0.0014	0.0015
	0.0505	2.4	2.4	0.0037	0.0048
	0.510	2.3	2.4	0.0330	0.0454
间-硝基甲苯	0.0099	10.1	3.7	0.0014	0.0017
	0.0515	1.8	3.2	0.0041	0.0060
	0.515	2.0	1.9	0.0308	0.0390
邻-硝基甲苯	0.0103	8.3	2.7	0.0013	0.0014
	0.0515	2.6	2.8	0.0037	0.0053
	0.515	2.9	2.7	0.0332	0.0491
对-硝基氯苯	0.0102	9.0	2.1	0.0014	0.0014
	0.0510	3.1	1.2	0.0047	0.0046
	0.505	1.7	1.3	0.0319	0.0344
间-硝基氯苯	0.0101	7.3	3.6	0.0013	0.0015
	0.0520	2.0	2.6	0.0040	0.0053
	0.505	2.3	1.6	0.0337	0.0384
邻-硝基氯苯	0.0100	7.4	3.8	0.0013	0.0016
	0.0510	2.3	0.5	0.0038	0.0036
	0.505	1.4	0.9	0.0263	0.0271

附表 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	0.0079	21.2	21.2 ± 4.5	78.8 ± 6.6
	废气	0.390	2.5	2.5 ± 2.1	97.5 ± 3.0
对-硝基甲苯	环境空气	0.0080	19.8	19.8 ± 3.5	80.2 ± 5.4
	废气	0.392	2.1	2.1 ± 2.0	97.9 ± 3.0
间-硝基甲苯	环境空气	0.0080	20.7	20.7 ± 3.9	79.3 ± 5.7
	废气	0.401	0.1	0.1 ± 1.8	100.1 ± 2.7
邻-硝基甲苯	环境空气	0.0082	18.5	18.5 ± 3.8	81.5 ± 5.7
	废气	0.390	2.7	2.7 ± 2.1	97.3 ± 3.3
对-硝基氯苯	环境空气	0.0083	16.9	16.9 ± 2.9	83.1 ± 4.5
	废气	0.399	0.2	0.2 ± 2.1	99.8 ± 3.0
间-硝基氯苯	环境空气	0.0082	17.8	17.8 ± 1.8	82.2 ± 2.7
	废气	0.394	1.6	1.6 ± 2.9	98.4 ± 4.2
邻-硝基氯苯	环境空气	0.0083	16.8	16.8 ± 5.3	83.2 ± 7.8
	废气	0.394	1.5	1.5 ± 2.4	98.5 ± 3.6

附录 C
(资料性附录)
硝基苯类化合物的参考色谱图

附图 1 为，按照前文 (7.1) 给出的分析参考条件进行测定，得到的 7 中硝基苯类化合物的参考色谱分离图。



附图 1 硝基苯类化合物在 HP-1 柱上的标准色谱图

组分出峰顺序: 1.硝基苯-d5, 2.硝基苯, 3.邻-硝基甲苯, 4.间-硝基甲苯, 5.对-硝基甲苯, 6.间-硝基氯苯, 7.对-硝基氯苯, 8.邻-硝基氯苯。