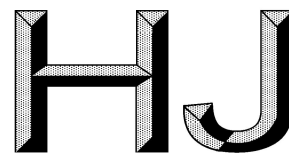


附件 6



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

代替 HJ/T 39-1999, HJ/T 66-2001

固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法

**Stationary source emission—Determination of chlorobenzenes
compounds—Gas chromatography**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处理.....	8
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	10
附录 C（资料性附录） 采样管吸附-解吸效率测定方法.....	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，规范固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯苯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯苯、2-氯甲苯、3-氯甲苯、4-氯甲苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯等 13 种氯苯类化合物的气相色谱测定方法。

本标准是对《固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法》(HJ/T 39-1999)和《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ/T 66-2001)的修订。

《固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法》(HJ/T 39-1999)发布于 1999 年，该标准起草单位为中国科学院上海有机化学研究所；《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ/T 66-2001)发布于 2001 年，该标准起草单位为沈阳市环境监测中心站。本次修订将上述两个标准第一次整合，修订的主要内容如下：

- 标准名称修改为《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》；
- 扩展了测定指标，氯苯类化合物由 3 种增加至 13 种；
- 修订了方法的检出限、方法原理、试剂和材料；
- 增加了氯苯类化合物的活性炭吸附采样方法；
- 增加了质量保证和质量控制要求；
- 增加了采样管解吸效率测定方法。

自本标准实施之日起，《固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法》(HJ/T 39-1999)和《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ/T 66-2001)同时废止。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织修订。

本标准起草单位：浙江省环境监测中心。

本标准验证单位：杭州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心、绍兴市环境监测中心站、湖州市环境保护监测中心站、嘉兴市环境保护监测站、杭州市萧山区环境监测站。

本标准环境保护部20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法

警告：实验中所使用的氯苯类化合物标准样品、二硫化碳溶剂等都具有一定的毒性。样品前处理和溶液的配制等实验操作应在通风柜中进行，操作时应佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯苯类化合物的气相色谱法。

本标准适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯苯、2-氯甲苯、3-氯甲苯、4-氯甲苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯等 13 种氯苯类化合物的测定。其他氯苯类化合物若通过验证，也可用本方法测定。

当采样体积为 20 L（标准状态干气体）、解吸液体积为 1 ml 时，以活性炭为吸附剂时各氯苯类化合物的方法检出限为 0.02~0.03 mg/m³，测定下限为 0.08~0.20 mg/m³；以 GDX-103 为吸附剂时各氯苯类化合物的方法检出限为 0.02~0.05 mg/m³，测定下限为 0.08~0.20 mg/m³，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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- 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 47 烟气采样器技术条件
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范
- 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 375 环境空气采样器技术要求及检测方法
- HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯苯类化合物经活性炭吸附剂或 GDX-103 吸附剂富集后，用二硫化碳溶剂解吸，解吸液经毛细管气相色谱分离，以氢火焰离子化检测器检测，根据色谱峰保留时间定性，采用外标法定量。

4 干扰和消除

在本方法推荐的气相色谱分析条件（8.1）下，废气中常见的苯系物、硝基苯类化合物可与氯苯类化合物实现有效分离，不干扰测定。

5 试剂和材料

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实验用水。

5.1 二硫化碳：色谱纯，在气相色谱参考分析条件（8.1）下检验无干扰峰。

5.2 标准贮备溶液： $\rho=1000\ \mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证单种或多种混合标准溶液（二硫化碳介质）， 4°C 以下密封避光保存，或参照生产商推荐的保存条件；也可用氯苯类化合物标准品自行配制，低温冷冻条件下（例： -40°C ）可保存三个月。

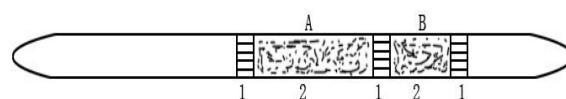
5.3 标准使用溶液： $\rho=100\ \mu\text{g/ml}$ 。

移取氯苯类化合物标准贮备溶液（5.2），以二硫化碳（5.1）稀释、混匀定容。溶液转移至具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶内， 4°C 以下密封避光可保存一个月，条件具备时建议低温冷冻（例： -40°C ）保存。

5.4 采样管。

5.4.1 活性炭采样管：可用于氯苯、氯甲苯、二氯苯和三氯苯等化合物的采集。采样管内装两段粒径 $180\sim 250\ \mu\text{m}$ （ $80\sim 60$ 目）椰壳活性炭，A段（采样段） $100\ \text{mg}$ ，B段（指示段） $50\ \text{mg}$ ，详见图1。

5.4.2 GDX吸附剂采样管：二乙烯苯与乙基苯乙烯共聚物类高分子多孔小球型载体，例GDX-103等，可用于氯苯、氯甲苯、二氯苯、三氯苯和四氯苯等化合物的采集。采样管内装有两段粒径 $180\sim 250\ \mu\text{m}$ （ $80\sim 60$ 目）GDX吸附剂，A段（采样段） $100\ \text{mg}$ ，B段（指示段） $50\ \text{mg}$ ，详见图1。



1-玻璃棉 2-活性炭或GDX吸附剂

A-100mg 活性炭或GDX吸附剂 B-50mg 活性炭或GDX吸附剂

图1 活性炭或GDX吸附剂采样管

5.5 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，用净化管净化。

5.6 氢气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.7 空气：用净化管净化。

6 仪器和设备

6.1 空气采样器：流量范围 $0.1\ \text{L/min}\sim 2.0\ \text{L/min}$ ，精度为 $0.1\ \text{L/min}$ ，其他性能和技术指标

应满足 HJ/T 194、HJ/T 375 的有关规定。

6.2 固定污染源排气采样器：流量范围 0.1 L/min~2.0 L/min，精度为 0.1 L/min，采样器应具备加热和保温功能，采样枪加热温度不低于 120℃；其他性能和技术指标应满足 GB/T 16157、HJ/T 47 和 HJ/T 397 的有关规定。

6.3 气相色谱仪：具有毛细管分流/不分流进样口，具备载气恒流或恒压功能，可程序升温，配备氢火焰离子化检测器。

6.4 石英毛细管色谱柱：色谱柱 1，30 m×0.25 mm×0.25 μm，固定液为 35%苯基-甲基聚硅氧烷；或色谱柱 2，30 m×0.25 mm×0.25 μm，固定液为键合交联聚乙二醇。

可根据实验室条件任选其中一根毛细管色谱柱作为分析用柱，也可选择其它具有同等效果的石英毛细管色谱柱

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

采样前应按照 HJ/T 375 和 HJ/T 47 的要求对采样器进行流量校准并检查采样系统的气密性。

7.1.1 固定污染源废气采样

固定污染源废气按照 GB/T 16157、HJ/T 373 和 HJ/T 397 的相关规定布点和采样。

采样时，敲开活性炭（5.4.1）或 GDX-103（5.4.2）采样管两端，用硅橡胶管将采样管 B 端与采样器连接，采样管 A 端可通过连接加热采样杆插入污染源排气管道中心附近位置，根据待测污染物浓度以 0.5 L/min 流量采集气体 10~15 L，同时记录采样流量、采样时间、采样系统内气体的温度和气压，以及生产工况等信息。含湿废气样品可在采样管前接入除湿装置，采样结束后迅速用衬有氟塑料薄膜的胶帽密封采样管两端，避光保存。

7.1.2 无组织排放监控点空气采样

无组织排放监控点空气按照 GB/T 16157 和 HJ/T 55 的相关规定布设和采样。

采样时，敲开活性炭（5.4.1）或 GDX-103（5.4.2）采样管两端封口，用硅橡胶管将采样管 B 端与采样器相联，采样管 A 端水平或垂直向上安放在采样位置，以 0.5~1.0 L/min 流量采气 20~30 L，同时记录采样流量、采样时间及采样点的环境温度和大气压，采样过程中应随时检查流量。采样结束后迅速用衬有氟塑料薄膜的胶帽密封采样管两端，避光保存。

7.1.3 全程序空白样品

每次采样时应至少带一支活性炭（5.4.1）或 GDX-103（5.4.2）采样管作为全程序空白样品。采样管敲开两端封口后，不与采样器连接，1 分钟内用胶帽密封，与同批次采集的样品一起送回实验室分析。

7.2 样品的保存

将样品避光密闭，4℃冰箱中可保存 7 d。冷藏保存的样品在预处理前应恢复至室温。

7.3 试样的制备

7.3.1 固定污染源废气样品

将活性炭或 GDX-103 采样管采集的固定污染源废气样品带回实验室后，去掉两端密封胶帽，将采样管中 A 段、B 段吸附剂分别转移至 5ml 具塞玻璃试管中，在每个试管中各加入 1.00 ml 二硫化碳，密闭，于超声仪中超声解吸 3~5 min，静置约 30 min，待测。

7.3.2 无组织监控点空气样品

将活性炭或 GDX-103 采样管采集的无组织排放监控点空气样品带回实验室后，去掉两端密封胶帽，将采样管中 A 段、B 段吸附剂分别转移至 5ml 具塞玻璃试管中，各加入 1.00ml 二硫化碳溶剂解吸，于超声仪中超声解吸 3~5 min，静置约 30 min，待测。

7.3.3 全程序空白样品

将全程序空白样品（7.1.3）按照与固定污染源废气样品和无组织排放监控点空气样品试样制备相同步骤制备全程序空白试样。

7.3.4 实验室空白样品

取同批次的另一支活性炭采样管（5.4.1）或 GDX-103 采样管（5.4.2），按照与固定污染源废气样品或无组织排放监控点空气样品试样制备相同步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 气相色谱参考分析条件

进样口温度：260℃。

检测器温度：300℃。

色谱柱温度：始温 40℃保持 4 min，以 5℃/min 升至 100℃，再以 12℃/min 升至 250℃保持 1min。

载气：氮气（5.5），流量 1.8 ml/min。

燃烧气：氢气（5.6），流量 40 ml/min。

助燃气：空气（5.7），流量 350 ml/min。

毛细管柱尾吹气：氮气（5.5），流量 25 ml/min。

进样方式：不分流进样，在 0.75 min 开启分流，流量 45 ml/min。

8.2 校准曲线的建立

取氯苯类化合物标准使用溶液（5.3），以二硫化碳配制成质量浓度为 1.0 μg/ml、2.0 μg/ml、5.0 μg/ml、10.0 μg/ml、20.0 μg/ml 的标准系列溶液。按照（8.1）分析条件，将气

相色谱仪调整至最佳测定状态，从低浓度到高浓度依次进样测定，建立目标化合物的质量浓度对峰面积的校准曲线。

8.3 样品测定

废气试样（7.3.1）、空气试样（7.3.2）按照与绘制校准曲线相同的气相色谱分析条件进行测定。当样品浓度超出校准曲线上限时，应对样品进行稀释后再测定。

8.4 空白样品测定

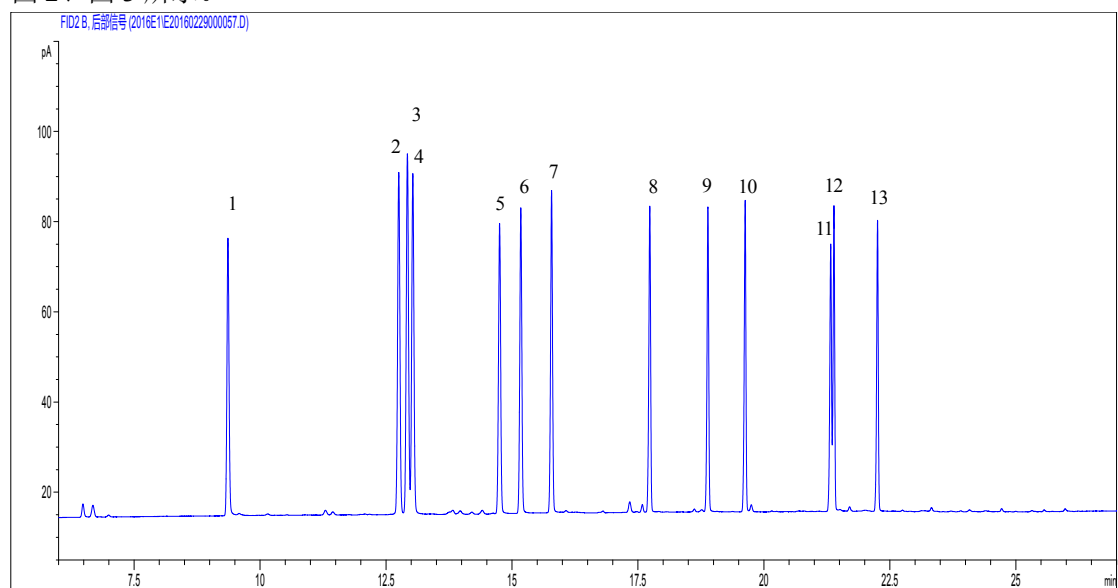
全程序空白试样（7.3.3）、实验室空白试样（7.3.4）按照与样品测定（8.3）相同的条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

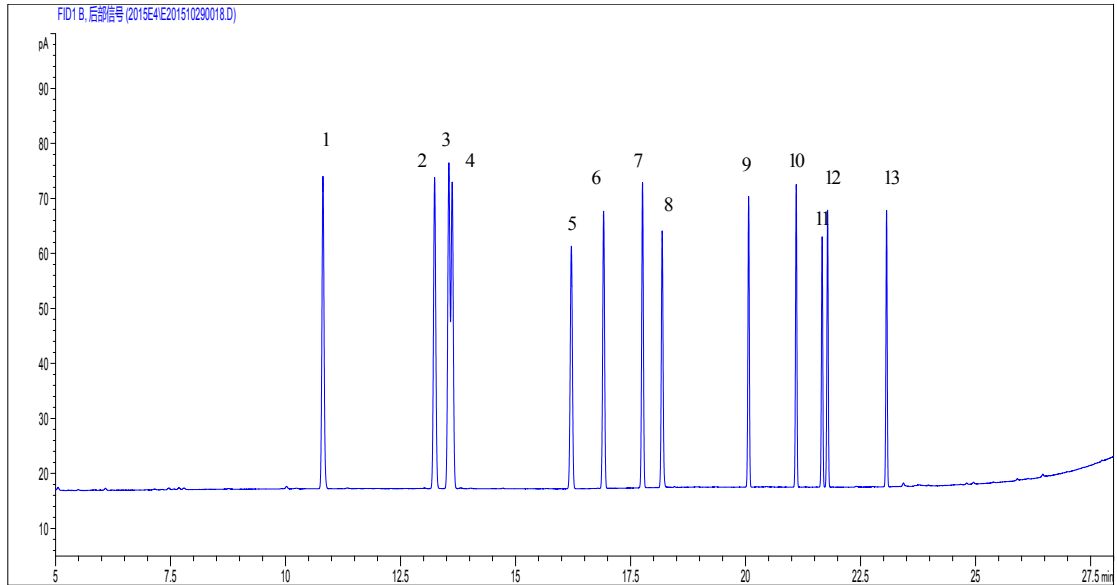
依据目标化合物的保留时间进行定性。当样品基质复杂时可选择（6.4）中另一根有极性差异的色谱柱进行相互确认，或结合气相色谱/质谱联用技术等予以确认。

按照（7.1）气相色谱参考分析条件进行测定，得到的 13 种氯苯类化合物气相色谱图如图 2、图 3 所示。



- 1—氯苯 2—2-氯甲苯 3—3-氯甲苯 4—4-氯甲苯 5—1,3-二氯苯
6—1,4-二氯苯 7—1,2-二氯苯 8—1,3,5-三氯苯 9—1,2,4-三氯苯
10—1,2,3-三氯苯 11—1,2,3,5-四氯苯 12—1,2,4,5-四氯苯 13—1,2,3,4-四氯苯

图 2 氯苯类化合物在色谱柱 1 上色谱图



1—氯苯 2—2-氯甲苯 3—3-氯甲苯 4—4-氯甲苯 5—1,3-二氯苯
 6—1,4-二氯苯 7—1,2-二氯苯 8—1,3,5-三氯苯 9—1,2,4-三氯苯
 10—1,2,3-三氯苯 11—1,2,3,5-四氯苯 12—1,2,4,5-四氯苯 13—1,2,3,4-四氯苯

图3 氯苯类化合物在色谱柱2上色谱图

9.2 结果计算

根据目标化合物的响应值峰面积，用校准曲线法计算气体样品中氯苯类化合物的质量浓度：

$$\rho_i = \rho_A + \rho_B \quad (1)$$

$$\rho = \frac{\rho_i \times V}{V_{nd}} \quad (2)$$

式中： ρ_i —采样管中总的目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_A —采样管 A 段中目标值化合物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_B —采样管 B 段中目标值化合物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ —气样中氯苯类目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

V—解吸溶剂体积，ml；

V_{nd} —标准状态下（273.15 K，101.325 kPa）干气采样体积，L。

9.3 结果表示

当测定结果大于或等于 1.0 mg/m^3 时，保留三位有效数字；当测定结果小于 1.0 mg/m^3 时，保留至小数点后两位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 活性炭采样管采样

六家实验室分别对 6 组活性炭采样管加标浓度为 0.10 mg/m^3 (低浓度)、 1.0 mg/m^3 (中等浓度) 和 5.0 mg/m^3 (高浓度) 样品, 经模拟采样、预处理和分析过程, 测定结果为: 实验室内相对标准偏差分别为 $2.0\% \sim 7.8\%$ 、 $1.0\% \sim 10.0\%$ 、 $0.35\% \sim 5.7\%$; 实验室间相对标准偏差分别为 $1.9\% \sim 10.0\%$ 、 $2.6\% \sim 7.2\%$ 、 $1.6\% \sim 11.1\%$; 重复性限分别为 $0.011 \sim 0.015 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.053 \sim 0.20 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.18 \sim 0.37 \text{ mg/m}^3$; 再现性限分别为 $0.012 \sim 0.030 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.084 \sim 0.21 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.36 \sim 1.3 \text{ mg/m}^3$ 。详见附表 B.1。

10.1.2 GDX-103 采样管采样

六家实验室分别对 6 组 GDX-103 采样管加标浓度为 0.10 mg/m^3 (低浓度)、 0.50 mg/m^3 (中等浓度) 和 2.50 mg/m^3 (高浓度) 样品, 经模拟采样、预处理和分析过程, 测定结果为: 实验室内相对标准偏差分别为 $0.5\% \sim 7.7\%$ 、 $0.9\% \sim 4.4\%$ 、 $1.2\% \sim 6.2\%$, 实验室间相对标准偏差分别为 $2.0\% \sim 11.8\%$ 、 $2.3\% \sim 7.8\%$ 、 $2.5\% \sim 4.8\%$; 重复性限分别为 $0.007 \sim 0.014 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.022 \sim 0.045 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.26 \sim 0.34 \text{ mg/m}^3$; 再现性限分别为 $0.015 \sim 0.084 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.044 \sim 0.12 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.31 \sim 0.45 \text{ mg/m}^3$ 。详见附表 B.2。

10.2 准确度

10.2.1 活性炭采样管采样

6 家实验室对 6 组活性炭采样管加标浓度为 0.10 mg/m^3 、 1.0 mg/m^3 、 5.0 mg/m^3 样品, 经模拟采样、预处理和分析过程, 13 种氯苯类化合物的平均加标回收率为: 氯苯 $97.1\% \sim 107\%$, 2-氯甲苯 $96.0\% \sim 107\%$, 3-氯甲苯 $99.4\% \sim 108\%$, 4-氯甲苯 $96.1\% \sim 108\%$, 1,3-二氯苯 $94.0\% \sim 106\%$, 1,4-二氯苯 $94.1\% \sim 105\%$, 1,2-二氯苯 $91.2\% \sim 103\%$, 1,3,5-三氯苯 $94.1\% \sim 104\%$, 1,2,4-三氯苯 $86.7\% \sim 97.6\%$, 1,2,3-三氯苯 $82.0\% \sim 92.0\%$, 1,2,3,5-四氯苯 $74.0\% \sim 86.2\%$, 1,2,4,5-四氯苯 $81.1\% \sim 88.0\%$, 1,2,3,4-四氯苯 $66.1\% \sim 75.4\%$ 。详见附表 B.1。

10.2.2 GDX-103 采样管采样

6 家实验室对 6 组 GDX-103 采样管加标浓度为 0.10 mg/m^3 、 0.50 mg/m^3 、 2.50 mg/m^3 样品, 经模拟采样、预处理和分析过程, 13 种氯苯类化合物的平均加标回收率为: 氯苯 $91.8\% \sim 105\%$, 2-氯甲苯 $94.8\% \sim 110\%$, 3-氯甲苯 $93.0\% \sim 110\%$, 4-氯甲苯 $95.1\% \sim 109\%$, 1,3-二氯苯 $90.0\% \sim 111\%$, 1,4-二氯苯 $93.6\% \sim 116\%$, 1,2-二氯苯 $90.9\% \sim 106\%$, 1,3,5-三氯苯 $87.1\% \sim 105\%$, 1,2,4-三氯苯 $89.6\% \sim 114\%$, 1,2,3-三氯苯 $93.8\% \sim 114\%$, 1,2,3,5-四氯苯 $89.2\% \sim 112\%$, 1,2,4,5-四氯苯 $89.9\% \sim 108\%$, 1,2,3,4-四氯苯 $97.9\% \sim 115\%$ 。详见附表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 在采样系统负载阻力稳定的状态下，采样器采样开始和结束时的流量相对偏差应在5%以内。

11.2 新购买的或自行填充的吸附剂采样管需进行吸附解吸效率评价，活性炭吸附剂对氯苯、氯甲苯、二氯苯和三氯苯等化合物的吸附-解吸效率应大于75%，GDX-103吸附剂对氯苯、氯甲苯、二氯苯、三氯苯和四氯苯等化合物的吸附-解吸效率应大于85%。采样管吸附-解吸效率测定方法见附录C。

11.3 对于活性炭、GDX-103吸附剂采样管，单个化合物的实验室空白值应低于方法检出限，新购买的或自行填充的吸附剂采样管需进行空白水平测试。

11.4 每批样品（少于20个）应至少做一个全程序空白样品，全程序空白样品中目标化合物的含量应低于方法检出限，否则应对本批实验数据进行核实和检查。

11.5 校准曲线的线性相关系数应大于等于0.995，每批样品分析时均应重新绘制校准曲线。在仪器不关闭的情况下，根据仪器的稳定性每隔20个样品插入校准曲线中一个浓度适中的标准样品溶液，若其峰面积值变化大于5%，应重新绘制校准曲线。

11.6 每批样品应进行不少于10%平行样品测定，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行样品。当测定结果在10倍检出限以内时，平行样品测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ ，当测定结果大于10倍检出限时，平行样品测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.7 如果活性炭、GDX-103采样管B段中待测物的量大于等于A段待测物量的10%，表明吸附剂有穿透现象，应重新采样测定。

12 废物处理

实验过程中产生的废液及分析后的样品，应放置于适当的密闭容器中保存，集中委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

当气体样品采用体积为 20 L (标准状态干烟气) 时, 13 种目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 氯苯类化合物的检出限和测定下限

序号	化合物	英文名称	CAS No.	检出限 (mg/m ³)		测定下限 (mg/m ³)	
				活性炭	GDX-103	活性炭	GDX-103
1	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	0.02	0.02	0.08	0.08
2	2-氯甲苯	2-Chlorotoluene	95-49-8	0.03	0.03	0.20	0.20
3	3-氯甲苯	3-Chlorotoluene	108-41-8	0.02	0.03	0.08	0.20
4	4-氯甲苯	4-Chlorotoluene	106-43-4	0.02	0.03	0.08	0.20
5	1,3-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	0.02	0.03	0.08	0.20
6	1,4-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	0.02	0.03	0.08	0.20
7	1,2-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	0.02	0.04	0.08	0.20
8	1,3,5-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	0.02	0.03	0.08	0.20
9	1,2,4-三氯苯	1,3,5-Trichlorobenzene	108-70-3	0.02	0.05	0.08	0.20
10	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	0.02	0.03	0.08	0.20
11	1,2,3,5-四氯苯	1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	634-90-2	0.02	0.03	0.08	0.20
12	1,2,4,5-四氯苯	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	634-66-2	0.02	0.03	0.08	0.20
13	1,2,3,4-四氯苯	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	95-94-3	0.02	0.03	0.08	0.20

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度数据见表 B.1、B.2。

表 B.1 方法精密度和准确度 (活性炭为吸附剂时)

序号	化合物	加标浓度 (mg/m ³)	测定均值 (mg/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 (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
1	氯苯	0.10	0.104	2.5~7.0	6.4	0.014	0.023	104±9.8
		1.00	1.07	1.1~6.7	2.6	0.094	0.12	107±6.4
		5.00	4.84	0.48~3.6	3.2	0.26	0.49	97.1±6.8
2	2-氯甲苯	0.10	0.103	2.0~8.7	6.1	0.015	0.022	103±9.6
		1.00	1.07	1.2~6.6	3.2	0.091	0.13	104±8.2
		5.00	4.78	0.46~4.7	4.2	0.29	0.63	96.0±9.0
3	3-氯甲苯	0.10	0.103	2.3~6.8	5.5	0.015	0.021	102±8.2
		1.00	1.08	1.3~6.7	3.1	0.094	0.13	108±8.2
		5.00	4.96	0.80~4.0	1.8	0.31	0.38	99.4±4.4
4	4-氯甲苯	0.10	0.104	2.1~5.7	4.9	0.013	0.019	106±5.8
		1.00	1.07	1.4~6.6	3.0	0.20	0.21	108±8.0
		5.00	4.80	0.46~3.0	6.5	0.24	0.90	96.1±13.0
5	1,3-二氯苯	0.10	0.099	2.1~6.2	6.0	0.014	0.021	99.4±9.6
		1.00	1.06	1.2~5.5	4.4	0.080	0.15	106±10.0
		5.00	4.70	0.42~3.0	7.1	0.21	0.95	94.0±13.4
6	1,4-二氯苯	0.10	0.099	2.1~5.9	6.8	0.013	0.022	98.7±10.0
		1.00	1.05	1.4~6.9	4.0	0.095	0.15	105±9.0
		5.00	4.70	0.53~3.0	9.7	0.22	1.3	94.1±12.6
7	1,2-二氯苯	0.10	0.095	2.0~7.9	6.7	0.013	0.022	95.8±13.2
		1.00	1.02	1.2~8.6	3.1	0.11	0.13	103±8.2
		5.00	4.55	0.63~3.7	7.4	0.29	0.97	91.2±13.4
8	1,3,5-三氯苯	0.10	0.100	2.3~6.2	10.0	0.011	0.030	99.1±17.6
		1.00	1.03	1.2~10.0	3.2	0.13	0.15	104±8.2
		5.00	4.70	0.48~3.9	1.6	0.31	0.35	94.1±4.0

序号	化合物	加标浓度 (mg/m ³)	测定均值 (mg/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 (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
9	1,2,4-三氯苯	0.10	0.095	2.0~5.8	5.2	0.012	0.018	95.4±11.8
		1.00	0.969	1.0~5.8	3.3	0.076	0.11	97.6±7.8
		5.00	4.32	0.48~3.6	4.8	0.22	0.61	86.7±8.6
10	1,2,5-三氯苯	0.10	0.089	2.6~6.6	5.4	0.011	0.017	89.0±11.0
		1.00	0.913	1.0~5.6	3.2	0.070	0.10	92.0±7.2
		5.00	4.09	0.49~3.4	2.5	0.22	0.35	82.0±4.8
11	1,2,3,5-四氯苯	0.10	0.084	2.0~7.8	1.9	0.012	0.012	85.3±4.0
		1.00	0.856	1.1~4.9	7.2	0.065	0.18	86.2±13.4
		5.00	3.70	0.51~3.5	11.1	0.18	1.2	74.0±16.8
12	1,2,4,5-四氯苯	0.10	0.085	2.3~6.4	4.6	0.011	0.015	85.6±11.4
		1.00	0.872	1.1~5.5	3.3	0.068	0.10	88.0±7.0
		5.00	4.05	0.57~5.7	7.6	0.37	0.92	81.1±12.4
13	1,2,3,4-四氯苯	0.10	0.075	2.7~7.8	7.8	0.011	0.019	75.4±12.4
		1.00	0.749	1.2~4.5	3.3	0.053	0.084	75.4±5.8
		5.00	3.30	0.35~6.0	2.6	0.29	0.36	66.1±4.0

表 B.2 方法精密度和准确度 (GDX-103 为吸附剂时)

序号	化合物	加标浓度 (mg/m ³)	测定均值 (mg/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 (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	氯苯	0.10	0.097	0.7~5.2	2.0	0.007	0.008	97.8±7.2
		0.50	0.505	1.0~2.1	2.8	0.022	0.044	101±5.4
		2.50	2.38	2.9~5.5	3.4	0.29	0.35	95.3±6.6
2	2-氯甲苯	0.10	0.098	1.2~5.8	2.8	0.010	0.012	100±11.0
		0.50	0.506	1.1~2.9	2.4	0.032	0.044	101±4.6
		2.50	2.46	2.6~4.3	3.2	0.26	0.32	98.3±6.4
3	3-氯甲苯	0.10	0.104	1.4~6.2	2.5	0.012	0.013	106±6.8
		0.50	0.512	0.9~3.0	2.5	0.032	0.046	102±5.6
		2.50	2.46	2.6~5.6	3.8	0.28	0.36	98.3±7.4
4	4-氯甲苯	0.10	0.100	1.7~5.1	3.4	0.010	0.013	102±9.8
		0.50	0.515	1.2~3.3	2.3	0.033	0.044	103±8.8
		2.50	2.46	2.1~5.0	2.5	0.28	0.31	98.3±5.0

序号	化合物	加标浓度 (mg/m ³)	测定均值 (mg/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 (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
5	1,3- 二氯苯	0.10	0.103	0.9~5.9	4.2	0.011	0.016	99.4±13.4
		0.50	0.510	1.2~3.1	5.5	0.033	0.084	106±10.8
		2.50	2.42	1.9~5.0	4.8	0.29	0.42	97.1±9.6
6	1,4- 二氯苯	0.10	0.107	1.0~5.5	4.5	0.012	0.017	107±9.2
		0.50	0.518	1.2~3.7	4.8	0.036	0.076	103±9.6
		2.50	2.44	1.9~5.0	4.0	0.28	0.38	97.6±7.6
7	1,2- 二氯苯	0.10	0.102	1.7~6.5	11.8	0.014	0.036	98.6±10.2
		0.50	0.507	1.1~3.2	3.4	0.032	0.057	101±7.4
		2.50	2.45	2.2~5.9	3.2	0.29	0.34	97.8±6.0
8	1,3,5- 三氯苯	0.10	0.098	1.2~5.9	4.2	0.012	0.016	98.4±8.2
		0.50	0.492	1.0~3.2	6.5	0.031	0.094	98.3±13.2
		2.50	2.40	1.4~5.8	3.7	0.29	0.36	95.9±7.0
9	1,2,4- 三氯苯	0.10	0.104	1.0~5.3	5.0	0.010	0.017	103±13.6
		0.50	0.511	1.6~3.9	6.6	0.041	0.10	102±13.6
		2.50	2.44	1.3~5.7	4.2	0.30	0.40	97.6±8.0
10	1,2,5- 三氯苯	0.10	0.105	0.5~7.4	4.6	0.014	0.018	103±12.0
		0.50	0.515	1.1~3.8	5.2	0.036	0.082	103±10.6
		2.50	2.46	1.5~6.2	4.2	0.31	0.41	98.1±8.0
11	1,2,3,5- 四氯苯	0.10	0.102	1.4~7.3	5.1	0.013	0.019	104±13.2
		0.50	0.520	1.8~4.2	7.8	0.042	0.12	104±16.0
		2.50	2.49	1.2~6.0	4.7	0.34	0.45	99.5±9.2
12	1,2,4,5- 四氯苯	0.10	0.100	2.1~6.9	3.3	0.013	0.015	99.9±6.2
		0.50	0.515	2.2~4.3	3.5	0.045	0.066	103±7.6
		2.50	2.46	1.3~6.0	3.5	0.32	0.38	96.6±9.4
13	1,2,3,4- 四氯苯	0.10	0.104	2.0~7.7	5.4	0.014	0.020	106±14.4
		0.50	0.530	1.3~4.4	4.9	0.042	0.083	106±10.4
		2.50	2.53	1.3~6.2	3.3	0.32	0.38	101±7.0

附录 C

(资料性附录)

采样管吸附-解吸效率测定方法

取 6 支活性炭采样管或 GDX-103 采样管，以微量注射器向吸附管采样段吸附剂中注入一定量的氯苯类化合物标准溶液，待吸附剂在空气中平衡 3 分钟后将吸附管两端密封，4℃ 冷藏放置过夜。然后，使用与测定氯苯类化合物样品相同的方法进行解吸、测定各组分的解吸量，同时进行空白试验，以各组分解吸量测定值与加入吸附剂中待测物量的比值计算其吸附-解吸效率。
