

载气流速：最佳流速 25mL/min 左右，用转子流量计在出气口监测流量。

F.4.6.2 仪器的启动

按仪器说明书启动仪器，将柱温设置成 50℃，仪器升温完毕后，进行检测。测量 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 量级，预热时间应不低于 30 min。

F.4.6.3 标准曲线的绘制

外标法：氨标准气体系列配制见表 F.4.1。

表 F.4.1

氨标准气体浓度 (mg/m^3)	氨储备气($100\text{mg}/\text{m}^3$)取样量 (mL)	用高纯氮气定容后体积 (mL)
1	1	100
0.8	0.8	100
0.5	0.5	100
0.3	0.3	100
0.1	100 μL	100

分别抽取上述浓度的氨标准气体各 1mL 进样，测量保留时间及峰高（峰面积）。根据保留时间对氨定性，以其峰高（峰面积）进行定量分析。每个浓度重复 3 次分析，取其中两次峰高（峰面积）接近者的平均值。分别以氨的浓度为横坐标，峰高（峰面积）平均值为纵坐标，绘制标准曲线。

F.4.6.4 样品的定性和定量分析

在相同的色谱条件下，从采样气袋中准确抽取被测样气 1mL 进样。根据保留时间对样品中的氨定性，并以其峰高（峰面积）进行定量分析。每个样品重复 3 次分析，取其中两次峰高（峰面积）接近者的平均值。

F.4.7 结果计算

根据氨标准曲线，对样品中的氨进行定量计算。

F.4.8 精密度和准确度

变异系数取决于进样误差（小于 5%）；准确度取决于标准气的不确定度（小于 2%）和仪器的稳定性（小于 1%）。

F.4.9 干扰和排除

采用椰子壳活性炭和 5A 分子筛排除、净化载气中的污染物，降低背景值，提高灵敏度，消除样品电离电位高于 10.6eV 的化学物质干扰；加之采用了气相色谱分离技术，选择合适的色谱分离条件，可以消除样品中其它有机杂质气体对被测物质的干扰。

F.5 靛酚蓝分光光度法

F.5.1 相关标准和依据

本方法主要依据 GB/T 18204.25 《公共场所空气中氨测定方法》。

F.5.2 原理

空气中氨吸收在稀硫酸中，在亚硝基铁氰化钠及次氯酸钠存在下，与水杨酸生成蓝绿色靛酚蓝染料，比色定量。

F.5.3 测定范围

本法检出限为 $0.2\mu\text{g}/10\text{mL}$ 。若采样体积为 20L 时，可测浓度范围为 $0.01\sim 0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

F.5.4 试剂和材料

F.5.4.1 无氨水

按 F.1.4.1 制备。

F.5.4.2 吸收液

0.005mol/L 硫酸溶液。量取 2.8mL 浓硫酸加入水中，用水稀释至 1000mL。临用时再稀释 10 倍。

F.5.4.3 水杨酸溶液（50g/L）

称取 10g 水杨酸[C₆H₄（OH）COOH]和 10.0g 柠檬酸钠（Na₃C₆H₅O₇·2H₂O），加水约 50mL，再加 55mL 氢氧化钠[c(NaOH)=2mol/L]，用水稀至 200 mL。此试剂稍有黄色，室温可稳定一个月。

F.5.4.4 亚硝基铁氰化钠溶液（10g/L）

称取 1.0g 亚硝基铁氰化钠[Na₂Fe(CN)₅·NO·2H₂O]溶于 100 mL 水中，储于冰箱中可稳定 1 个月。

F.5.4.5 次氯酸钠原液：次氯酸钠试剂，有效氯不低于 5.2%。

取 1mL 次氯酸钠原液，用碘量法标定其浓度。

标定方法：称取 2g 碘化钾于 250mL 碘量瓶中，加水 50mL 溶解。再加 1.00mL 次氯酸钠试剂，加 0.5mL（1+1）盐酸溶液，摇匀。暗处放置 3min，用 0.1000mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加入 1mL 5g/L 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去为终点。记录滴定所用硫代硫酸钠标准溶液的体积，平行滴定三次，消耗硫代硫酸钠标准溶液体积之差不应大于 0.04mL，取其平均值。已知硫代硫酸钠标准溶液的浓度，则次氯酸钠标准溶液浓度按下式计算。

$$\text{次氯酸钠标准溶液浓度 } c = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V}{1.00 \times 2}$$

式中：

c——次氯酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V——滴定时所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

C(Na₂S₂O₃)——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L。

F.5.4.6 次氯酸钠使用液[c(NaClO)=0.05mol/L]

用 2 mol/L NaOH 溶液稀释标定好的次氯酸钠标准溶液成 0.05 mol/L 的使用液，存于冰箱中可保存 2 个月。

F.5.4.7 氨标准溶液

准确称取 0.3142g 经 105℃干燥 2h 的氯化铵（NH₄Cl）。用少量水溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用吸收液稀释至刻度。此液 1.00 mL 含 1mg 的氨。临用时，再用吸收液稀释成 1.00 mL 含 1 μg 氨的标准溶液。

F.5.5 仪器和设备

F.5.5.1 空气采样器；

F.5.5.2 气泡吸收管：10mL；

F.5.5.3 具塞比色管：10mL；

F.5.5.4 分光光度计：可用波长为 697.5nm；

F.5.5.5 玻璃容器：经校正的容量瓶、移液管；

F.5.5.6 聚四氟乙烯管（或玻璃管）：内径 6~7 mm。

F.5.6 采样和样品保存

F.5.6.1 采样

用一个内装 10 mL 吸收液的气泡吸收管，以 0.5L/min 流量，采气 20L。并记录采样时的温度和大气压力。采样后，样品在室温保存，于 24h 内分析。

F.5.6.2 样品保存

采集好的样品，应尽快分析。必要时于 2℃~5℃下冷藏，可贮存 1 周。

F.5.7 分析步骤

F.5.7.1 标准曲线的绘制

按表 F5.1 在 10 mL 比色管中制备标准系列。

表 F5.1 氨标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液体积/ mL	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.00
水体积/ 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

向以上各管分别加入 0.50mL 水杨酸溶液，混匀；再加入 0.1mL 亚硝基铁氰化钠溶液和 0.1mL 次氯酸钠使用液，混匀，室温下放置 60min 后，在波长 697.5nm 下，用 10mm 比色皿，以蒸馏水作参比，测定各管的吸光度。以氨含量 (μg) 为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线，计算回归曲线的斜率，以斜率的倒数为样品测定的计算因子 B_s ($\mu\text{g}/\text{吸光度}$)。校准曲线的斜率应为 0.081 ± 0.003 。

F.5.7.2 样品的测定

试样溶液用吸收液定容到 10mL，取一定量试样溶液（吸取量视试样浓度而定）于 10mL 比色管中，再用吸收液稀释到 10mL。以下步骤按 F.5.7.1 进行分光光度测定，再用 10 mL 吸收液，进行空白试验。

F.5.8 结果计算

F.5.8.1 将采样体积按 4.7.7 换算成标准状态下的体积。

F.5.8.2 空气中氨浓度用下式计算：

$$c = \frac{(A - A_0)B_s \cdot D}{V_0}$$

式中：

c ——试样中的氨含量， mg/m^3 ；

A ——样品溶液吸光度；

A_0 ——试剂空白液吸光度；

B_s ——由 F.5.7.1 测得的计算因子， $\mu\text{g}/\text{吸光度}$ ；

V_0 ——标准状况下的采样体积，L；

D ——分析时样品溶液的稀释倍数。

F.5.9 灵敏度、线性范围、精密度、准确度

F.5.9.1 灵敏度：10mL 吸收液中含有 $1.0 \mu\text{g}$ 氨应有 0.081 吸光度。

F.5.9.3 线性范围：10mL 样品溶液中含有 $0 \sim 10.0 \mu\text{g}$ 氨。

F.5.9.4 精密度：10mL 吸收液中氨含量为 $1.0 \sim 10.0 \mu\text{g}$ ，重复测定的相对标准偏差为 2.5%。

F.5.9.5 准确度：样品溶液中加入 $1.0 \sim 7.0 \mu\text{g}/10\text{mL}$ 的氨，其回收率为 95%~109%。

F.5.10 干扰和排除

样品中含有三价铁等金属离子、硫化物和有机物时，干扰测定。处理方法如下：

F.5.10.1 除金属离子：加入柠檬酸钠溶液可消除常见离子的干扰；

F.5.10.2 除硫化物：若样品因产生异色而引起干扰（如硫化物存在时为绿色）时，可在样品溶液中加入稀盐酸而去除干扰；

F.5.10.3 除有机物：有些有机物（如甲醛），生成沉淀干扰测定，可在比色前用 0.1mol/L 的盐酸溶液将吸收液酸化到 $\text{pH} \leq 2$ 后，煮沸即可除去。

附 录 G
(规范性附录)
室内空气中臭氧的测定方法

空气中臭氧的测定方法主要有靛蓝二磺酸钠分光光度法、紫外光度法和化学发光法。

G.1 靛蓝二磺酸钠的分光光度法

G.1.1 相关标准和依据

本方法主要依据 GB/T15437 《环境质量 臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠的分光光度法》。

G.1.2 原理

空气中的臭氧，在磷酸盐缓冲溶液存在下，与吸收液中蓝色的靛蓝二磺酸钠等摩尔反应，褪色生成靛红二磺酸钠。在 610nm 处测定吸光度，根据蓝色减褪的程度定量空气中臭氧的浓度。

G.1.3 测定范围

当采样体积为 30L 时，最低检出浓度为 0.01mg/m³。当采样体积为 (5~30) L，时，本法测定空气中臭氧的浓度范围为 0.030~1.200 mg/m³。

G.1.4 仪器

G.1.4.1 采样导管：用玻璃管或聚四氟乙烯管，内径约为 3mm，尽量短些，最长不超过 2m，配有朝下的空气入口。

G.1.4.2 多孔玻板吸收管：10mL。

G.1.4.3 空气采样器。

G.1.4.4 分光光度计。

G.1.4.5 恒温水浴或保温瓶。

G.1.4.6 水银温度计：精度为±5℃。

G.1.4.7 双球玻璃管：长 10cm，两端内径为 6mm，双球直径为 15mm。

G.1.5 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和重蒸馏水或同等纯度的水。

G.1.5.1 溴酸钾标准贮备溶液 C (1/6KBrO₃)=0.1000mol/L：称取 1.3918g 溴酸钾（优级纯，180℃烘 2h）溶解于水，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

G.1.5.2 溴酸钾—溴化钾标准溶液 C (1/6KBrO₃)=0.0100mol/L：吸取 10.00mL 溴酸钾标准贮备溶液于 100mL 容量瓶中，加入 1.0g 溴化钾 (KBr)，用水稀释至标线。

G.1.5.3 硫代硫酸钠标准贮备溶液 C (Na₂S₂O₃)=0.1000mol/L。

G.1.5.4 硫代硫酸钠标准工作溶液 C (Na₂S₂O₃)=0.0050mol/L：临用前，准确量取硫代硫酸钠标准贮备溶液用水稀释 20 倍。

G.1.5.5 硫酸溶液：(1+6) (V/V)。

G.1.5.6 淀粉指示剂溶液，2.0g/L：称取 0.20g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入 100mL 沸水中，煮沸至溶液澄清。

G.1.5.7 磷酸盐缓冲溶液 C (KH₂PO₄—Na₂HPO₄)=0.050mol/L：称取 6.8g 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄) 和 7.1g 无水磷酸氢二钠 (Na₂HPO₄)，溶解于水，稀释至 1000mL。

G.1.5.8 靛蓝二磺酸钠 (C₆H₁₈O₈S₂Na₂ 简称 IDS)，分析纯。

G.1.5.9 IDS 标准贮备溶液：称取 0.25g 靛蓝二磺酸钠 (IDS)，溶解于水，移入 500mL 棕色容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，24h 后标定。此溶液于 20℃ 以下暗处存放可稳定两周。

标定方法：吸取 20.00mL IDS 标准贮备溶液于 250mL 碘量瓶中，加入 20.00mL 溴酸钾—溴化钾标准溶液，再加入 50mL 水，盖好瓶塞，放入 16℃±1℃ 水浴或保温瓶中，至溶液温度与水温平衡时，

加入 5.0mL (1+6) 硫酸溶液, 立即盖好瓶塞, 混匀并开始计时, 在 16°C ± 1°C 水浴中, 于暗处放置 35min ± 1min。加入 1.0g 碘化钾 (KI) 立即盖好瓶塞摇匀至完全溶解, 在暗处放置 5min 后, 用硫代硫酸钠标准工作溶液滴定至红棕色刚好褪去呈现淡黄色, 加入 5mL 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色消褪呈现亮黄色。两次平行滴定所用硫代硫酸钠标准工作溶液的体积之差不得大于 0.10mL。IDS 溶液相当于臭氧的质量浓度 C (O₃, μg/mL) 按下式计算:

$$C(O_3, \mu g / ml) = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V} \times 12.00 \times 10^3$$

式中:

C₁——溴酸钾—溴化钾标准溶液的浓度, mol/L;

V₁——溴酸钾—溴化钾标准溶液的体积, mL;

C₂——滴定用硫代硫酸钠标准工作溶液的浓度, mol/L;

V₂——滴定用硫代硫酸钠标准工作溶液的体积, mL;

V——IDS 标准贮备溶液的体积, mL;

12.00——臭氧的摩尔质量 (1/4O₃), g/mol。

G.1.5.10 IDS 标准工作溶液: 将标定后的 IDS 标准贮备溶液用磷酸盐缓冲溶液, 稀释成每毫升相当于 1.0 μg 臭氧的 IDS 标准工作溶液。此溶液于 20°C 以下暗处存放, 可稳定一周。

G.1.5.11 IDS 吸收液: 将 IDS 标准贮备溶液用磷酸盐缓冲溶液稀释成每毫升相当于 2.5 μg 或 5.0 μg 臭氧的 IDS 吸收液。此溶液于 20°C 以下暗处存放, 可使用一月。

G.1.5.12 活性炭吸附管, 60~80 目: 临用前在氮气保护下 400°C 烘 2h, 冷却至室温, 装入双球玻璃管中, 两端用玻璃棉塞好, 密封保存。

G.1.6 采样

G.1.6.1 样品的采集: 用内装 10.00mL IDS 吸收液的多孔玻板吸收管, 罩上黑布套, 以 0.5L/min 的流量采气 5~30 L。

G.1.6.2 零空气样品的采集: 采样的同时, 用与采样所用吸收液同一批配制的 IDS 吸收液, 在吸收管入口端串接一支活性炭吸附管, 按样品采集方法采集零空气样品。

G.1.6.3 注意事项: 当吸收管中的吸收液褪色约 50% 时, 应立即停止采样。当确信空气中臭氧浓度较低, 不会穿透时, 可用棕色吸收管采样。

每批样品至少采集两个零空气样品。

在样品的采集、运输及存放过程中应严格避光。样品于室温暗处存放至少可稳定 3d。

G.1.7 步骤

G.1.7.1 标准曲线的绘制

取六支 10mL 具塞比色管, 按表 G.1.1 制备标准系列。

表 G.1.1 臭氧标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
IDS 标准工作溶液 (mL)	10.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0
磷酸盐缓冲溶液 (mL)	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
臭氧含量 (μg/mL)	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

各管摇匀, 用 10mm 比色皿, 在 610nm 处, 以水为参比测量吸光度。以臭氧含量为横坐标, 以零管样品的吸光度 (A₀) 与各标准样品管的吸光度 (A) 之差 (A₀-A) 为纵坐标, 用最小二乘法计算标准曲线的回归方程:

$$y = bx + a$$

式中:

y——A₀-A;

x——臭氧含量, μg/mL;

b——回归方程的斜率，吸光度： $\text{mL}/\mu\text{g}/10\text{mm}$ ；

a——回归方程的截距。

G.1.7.2 样品测定

在吸收管的入口端串接一个玻璃尖嘴，用吸耳球将吸收管中的溶液挤入到一个 25mL 或 50mL 棕色容量瓶中。第一次尽量挤净，然后每次用少量磷酸盐缓冲溶液，反复多次洗涤吸收管，洗涤液一并挤入容量瓶中，再滴加少量水至标线。按绘制标准曲线步骤测量样品的吸光度。

G.1.7.3 零空气样品的测定

用与样品溶液同一批配制的 IDS 吸收液，按样品的测定步骤测定零空气样品的吸光度。

G.1.8 计算

$$c = \frac{(A_0 - A - a) \cdot V}{b \cdot V_0}$$

式中：

c——臭氧浓度；

A_0 ——零空气样品的吸光度；

A——样品的吸光度；

a——标准曲线的截距；

V——样品溶液的总体积，mL；

b——标准曲线的斜率，吸光度 $\cdot \text{mL}/\mu\text{g}/10\text{mm}$ ；

V_0 ——换算为标准状态的采样体积，L。

所得结果表示至小数点后 3 位。

G.1.9 说明

G.1.9.1 六个实验室绘制 IDS 标准曲线的斜率在 $0.431\sim 0.467$ 吸光度 $\cdot \text{mL}/\mu\text{g}/10\text{mm}$ 之间，平均吸光度为 0.449。

G.1.9.2 六个实验室测定浓度范围在 $0.088\sim 0.946 \text{ mg}/\text{m}^3$ 之间的臭氧标准气体，重复性变异系数小于 10%，相对误差小于 5%。

G.1.9.3 六个实验室测定三个浓度水平的 IDS 标准溶液（平行测定 6 次），精密度见表 G.1.2。

G.1.2 测定 IDS 溶液的精密密度

浓度 (mg/L)	重复性		再现性	
	S_r	r	S_R	R
0.085	0.0011	0.003	0.0038	0.011
0.537	0.016	0.004	0.0064	0.018
0.918	0.0014	0.004	0.0107	0.030

G.1.10 干扰

二氧化氮使臭氧的测定结果偏高，约为二氧化氮质量浓度的 6%。

空气中二氧化硫、硫化氢、过氧乙酰硝酸酯（PAN）和氟化氢的浓度分别高于 750、110、1800 和 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，干扰臭氧的测定。

空气中氯气、二氧化氯的存在使臭氧的测定结果偏高。但在一般情况下，这些气体的浓度很低，不会造成显著误差。

G.2 紫外光度法

G.2.1 相关标准和依据

本方法主要依据 GB/T15438 《环境质量 臭氧的测定 紫外光度法》。

G.2.2 术语

G.2.2.1 零空气：不含能使臭氧分析仪产生可检测响应的空气，也不含与臭氧发生反应的一氧化碳、乙烯等物质。

G.2.2.2 传递标准：一个仪器及相关的操作程序或一个方法，能准确测量并重现与一级标准有定量相关性的臭氧浓度标准。

G.2.3 原理

当空气样品以恒定的流速进入仪器的气路系统，样品空气交替地或直接进入吸收池或经过臭氧涤去器再进入吸收池，臭氧对 254nm 波长的紫外光有特征吸收，零空气样品通过吸收池时被光检测器检测的光强度为 I_0 ，臭氧样品通过吸收池时被光检测器检测的光强度为 I ， I/I_0 为透光率。每经过一个循环周期，仪器的微处理系统根据朗伯一比耳定律求出臭氧浓度。

G.2.4 测定范围

臭氧的测定范围为 $2.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.001\text{mL}/\text{m}^3$) 至 $2 \text{mg}/\text{m}^3$ ($1\text{mL}/\text{m}^3$)。

G.2.5 试剂和材料

G.2.5.1 采样管线：采用玻璃、聚四氟乙烯等不与臭氧起化学反应的惰性材料。

G.2.5.2 颗粒物滤膜：滤膜及其它支撑物应由聚四氟乙烯等不与臭氧起化学反应的惰性材料制成。应能脱除可改变分析器性能、影响臭氧测定的所有颗粒物。

注：①滤膜孔径为 $5 \mu\text{m}$ ；

②通常：新滤膜需要在工作环境中适应 5~15 min 后再使用。

G.2.5.3 零空气：来源不同的零空气可能含有不同的残余物质，因此，在测定 I_0 时，向光度计提供零气的气源与发生臭氧所用的气源相同。

G.2.6 仪器

G.2.6.1 紫外臭氧分析仪

G.2.6.1.1 紫外吸收池：紫外吸收池应用不与臭氧起化学反应的惰性材料制成，并具有良好的机械稳定性。吸收池的臭氧损失不能大于 5%。光路长度为已知值的 99.5%。

G.2.6.1.2 紫外灯：所产生的紫外光被检测器接受的 254nm 的辐射至少占 99.5%。

G.2.6.1.3 光检测器：能满足在 254nm 波长下测量的灵敏度要求。浓度测量标准偏差不超过 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ (0°C , 101.325kPa) 或浓度的 3%。

G.2.6.1.4 臭氧涤去器：空气样品经过臭氧涤去器以后进入吸收池由光检测器测出 I_0 ，臭氧涤去器的平均寿命由生产厂家给出。然而实际寿命由采样环境而定。当臭氧涤去器对环境中的臭氧反应明显降低、线性检验精度 $>1\%$ 时则应更换臭氧涤去器。

G.2.6.1.5 采样泵：采样泵安装在气路的末端，抽吸空气流过臭氧分析仪，并能在仪器所需的流量和压力条件下运转。

G.2.6.1.6 流量控制器：控制流过臭氧分析仪的空气流量恒定在选定流量值的 $\pm 2\%$ 以内。

G.2.6.1.7 流量计：流量值在要求值的 $\pm 2\%$ 范围以内。

G.2.6.1.8 温度指示器：能测量紫外吸收池的温度，准确度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

G.2.6.1.9 压力指示器：能测量紫外吸收池的压力，准确度为 $\pm 0.1\text{kPa}$ 。

G.2.6.2 校准用主要设备

G.2.6.2.1 一级紫外臭氧校准仪：一级紫外臭氧校准仪仅用于一级校准用。只能通入清洁、干燥、过滤过的气体，而不可以直接采集空气。只能放在干净的专用的试验室内，必须固定避免震动。可将紫外臭氧校准仪通过传递标准作为现场校准的共同标准。一级紫外臭氧校准仪其吸收池要能通过 254nm 波长的紫外光，通过吸收池的 254nm 波长的紫外光至少要有 99.5% 被检测器所检测。吸收池的长度，不应大于已知长度的 $\pm 0.5\%$ 。臭氧在气路中的损失不能大于 5%。

G.2.6.2.2 臭氧发生器：能发生稳定浓度的臭氧，并在整个校准周期内臭氧的流量要保持均匀。

G.2.6.2.3 输出多支管：输出多支管应用不与臭氧起化学反应的惰性材料，如玻璃、聚四氟乙烯塑料等。直径要保证与仪器连接处及其他输出口压力降可忽略不计。系统必须有排出口，以保证多支管

内压力为大气压，防止空气倒流。

G.2.7 步骤

G.2.7.1 紫外臭氧分析仪的校准

G.2.7.1.1 一级标准校准

G.2.7.1.1.1 原理

用臭氧发生器制备不同浓度的臭氧，将一级紫外臭氧校准仪和臭氧分析仪连接在输出多支管上同时进行测定。将臭氧分析仪测定的臭氧浓度值对一级紫外臭氧校准仪的测定值做图，即得出臭氧分析仪的校准曲线。

G.2.7.1.1.2 臭氧分析仪的校准步骤

a. 通电使整个校准系统预热和稳定 48h。

b. 零点校准。调节零空气的流量，使零空气流量必须超过接在输出多支管上的校准仪与分析仪的总需要量，以保证无环境空气抽入多支管的排出口。让分析仪和校准仪同时采集零空气直至获得稳定的响应值（零空气需稳定输出 15min）。然后调节校准仪的零点电位器至零。同时调节分析仪的零点电位器。分别记录臭氧校准仪和臭氧分析仪对零空气的稳定响应值。

c. 调节臭氧发生器，发生臭氧分析仪满量程 80%的臭氧浓度。

d. 跨度调节。让分析仪和校准仪同时采集臭氧，直至获得稳定的响应值（臭氧需稳定输出 15min）。调节分析仪的跨度电位器，使之与校准仪的浓度指示值一致。分别记录臭氧校准仪与臭氧分析仪臭氧标气的稳定响应值。

如果满量程跨度调节作了大幅度的调节，则应重复步骤 c~d 再检验零点和跨度。

e. 多点校准。调节臭氧发生器，在臭氧分析仪满量程标度范围内，至少发生 5 个臭氧浓度，对每个发生的臭氧浓度分别测定其稳定的输出值，并分别记录臭氧校准仪与臭氧标准仪对每个浓度的稳定响应值。

f. 绘制标准曲线。以臭氧分析仪的响应值（ mg/m^3 ）为 Y 轴。以臭氧浓度（臭氧校准仪的响应值）为 X 轴作校准曲线。所得的校准曲线应符合下式的线性方程。

$$\text{O}_3 (\text{mg}/\text{m}^3) = b \times [\text{臭氧分析仪的响应值}] + a$$

g. 用最小二乘法公式计算校准曲线的 b、a 和 γ 值。a 值应小于满量程浓度值的 1%，b 值应在 0.99~1.01 之间， γ 值应大于 0.9999。

G.2.7.1.2 传递标准校准

在不具备一级校准仪和不方便使用一级标准的情况下，可以用传递标准校准。传递校准可采用紫外臭氧校准仪和靛蓝二磺酸钠分光光度法。用于传递校准的紫外臭氧校准仪只能用于校准。

G.2.7.2 臭氧分析仪的操作

接通电源，打开仪器主电源开关，仪器至少预热一小时。待仪器稳定后连接气体采样管线进行现场测定。记录臭氧的浓度。

G.2.8 结果的表示

G.2.8.1 臭氧浓度的计算

报告结果时使用 mg/m^3 。仪器参数以 mL/m^3 计时换算成 mg/m^3 。臭氧 mL/m^3 与 mg/m^3 的换算关系为： $1\text{mL}/\text{m}^3 = 2.141 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

G.2.8.2 精密度

五个实验室重复测定浓度在 0.014~1.198 mg/m^3 的臭氧，浓度在 0.014~0.020 mg/m^3 之间时重复性变异系数小于 9.0%；浓度在 0.020~1.198 mg/m^3 之间其变异系数小于 5.0%。相对标准偏差小于 1.0%。

G.2.9 干扰

本方法不受常见气体的干扰，但少数有机物如苯及苯胺等（见表 G.2.1），在 254nm 处吸收紫外光，对臭氧的测定产生正干扰。除此之外，当被测室内空气颗粒物浓度超过 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，也对臭氧的测定产生影响。

表 G.2.1 对紫外臭氧测定仪产生干扰的某些化学物质

干扰物质 ($1\text{mL}/\text{m}^3$ 计)	响应 (以%浓度计)
苯乙烯	20
反式-1-甲基苯乙烯	>100
苯甲醛	5
<i>o</i> -甲氧甲酚	12
硝基甲酚	100

下列物质在浓度低于 $1\text{mL}/\text{m}^3$ 时不产生反应：甲苯、过氧硝酸乙酰酯、丁二酮-2, 3、过氧硝酸苯酰酯、硝酸甲酯、硝酸正丙酯、硝酸正丁酯。

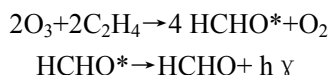
G.3 化学发光法

G.3.1 相关标准和依据

本方法主要依据 ISO 10313 《Ambient air - Determination of the mass concentration of ozone - Chemiluminescence method》。

G.3.2 原理

臭氧分析器是根据臭氧和乙烯气相发光反应的原理制成的。样气被连续抽进仪器的反应室与乙烯反应产生激发态的甲醛 (HCHO^*)。当 HCHO^* 回到基态时，放出光子 ($h\nu$)。反应式如下：



发射 300~600 nm 的连续光谱，峰值波长为 435nm。所发光的强度与臭氧浓度呈线性关系，从而测得臭氧浓度。

G.3.3 最低检出浓度

本法最低检出浓度为 $0.005\text{mg}/\text{m}^3$ 。

G.3.4 仪器和设备

G.3.4.1 臭氧分析器

仪器主要技术指标如下：

测量范围： $0\sim 2.0 \text{mg}/\text{m}^3$ ；

响应时间（达到最大值 90%）： $< 1\text{min}$ ；

线性误差： $< \pm 2\%$ 满刻度；

重现性： $< \pm 2\%$ 满刻度；

零点漂移： $< \pm 2\%$ 满刻度（24h 内）；

跨度漂移： $< \pm 2\%$ 满刻度（24h 内）；

噪音： $< \pm 1\%$ 满刻度。

G.3.4.2 臭氧标准气体发生装置： 臭氧浓度用紫外光度法标定。

G.3.5 试剂和材料

G.3.5.1 活性炭： 粒状；

G.3.5.2 5A 分子筛： 粒状；

G.3.5.3 乙烯钢瓶气： 纯度 99.5% 以上。

G.3.6 采样

空气样品通过聚四氟乙烯导管，以仪器要求的流量抽入仪器。

G3.7 分析步骤

按仪器说明书要求进行启动（一般要预热 2h）、调零和校准等操作，然后进行现场测定。

G3.8 计算

G3.8.1 读取臭氧浓度 (mg/m^3)。

G3.8.2 根据测定时的气温和大气压力，将浓度测量值换算成标准状态下浓度。

G3.9 干扰

臭氧与乙烯气相发光反应，发射 300~600 nm 的连续光谱，峰值波长为 435nm。由于此光谱范围与通常的光电倍增管的光谱特性相吻合，因此共存组分的干扰极少。

附 录 H
(规范性附录)
室内空气中甲醛的测定方法

空气中甲醛的测定方法很多,主要有 AHMT 分光光度法、乙酰丙酮分光光度法、酚试剂分光光度法、气相色谱法、电化学传感器法等。

H.1 AHMT分光光度法

H.1.1 相关标准和依据

本方法主要依据 GB/T16129 《居住区大气中甲醛卫生检验标准方法 分光光度法》

H.1.2 原理

空气中甲醛与 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1, 2, 4-三氮杂茂在碱性条件下缩合,然后经高碘酸钾氧化成 6-巯基-5-三氮杂茂[4, 3-b]-S-四氮杂苯紫红色化合物,其色泽深浅与甲醛含量成正比。

H.1.3 测定范围

本方法测定范围为 2mL 样品溶液中含 0.2~3.2 μg 甲醛。若采样流量为 1L/min,采样体积为 20L,则测定浓度范围为 0.01~0.16 mg/m^3 。

H.1.4 试剂和材料

本法所用试剂除注明外,均为分析纯;所用水均为无有机物水。

H.1.4.1 吸收液:称取 1g 三乙醇胺、0.25g 偏重亚硫酸钠和 0.25g 乙二胺四乙酸二钠溶于水中并稀释至 1000mL。

H.1.4.2 0.5%4-氨基-3-联氨-5-巯基-1, 2, 4-三氮杂茂(简称 AHMT)溶液:称取 0.25gAHMT 溶于 0.5mol/L 盐酸中,并稀释至 50mL,此试剂置于棕色瓶中,可保存半年。

H.1.4.3 5mol/L 氢氧化钾溶液:称取 28.0g 氢氧化钾溶于 100mL 水中。

H.1.4.4 1.5%高碘酸钾溶液:称取 1.5g 高碘酸钾溶于 0.2mol/L 氢氧化钾溶液中,并稀释至 100mL,于水浴上加热溶解,备用。

H.1.4.5 0.1000mol/L 碘溶液:称量 40g 碘化钾,溶于 25mL 水中,加入 12.7g 碘。待碘完全溶解后,用水定容至 1000mL。移入棕色瓶中,暗处贮存。

H.1.4.6 1mol/L 氢氧化钠溶液:称量 40g 氢氧化钠,溶于水中,并稀释至 1000mL。

H.1.4.7 0.5mol/L 硫酸溶液:取 28mL 浓硫酸缓慢加入水中,冷却后,稀释至 1000mL。

H.1.4.8 硫代硫酸钠标准溶液[c(Na₂S₂O₃)=0.1000mol/L]:可购买标准试剂配制。

H.1.4.9 0.5%淀粉溶液:将 0.5g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状后,再加入 100mL 沸水,并煮沸 2~3 min 至溶液透明。冷却后,加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌保存。

H.1.4.10 甲醛标准贮备溶液:取 2.8mL 含量为 36%~38%甲醛溶液,放入 1L 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液 1mL 约相当于 1mg 甲醛。

H.1.4.11 甲醛标准贮备溶液:取 2.8mL 甲醛溶液(含甲醛 36%~38%)于 1L 容量瓶中,加 0.5mL 硫酸并用水稀释至刻度,摇匀。其准确浓度用下述碘量法标定。

甲醛标准贮备溶液的标定:精确量取 20.00mL 甲醛标准贮备溶液,置于 250mL 碘量瓶中。加入 20.00mL0.0500mol/L 碘溶液和 15mL1mol/L 氢氧化钠溶液,放置 15min。加入 20mL0.5mol/L 硫酸溶液,再放置 15min,用 0.1000mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定,至溶液呈现淡黄色时,加入 1mL0.5%淀粉溶液,继续滴定至刚使蓝色消失为终点,记录所用硫代硫酸钠溶液体积。同时用水作试剂空白滴定。甲醛溶液的浓度用下式计算:

$$c = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 15}{20}$$

式中：

- c——甲醛标准贮备溶液中甲醛浓度，mg/mL；
- V₁——滴定空白时所用硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；
- V₂——滴定甲醛溶液时所用硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；
- M——硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度，mol/L；
- 15——甲醛的换算值。

取上述标准溶液稀释 10 倍作为贮备液，此溶液置于室温下可使用 1 个月。

H.1.4.12 甲醛标准溶液：用时取上述甲醛贮备液，用吸收液稀释成 1.00mL 含 2.00 μg 甲醛。

H.1.5 仪器和设备

- H.1.5.1 气泡吸收管：有 5mL 和 10mL 刻度线；
- H.1.5.2 空气采样器；
- H.1.5.3 10mL 具塞比色管；
- H.1.5.4 分光光度计。

H.1.6 采样

用一个内装 5mL 吸收液的气泡吸收管，以 1.0L/min 流量，采气 20L。并记录采样时的温度和大气压力。

H.1.7 分析步骤

H.1.7.1 标准曲线的绘制

用标准溶液绘制标准曲线：取 7 支 10mL 具塞比色管，按下表制备标准色列管。

甲醛标准色列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液，mL	0.0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6
吸收溶液，mL	2.0	1.9	1.8	1.6	1.2	0.8	0.4
甲醛含量，μg	0.0	0.2	0.4	0.8	1.6	2.4	3.2

各管加入 1.0mL 5mol/L 氢氧化钾溶液，1.0mL 0.5% AHMT 溶液，盖上管塞，轻轻颠倒混匀三次，放置 20min。加入 0.3mL 1.5% 高碘酸钾溶液，充分振摇，放置 5min。用 10mm 比色皿，在波长 550nm 下，以水作参比，测定各管吸光度。以甲醛含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归线的斜率，以斜率的倒数作为样品测定计算因子 B_s (μg/吸光度)。

H.1.7.2 样品测定

采样后，补充吸收液到采样前的体积。准确吸取 2mL 样品溶液于 10mL 比色管中，按制作标准曲线的操作步骤测定吸光度。

在每批样品测定的同时，用 2mL 未采样的吸收液，按相同步骤作试剂空白值测定。

H.1.8 结果计算

H.1.8.1 将采样体积按 4.7.7 换算成标准状态下的采样体积。

H.1.8.2 空气中甲醛浓度按下式计算：

$$c = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_0} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中：

- c——空气中甲醛浓度，mg/m³；
- A——样品溶液的吸光度；

- A_0 ——试剂空白溶液的吸光度；
 B_S ——计算因子，由 H.1.7.1 求得， $\mu\text{g}/\text{吸光度值}$ ；
 V_0 ——标准状态下的采样体积，L；
 V_1 ——采样时吸收液体积，mL；
 V_2 ——分析时取样品体积，mL。

H.1.9 灵敏度、检出限、重现性、回收率

H.1.9.1 灵敏度：本法标准曲线的直线回归后的斜率 b 为 0.175 吸光度。

H.1.9.2 检出限：3 个实验室测定本法检出限平均值为 $0.13\ \mu\text{g}$ 。

H.1.9.3 重现性：当甲醛含量为 1.0、2.0、 $3.0\ \mu\text{g}/2\text{mL}$ 时，3 个实验室重复测定的变异系数的平均值分别为 3.3%、3.0%、2.6%。

H.1.9.4 回收率：4 个实验室加标量在 $0.5\sim 3.0\ \mu\text{g}$ 范围时，其回收率范围为 93%~99%，平均回收率为 97%。

H.1.10 干扰

乙醛、丙醛、正丁醛、丙烯醛、丁烯醛、乙二醛、苯（甲）醛、甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、异戊醇、乙酸乙酯无影响；空气中共存的二氧化氮和二氧化硫对测定无干扰。

H.2 酚试剂分光光度法

H.2.1 相关标准和依据

本方法主要依据 GB/T18204.26 《公共场所空气中甲醛测定方法》。

H.2.2 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。根据颜色深浅，比色定量。

H.2.3 测量范围

测定范围为 $0.1\sim 1.5\ \mu\text{g}$ ，采样体积为 10L 时，可测浓度范围 $0.01\sim 0.15\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

H.2.4 试剂

本法中所用水均为重蒸馏水或去离子交换水；所用的试剂纯度一般为分析纯。

H.2.4.1 吸收液原液：称量 0.10g 酚试剂 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SN}(\text{CH}_3)\text{C}:\text{NNH}_2\cdot\text{HCl}]$ ，简称 MBTH]，加水溶解，置于 100mL 容量瓶中，加水至刻度。放冰箱中保存，可稳定三天。

H.2.4.2 吸收液：量取吸收原液 5mL，加 95mL 水，即为吸收液。采样时，临用现配。

H.2.4.3 1%硫酸铁铵溶液：称量 1.0g 硫酸铁铵 $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O})$ 用 0.1mol/L 盐酸溶解，并稀释至 100mL。

H.2.4.4 0.1000mol/L 碘溶液：称量 40g 碘化钾，溶于 25mL 水中，加入 12.7g 碘。待碘完全溶解后，用水定容至 1000mL。移入棕色瓶中，暗处贮存。

H.2.4.5 1mol/L 氢氧化钠溶液：称量 40g 氢氧化钠，溶于水中，并稀释至 1000mL。

H.2.4.6 0.5mol/L 硫酸溶液：取 28mL 浓硫酸缓慢加入水中，冷却后，稀释至 1000mL。

H.2.4.7 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1000\text{mol}/\text{L}]$ ：可购买标准试剂配制。

H.2.4.8 0.5%淀粉溶液：将 0.5g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状后，再加入 100mL 沸水，并煮沸 2~3 min 至溶液透明。冷却后，加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌保存。

H.2.4.9 甲醛标准贮备溶液：取 2.8mL 含量为 36%~38% 甲醛溶液，放入 1L 容量瓶中，加水稀释至刻度。此溶液 1mL 约相当于 1mg 甲醛。其准确浓度可按 H.1.4.11 方法标定。

H.2.4.10 甲醛标准溶液：临用时，将甲醛标准贮备溶液用水稀释成 1.00mL 含 $10\ \mu\text{g}$ 甲醛溶液，立即再取此溶液 10.00mL，加入 100mL 容量瓶中，加入 5mL 吸收原液，用水定容至 100mL，此液 1.00mL 含 $1.00\ \mu\text{g}$ 甲醛，放置 30min 后，用于配制标准色列。此标准溶液可稳定 24h。

H.2.5 仪器和设备

H.2.5.1 大型气泡吸收管：10mL；

H.2.5.2 空气采样器；

H.2.5.3 具塞比色管：10mL；

H.2.5.4 分光光度计。

H.2.6 采样

用一个内装 5mL 吸收液的大型气泡吸收管，以 0.5L/min 流量，采气 10L。并记录采样点的温度和大气压力。采样后样品在室温下应在 24h 内分析。

H.2.7 分析步骤

H.2.7.1 标准曲线的绘制

取 10mL 具塞比色管，用甲醛标准溶液按表 H.2.1 制备标准系列。

表 H.2.1 甲醛标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7	8
标准溶液, mL	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00
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

各管中，加入 0.4mL 1% 硫酸铁铵溶液，摇匀。放置 15min。用 1cm 比色皿，在波长 630nm 下，以水作参比，测定各管溶液的吸光度。以甲醛含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制曲线，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_g ($\mu\text{g}/\text{吸光度}$)。

H.2.7.2 样品测定

采样后，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 5mL。按 H.2.7.1 测定吸光度 (A)；在每批样品测定的同时，用 5mL 未采样的吸收液作试剂空白，测定试剂空白的吸光度 (A_0)。

H.2.8 结果计算

H.2.8.1 将采样体积按 4.7.7 换算成标准状态下采样体积。

H.2.8.2 空气中甲醛浓度按下式计算：

$$c = \frac{(A - A_0) \times B_g}{V_0}$$

式中：

c——空气中甲醛浓度， mg/m^3 ；

A——样品溶液的吸光度；

A_0 ——空白溶液的吸光度；

B_g ——由 H.2.7.1 项得到的计算因子， $\mu\text{g}/\text{吸光度}$ ；

V_0 ——换算成标准状态下的采样体积，L。

H.2.9 方法特性

H.2.9.1 灵敏度

本法灵敏度为 $2.8 \mu\text{g}/\text{吸光度}$ 。

H.2.9.2 检出下限

本法最低检出浓度为 $0.056 \mu\text{g}$ 甲醛。

H.2.9.3 再现性：当甲醛含量为 0.1, 0.6, $1.5 \mu\text{g}/5\text{mL}$ 时，重复测定的变异系数分别为 5%、5%、3%。

H.2.9.4 回收率：当甲醛含量 $0.4\sim 1.0 \mu\text{g}/5\text{mL}$ 时，样品加标回收率为 93%~101%。

H.2.10 干扰和排除

二氧化硫共存时，使测定结果偏低。可将气样先通过硫酸锰滤纸过滤器，予以排除。

硫酸锰滤纸的制备：取 10mL 浓度为 100mg/mL 的硫酸锰水溶液，滴加到 250cm² 玻璃纤维滤纸上，风干后切成碎片，装入 1.5 mm×150 mm 的 U 型玻璃管中。采样时，将此管接在甲醛吸收管之前。此法制成的硫酸锰滤纸，吸收二氧化硫的效能受大气湿度影响很大，当相对湿度大于 88%、采气速度 1L/min、二氧化硫浓度为 1mg/m³ 时，能消除 95% 以上的二氧化硫，此滤纸可维持 50h 有效。当相对湿度为 15%~35% 时，吸收二氧化硫的效能逐渐降低。相对湿度很低时，应换用新制的硫酸锰滤纸。

H.3 气相色谱法

H.3.1 相关标准和依据

本方法主要依据 GB/T18204.26 《公共场所空气中甲醛测定方法》

H.3.2 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 0V-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 (峰面积) 定量。

H.3.3 检出下限

检出下限为 0.2 μg/mL (进样品洗脱液 5 μL)。

H.3.4 试剂和材料

本法所用试剂纯度为分析纯；水为二次蒸馏水。

H.3.4.1 二硫化碳：需重新蒸馏进行纯化。

H.3.4.2 2, 4-DNPH 溶液：称取 0.5mg 2, 4-DNPH 于 250mL 容量瓶中，用二氯甲烷稀释到刻度。

H.3.4.3 2mol/L 盐酸溶液。

H.3.4.4 吸附剂：10g 6201 担体 (60~80 目)，用 40mL 2, 4-DNPH 二氯甲烷饱和溶液分二次涂敷，减压、干燥，备用。

H.3.4.5 甲醛标准溶液：配制和标定方法见 AHMT 分光光度法。

H.3.5 仪器及设备

H.3.5.1 采样管：内径 5mm、长 100mm 玻璃管，内装 150mg 吸附剂，两端用玻璃棉堵塞，用胶帽密封，备用。

H.3.5.2 空气采样器：流量范围为 0.2~10 L/min，流量稳定。采样前和采样后用皂膜流量计校准采样系统的流量，误差小于 5%。

H.3.5.3 具塞比色管：5mL。

H.3.5.4 微量注射器：10 μL，体积刻度应校正。

H.3.5.5 气相色谱仪：带氢火焰离子化检测器。

H.3.5.6 色谱柱：长 2m、内径 3mm 的玻璃柱，内装固定相 (0V-1) 和色谱担体 Shimadex (80~100 目)。

H.3.6 采样

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) 2mol/L 盐酸溶液后，再用玻璃棉堵好。将加入盐酸溶液的一端垂直朝下，另一端与采样进气口相连，以 0.5L/min 的速度，抽气 50L。采样后，用胶帽套好，并记录采样点的温度和大气压。

H.3.7 分析步骤

H.3.7.1 气相色谱测试条件

分析时，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。

色谱柱：柱长 2m，内径 3mm 的玻璃管，内装 0V-1+Shimalitew 担体。

柱温：230℃。

检测室温度：260℃。

气化室温度：260℃。

载气（N₂）流量：70mL/min。

氢气流量：40mL/min。

空气流量：450mL/min。

H.3.7.2 绘制标准曲线和测定校正因子

在作样品测定的同时，绘制标准曲线或测定校正因子。

H.3.7.2.1 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）2mol/L 盐酸溶液。然后，用微量注射器分别准确加入甲醛标准溶液（1.00mL 含 1mg 甲醛），制成在采样管中的吸附剂上甲醛含量在 0~20 μg 范围内有五个浓度点标准管，再填上玻璃棉，反应 10min。再将各标准管内吸附剂分别移入五个 5mL 具塞比色管中，各加入 1.0mL 二硫化碳，稍加振摇，浸泡 30min，即为甲醛洗脱溶液标准系列。然后，取 5.0 μL 各个浓度点的标准洗脱液，进色谱柱，得色谱峰和保留时间。每个浓度点重复做三次，测量峰高（峰面积）的平均值。以甲醛的浓度（μg/mL）为横坐标，平均峰高或峰面积为纵坐标，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_g。

H.3.7.2.2 测定校正因子：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，重复做三次，得峰高（峰面积）的平均值和保留时间。按下式计算因子：

$$f = \frac{c_0}{h - h_0}$$

式中：

f——校正因子；

c₀——标准溶液浓度，μg/mL；

h——标准溶液平均峰高（峰面积）；

h₀——试剂空白溶液平均峰高（峰面积）。

H.3.7.3 样品测定

采样后，将采样管内吸附剂全部移入 5mL 具塞比色管中，加入 1.0mL 二硫化碳，稍加振摇，浸泡 30min。取 5.0 μL 洗脱液，按绘制标准曲线或测量校正因子的操作步骤进样测定。每个样品重复做三次，用保留时间确认甲醛的色谱峰，测量其峰高（峰面积），得峰高（峰面积）的平均值。

在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。

H.3.8 计算

H.3.8.1 用标准曲线法按下式计算空气中甲醛的浓度：

$$c = \frac{(h - h_0) \cdot B_g \cdot V_1}{V_0 \cdot E_s}$$

式中：

c——空气中甲醛浓度，mg/m³；

h——样品溶液峰高（峰面积）的平均值；

h₀——试剂空白溶液峰高（峰面积）的平均值；

B_g——用标准溶液制备标准曲线得到的计算因子；

V₁——样品洗脱溶液总体积，mL；

E_s——由实验确定的平均洗脱效率；

V₀——换算成标准状态下的采样体积，L。

H.3.8.2 用单点校正法按下式计算空气中甲醛的浓度:

$$c = \frac{(h - h_0) \cdot f}{V_0 \cdot E_s} \cdot V_1$$

式中:

c——空气中甲醛浓度, mg/m^3 ;

h——样品溶液峰高(峰面积)的平均值;

h_0 ——试剂空白溶液峰高(峰面积)的平均值;

f——用单点校正法得到的校正因子;

V_0 ——换算成标准状态下的采样体积, L;

E_s ——由实验确定的平均洗脱效率;

V_1 ——样品洗脱溶液总体积, L。

H.4 乙酰丙酮分光光度法

H.4.1 相关标准和依据

本方法主要依据 GB/T15516—1995《空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》。

H.4.2 原理

甲醛气体经水吸收后,在 pH=6 的乙酸-乙酸铵缓冲溶液中,与乙酰丙酮作用,在沸水浴条件下,迅速生成稳定的黄色化合物,在波长 413nm 处测定。

H.4.3 最低检出浓度

本方法的检出限为 $0.25 \mu\text{g}$,在采样体积为 30L 时,最低检出浓度为 $0.008 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

H.4.4 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和按 H.4.4.1 条制备的水。

H.4.4.1 不含有机物的蒸馏水:加少量高锰酸钾的碱性溶液于水中再行蒸馏即得(在整个蒸馏过程中水应始终保持红色,否则应随时补加高锰酸钾)。

H.4.4.2 吸收液:不含有机物的重蒸馏水。

H.4.4.3 乙酸铵 ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$)。

H.4.4.4 冰乙酸 (CH_3COOH): $\rho = 1.055$ 。

H.4.4.5 乙酰丙酮溶液, 0.25% (V/V):称 25g 乙酸铵,加少量水溶解,加 3mL 冰乙酸及 0.25mL 新蒸馏的乙酰丙酮,混匀再加水至 100mL,调整 pH=6.0,此溶液于 $2^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 贮存,可稳定一个月。

H.4.4.6 0.1000mol/L 碘溶液:称量 40g 碘化钾,溶于 25mL 水中,加入 12.7g 碘。待碘完全溶解后,用水定容至 1000mL。移入棕色瓶中,暗处贮存。

H.4.4.7 1mol/L 氢氧化钠溶液:称量 40g 氢氧化钠,溶于水中,并稀释至 1000mL。

H.4.4.8 0.5mol/L 硫酸溶液:取 28mL 浓硫酸缓慢加入水中,冷却后,稀释至 1000mL。

H.4.4.9 0.1000mol/L 硫代硫酸钠标准溶液:可购买标准试剂配制。

H.4.4.10 0.5%淀粉溶液:将 0.5g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状后,再加入 100mL 沸水,并煮沸 2~3 min 至溶液透明。冷却后,加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌保存。

H.4.4.11 甲醛标准贮备溶液:取 2.8mL 含量为 36%~38% 甲醛溶液,放入 1L 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液 1mL 约相当于 1mg 甲醛。其准确浓度可按 H.1.4.11 方法标定。

H.4.4.12 甲醛标准使用溶液:用水将甲醛标准储备液稀释成 $5.00 \mu\text{g}/\text{mL}$ 甲醛标准使用液,甲醛标准使用液应临用时现配。

H.4.5 仪器

H.4.5.1 空气采样器;

H.4.5.2 皂膜流量计;

- H.4.5.3 气泡吸收管：10mL；
- H.4.5.4 具塞比色管：10mL。带5mL刻度，经校正；
- H.4.5.5 分光光度计；
- H.4.5.6 空盒气压表；
- H.4.5.7 水银温度计：0℃~100℃；
- H.4.5.8 pH酸度计；
- H.4.5.9 水浴锅。

H.4.6 样品的采集和保存

日光照射能使甲醛氧化，因此在采样时选用棕色吸收管，在样品运输和存放过程中，都应采取避光措施。棕色气泡吸收管装5mL吸收液，以0.5~1.0 L/min的流量，采气45min以上。采集好的样品于室温避光贮存，2d内分析完毕。

H.4.7 步骤

H.4.7.1 校准曲线的绘制

取7支10mL具塞比色管按下表配制标准色列：

管号	0	1	2	3	4	5	6
甲醛(5.00 μg/mL), mL	0.0	0.1	0.4	0.8	1.2	1.6	2.00
甲醛, μg	0.0	0.5	2	4	6	8	10

于上述标准系列中，用水稀释定容至5.0mL刻线，加0.25%乙酰丙酮溶液2.0mL，混匀，置于沸水浴中加热3min，取出冷却至室温，用1cm吸收池，以水为参比，于波长413nm处测定吸光度。将上述系列标准溶液测得的吸光度A值扣除试剂空白（零浓度）的吸光度A₀值，便得到校准吸光度y值，以校准吸光度y为纵坐标，以甲醛含量x(μg)为横坐标，绘制标准曲线，或用最小二乘法计算其回归方程式。注意“零”浓度不参与计算。

$$y=bx+a$$

式中：

a——校准曲线截距；

b——校准曲线斜率。

由斜率倒数求得校准因子：B_s=1/b。

H.4.7.2 样品测定

取5mL样品溶液试样（吸取量视试样浓度而定）于10mL比色管中，用水定容至5.0mL刻线，以下步骤按H.4.7.1进行分光光度测定。

H.4.7.3 空白试验

现场未采样空白吸收管的吸收液按H.4.7.1进行空白测定。

H.4.8 结果表示

H.4.8.1 计算公式

试样中甲醛的吸光度y用下式计算。

$$y=A_s - A_b$$

式中：

A_s——样品测定吸光度；

A_b——空白试验吸光度。

试样中甲醛含量x(μg)用下式计算：

$$x = \frac{y-a}{b} \times \frac{V_1}{V_2} \text{ 或 } x = (y-a)B_s \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中：

V_1 ——定容体积，mL；

V_2 ——测定取样体积，mL。

室内空气中甲醛浓度 $c(\text{mg}/\text{m}^3)$ 用下式计算：

$$c = \frac{X}{V_{\text{nd}}}$$

式中：

V_{nd} ——所采气样在标准状态下的体积，L。

H.4.8.2 精密度和准确度

经六个实验室分析含甲醛 2.96mg/L 和 3.55mg/L 的两个统一样品，重复性标准偏差为 0.035mg/L 和 0.028mg/L，重复性相对标准偏差为 1.2% 和 0.79%，再现性标准偏差 0.068mg/L 和 0.13mg/L，再现性相对标准偏差为 2.3% 和 3.6%，加标回收率为 100.3%~100.8%。在四个实验室分析中加标回收率为 95.3%~104.2%。

H.4.9 干扰

当甲醛浓度为 $20 \mu\text{g}/10\text{mL}$ 时，共存 8mg 苯酚（400 倍），10mg 乙醛（500 倍），600mg 铵离子（30000 倍）无干扰影响；共存 SO_2 小于 $20 \mu\text{g}$ ， NO_x 小于 $50 \mu\text{g}$ ，甲醛回收率不低于 95%。

H.5 电化学传感器法

H.5.1 原理

由泵抽入的样气通过电化学传感器，受扩散和吸收控制的甲醛气体分子在适当的电极电压下发生氧化反应，产生的扩散电流与空气中甲醛的浓度成正比。

H.5.2 测定范围

本法可测浓度范围为 $0\sim 10 \text{mg}/\text{m}^3$ 。最低检测质量浓度 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

H.5.3 仪器和设备

H.5.3.1 电化学甲醛测定仪 主要技术指标如下。

抽气泵：流量 $1\text{L}/\text{min}$ ，校准后，抽气流量不得改变。

量程： $0\sim 10 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

重复性误差： $\leq \pm 2.5\%$ 满量程。

零点漂移： $\leq \pm 0.03 \text{mg}/\text{m}^3$ ，连续 8h。

跨度漂移： $\leq \pm 0.03 \text{mg}/\text{m}^3$ ，连续 8h。

响应时间： $t_{95\%} \leq 5\text{min}$ 。

H.5.3.2 甲醛标准气配制装置

H.5.4 试剂和材料

H.5.4.1 99.99%高纯氮。

H.5.4.2 甲醛扩散管： $2\sim 50 \mu\text{g}/\text{min}$ ，总不确定度为 5%。

H.5.4.3 活性炭过滤管。

H.5.5 测定步骤

按仪器说明书完成仪器启动、调零和校正。

H.5.5.1 测定仪充电：在使用前 24h 给仪器安上电池，充电。

H.5.5.2 零点校准：将活性炭过滤器安装在仪器进气口，开启抽气泵，稳定后通过零点调节器将指示值调至零。

H.5.5.3 跨度校准：将甲醛标准气体接至仪器进样口，通标准气体稳定后，通过跨度调节器将浓度指示值调至标准气体质量浓度值。

H.5.5.4 调零和跨度校准步骤重复两次。

H.5.5.5 样品测定

将仪器带到现场，可连续进行测定，直读甲醛浓度测定值。记录现场测定时气温和大气压力。

H.5.6 计算

H.5.6.1 如果仪器读数（c）是体积浓度（mL/m³），可按下式换算成标准状态（0℃，101.3kPa）的质量浓度 c₀（mg/m³）：

$$c_0 = \frac{c \times 30.30}{B}$$

式中：

B——标准状态下气体摩尔体积，在 0℃，101.3kPa 时 B=22.41L/mol；

30.30——甲醛摩尔质量。

H.5.6.2 如果仪器浓度是质量浓度，可按下式换算成标准状态下浓度。

$$c_0 = c \times \frac{T}{T_0} \times \frac{P_0}{P} = c \times \frac{273 + t}{273} \times \frac{101.3}{P}$$

式中：

c₀——换算成标准状态的浓度，mg/m³；

c——仪器读数，mg/m³；

T₀——标准状态下的热力学温度，273K；

T——测定时现场热力学温度，K；

t——现场气温值，℃；

P₀——标准状态下大气压力，101.3kPa；

P——测定时大气压力值，kPa。

H.5.7 方法特性

对所有配制的甲醛标准气重复 6 次以上，仪器测定的相对标准差小于 5%，分析仪测定值和标准值的相对误差小于 2%。

H.5.8 干扰及排除

H₂S（0.05mg/m³）、SO₂（0.75mg/m³）、乙醇（25mg/m³）、氨水（1.0mg/m³）和甲醇（5.0mg/m³）对测量有干扰，分别相当于甲醛浓度 0.13mg/m³，0.07mg/m³，0.04mg/m³，0.03mg/m³ 和 0.01mg/m³。乙醛、NO₂、苯酚和丙酮对测定没有影响。

附录 I

(规范性附录)

室内空气中苯、甲苯、二甲苯的测定方法

苯系物的测定方法主要是气相色谱法。二硫化碳毒性大，不利于分析人员的健康，应慎用，建议优先选用热解吸方法。另外，可选用与标准分析方法规定不同，但可满足分析要求的其它色谱柱。

I.1 毛细管气相色谱法

I.1.1 相关标准和依据

本方法主要依据 GB11737 《居住区大气中苯、甲苯和二甲苯卫生检验标准方法—气相色谱法》。

I.1.2 原理

空气中苯、甲苯、二甲苯用活性炭管采集，然后用二硫化碳提取出来。用氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分析，以保留时间定性，峰高（峰面积）定量。

I.1.3 测定范围

采样量为 20L 时，用 1mL 二硫化碳提取，进样 1 μ L，苯的测定范围为 0.025~20 mg/m³，甲苯为 0.05~20 mg/m³，二甲苯为 0.1~20 mg/m³。

I.1.4 试剂和材料

I.1.4.1 苯：色谱纯。

I.1.4.2 甲苯：色谱纯。

I.1.4.3 二甲苯：色谱纯。

I.1.4.4 二硫化碳：分析纯，需经纯化处理，保证色谱分析无杂峰。

二硫化碳的纯化方法：二硫化碳用 5%的浓硫酸甲醛溶液反复提取，直至硫酸无色为止，用蒸馏水洗二硫化碳至中性，再用无水硫酸钠干燥，重蒸馏，贮于冰箱中备用。

I.1.4.5 椰子壳活性炭：20~40 目，用于装活性炭采样管。

I.1.4.6 纯氮：99.99%。

I.1.5 仪器和设备

I.1.5.1 活性炭采样管：用长 150mm，内径 3.5~4.0 mm 的玻璃管，装入 100mg 椰子壳活性炭，两端用少量玻璃棉固定。装好管后再用纯氮气于 300 $^{\circ}$ C ~350 $^{\circ}$ C 温度条件下吹 5~10 min，然后套上塑料帽封紧管的两端。此管放于干燥器中可保存 5d。若将玻璃管熔封，此管可稳定三个月。

I.1.5.2 空气采样器。经校正。

I.1.5.3 注射器：1mL，经校正。

I.1.5.4 微量注射器：1 μ L，10 μ L，经校正。

I.1.5.5 具塞刻度试管：2mL。

I.1.5.6 气相色谱仪：附氢火焰离子化检测器。

I.1.5.7 色谱柱：非极性石英毛细管柱。

I.1.6 采样和样品保存

在采样地点打开活性炭管，两端孔径至少 2mm，与空气采样器入气口垂直连接，以 0.5L/min 的速度，抽取 25L 空气。采样后，将管的两端套上塑料帽，并记录采样时的温度和大气压力。样品可保存 5d。

I.1.7 分析步骤

I.1.7.1 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，制定能分析苯、甲苯、二甲苯的最佳色谱分析条件。

I.1.7.2 绘制标准曲线和测定计算因子：在与样品分析的相同条件下，绘制标准曲线和测定计算因子。

于 5.0mL 容量瓶中，先加入少量二硫化碳，用 1 μ L 微量注射器准确取一定量的苯、甲苯和二甲苯（20 $^{\circ}$ C 时，1 μ L 苯重 0.8787mg，甲苯重 0.8669mg，邻、间、对二甲苯分别重 0.8802、0.8642、0.8611mg）分别注入容量瓶中，加二硫化碳至刻度，配成一定浓度的储备液。临用前取一定量的储备液用二硫化碳逐级稀释成苯、甲苯、二甲苯含量分别为：0.5、1.0、2.0、4 μ g/mL 的标准液。取 1 μ L 标准液进样，测量保留时间及峰高（峰面积）。每个浓度重复 3 次，取峰高（峰面积）的平均值。分别以苯、甲苯和二甲苯的含量（ μ g/mL）为横坐标，平均峰高（峰面积）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 B_s 作样品测定的计算因子。

I.1.7.3 样品分析：将采样管中的活性炭倒入具塞刻度试管中，加 1.0mL 二硫化碳，塞紧管塞，放置 1h，并不时振摇。取 1 μ L 进样，用保留时间定性，峰高（峰面积）定量。每个样品作三次分析，求峰高（峰面积）的平均值。同时，取一个未经采样的活性炭管按样品管同时操作，测量空白管的平均峰高（峰面积）。

I.1.8 结果计算

I.1.8.1 将采样体积按 4.7.7 换算成标准状态下的采样体积。

I.1.8.2 空气中苯、甲苯和二甲苯的浓度按下式计算：

$$c = \frac{(h - h') \cdot B_s}{V_0 \cdot E_s}$$

式中：

c ——空气中苯或甲苯、二甲苯的浓度，mg/m³；

h ——样品峰高（峰面积）的平均值；

h' ——空白管的峰高（峰面积）；

B_s ——由 I.1.7.2 得到的计算因子；

E_s ——由实验确定的二硫化碳提取的效率；

V_0 ——标准状况下采样体积，L。

I.1.9 方法特性

I.1.9.1 检测下限：采样量为 10L 时，用 1mL 二硫化碳提取，进样 1 μ L 时，苯、甲苯和二甲苯检测下限分别为 0.025 mg/m³、0.05 mg/m³ 和 0.1 mg/m³。

I.1.9.2 线性范围：10⁶。

I.1.9.3 精密度：苯的浓度为 8.78 和 21.9 μ g/mL 的液体样品，重复测定的相对标准偏差 7% 和 5%，甲苯浓度为 17.3 和 43.3 μ g/mL 液体样品，重复测定的相对标准偏差分别为 5% 和 4%，二甲苯浓度为 35.2 和 87.9 μ g/mL 液体样品，重复测定的相对标准偏差为 5% 和 7%。

I.1.9.4 准确度：对苯含量为 0.5，21.1 和 200 μ g 的回收率分别为 95%，94% 和 91%，甲苯含量为 0.5，41.6 和 500 μ g 的回收率分别为 99%，99% 和 93%，二甲苯含量为 0.5，34.4 和 500 μ g 的回收率分别为 101%，100% 和 90%。

I.1.10 干扰和排除

空气中水蒸气或水雾量太大，以至在炭管中凝结时，严重影响活性炭的穿透容量和采样效率。空气湿度在 90% 时，活性炭管的采样效率仍然符合要求。空气中的其他污染物干扰由于采用了气相色谱分离技术，选择合适的色谱分离条件就可以消除。

I.2 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定——气相色谱法

I.2.1 相关标准及依据

本方法主要依据 GB/T 14677 《空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法》。

I.2.2 原理

用充填 Tenax-GC 的采样管，在常温条件下，富集室内空气中甲苯、二甲苯，采样管连入气相色

谱分析系统后，经加热将吸附成分全量导入附有氢焰离子化检测器的气相色谱仪进行分析。在一定浓度范围内，甲苯、二甲苯、苯乙烯的含量与峰面积（或峰高）成正比。

I.2.3 检出限

按加热解吸分析时基线噪声 5 倍峰高所对应的成分量计算，本标准方法甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯的检出限分别为 1.0~2.0 ng，按 1L 采样体积计算，各成分的方法检出限分别为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 。

I.2.4 试剂和材料

I.2.4.1 载气和辅助气体

I.2.4.1.1 载气：氮气，纯度 99.99%，用装 5A 分子筛和活性炭净化管净化。

I.2.4.1.2 燃烧气：氢气，纯度 99.9%。

I.2.4.1.3 助燃气：空气。

I.2.4.2 配制标准样品使用的试剂

I.2.4.2.1 甲苯 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$)、对二甲苯 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$]、邻二甲苯 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$] 均为色谱纯。

I.2.4.2.2 二硫化碳 (CS_2)：分析纯（有毒），经色谱测定无干扰成分。如有干扰则需用全玻璃蒸馏器重新蒸馏，收集 46℃ 的馏分。

I.2.4.3 采样管

采样管的材质为硬质玻璃，长 15cm，内径 4mm，壁厚 0.5mm，一侧为可与注射器针头相接的磨口，内充填 0.5g Tenax-GC 或具有等效的吸附剂，两端充填少许石英棉固定，管两头分别用硅橡胶塞和不锈钢针头（针头前以硅橡胶塞密封）塞紧。新充填的采样管需在 200℃ 条件下通氮气老化 30min（氮气流量 100mL/min）。每次采样前需对采样管加热通氮气处理，并经色谱检验无成分残留杂质。每次处理后，采样前后总计存放时间不应超过二天并避光保存。

I.2.5 仪器

I.2.5.1 气相色谱仪。

I.2.5.2 记录器。

I.2.5.3 检测器：氢焰离子化检测器。

I.2.5.4 色谱柱

I.2.5.4.1 色谱柱类型：填充柱。

I.2.5.4.2 色谱柱的特征：材质为硬质玻璃，长 2m，内径 3~4 mm。

I.2.5.4.3 担体：80~100 目 Chromsorb G · DMCS。

I.2.5.4.4 固定液

I.2.5.4.4.1 名称及其化学性质：有机皂土-34(Benrane)，最高使用温度 200℃；邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)，最高使用温度 160℃。

I.2.5.4.4.2 液相载荷量：DNP 2.5%，Benrane 2.5%。

I.2.5.4.4.3 涂渍固定液的方法：称取有机皂土 0.525g 和 DNP0.378g，置入圆底烧瓶中，加入 60mL 苯，于 90℃ 水浴中回流 3h，再加入载体 15g 继续回流 2h 后，将固定相转移至培养皿中，在红外灯下边烘烤边摇动至松散状态，再静置烘烤 2h 后即可装柱。

I.2.5.4.5 色谱柱的制备

I.2.5.4.5.1 色谱柱的填充方法：将色谱柱的尾端（接检测器一端）用石英棉塞住，接真空泵，柱的另一端通过软管接一漏斗，开动真空泵后，使固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内，边装边轻敲色谱柱使充填均匀，充填完毕后，用石英棉塞住色谱柱另一端。

I.2.5.4.5.2 色谱柱的老化：将充填好的色谱柱在 150℃ 以 20~30 mL/min 通氮气，连续老化 24h。

I.2.5.4.6 柱效能和分离度：在给定条件下，被测成分色谱峰的分离度大于 1.0。

I.2.5.5 加热解吸装置

I.2.5.5.1 加热管的制备：在一根长为 12cm，内径可穿入采样管的玻璃管外，依次缠上铝箔和玻璃

丝带各一层后，固定带玻璃丝套管的热电偶丝，测温点置于管中部，再以 0.5cm 间距均匀缠上加热线（1kW 电炉丝伸直截取部分套上玻璃丝套管），外缠上一层玻璃丝带。

I.2.5.5.2 加热管供电温控器：输出功率大于加热管功率，输出电压在不低于 60V 范围内连续可调，温度控制上限不低于 300℃ 的温度控制器。

I.2.5.6 气路转换系统：采用色谱用气路转换阀，将气体入口与载气源连接，气体出口一侧与色谱仪原载气入口相接，另一侧连接 1~2m 聚四氟乙烯管，聚四氟乙烯管的另一端与通气针头相接。气路转换阀可以控制载气直接流入色谱柱或使其经外气路通过采样管进入色谱柱。

I.2.5.7 采样仪器：可同时测定抽气流量、压力，采样流量调节范围在 0~1.5L 的空气采样器。

I.2.6 样品

I.2.6.1 气体样品的采集

将经加热处理后的采样管去掉两侧的硅橡胶塞和封闭针头，管与针头连接侧同采样器相接，以 0.2~0.6 L/min 的流量采集空气 10~20 min。

I.2.6.2 样品的保存

采样后仍以硅橡胶塞和封闭针头将采样管两侧密封，避光保存，尽快分析。

I.2.6.3 空白实验

以同时处理但未经采样的采样管与经采样的采样管同批分析，作空白分析结果。

I.2.7 分析操作

I.2.7.1 分析仪器的调整

载气气路：内气路（不经采样管）；

气化室温度：150℃；

柱温：恒温 75℃；

检测器温度：150℃；

载气流速：85~95 mL/min；

氢气流速：60mL/min；

空气流速：500mL/min。

I.2.7.2 校准

I.2.7.2.1 定量方法：外标法。

I.2.7.2.2 标准样品

I.2.7.2.2.1 使用次数：用于测定校正因子的标准样周期性重复使用，周期长短需视仪器稳定性而定，一般可在测定 5 个样品后校准一次。

I.2.7.2.2.2 标准样制备

I.2.7.2.2.2.1 贮备溶液：分别取甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯和苯乙烯 1.00mL 和 0.30mL 于 2 只装有 90mL 经纯化的二硫化碳的 100mL 容量瓶中，用二硫化碳稀释至标线。此贮备液在 4℃ 时可保存一个月。

I.2.7.2.2.2.2 系列标准溶液：将二个浓度贮备液分别以纯化二硫化碳按 10 倍逐级稀释，配制系列标准溶液，各点的浓度见表 I.2.1。

表 I.2.1 系列标准样品浓度

序 号	0	1	2	3	4	5	6	2 贮备液	1 贮备液	
成分与 浓度 μ g/mL	甲苯	0	2.61	8.70	26.1	87.0	261	870	2610	8700
	对二甲苯	0	2.58	8.60	25.8	86.0	258	860	2580	8600
	间二甲苯	0	2.61	8.70	26.1	87.0	261	870	2610	8700
	邻二甲苯	0	2.64	8.80	26.4	88.0	264	880	2640	8800
	苯乙烯	0	2.73	9.10	27.3	91.0	273	910	2730	9100

I.2.7.2.2.3 仪器稳定性检验：各部温度、气体流量稳定正常，连续两次进与试样被测成分含量相近

的标准样品 2 μL，其峰面积（或峰高）相对偏差不大于 5%，即认为仪器处于稳定状态。

I.2.7.3 分析

I.2.7.3.1 实际样品采样管的解吸操作：将采样管连入分析装置系统，切换载气转向阀使载气经外气路通过采样管进入色谱仪进样口，待柱前压力恢复正常后，开始启动采样管加热控制装置，并记录分析时间（使用色谱处理机此时按下 START 键）和色谱基线。加热管的升温是靠温度控制器使其在 30s 内升至 200℃，待管内吸附成分全部流出后，停止对采样管的加热，切换载气转换阀（使用色谱处理机时按停止记录键，使其进入计算工作状态），更换采样管准备下次分析。

I.2.7.3.2 标准样品分析：将经加热处理过的采样管按 I.2.7.3.1 的方式和条件与系统连接，并从采样管后侧硅橡胶塞处用微量注射器注入 2 μL 标准样品，按 I.2.7.3.1 的方法进行分析。因吸附成分的全量导入和本方法适用范围较宽，应对浓度范围较大的系列标准样品的工作曲线进行检验，根据曲线相关系数大小和分析需要，确定最佳工作曲线范围。在实际样品测定时，应根据仪器的稳定性确定以标准样品对工作曲线进行校正的周期。

I.2.7.3.3 定性分析

采用保留时间定性。

I.2.7.3.4 定量分析

气体样品中成分浓度的计算：

$$C = \frac{C_s \cdot h_i}{h_s \cdot V_{nd}} \times 10^{-3}$$

式中：

C——气体中被测成分浓度，mg/m³；

C_s——标准样品被测成分加入量，ng；

h_i——扣除空白后实测样品成分峰高（或峰面积）；

h_s——标准样品成分峰高（或峰面积）；

V_{nd}——换算成标准状态下的采样体积，L。

I.2.8 精密度和准确度

经五个实验室分析含量分别为：甲苯 261mg/L、对二甲苯 258mg/L、间二甲苯 261mg/L、邻苯 264mg/L、苯乙烯 273mg/L 的统一样品，其各项精密度和准确度详见表 I.2.2。

表 I.2.2 统一样品各项精密度和准确度参数

成分 结果 参数	甲苯	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯	苯乙烯
统一样品含量, mg/L	261	258	261	264	273
重复性标准偏差, mg/L	3.35	2.19	4.92	3.80	3.00
重复性变异系数, %	1.3	0.9	1.9	1.5	1.1
再现性标准偏差, mg/L	9.54	7.75	5.92	9.66	6.59
再现性变异系数, %	3.7	3.1	2.3	3.7	2.5
加标回收率, %	99.0	98.4	99.7	98.3	97.8
平均吸附效率, %	99.7	99.9	99.8	99.8	99.8

I.3 光离子化气相色谱法

I.3.1 相关标准及依据

本方法主要依据 GB/T 18883 《室内空气质量标准》，并参照了美国国家环保局 EPA21 《挥发性有机化合物泄漏的测定》和 EPA 方法 8020 《芳香烃挥发性有机化合物的测定》。

I.3.2 原理

将空气样品直接注入光离子化气体分析仪，样品由色谱柱分离后进入离子化室，在真空紫外光子的轰击下，将苯、甲苯、二甲苯电离成正负离子（该过程称为离子化）。测量离子电流的大小，就可确定苯、甲苯、二甲苯的含量，根据色谱柱的保留时间对苯、甲苯、二甲苯定性。

I.3.3 测定范围

以苯为标准物质，苯的检出限为： $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，浓度范围为： $5\mu\text{g}/\text{m}^3\sim 500\text{mg}/\text{m}^3$ （进样 1mL）。

I.3.4 试剂和材料

I.3.4.1 正己烷：分析纯；

I.3.4.2 苯：分析纯；

I.3.4.3 甲苯：分析纯；

I.3.4.4 二甲苯：分析纯；

I.3.4.5 5A 分子筛： $\phi 2.8 \sim \phi 4.5\text{mm}$ ，用于净化载气；

I.3.4.6 椰子壳活性炭：20 ~40 目，用于净化载气；

I.3.4.7 高纯氮气：99.999%；

I.3.4.8 压缩空气：钢瓶空气；

I.3.4.9 正己烷、苯、甲苯、二甲苯(浓度均为 $400\mu\text{g}/\text{m}^3$)的标准混合气的制备

采用添加一定数量的纯标准物质来制备标样，所加纯物质的质量由下面的公式计算：

$$m = C \times V \times \frac{T_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0}$$

式中：

m——纯标准物质的质量，g；

C——标准样品浓度， mg/m^3 ；

T_0 ——标准状态的绝对温度，273K；

T——配制样品时环境的绝对温度，K；

V——标样体积，L；

P——环境大气压，kPa；

P_0 ——标准大气压，101.3kPa。

当环境温度为 25°C 时，一个大气压时，在气袋中充有 1L 的高纯氮气，制备 $400\text{mg}/\text{m}^3$ 储备气，需加入正己烷的量：

$$m = 400\text{mg}/\text{m}^3 \times 1\text{L} \times \frac{273\text{K}}{298\text{K}} = 366 \times 10^{-6}\text{g}$$

25°C 正己烷的密度为 $0.659\text{g}/\text{mL}$ ，因此加入正己烷的体积为：

$$\frac{366 \times 10^{-6}\text{g}}{0.659\text{g}/\text{mL}} = 560 \times 10^{-6}\text{mL} \text{ 或 } 0.56\mu\text{L}$$

依据上述方法，在 25°C 时，已知正己烷、苯、甲苯、二甲苯的密度分别为 $0.659\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.879\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.866\text{g}/\text{mL}$ 和 $0.869\text{g}/\text{mL}$ （间二甲苯、邻二甲苯和对二甲苯的密度分别为 $0.864\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.881\text{g}/\text{mL}$ 和 $0.861\text{g}/\text{mL}$ ，假设按体积比 1: 1: 1 混合，混合后的密度为 $0.869\text{g}/\text{mL}$ ）。分别准确取上述液体 $0.56\mu\text{L}$ 、 $0.42\mu\text{L}$ 、 $0.42\mu\text{L}$ 和 $0.42\mu\text{L}$ ，加入到充有 1L 高纯氮气的气袋中，混和均匀后制备成正己烷、苯、甲苯和二甲苯浓度均为 $400\text{mg}/\text{m}^3$ 的储备气体。再准确抽取 1mL 储备气体，注入到另一个充有 1L 高纯氮气的气袋中（稀释 1000 倍），制备出正己烷、苯、甲苯、二甲苯浓度均为 $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准混合气。也可采用其它方法配制以上浓度的标准混合气体。

I.3.5 仪器和设备

- I.3.5.1 光离子化检测器气相色谱仪。
- I.3.5.2 色谱柱：10%SE-30（5%Chromsorb G）；尺寸：1.2m×φ3mm；聚四氟乙烯填充柱。
- I.3.5.3 气袋：1L，Tedlar 或铝-聚酯薄膜采样袋。
- I.3.5.4 微量进样器：1μL，经校正。
- I.3.5.5 注射器：1mL，经校正。
- I.3.5.6 转子流量计：0~60 mL/min，经校正。
- I.3.5.7 经校正的温湿度计。
- I.3.5.8 经校正的气压表。

I.3.6 采样和保存方法

用采样袋，抽取现场空气冲洗3次，采气1L，密封进气口，带回实验室分析，也可以将仪器带到现场分析。空气中苯、甲苯、二甲苯浓度在50μg/m³量级的样品保存时间不超过24h。

I.3.7 分析步骤

I.3.7.1 色谱分析条件

I.3.7.1.1 环境要求

除特殊规定者外，试验场所的环境条件如下：

温度：10℃~35℃；

相对湿度：≤85%RH；

大气压：86 kPa~106 kPa。

I.3.7.1.2 载气

普通钢瓶压缩空气，柱前压0.3MPa；

载气流速：最佳流速15mL/min左右，用转子流量计在出口处监测流量。

I.3.7.2 仪器的启动

按仪器说明书启动仪器，预热时间应不小于等于30 min。

I.3.7.3 测定相对校正因子（相对于正己烷）

采用内标法，内标物为正己烷，测定苯、甲苯、二甲苯的相对校正因子。准确抽取1mL标准混合气体（浓度见I.3.4.9）进样，测量保留时间及峰高（峰面积），根据保留时间对正己烷、苯、甲苯、二甲苯定性，以其峰高（峰面积）进行定量分析。重复进样3次，取其中两次峰高（峰面积）相近者的平均值，计算苯、甲苯、二甲苯的相对校正因子：

$$f_i = \frac{\text{正己烷的响应值} \times \text{待测物质的浓度}}{\text{待测物质的响应值} \times \text{正己烷的浓度}}$$

式中：

f_i ——待测物质的相对校正因子

I.3.7.4 样品的定性和定量分析

在相同的色谱条件下，以正己烷为内标物，准确抽取正己烷液体0.56μL，加入到充有1L高纯氮气的气袋中，混和均匀后再从气袋中准确抽取1mL气体，注入到另一个充有1L被测样气的采样袋中（稀释1000倍），混合均匀，正己烷的浓度为400μg/m³。然后准确从采样袋中抽取被测样气1mL进样，测量保留时间及峰高（峰面积），根据保留时间对正己烷、苯、甲苯、二甲苯定性，以其峰高（峰面积）进行定量。重复进样3次，取其中两次峰高（峰面积）相近者的平均值。

I.3.8 结果计算

空气中苯、甲苯或二甲苯浓度的计算公式：

$$C_{\text{待测}} = \frac{h_{\text{待测}} \times f_i \times C_{\text{正己烷}}}{h_{\text{正己烷}}}$$

式中：

- $C_{\text{待测}}$ ——空气中苯或甲苯的浓度， mg/m^3 ；
 $h_{\text{待测}}$ ——空气中苯或甲苯的峰高（峰面积）的平均值；
 f_i ——由 I.3.7.3 得到的苯、甲苯或甲苯的相对校正因子；
 $C_{\text{正己烷}}$ ——内标物正己烷的浓度， mg/m^3 ；
 $h_{\text{正己烷}}$ ——内标物正己烷峰高（峰面积）的平均值。

I.3.9 精密度和准确度

变异系数取决于进样误差（小于 5%），准确度取决于标准气的不确定度（小于 2%）和仪器的稳定性（小于 1%）。

I.3.10 干扰和排除

采用椰子壳活性炭和 5A 分子筛排除净化载气中的污染物，降低了背景，提高了灵敏度，消除了样品电离电位高于 10.6eV 化学物质的干扰；加之采用了气相色谱分离技术，选择合适的色谱分离条件，可以消除样品中其它有机杂质气体对被测物质的干扰。其次，直接进样分析，消除传统的吸附—热解吸—氢火焰色谱法带来的样品回收率问题。

附录 J
(规范性附录)
室内空气中可吸入颗粒物的测定方法

可吸入颗粒物的测定方法有重量法 (GB 6921)、光散射法 (WS/T206)、压电晶体振荡法以及 β 射线法等。原则上这些方法均可用于室内空气中可吸入颗粒物的测定,但这些方法必须符合 GB 6921 或 WS/T206,或经重量法 (GB 6921) 比对合格方可。下面仅列出重量法测定室内空气中可吸入颗粒物的分析方法供参考。

J.1 相关标准及依据

本方法主要依据 GB 6921 《大气飘尘浓度测定方法》。

J.2 原理

使一定体积的空气进入切割器,将 $10\mu\text{m}$ 以上粒径的微粒分离。小于这一粒径的微粒随着空气流经分离器的出口被阻留在已恒重的滤膜上。根据采样前后滤膜的重量差及采样体积,计算出可吸入颗粒物浓度,以 mg/m^3 表示。

J.3 切割器性能指标

J.3.1 要求所用切割器在收集效率为 50% 时的粒子空气动力学直径 $D_{50}=10\pm 1\mu\text{m}$ 。

J.3.2 要求切割曲线的几何标准差 σ_g 小于等于 1.5。

J.3.3 在有风条件下 (风速小于 $8\text{m}/\text{s}$) 切割器入口应具有各向同性效应。

J.3.4 所用切割器必须经国家环境保护总局主管部门 (或委托的单位) 校验标定。

J.4 采样系统性能指标

J.4.1 在同样条件下三个采样系统浓度测定结果变异系数应小于 15%。

J.4.2 在采样开始至终了的时间内,采样系统流量值的变化应在额定流量的 $\pm 10\%$ 以内。

J.4.3 采样设备噪声应符合国家有关标准。

J.5 采样要求

J.5.1 采用合格的超细玻璃纤维滤膜。采样前在干燥器内放置 24h,用感量优于 0.1mg 的分析天平称重,放回干燥器 1h 后再称重,两次重量之差不大于 0.4mg 即为恒重。

J.5.2 将已恒重好的滤膜,用镊子放入洁净采样夹内的滤网上,牢固压紧至不漏气。采样结束后,用镊子取出。将有尘面两次对折,放入纸袋,并做好采样记录。

J.5.3 如果测定任何一次浓度,采样时间不得少于 1h。测定日平均浓度间断采样时不得少于 4 次。

J.5.6 采样后滤膜处理按 J.5.1 的方法进行。

J.6 计算

可吸入颗粒物浓度按下式计算:

$$c = \frac{(G_2 - G_1) \times 1000}{V_{nd}}$$

式中:

c ——可吸入颗粒物浓度, mg/m^3 ;

G_2 ——采样后滤膜的重量, g;

G_1 ——采样前滤膜的重量, g;

V_{nd} ——换算成标准状态下的采样体积, m^3 。

附录 K

(规范性附录)

室内空气中总挥发性有机物的测定方法

GB/T18883《室内空气质量标准》与 GB50325《民用建筑工程室内环境污染控制规范》对总挥发性有机化合物 (total volatile organic compounds, TVOC) 的定义有所不同, 对应的分析方法也不同 (分别对应 K.1、K.2)。目前国内应用较多的除了上述两个标准所列的分析方法, 还有光离子化法 (K.3、K.4)。光离子化总量测定法 (K.4) 虽没有被上述两个标准列入标准分析方法, 其检测结果也与标准分析方法没有可比性, 但光离子化法的测定结果也可反映室内总挥发性有机化合物污染程度, 又以其较低的市场价格, 易于操作而得到广泛应用。鉴于此, 本规范将光离子化总量测定法列为非仲裁性分析方法, 以供选择使用, 评价依据可参照《室内空气质量标准》(GB/T18883) 执行。另外, 也可采用美国环保局 METHOD TO-14A、METHOD TO-15、METHOD TO-16、METHOD TO-17 等分析方法测定室内环境空气中的总挥发性有机化合物。

K.1 热解吸—毛细管气相色谱法 (1)

K.1.1 相关标准及依据

本方法主要依据 GB/T 18883《室内空气质量标准》。

K.1.2 原理

选择合适的吸附剂 (Tenax GC 或 Tenax TA), 用吸附管采集一定体积的空气样品, 空气流中的挥发性有机化合物保留在吸附管中。采样后, 将吸附管加热, 解吸挥发性有机化合物, 待测样品随惰性载气进入毛细管气相色谱仪。用保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

K.1.3 测定范围

本法适用于浓度范围为 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 100\text{mg}/\text{m}^3$ 之间的空气中 VOC_S 的测定。

K.1.4 试剂和材料

分析过程中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。

K.1.4.1 VOC_S : 为了校正浓度, 需用 VOC_S 作为基准试剂, 配成所需浓度的标准溶液或标准气体, 然后采用液体外标法或气体外标法将其定量注入吸附管。

K.1.4.2 稀释溶剂: 液体外标法所用的稀释溶剂应为色谱纯, 在色谱流出曲线中应与待测化合物分离。

K.1.4.3 吸附剂: 使用的吸附剂粒径为 $0.25 \sim 0.18 \text{ mm}$ (60~80 目), 吸附剂在装管前应在其最高使用温度下, 用惰性气流加热活化处理过夜。为了防止二次污染, 吸附剂应在清洁空气中冷却至室温, 储存和装管。解吸温度应低于活化温度。由制造商装好的吸附管使用前也需活化处理。

K.1.4.4 高纯氮: 99.999%。

K.1.5 仪器和设备

K.1.5.1 吸附管: 外径 6.3mm 、内径 5mm 、长 90mm 或 180mm 内壁抛光的不锈钢管或玻璃管, 吸附管的采样入口一端有标记。吸附管可以装填一种或多种吸附剂, 应使吸附层处于解吸仪的加热区。根据吸附剂的密度, 吸附管中可装填 $200 \sim 1000 \text{ mg}$ 的吸附剂, 管的两端用不锈钢网或玻璃纤维堵住。如果在一支吸附管中使用多种吸附剂, 吸附剂应按吸附能力增加的顺序排列, 并用玻璃纤维隔开, 吸附能力最弱的装填在吸附管的采样入口端。

K.1.5.2 注射器: 可精确读出 $0.1 \mu\text{L}$ 的 $10 \mu\text{L}$ 液体注射器; 可精确读出 $0.1 \mu\text{L}$ 的 $10 \mu\text{L}$ 气体注射器; 可精确读出 0.01mL 的 1mL 气体注射器。

K.1.5.3 空气采样器。

K.1.5.4 气相色谱仪: 配备氢火焰离子化检测器、质谱检测器或其它合适的检测器。

色谱柱：非极性（极性指数小于 10）石英毛细管柱。

K.1.5.5 热解吸仪：能对吸附管进行二次热解吸，并将解吸气用惰性气体载带进入气相色谱仪。解吸温度、时间和载气流速是可调的。冷阱可将解吸样品进行浓缩。

本规范推荐使用有冷阱的热解吸仪；不带冷阱，但解析效率较高的热解吸仪也允许使用；将吸附管中的样品不直接解析到色谱进样系统而是解吸到针筒或气袋中的产品不宜使用。

K.1.5.6 液体外标法制备标准系列的注射装置：常规气相色谱进样口，可以在线使用也可以独立装配，保留进样口载气连线，进样口下端可与吸附管相连。

K.1.6 采样和样品保存

将吸附管与采样泵用塑料或硅橡胶管连接。个体采样时，采样管垂直安装在呼吸带；固定位置采样时，选择合适的采样位置。打开采样泵，调节流量，以保证在适当的时间内获得所需的采样体积（1~10L）。如果总样品量超过 1mg，采样体积应相应减少。记录采样开始和结束时的时间、采样流量、温度和大气压力。

采样后将管取下，密封管的两端或将其放入可密封的金属或玻璃管中。样品可保存 14d。

K.1.7 分析步骤

K.1.7.1 样品的解吸和浓缩

将吸附管安装在热解吸仪上，加热，使有机蒸气从吸附剂上解吸下来，并被载气流带入冷阱，进行预浓缩，载气流的方向与采样时的方向相反。然后再以低流速快速解吸，经传输线进入毛细管气相色谱仪。传输线的温度应足够高，以防止待测成分凝结。解吸条件（见表 K.1.1）。

表 K.1.1 解吸条件

解吸温度	250℃ ~ 325℃
解吸时间	(5~15) min
解吸气流量	(30~50) mL/min
冷阱的制冷温度	+20℃~-180℃
冷阱的加热温度	250℃~350℃
冷阱中的吸附剂	如果使用，一般与吸附管相同，(40~100) mg
载气	氦气或高纯氮气
分流比	样品管和二级冷阱之间以及二级冷阱和分析柱之间的分流比应根据空气中的浓度来选择

K.1.7.2 色谱分析条件

可选择膜厚度为 1~5 μm 50m×0.22mm 的石英柱，固定相可以是二甲基硅氧烷或 7%的氰基丙烷、7%的苯基、86%的甲基硅氧烷。柱操作条件为程序升温，初始温度 50℃保持 10min，以 5℃/min 的速率升温至 250℃。

K.1.7.3 标准曲线的绘制

气体外标法：用泵准确抽取 100 μg/m³ 的标准气体 100mL、200mL、400mL、1L、2L、4L、10L、通过吸附管，制备标准系列。

液体外标法：利用 K.1.5.6 的进样装置取 1~5 μL 含液体组分 100 μg/mL 和 10 μg/mL 的标准溶液注入吸附管，同时用 100mL/min 的惰性气体通过吸附管，5min 后取下吸附管密封，制备标准系列。

用热解吸气相色谱法分析吸附管标准系列，以扣除空白后峰面积为纵坐标，以待测物质量为横坐标，绘制标准曲线。

K.1.7.4 样品分析

每支样品吸附管按绘制标准曲线的操作步骤（即相同的解吸和浓缩条件及色谱分析条件）进行分析，用保留时间定性，峰面积定量。

K.1.8 结果计算

K.1.8.1 将采样体积按 4.7.7 换算成标准状态下的采样体积。

K.1.8.2 TVOC 的计算:

K.1.8.2.1 应对保留时间在正己烷和正十六烷之间所有化合物进行分析。

K.1.8.2.2 计算 TVOC, 包括色谱图中从正己烷到正十六烷之间的所有化合物。

K.1.8.2.3 根据单一的校正曲线, 对尽可能多的 VOCs 定量, 至少应对十个最高峰进行定量, 最后与 TVOC 一起列出这些化合物的名称和浓度。

K.1.8.2.4 计算已鉴定和定量的挥发性有机化合物的浓度 S_{id} 。

K.1.8.2.5 用甲苯的响应系数计算未鉴定的挥发性有机化合物的浓度 S_{un} 。

K.1.8.2.6 S_{id} 与 S_{un} 之和为 TVOC 的浓度与 TVOC 的值。

K.1.8.2.7 如果检测到的化合物超出了 (K.1.8.2.2) 中 TVOC 定义的范围, 那么这些信息应该添加到 TVOC 值中。

K.1.8.3 空气样品中待测组分的浓度按下式计算

$$c = \frac{m - m_0}{V_0} \cdot 1000$$

式中:

c ——空气样品中待测组分的浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

m ——样品管中组分的质量, μg ;

m_0 ——空白管中组分的质量, μg ;

V_0 ——标准状态下的采样体积, L。

K.1.9 方法特性

K.1.9.1 检测下限: 采样量为 10L 时, 检测下限为 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

K.1.9.2 线性范围: 10^6 。

K.1.9.3 精密度: 根据待测物的不同, 在吸附管上加入 $10\mu\text{g}$ 的标准溶液, Tenax TA 的相对标准偏差范围为 0.4%至 2.8%。

K.1.9.4 准确度: 20°C 、相对湿度为 50%的条件下, 在吸附管上加入 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 的正己烷, Tenax TA、Tenax GR (5 次测定的平均值) 的总不确定度为 8.9%。

K.1.10 干扰和排除

采样前处理和活化采样管和吸附剂, 使干扰减到最小; 选择合适的色谱柱和分析条件, 本法能将多种挥发性有机物分离, 使共存物干扰问题得以解决。

K.2 气相色谱法 (2)

K.2.1 相关标准与依据

本方法主要依据 GB50325 《民用建筑工程室内环境污染控制规范》。

K.2.2 原理

选择合适的吸附剂 Tenax-TA, 用吸附管采集一定体积的空气样品, 空气流中的挥发性有机化合物保留在吸附管中。采样后, 将吸附管加热, 解吸挥发性有机化合物, 待测样品随惰性载气进入毛细管气相色谱仪。用保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

K.2.3 仪器及设备

K.2.3.1 气相色谱仪: 带氢火焰离子化检测器;

K.2.3.2 热解吸装置;

K.2.3.3 毛细管柱: 长 50m, 内径 0.32mm 石英柱, 内涂覆二甲基聚硅氧烷, 膜厚 $1\sim 5\mu\text{m}$, 程序

升温 50~250 °C，初始温度为 50°C，保持 10min，升温速率 5°C/min，分流比例 1:1~10:1；

K.2.3.4 空气采样器；

K.2.3.5 注射器：10 μL、1mL 若干个。

K.2.4 试剂和材料

K.2.4.1 Tenax-TA 吸附管；

K.2.4.2 标准品：甲醛、苯、甲苯、对（间）二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、乙苯、乙酸丁酯、十一烷均为色谱纯。

K.2.5 采样

应在采样地点打开吸附管，与空气采样器入气口垂直连接，以 0.5L/min 的速度，抽取约 10L 空气，精确计时。采样后，应将吸附管的两端套上塑料帽，并记录采样时的温度和大气压。

K.2.6 空气样品的测定

K.2.6.1 解吸条件

温度：300°C；

时间：10min；

流速：40mL/min；

载气：氮气（纯度不小于 99.99%）。

K.2.6.2 应制备 0、0.01 mg/mL、0.1 mg/mL、1.0 mg/mL、10.0mg/mL 标准溶液系列。

K.2.6.3 应通过热解吸和气相色谱分析每个标准溶液，记录峰面积，并以峰面积的对数为横坐标，以对应组分浓度为纵坐标，绘制标准曲线图。

K.2.6.4 所采室内空气样品和所采室外空气空白样品同法测定，以保留时间定性，记录峰面积并从标准曲线上查得样品中各组分的量。

注：

1、采集室外空气空白样品，应与采集室内空气样品同时进行，地点宜选择在室外上风向处。

2、对其余未识别峰，可以甲苯计。

K.2.7 计算

K.2.7.1 将采样体积按 4.7.7 换算成标准状态下的采样体积。

K.2.7.2 空气样品中各组分的含量，应按下式计算：

$$c_i = \frac{m_i - m_0}{V_0}$$

式中：

C_i ——空气样品中 i 组分含量， mg/m^3 ；

m_i ——被测样品中 i 组分的量， μg ；

m_0 ——室外空气空白样品中 i 组分含量， μg ；

V_0 ——标准状态下的采样体积，L。

K.2.7.3 应按以下计算空气样品中总挥发性有机化合物（TVOC）的含量：

$$\text{TVOC} = \sum_{i=1}^{i=n} C_i$$

式中：

TVOC——标准状态下空气样品中总挥发性有机化合物（TVOC）的含量（ mg/m^3 ）。

注：当与挥发性有机化合物有相同或几乎相同的保留时间的组分干扰测定时，宜通过选择适当的气相色谱柱，或通过用更严格地选择吸收管和调节分析系统的条件，将干扰减到最低。

K.3 光离子化气相色谱法

K.3.1 相关标准与依据

本方法主要参考 GB/T 18883 《室内空气质量标准》，并参照美国环境保护局 EPA21 《挥发性有机化合物泄漏的测定》而制订。

K.3.2 原理

将空气样品直接注入光离子化气体分析仪，样品由色谱柱分离后进入离子化室，在真空紫外光子的轰击下，将 TVOC 电离成正负离子。测量离子电流的大小，就可确定 TVOC 的含量，根据色谱柱的保留时间对 TVOC 定性。

K.3.3 测定范围

以苯为标准物质，苯的检出限为： $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，浓度测定范围为： $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 350\text{mg}/\text{m}^3$ （进样 1mL）。

K.3.4 试剂和材料

K.3.4.1 苯：分析纯；

K.3.4.2 5A 分子筛： $\phi 2.8 \sim \phi 4.5\text{mm}$ ，用于净化载气；

K.3.4.3 椰子壳活性炭：20 ~ 40 目，用于净化载气；

K.3.4.4 高纯氮气：99.999%；

K.3.4.5 压缩空气：钢瓶空气；

K.3.4.6 苯储备气($1000\text{mg}/\text{m}^3$)的制备

将配气体积按 4.7.7 换算成标准状态下的配气体积。

在 20°C ，一个大气压下（苯在 20°C 下密度为 $0.878\text{g}/\text{mL}$ ），用 $5 \mu\text{L}$ 注射器准确抽取 $1.06 \mu\text{L}$ 液体苯，注入装有 1L 高纯氮气的注射器中，并混合均匀，制成苯储备气。该标准气所含苯的浓度为：

$$\frac{1.06 \mu\text{L} \times 0.878\text{g}/\text{mL}}{1\text{L}} \times \frac{293\text{K}}{273\text{K}} = 10^3 \text{mg}/\text{m}^3$$

K.3.4.7 标准混合气体 ($1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 的制备

根据苯储备气的制备方法，先按上述公式计算出 TVOC 中已鉴定各物质的取样量，然后按取样量分别抽取液体苯和已鉴定各物质，注入装有 1L 高纯氮气的气袋中，并混合均匀，配制成浓度均为 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 的苯和已鉴定物质的混合气体。再抽取 1mL 混合气体，注入另一装有 1L 高纯氮气的气袋中，并混合均匀，制成浓度均为 $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的苯和已鉴定物质的标准混合气体。

K.3.5 仪器和设备

K.3.5.1 光离子化气相色谱仪；

K.3.5.2 色谱柱：28%角鲨烷（80% Chromsorb P），尺寸： $5\text{m} \times \phi 3\text{mm}$ ，聚四氟乙烯填充柱，柱温： 50°C ；

K.3.5.3 气袋：1L，Tedlar 或铝-聚酯薄膜采样袋；

K.3.5.4 微量进样器： $5 \mu\text{L}$ 、 $100 \mu\text{L}$ ，经校正；

K.3.5.5 注射器：1mL，经校正；

K.3.5.6 转子流量计： $0 \sim 60 \text{mL}/\text{min}$ ，经校正；

K.3.5.7 经校正的温湿度计；

K.3.5.8 经校正的气压表。

K.3.6 采样和样品保存

用采样气袋，抽取现场空气冲洗 3 次，采气 1L，密封进气口，带回实验室分析，也可以将仪器带到现场分析。空气中 TVOC 的浓度在 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 量级的样品保存时间不超过 24h。

K.3.7 分析步骤

K.3.7.1 分析条件

K.3.7.1.1 环境要求

除特殊规定外，试验场所的环境条件如下：

环境温度： $10^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ ；

相对湿度：≤85%RH；
气压：86 ~106kPa；

K.3.7.1.2 载气

普通钢瓶压缩空气，柱前压 0.3MPa；

载气流速：最佳流速 15mL/min 左右，用转子流量计在出气口监测流量。

K.3.7.2 仪器的启动

按仪器说明书启动仪器，一般情况下预热 30min 后检测。

K.3.7.3 标准曲线的绘制

K.3.7.3.1 绘制标准曲线

外标法：苯标准气体系列配制见下表：

苯标准气体浓度 (mg/m ³)	苯储备气 (10 ³ mg/m ³) 取样量 (mL)	用高纯氮气定容后体积 (L)
1	1	1
0.8	0.8	1
0.5	0.5	1
0.3	0.3	1
0.1	100 μ L	1

分别抽取上述浓度的苯标准气体各 1mL 进样，测量保留时间及峰高（峰面积）。每个浓度重复 3 次，取其中两次峰高（峰面积）接近者的平均值。分别以苯的浓度为横坐标，峰高（峰面积）平均值为纵坐标，绘制标准曲线。

K.3.7.3.2 相对校正因子的计算（相对于苯）

采用外标法，测定 TVOC 中已鉴定化合物的相对校正因子。准确抽取 1mL 标准混合气体（浓度见 K.3.4.7）进样，测量保留时间及峰高（峰面积）。重复进样 3 次，取其中两次峰高（峰面积）相近者的平均值，计算各物质的相对校正因子：

$$f_i = \frac{\text{苯的峰高}}{\text{待测物峰高}} \times \frac{\text{待测物的浓度}}{\text{苯的浓度}}$$

式中：

f_i ——待测物质的相对校正因子和测定计算因子。

K.3.7.4 样品定性和定量分析

在相同的色谱条件下，从采样气袋中准确抽取被测样气 1mL 进样。与标准图谱对比定性，峰高（峰面积）(或峰面积)定量，每个样品重复 3 次分析，取其中两次峰高（峰面积）接近者的平均值。

K.3.8 结果计算

K.3.8.1 对谱图中的所有物质进行分析。

K.3.8.2 根据苯标准曲线及各物质的相对校正因子，对尽可能多的物质定量，然后将物质的名称和浓度一同列出。

K.3.8.3 计算已鉴定和定量的物质的浓度 C_i ：

$$C_{id} = f_i \times C_i$$

式中：

C_{id} ——已鉴定化合物 i 的浓度，mg/m³；

f_i ——组分 i 的相对校正因子（相对于苯，由 K.3.7.3.2 可得）；

C_i ——已鉴定化合物在标准曲线上的浓度，mg/m³。

K.3.8.4 在标准曲线上直接计算未鉴定物质的浓度 C_{un} （假设相对校正因子为 1）：

K.3.8.5 TVOC 浓度的计算公式为：

$$C_{\text{TVOC}} = \sum_{n=1} C_{\text{id}} + C_{\text{un}}$$

式中：

C_{TVOC} ——TVOC 浓度， mg/m^3 。

K.3.9 线性范围、精密度和准确度

线性范围 10^5 ，精密度取决于进样误差（小于 5%）；准确度取决于标准气的不确定度（小于 2%）和仪器的稳定性（小于 1%）。

K.3.10 干扰和排除

采用椰子壳活性炭和 5A 分子筛排除、净化了载气中的污染物，降低了背景，提高了灵敏度，消除了样品电离电位高于 10.6eV 的化学物质干扰；加之采用了气相色谱分离技术，选择合适的色谱分离条件，可以消除样品中其它有机杂质气体对被测物质的干扰。

K.4 光离子化总量直接检测法

K.4.1 原理

将空气样品直接注入光离子化气体分析仪，样品采样泵直接吸入后进入离子化室，在真空紫外光子（VUV）的轰击下，将 TVOC 电离成正负离子。测量离子电流的大小，就可确定 TVOC 的含量。

K.4.2 测定范围

以苯为标准物质，苯的检出限为： $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定范围为： $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 350\text{mg}/\text{m}^3$ （进样 1mL）。

K.4.3 试剂和材料

K.4.3.1 苯：分析纯；

K.4.3.2 椰子壳活性炭：20~40 目，用于净化零空气；

K.4.3.3 高纯氮气：99.999%；

K.4.3.4 苯标准气体的制备

将配气体积按 4.7.7 换算成标准状态下的配气体积。

在 20℃，一个大气压下（苯在 20℃下密度为 0.878g/mL），用 $5 \mu\text{L}$ 微量注射器准确取 $1.06 \mu\text{L}$ 液体苯，注入装有 1L 高纯氮气的气袋中，并混合均匀，制成苯标准气。该标准气所含苯的浓度为：

$$\frac{1.06 \mu\text{L} \times 0.878\text{g}/\text{mL}}{1\text{L}} \times \frac{293\text{K}}{273\text{K}} = 10^3 \text{mg}/\text{m}^3$$

准确抽取 1mL 苯储备气（ $10^3\text{mg}/\text{m}^3$ ），再注入充有 1L 高纯氮气的气袋中，并混合均匀，制备成为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 的苯标准气体。

K.4.4 仪器和设备

K.4.4.1 光离子化气体分析仪；

K.4.4.2 气袋：1L，Tedlar 或铝-聚酯薄膜采样袋；

K.4.4.3 微量进样器： $1 \mu\text{L}$ 、 $5 \mu\text{L}$ ，经校正；

K.4.4.4 注射器：1mL，经校正；

K.4.4.5 转子流量计：0~1 L/min，经校正；

K.4.4.6 经校正的温湿度计；

K.4.4.7 经校正的气压表。

K.4.5 采样和样品保存

将仪器带到现场分析空气中的 TVOC。

K.4.6 分析步骤

K.4.6.1 分析条件

K.4.6.1.1 环境要求

除特殊规定外，试验场所的环境条件如下：

环境温度：10℃～35℃；
相对湿度：≤85%RH；
大气压：86～106kPa。

K.4.6.1.2 采样泵的流速

流速应大于等于 400mL/min，用转子流量计在出气口监测流量。

K.4.6.2 仪器的启动

按仪器操作说明书启动仪器进行检测。

K.4.6.3 仪器的校正

用 1mg/m³ 苯标准气体对仪器进行校正。重复 3 次，取其中两次数值接近者的平均值。

K.4.6.4 样品的定量分析

在相同的分析条件下，对样品进行定量分析。仪器内置的吸气泵将样品从 TVOC 进样口吸入，由光离子化检测器直接进行检测。

K.4.7 结果计算

样品中待测组分浓度的计算：

$$C_{\text{TVOC}} = \frac{h_{\text{TVOC}} \times C_{\text{苯}}}{h_{\text{苯}}}$$

式中：

C_{TVOC} ——样品中组分 TVOC 的浓度，mg/m³；

h_{TVOC} ——样品峰高（峰面积）的平均值；

$C_{\text{苯}}$ ——苯浓度，mg/m³；

$h_{\text{苯}}$ ——苯峰高（峰面积）。

K.4.8 方法特性

准确度取决于标准气的不确定度（小于 2%）和仪器的稳定性（小于 1%）。

附录 L
(规范性附录)
室内空气中苯并[a]芘的测定方法

空气中苯并(a)芘的测定主要是高效液相色谱法。检测器可用紫外检测器,也可用荧光检测器。

L.1 相关标准及依据

本方法主要依据 GB/T15439 《环境空气 苯并[a]芘测定高效液相色谱法》。

L.2 测定范围

用大流量采样器(流量为 1.13m³/min)连续采集 24h,乙腈/水做流动相,B[a]P 最低检出浓度为 6×10⁻⁵ μg/m³;甲醇/水做流动相,B[a]P 最低检出浓度为 1.8×10⁻⁴ μg/m³。

L.3 试剂和材料

L.3.1 乙腈:色谱纯。

L.3.2 甲醇:优级纯,用微孔孔径小于 0.5 μm 的全玻璃砂芯漏斗过滤,如有干扰峰存在,需用全玻璃蒸馏器重蒸。

L.3.3 二次蒸馏水:用全玻璃蒸馏器将一次蒸馏水或去离子水加高锰酸钾 KMnO₄ (碱性)重蒸。

L.3.4 超细玻璃纤维滤膜:过滤效率不低于 99.99%。

L.3.5 B[a]P 标准贮备液(1.00 μg/μL):称取 10.0±0.1mg 色谱纯 B[a]P,用乙腈溶解,在容量瓶中定容至 10mL。2℃~5℃避光保存。

L.4 仪器

L.4.1 超声波发生器:250W。

L.4.2 采样器:符合 GB6129 (附录 J)要求的大流量采样器(1.1~1.7 m³/min)。

L.4.3 离心机:6000r/min。

L.4.4 具塞玻璃刻度离心管:5 mL。

L.4.5 高效液相色谱仪:备有紫外检测器。

L.4.6 色谱柱

L.4.6.1 色谱柱类型:反相,C18 柱,柱子的理论塔板数>5000。

L.4.6.2 柱效计算公式:用半峰宽法计算。

$$N = 5.54 \frac{T_r^2}{W_{1/2}}$$

式中:

N——柱效,理论塔板数;

Tr——被测组分保留时间,s;

W_{1/2}——半峰宽,s。

L.5 样品

L.5.1 样品采集方法

采样前超细玻璃纤维滤膜的处理:500℃马弗炉内灼烧半小时。其他注意事项及采样方法见 GB6921 (附录 J)。

L.5.2 样品贮存方法

将玻璃纤维滤膜取下后,尘面朝里折叠,黑纸包好,塑料袋密封后迅速送回实验室,-20℃以下保存,7d 内分析。

L.5.3 样品的处理

先将滤膜边缘无尘部分剪去，然后将滤膜等分成 n 份，取 1/n 滤膜剪碎入 5mL 具塞玻璃离心管中，准确加入 5mL 乙腈，超声提取 10min，离心 10min，上清液待分析测定。

L.5.4 在样品运输、保存和分析过程中，应避免可引起样品性质改变的热、臭氧、二氧化氮、紫外线等因素的影响。

L.6 操作步骤

L.6.1 调整仪器

柱温：常温。

流动相流量：1.0mL/ min。

流动相组成：乙腈/水：线性梯度洗脱，组成变化按下表：

时间, min	溶液组成
0	40%乙腈/60%水
25	100%乙腈
35	100%乙腈
45	40%乙腈/60%水

甲醇/水：甲醇/水=85/15。

检测器：紫外检测器测定波长 254nm。

记录仪：根据样品中被测组分含量调节记录仪衰减倍数，使谱图在记录纸量程内。

分析第一个样品前，应以 1.0 mL/ min 流量的流动相冲洗系统 30 min 以上，检测器预热 30 min 以上。

检测器基线稳定后方可进样。

L.6.2 校准

L.6.2.1 标准工作液：先用乙腈将贮备液稀释成 0.100 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的溶液，然后用该溶液配制三个或三个以上浓度的标准工作液。标准工作液浓度的确定应参照飘尘样品浓度范围，以样品浓度在曲线中段为宜。2 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

L.6.2.2 用被测组分进样量与峰面积（或峰高）建立回归方程，相关系数不应低于 0.99，保留时间变异在 $\pm 2\%$ 。

L.6.2.3 每天用浓度居中的标准工作液（其检测数值必须大于 10 倍检测限）作常规校正，组分响应值变化应在 15%之内，如变异过大，则重新校准或用新配制的标样重新建立回归方程。

L.6.2.4 空白试验：每批样品或试剂有变动时，都应有相应的空白试验。空白样品应经历样品制备和测定的所有步骤。

L.6.3 试验

L.6.3.1 进样

L.6.3.1.1 进样方式：以微量注射器人工进样或自动进样器进样。

L.6.3.1.2 进样量：10~40 μL 。

L.6.3.1.3 操作（人工进样）：先用待测样品洗涤针头及针筒三次，抽取样品，排出气泡，迅速按高效液相色谱进样方法进样，拔出注射器后用流动相洗涤针头及针筒二次。

L.6.3.1.4 样品浓度过低，无法正常测定时，可于常温下吹入平稳高纯氮气将提取液浓缩。

L.6.4 色谱图的考察

L.6.4.1 定性分析

L.6.4.1.1 以样品的保留时间和标样相比较来定性。

L.6.4.1.2 鉴定的辅助方法：被测组分较难定性时，可在提取液中加入标液，依据被测组分峰的增高定性。

L.6.4.2 定量分析

L.6.4.2.1 用外标法定量。

L.6.4.2.2 计算：

$$\rho = \frac{W \cdot V_t \times 10^{-3}}{1/n \cdot V_i \cdot V_s}$$

式中：

- ρ——室内空气可吸入颗粒物中 B[a]P 浓度，μg/m³；
- W——注入色谱仪样品中 B[a]P 量，ng；
- V_t——提取液总体积，μL；
- V_i——进样体积，μL；
- V_s——标准状态下采气体积，m³；
- 1/n——分析用滤膜在整张滤膜中所占的比例。

L.7 结果的表示

L.7.1 定性结果

根据标准溶液色谱图保留时间进行样品中 B[a]P 的鉴定。

L.7.2 定量结果

L.7.2.1 含量的表示方法

按上述公式算出室内空气可吸入颗粒物中 B[a]P 的含量，以 μg/m³ 表示。

L.8 方法特性

L.8.1 精密度

L.8.1.1 重复性

乙腈/水流动相：飘尘样品 5 次测定，测定值为 0.0098~0.0108 μg/m³，B[a]P 变异系数为 4.3%。

甲醇/水流动相：飘尘样品 5 次测定，测定值为 0.0034~0.0039 μg/m³，B[a]P 变异系数为 5.2%。

L.8.1.2 再现性

乙腈/水流动相：飘尘样品 5 个实验室测定，测定值为 0.0032~0.0037 μg/m³，B[a]P 变异系数为 6.2%。

甲醇/水流动相：飘尘样品 5 个实验室测定，测定值为 0.0027~0.0035 μg/m³，B[a]P 变异系数为 9.7%。

L.8.2 准确度

乙腈/水流动相：加标飘尘样品回收率为 93%~99%。

甲醇/水流动相：加标飘尘样品回收率为 94%~99%。

L.8.3 检测限

乙腈/水流动相：按检测值在 2 倍噪音值以上为有效值计算，B[a]P 最小检测限为 10⁻¹⁰g。

甲醇/水流动相：按检测值在 2 倍噪音值以上为有效值计算，B[a]P 最小检测限为 3×10⁻¹⁰g。

L.9 注意事项

苯并[a]芘是致癌物，操作时应保持最低限度接触，必要时可戴防有机溶剂手套。废液应收集起来，统一处理。实验所用玻璃仪器用重铬酸钾洗液浸泡洗涤。

附录 M
(规范性附录)
室内空气中细菌总数的测定方法

M.1 定义

撞击法 (impacting method) 是采用撞击式空气微生物采样器采样, 通过抽气动力作用, 使空气通过狭缝或小孔而产生高速气流, 使悬浮在空气中的带菌粒子撞击到营养琼脂平板上, 经 $36^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、48h 培养后, 计算出每立方米空气中所含的细菌菌落数的采样测定方法。

M.2 仪器和设备

M.2.1 高压蒸气灭菌器。

M.2.2 干热灭菌器。

M.2.3 恒温培养箱。

M.2.4 冰箱。

M.2.5 平皿 (直径 9cm)。

M.2.6 制备培养基用一般设备: 量筒, 三角烧瓶, pH 计或精密 pH 试纸等。

M.2.7 撞击式空气微生物采样器。

采样器的基本要求:

对空气中细菌捕获率达 95%;

操作简单, 携带方便, 性能稳定, 便于消毒。

M.3 营养琼脂培养基

M.3.1 成分:

蛋白胨	20g
牛肉浸膏	3g
氯化钠	5g
琼脂	15~20 g
蒸馏水	1000mL

M.3.2 制法 将上述各成分混合, 加热溶解, 校正 pH 至 7.4, 过滤分装, 121°C , 15min 高压灭菌。

M.4 操作步骤

M.4.1 选择有代表性的房间和位置设置采样点。将采样器消毒, 按仪器使用说明进行采样。

M.4.2 样品采完后, 将带菌营养琼脂平板置 $36^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中, 培养 48h, 计数菌落数, 并根据采样器的流量和采样时间, 换算成单位体积空气中的菌落数。以 cfu/m^3 报告结果。

附录 N
(规范性附录)
室内空气中氡的测定方法

氡测量采用两步测量法。

N.1 相关标准和依据

本方法主要参考 EPA 402/R-92-003《美国环境保护署推荐室内氡及氡子体测量方案》和 EPA 520/1-86-014-1《美国环境保护局推荐氡及氡子体的筛选和跟踪测量暂定方案》

N.2 原理

使用采样泵或自由扩散方法将待测空气中的氡抽入或扩散进入测量室，通过直接测量所收集氡产生的子体产物或经静电吸附浓集后的子体产物的 α 放射性，推算出待测空气中的氡浓度。

N.3 仪器和设备

活性炭盒 (GB/T14582)、径迹蚀刻探测器 (GB/T14582)、连续氡测量仪 (IEC61577-2)、双滤膜法测氡仪 (GB/T14582)、闪烁瓶法测氡仪 (GB/T16147) 等。

主要性能指标要求如下：

测量范围： $10\sim 10^5$ Bq/m³；

探测下限： <10 Bq/m³；

测量结果的不确定度： $\leq 25\%$ (置信度 95%)；

环境条件：温度 $0^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 最大 90%， 30°C 。

N.4 测量步骤

为评价室内氡水平，分两步测量：第一步筛选测量，用以快速判定建筑物是否对其居住者将产生高辐照的潜在危险。第二步跟踪测量，用以估计居住者的健康危险度以及对治理措施作出评价。

N.4.1 筛选测量

筛选测量用以快速判定建筑物内是否含有高浓度氡气，以决定是否需要或采取哪类跟踪测量。筛选测量特点是花费少而且操作简单，不会把时间或经费浪费在那些对健康不构成危险的室内环境。筛选测量的采样时间列于表 N.1。

表 N.1 筛选测量的采样时间

仪 器	采 样 时 间
活性炭盒	2~7d
径迹蚀刻探测器	3 个月
连续氡监测仪	至少 6h，最好 24h 或更长
双滤膜法测氡仪	至少 6h，最好 24h 或更长
*闪烁瓶法测氡仪	1min (代表性较差)

N.4.1.1 点位的选择

筛选测量应在氡浓度估计最高和最稳定的房间或区域内进行。选择原则：

N.4.1.1.1 测量应当在最靠近房屋底层的经常使用的房间，包括家庭住房、起居室、书房、娱乐室、卧室等。优先选择的是底层的卧室，因为多数人在卧室内度过的时间比其在其它任何房间都长。

N.4.1.1.2 测量不应选择在厨房和洗澡间。因为厨房排风扇产生的通风会影响测量结果。洗澡间的湿度很高，可能影响某些仪器的灵敏度。

N.4.1.1.3 测量应避开采暖、通风、空调系统的通风口、火炉以及门、窗等能引起空气流通的地方。还应避开阳光直射和高潮湿地区。

N.4.1.1.4 测量位置应距离门、窗 1m 以上，距离墙面 0.5m 以上。

N.4.1.1.5 测量仪应放置在离地面至少 0.5m，并不得高于 1.5 m，并且距离其它物体 10cm 以上的位置。

N.4.1.2 封闭时间

通常关闭门窗 12h。

N.4.1.3 筛选测量结果

如果筛选测量结果在 400Bq/m^3 以上，则应进行跟踪测量。按照筛选测量结果选择相应措施，列于表 N.2。

表 N.2 筛选测量结果和推荐措施

筛选测量结果	推荐措施
小于或等于 400Bq/m^3	不需要跟踪测量，可出具监测达标的监测报告。
大于 400Bq/m^3	进行跟踪测量。跟踪测量可以是短期测量或者长期测量。

N.4.2 跟踪测量

跟踪测量的目的是要更准确地测量氡长期平均浓度，以便就其危害和需要采取的补救行动作出判定。

跟踪测量应优先选用累积式测氡仪，例如，径迹蚀刻探测器和活性炭盒，以便于估计房间的平均氡浓度。如果筛选测量结果在 $400\sim 800\text{Bq/m}^3$ 之间，那么跟踪测量可以选择短期测量（24h~90d）或者长期测量（90d 以上），这依据测量方法（仪器）而定。如果筛选测量结果大于 800Bq/m^3 或者要求快速知道结果，则建议进行短期跟踪测量，这有助于房屋使用者能快速决定是否需要进行治理，并且避免由于长期测量的附加照射引起的健康危险的增加。跟踪测量周期列于表 N.3。

表 N.3 跟踪测量时间

仪器	筛选测量结果大于 800Bq/m^3 (短期跟踪测量)	筛选测量结果 ($400\sim 800$) Bq/m^3 (长期跟踪测量)
径迹蚀刻探测器	在封闭的条件下，进行历时 3 个月的测量。	在建筑正常使用条件下，进行为期 12 个月的测量
活性炭盒	在封闭的条件下，进行历时 2~7d 的测量。	在建筑正常使用条件下，每 3 个月进行 4 次测量。
连续氡监测仪	在封闭的条件下，进行 24h 的测量。	在建筑正常使用条件下，每 3 个月进行 4 次历时 24h 的测量。

N.4.2.1 跟踪测量地点

跟踪测量应当在筛选测量相同的位置上进行。

N.4.2.2 跟踪测量结果

依据跟踪测量结果，出具监测报告，并采取相应的补救措施，列于表 N.4。

表 N.4 跟踪测量结果和推荐措施

跟踪测量结果	推荐措施
小于 400Bq/m^3	出具达标的监测报告。不必采取措施。
大于 400Bq/m^3 (长期跟踪测量) 大于 800Bq/m^3 (短期跟踪测量)	出具不达标的监测报告。采取措施，将氡水平降低到 400Bq/m^3 或更低水平。
$400\sim 800\text{Bq/m}^3$ (短期跟踪测量)	长期跟踪测量。建议采取措施，将氡水平降低到 400Bq/m^3 或更低水平。

附表 3 (资料性附录)

质控数据统计表

填表科室		项目名称										日期					
分析项目																	
精 密 度 控 制	平 行 样	X ₁															
		X ₂															
		平均值															
		相对 误差%															
		是否 合格															
	密 码 平 行 样	X ₁															
		X ₂															
		平均值															
		相对 误差%															
		是否 合格															
质控样 X ₁																	
质控样 X ₂																	
平均值																	
保证值																	
是否合格																	
曲线名称																	
编号																	
是否合格																	
截距 a																	
斜率 b																	
相关系数 r																	
空白值																	
分 析 人																	

质控员：

审核：

附表 4 (资料性附录)

标准溶液配制记录

试剂名称_____ 规格_____

使用天平型号_____ 编号_____

称量瓶+试剂初重 W_1 (g) _____

称量瓶+试剂终重 W_2 (g) _____

试剂净重 $W_2 - W_1$ (g) _____

溶剂种类_____ 定容体积 (mL) _____

标定用基准物质名称_____

重量₁ (g) _____ 重量₂ (g) _____ 重量₃ (g) _____ 重量₄ (g) _____

浓度₁ _____ 浓度₂ _____ 浓度₃ _____ 浓度₄ _____

所取基准溶液体积 (mL)

消耗标准溶液体积 (mL) V_1 _____ V_2 _____ V_3 _____ V_4 _____

空白消耗标准溶液体积 (mL) V_{01} _____ V_{02} _____ V_{03} _____ V_{04} _____

校核消耗标准溶液体积 (mL) V_1 _____ V_2 _____ V_3 _____ V_4 _____

校核空白消耗标准溶液体积 (mL) V_{01} _____ V_{02} _____ V_{03} _____ V_{04} _____

计算公式_____

标准溶液浓度₁ _____ 浓度₂ _____ 浓度₃ _____ 浓度₄ _____

标准溶液浓度均值_____ mol/L

配制日期:

操作者:

质控员:

审核:

附表 5 (资料性附录)

分光光度法分析原始记录

样品名称：

分析方法：

分析日期：

采样地点	前处理			吸光度读数		样品 浓度 ()	样品浓 度平均 ()	备 注
	取样 V_1	定容 V_2	测定 V_3	A_1	$A_1 - A_0$			
空白 1				A_0	平均			
空白 2				A_0	A_0			
计算公式				质 控 样				
				保证值				
				实测值				

分析人员：

质控人员：

审核：

附表 7 (资料性附录)

新风量测试记录表

测试地点:

日期:

气温:

气压:

示踪气体:

检测仪器:

仪器编号:

室内人数:

时间	点位	示踪气体浓度 (mg/m ³)	示踪气体平均浓度 (mg/m ³)
	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	室外参照点		
	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	室外参照点		
	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	室外参照点		
	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	室外参照点		
	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	室外参照点		
室内容积 V ₁ (m ³)	室内物品总体积 V ₂ (m ³)	室内空气容积 V=V ₁ -V ₂ (m ³)	
备注:			

监测人员:

质控人员:

审核:

附表 10 (资料性附录)

分析结果报告单

被监测方名称			
采 样 时 间		采 样 人 员	
分 析 项 目		分 析 时 间	
分 析 结 果	分 析 方 法	分 析 人	
质控人员：		审核：	
		年 月 日	

附表 11 (资料性附录)

检 测 报 告

×××监字〔200×〕××—×××号

被检测方：_____

地 点：_____

检测日期：_____

检测项目：_____

检测机构：_____ (章)

注 意 事 项

- 1、 报告无检测单位公章及检测专用章无效。
- 2、 复制报告未重新加盖检测单位公章无效。
- 3、 报告无检验、审核、批准人签字无效。
- 4、 报告涂改无效。
- 5、 对报告有异议，在收到报告之日起十五日内，向本单位或上级主管部门申请复验，逾期不申请的，视为认可检测报告。

地 址：

邮政编码：

电 话：

检 测 报 告

××××监字 (200×) ××—×××× 号 共 页 第 页

被检测方	
检测方	
检测地点	
检测日期	
检测项目	
检测仪器	(填写所使用的主要仪器)
检测依据	(填写具体的测试方法)
评价依据	(填写执行的标准)
结论:	
(检测报告专用章)	
签发日期: 年 月 日	
备注:	

采样及分析:

报告编写:

审核:

批准:

检 测 报 告

××××检字〔200×〕××—×××号 共 页 第 页

测试地点	测试项目	单位	实测值	标准值	单项判定

采样及分析： 报告编写： 审核： 批准：

现场监测（采样）仪器使用记录表

使用科室： 仪器名称： 仪器型号： 仪器编号：

序号	使用日期	监测项目	使用人员	仪器状况	仪器校准情况