

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1261—2022

固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法

Stationary source emission—Determination of benzene and its analogies
—Bags sampling/Direct injection—gas chromatography

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2022-07-14 发布

2023-01-15 实施

生态环境部 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	2
7 样品	2
8 结果计算与表示.....	4
9 准确度	4
10 质量保证和质量控制.....	5
11 注意事项.....	5
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	6
附录 B（资料性附录） 方法的准确度	7



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源废气中苯系物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯和苯乙烯的气袋采样/直接进样-气相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省南京环境监测中心、江苏省镇江环境监测中心、苏州市吴中区环境监测站、生态环境部南京环境科学研究所、江苏省常州环境监测中心和江苏省环境监测中心。

本标准生态环境部 2022 年 7 月 14 日批准。

本标准自 2023 年 1 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中苯系物的气袋采样/直接进样气相色谱法。

本标准适用于固定污染源废气中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯和苯乙烯的测定。

当进样体积为 1.0 ml 时，方法检出限为 $0.2 \text{ mg/m}^3 \sim 0.6 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $0.8 \text{ mg/m}^3 \sim 2.4 \text{ mg/m}^3$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
HJ/T 373	固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范
HJ 732	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

3 方法原理

用气袋采集固定污染源废气中苯系物，取一定体积的样品直接注入带有氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪中分离测定分析。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

本方法可能产生的干扰来自于废气样品中的复杂成分，如：丁酮、正丁醇、乙酸乙酯，必要时可以使用气相色谱/质谱（GC/MS）定性确认。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

5.1 标准气体：含有苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯、苯乙烯待测化合物的有证标准气体，浓度标准偏差不高于 5%，并定期对其进行期间核查，保证标准气体的准确性。

5.2 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，用净化管净化。

5.3 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.4 助燃气：空气，用净化管净化。

5.5 标准气体稀释气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱仪：带有氢火焰离子化检测器（FID），可以配备带定量管的六通阀。
- 6.2 色谱柱：30 m（长）×0.53 mm（内径）×1.2 μm（膜厚），固定液为聚乙二醇，或其他等效色谱柱。
- 6.3 注射器：1 ml 具有良好气密性，全玻璃材质。
- 6.4 自动稀释系统：可自动稀释标准气体、样品的装置，质量流量计流量精度≤3%，见图 1。
- 6.5 真空采样箱：透明或有观察孔，具备足够强度的有机玻璃或不锈钢材质的密封容器，真空箱上盖可开启，高低四周边有密封条。
- 6.6 采样气袋：聚氟乙烯（PVF）材质或同等级的薄膜气袋，采样气袋的容积至少 1 L，用于制备气体标准品及采集样品。
- 6.7 样品保存容器：具有避光保温功能的容器，能够加热 100 °C。
- 6.8 样品保存加热箱：能将气态样品加热达到 100 °C 的加热容器。
- 6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

固定污染源废气采样位置、采样频次和采样时间的确定和采样操作按照 GB/T 16157 和 HJ/T 373、HJ/T 397、HJ 732 中有关规定执行。开启加热采样管电源，采样时将采样管加热并保持在 120 °C±5 °C（有防爆安全要求的除外），采样气袋须用样品气清洗至少 3 次，结束采样后，样品立即放入样品保存容器（6.7）保存，直至样品分析时取出。

7.2 全程序空白

每次采集样品应至少带 1 个全程空白样品。用标准气体稀释气（5.5）充满采样气袋（6.6）带至采样现场，样品采集后按照与样品运输和保存（7.3）相同条件带回实验室。

7.3 样品运输和保存

样品采集后，应置于样品保存容器（6.7）内运输和保存，带回实验室后应及时分析，在 3 d 内完成进样；需测定苯乙烯的样品，应在 12 h 内完成进样。

7.4 色谱分析参考条件

进样口温度：200 °C；检测器温度：280 °C；色谱柱升温程序：65 °C（保持 10 min），以 10 °C/min 升温到 100 °C（保持 5 min）；载气（5.2）流速：5.0 ml/min；燃烧气（5.3）流速：30 ml/min；助燃气（5.4）流速：300 ml/min；分流比为 2:1；进样量：1.0 ml。

7.5 校准

7.5.1 标准系列的制备

应制备至少 5 个浓度点的标准系列，采用自动稀释系统（6.4，见图 1）将苯系物标准气体（5.1）稀释不同倍数。标准系列浓度范围应根据待测样品的浓度设置，使得待测样品浓度点尽量落在工作曲线的

中间范围。参考浓度分别为 0.25 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.5 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、12.5 $\mu\text{mol/mol}$ 。或直接购置不同浓度水平的有证标准气体，用于绘制工作曲线。

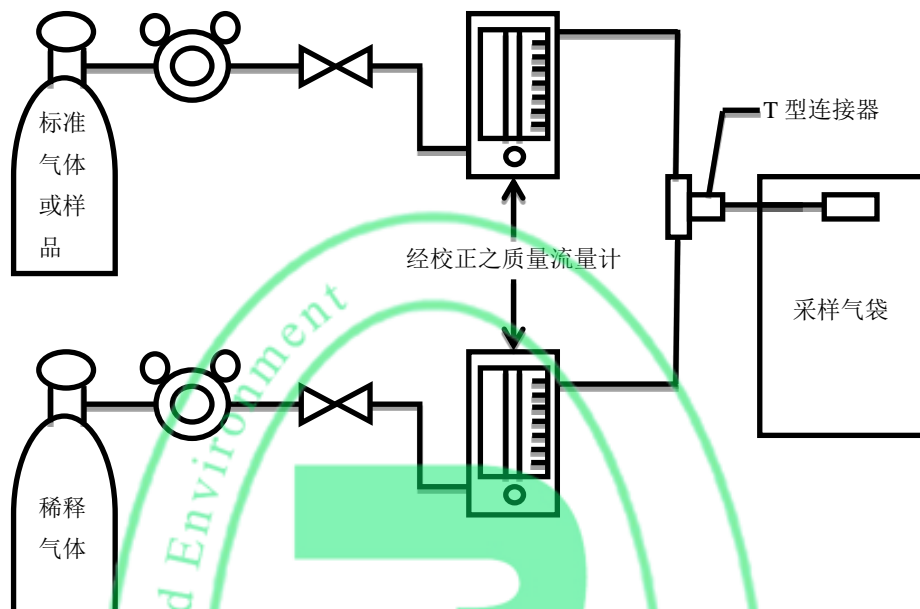


图 1 自动稀释系统示意图

7.5.2 工作曲线的建立

按照色谱分析参考条件（7.4）由低浓度到高浓度依次抽取 1.0 ml 标准系列（7.5.1），注入气相色谱仪测定，以苯系物浓度为横坐标，以峰面积或峰高为纵坐标，绘制工作曲线。

在本标准色谱分析参考条件下，8 种苯系物的参考色谱图见图 2。

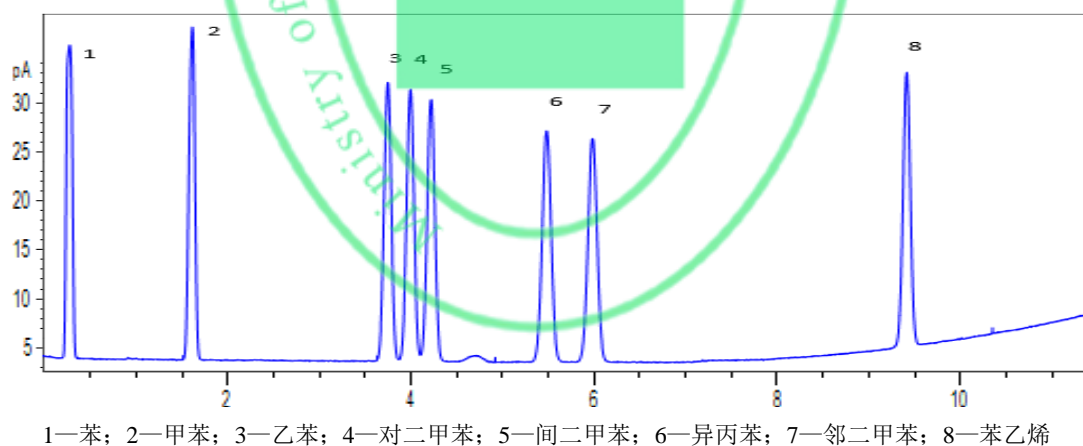


图 2 8 种苯系物标准样品参考气相色谱图（ $\rho=2.5 \mu\text{mol/mol}$ ）

7.6 试样测定

按照色谱分析参考条件（7.4）和制备标准系列（7.5.1）操作步骤，从采样气袋中取 1.0 ml 待测样品进行测定。或使用六通阀进样，进样时采样气袋挤压时间要保持在 45 s 以上方可完成进样。样品分析前需观察采样气袋，如果有液体凝结现象，则将样品放入样品保存加热箱（6.8）中，在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下加

热至液体凝结现象消除后迅速分析。当样品浓度高于标准曲线最高点时，应用标准气体稀释气（5.5）进行适当稀释。

7.7 空白试验

按照与试样测定（7.6）相同的条件对全程序空白（7.2）进行测定。

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。

8.2 结果计算

固定污染源废气中苯系物的浓度按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{(A_1 - a)}{b} \times \frac{M}{V_m} \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

A_1 ——样品中苯系物色谱峰面积或峰高， mv ；

a ——回归方程中的截距；

M ——目标物的摩尔质量， g/mol ；

D ——稀释倍数；

b ——回归方程中的斜率；

V_m ——摩尔体积， L/mol ，应按照相应质量标准和排放标准的要求，采用规定状态下气体的摩尔体积，参比状态下为 $24.5 \text{ L}/\text{mol}$ ，标准状态下为 $22.4 \text{ L}/\text{mol}$ 。

8.3 结果表示

当测定结果小于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，小数位数与方法检出限保持一致。

9 准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对苯系物浓度为 $0.25 \text{ } \mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $2.50 \text{ } \mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $25.0 \text{ } \mu\text{mol}/\text{mol}$ 有证标准气体进行了 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为： $2.7\% \sim 11\%$ ， $0.5\% \sim 6.7\%$ ， $0.2\% \sim 2.2\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： $1.6\% \sim 7.9\%$ ， $0.5\% \sim 3.2\%$ ， $0.2\% \sim 1.2\%$ ；重复性限分别为： $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 1.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $5.0 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 5.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为： $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $1.1 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 1.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $5.4 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 6.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。详见附录 B。实际样品实验室间相对标准偏差为： $1.37 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 12.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

6 家实验室分别对化工行业统一样品进行了分析测定，实验室间相对标准偏差为 $1.6\% \sim 6.7\%$ ，重复性限为 $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 2.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限为 $0.4 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 2.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，详见附录 B。

6 家实验室分别对涂装行业统一样品进行了分析测定，实验室间相对标准偏差为 $1.4\% \sim 12.4\%$ ，重

复性限为 $0.3 \text{ mg/m}^3 \sim 2.3 \text{ mg/m}^3$ ，再现性限为 $0.3 \text{ mg/m}^3 \sim 4.6 \text{ mg/m}^3$ ，详见附录 B。

9.2 正确度

6 家实验室分别对苯系物浓度为 $1.0 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 、 $5.0 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 、 $25.0 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 有证标准气体进行了 6 次重复测定。相对误差最终值分别为： $(-6.8 \pm 4.7) \% \sim (-11 \pm 6.8) \%$ ， $(-4.4 \pm 3.0) \% \sim (-0.7 \pm 1.9) \%$ ， $(-1.6 \pm 1.0) \% \sim (1.3 \pm 1.7) \%$ ，详见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 样品采集优先使用新采样气袋，如需要重复使用，必须在采样前进行空白气袋测试。将使用过的采样气袋注入高纯氮气后密封，室温下放置一段时间，放置时间应不少于实际监测时的样品保存时间，然后按照试样测定（7.6）步骤进行分析，若浓度低于方法检出限，可以继续使用该采样气袋，抽空气袋气体后保存；否则，必须弃用。

10.2 每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批），应分析 1 次标准曲线的中间浓度点标准气体，其测定结果与标准值间的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。若超出相对误差允许范围，应重新配制中间浓度点标准气体，若仍不能满足要求，应重新绘制校准曲线。

10.3 全程序空白样品的测定结果应低于方法检出限。

10.4 每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批），应至少分析 10% 的实验室内平行样，其测定结果的相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内。

11 注意事项

11.1 测定样品时环境温度宜保持在 $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以上，并尽量使环境温度保持恒定。

11.2 高浓度样品与低浓度样品、标准样品与低浓度样品交替分析时，会发生交叉污染，应及时清洗手动进样设备或六通进样阀。

11.3 采样气袋在 $60 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 80 \text{ } ^\circ\text{C}$ 下加热 30 min，可提高清洗效率；当样品的浓度高于 200 mg/m^3 时，会有残留影响，不宜继续使用。

11.4 当样品有液体凝结需要加热时，建立工作曲线的标准系列也应在相同的条件下加热。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表 A 中给出了方法的检出限和测定下限。

表 A 方法检出限和测定下限

序号	组分	CAS 号	检出限 (mg/m^3)	测定下限 (mg/m^3)
1	苯	71-43-2	0.2	0.8
2	甲苯	108-88-3	0.2	0.8
3	乙苯	100-41-4	0.2	0.8
4	对二甲苯	106-42-3	0.3	1.2
5	间二甲苯	108-38-3	0.2	0.8
6	异丙苯	98-82-8	0.2	0.8
7	邻二甲苯	95-47-6	0.2	0.8
8	苯乙烯	100-42-5	0.6	2.4

附 录 B
(资料性附录)
方法的精密度

表 B.1 和 B.2 给出了方法的精密度和正确度数据。

表 B.1 方法的精密度汇总表

序号	化合物名称	介质	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	苯	0.25	2.7~9.2	7.9	0.2	0.3
		2.50	0.5~1.6	1.1	0.2	0.4
		25.0	0.2~1.8	0.9	2.3	3.0
2	甲苯	0.25	4.5~8.4	2.4	0.2	0.2
		2.50	0.7~4.4	2.3	0.7	1.0
		25.0	0.5~2.2	0.2	4.2	4.5
		化工行业	—	2.0	0.4	0.6
3	乙苯	0.25	4.3~11	5.4	0.2	0.3
		2.50	1.4~3.9	0.5	1.0	1.1
		25.0	0.6~2.1	1.1	4.5	5.4
		涂装行业	—	5.4	0.8	1.8
4	对二甲苯	0.25	2.2~9.0	2.2	0.2	0.2
		2.50	1.2~6.7	2.5	1.3	1.5
		25.0	0.6~1.5	1.1	3.6	5.0
		化工行业	—	2.7	0.4	0.4
		涂装行业	—	5.7	0.8	0.9
5	间二甲苯	0.25	3.3~9.0	1.6	0.2	0.2
		2.50	1.4~6.5	2.2	1.2	1.3
		25.0	0.6~2.0	1.2	5.4	6.3
		化工行业	—	1.6	2.2	2.4
		涂装行业	—	3.0	2.3	4.6
6	异丙苯	0.25	3.1~8.1	3.0	0.2	0.2
		2.50	1.2~6.5	2.8	1.3	1.5
		25.0	0.7~2.1	0.2	5.0	5.4
		涂装行业	—	12	0.4	1.3
7	邻二甲苯	0.25	4.9~7.2	5.3	0.2	0.25
		2.50	1.0~5.6	3.2	1.3	1.6
		25.0	0.7~2.0	0.8	4.8	5.1
		化工行业	—	6.7	0.2	0.5
		涂装行业	—	1.4	0.3	0.3

续表

序号	化合物名称	介质	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
8	苯乙烯	0.25	3.4~9.6	3.9	0.3	0.3
		2.50	1.1~5.7	3.2	1.4	1.7
		25.0	0.6~1.6	0.8	4.7	5.2

表 B.2 方法的正确度汇总表

序号	化合物名称	标准物质浓度水平 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	相对误差最终值 $\overline{\text{RE}} \pm 2S_{\overline{\text{RE}}}$ (%)
1	苯	1.0	-11 ± 6.8
		5.0	-3.5 ± 1.0
		25.0	-1.3 ± 0.4
2	甲苯	1.0	-6.8 ± 9.4
		5.0	-0.7 ± 3.8
		25.0	-0.1 ± 2.4
3	乙苯	1.0	-7.9 ± 8.2
		5.0	-2.9 ± 5.2
		25.0	-1.0 ± 2.2
4	对二甲苯	1.0	-9.7 ± 7.4
		5.0	-3.3 ± 9.4
		25.0	-1.6 ± 2.0
5	间二甲苯	1.0	-6.8 ± 9.8
		5.0	-4.4 ± 3.0
		25.0	-0.4 ± 1.6
6	异丙苯	1.0	-11 ± 6.0
		5.0	-4.3 ± 4.2
		25.0	0.1 ± 2.6
7	邻二甲苯	1.0	-8.7 ± 9.8
		5.0	-4.0 ± 5.6
		25.0	0.9 ± 2.6
8	苯乙烯	1.0	-10 ± 8.4
		5.0	-2.9 ± 1.6
		25.0	1.3 ± 3.4