



中华人民共和国国家标准

GB/T 18204.2—2025

代替 GB/T 18204.2—2014

公共场所卫生检验方法 第 2 部分：化学性指标

Examination methods for public places—Part 2: Chemical indicators

2025-05-30 发布

2025-12-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

引言 IV

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 一氧化碳 1

5 二氧化碳 4

6 可吸入颗粒物 7

7 细颗粒物 10

8 甲醛 11

9 氨 18

10 总挥发性有机物 22

11 苯、甲苯、二甲苯 22

12 臭氧 23

13 尿素 25

14 硫化氢 26

15 氧化还原电位 26

附录 A（规范性） 现场采样检测布点要求 29

附录 B（规范性） 质量浓度转换系数和总不确定度相对误差的确定 30

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 18204《公共场所卫生检测方法》的第 2 部分。GB/T 18204 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：物理性指标；
- 第 2 部分：化学性指标；
- 第 3 部分：空气微生物指标；
- 第 4 部分：公共用品用具微生物指标；
- 第 5 部分：集中空调通风系统；
- 第 6 部分：卫生监测技术规范。

本文件代替 GB/T 18204.2—2014《公共场所卫生检验方法 第 2 部分：化学污染物》，与 GB/T 18204.2—2014 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了范围(见第 1 章, 2014 年版的第 1 章)；
- b) 增加了术语与定义(见第 3 章)；
- c) 删除了容量滴定法测定二氧化碳的方法(见 2014 年版的 4.3)；
- d) 删除了气相色谱测定甲醛的方法(见 2014 年版的 7.3)；
- e) 增加了细颗粒物的滤膜称重法(见 7.1)；
- f) 增加了甲醛的高效液相色谱法(见 8.3)；
- g) 增加了游泳池水中氧化还原电位检验方法(见第 15 章)；
- h) 更改了一氧化碳、二氧化碳、可吸入颗粒物、细颗粒物、甲醛、氨、臭氧、尿素、硫化氢等指标的技术要点(见第 4 章～第 9 章、第 12 章～第 14 章, 2014 年版的第 3 章～第 8 章、第 12 章～第 14 章)；
- i) 更改了总挥发性有机物、苯、甲苯、二甲苯引用的检验方法(见第 10 章和第 11 章, 2014 年版的第 9 章～第 11 章)；
- j) 更改了苯、甲苯和二甲苯检验方法(见第 11 章, 2014 年版的第 10 章和第 11 章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由国家疾病预防控制局提出并归口。

本文件起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、安徽省疾病预防控制中心、华中科技大学、深圳市疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：姚孝元、王先良、朱英、李莉、李韵谱、董小艳、徐艳龙、李媛媛、余淑苑、赵灿。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1998 年首次发布 GB/T 17220—1998《公共场所卫生监测技术规范》，2000 年首次发布 GB/T 18204.23—2000《公共场所空气中一氧化碳测定方法》、GB/T 18204.24—2000《公共场所空气中二氧化碳测定方法》、GB/T 18204.25—2000《公共场所空气中氨测定方法》、GB/T 18204.26—2000《公共场所空气中甲醛测定方法》、GB/T 18204.27—2000《公共场所空气中臭氧测定方法》和 GB/T 18204.29—2000《游泳水中尿素测定方法》；
- 2014 年第一次修订 GB/T 18204.2—2014，代替 GB/T 18204.23～GB/T 18204.27—2000、GB/T 18204.29—2000，部分代替 GB/T 17220—1998；
- 本次为第二次修订。

引 言

GB/T 18204《公共场所卫生检验方法》是国家推荐性标准,与 GB 37488《公共场所卫生指标及限值要求》配套使用,是开展公共场所卫生监测推荐遵循的标准检验方法。GB/T 18204(所有部分)的发布有利于规范公共场所相关的样品采集、现场和实验室检测,提升检测机构检测结果的精密度、准确度和可比性,为保障公共场所卫生安全和人群健康提供重要支撑。本文件是 GB/T 18204 的第 2 部分,本次修订优化了一氧化碳、二氧化碳、可吸入颗粒物、细颗粒物、甲醛、氨、臭氧、尿素、硫化氢等指标的技术要点,统一了精密度表示指标和专业术语符号,增加了术语和定义、细颗粒物的滤膜称重法、甲醛的高效液相色谱法、游泳池水氧化还原电位的检验方法,更新了总挥发性有机物、苯、甲苯、二甲苯检验方法,删除了二氧化碳的容量滴定法和甲醛的气相色谱法,以进一步提高标准的先进性、可操作性和适用性,满足公共场所卫生检验需求。

GB/T 18204 由 6 个部分构成。

- 第 1 部分:物理性指标。目的在于提供公共场所中物理性指标的现场检测的基本原则和要求。
- 第 2 部分:化学性指标。目的在于提供公共场所中化学性指标的样品采集和实验室检测的基本原则和要求。
- 第 3 部分:空气微生物指标。目的在于提供公共场所中空气微生物指标的样品采集和实验室检测的基本原则和要求。
- 第 4 部分:公共用品用具微生物指标。目的在于提供公共场所中公共用品用具微生物指标的样品采集和实验室检测的基本原则和要求。
- 第 5 部分:集中空调通风系统。目的在于提供公共场所中集中空调通风系统指标的样品采集和实验室检测的基本原则和要求。
- 第 6 部分:卫生监测技术规范。目的在于规范公共场所卫生监测的频次与样本量、质量控制等技术要求。

公共场所卫生检验方法

第2部分：化学性指标

1 范围

本文件描述了公共场所室内空气中化学性指标、游泳池水尿素和氧化还原电位的测定方法。

本文件适用于公共场所室内空气中化学性指标、游泳池水尿素和氧化还原电位的测定。其他场所、居室等室内环境参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 11742 居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲蓝分光光度法

GB/T 14669 空气质量 氨的测定 离子选择电极法

GB/T 16129 居住区大气中甲醛卫生检验标准方法 分光光度法

GB/T 18883 室内空气质量标准

HJ 590—2010 环境空气臭氧的测定 紫外分光光度法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

标准状态 standard state

温度为 0 °C (或绝对温度为 273.15 K)、大气压力为 101.325 kPa 时的空气状态。

4 一氧化碳

4.1 不分光红外分析法

4.1.1 原理

一氧化碳(CO)对红外线具有选择性的吸收。在一定范围内，吸收值与一氧化碳浓度呈线性关系，根据吸收值可确定样品中一氧化碳的浓度。

4.1.2 仪器和设备

测量所用的不分光红外线一氧化碳气体分析仪指标如下：

——测量范围：0.125 mg/m³～62.5 mg/m³；

——重现性：±1%满量程以内；

——零点漂移：±2%满量程/h 以内；

- 量程漂移: $\pm 2\%$ 满量程/3 h 以内;
- 线性偏差: $\pm 2\%$ 满量程以内;
- 响应时间: $t_{90\%} < 45$ s。

4.1.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下:

- 变色硅胶: 120 °C 干燥 2 h;
- 氯化钙: 分析纯;
- 高纯氮气: 纯度 99.999%;
- 霍加拉特(Hopcalite)氧化剂: 主要成分为 60% 氧化锰(MnO)和 40% 氧化铜(CuO), 830 μm ~ 1 000 μm 颗粒, 使用存放过程中应保持干燥;
- 一氧化碳标准气体(贮于铝合金瓶中): 不确定度 $\leq 1\%$ 。

4.1.4 采样

4.1.4.1 采样布点按附录 A 的规定。

4.1.4.2 用仪器在现场直接测定空气中一氧化碳; 也可使用塑料铝箔复合薄膜采气袋, 抽取现场空气冲洗 3 次~4 次, 采气 0.5 L 或 1.0 L, 密封进气口, 带回实验室分析。

4.1.5 分析步骤

4.1.5.1 仪器零点校准: 接通电源待仪器稳定后, 将高纯氮气或经霍加拉特氧化管和干燥管后的空气接入仪器进气口, 进行零点校准。

4.1.5.2 仪器终点校准: 一氧化碳标准气连接在仪器进样口, 进行终点刻度校准。

4.1.5.3 零点与终点校准重复 2 次~3 次, 使仪器处在正常工作状态。

4.1.5.4 样品测定: 将装有空气样品的采气袋经过装有变色硅胶或氯化钙的过滤器与仪器进气口相连, 样品经干燥后被自动抽到气室内, 仪器显示一氧化碳浓度, 读数后记录。如果仪器在现场使用, 可直接读出空气中一氧化碳的浓度。

4.1.6 结果计算

4.1.6.1 浓度换算: 如果仪器浓度读数值为一氧化碳体积分数, 可按公式(1)换算成标准状态下的质量浓度。

$$\rho = \frac{\varphi}{B} \times M \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ ——一氧化碳质量浓度, 单位为毫克每立方米(mg/m^3);
- φ ——一氧化碳体积分数, 单位为毫升每立方米(mL/m^3);
- B ——标准状态下(273.15 K, 101.325 kPa)气体摩尔体积, $B = 22.4$ L/mol;
- M ——一氧化碳的摩尔质量, M 为 28, 单位为克每摩尔(g/mol)。

4.1.6.2 结果表达: 一个区域的测定结果以该区域内各测点质量浓度的算术平均值给出。

4.1.7 测量范围和精密度

4.1.7.1 本法最低检出质量浓度为 $0.125 \text{ mg}/\text{m}^3$, 测量范围为 $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

4.1.7.2 在 $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 质量浓度范围内, 重复测量的平均相对标准偏差 $\pm 2\%$ 以内。

4.1.8 干扰与排除

4.1.8.1 空气中甲烷、二氧化碳、水蒸气等非待测组分对本法测定结果存在影响。

4.1.8.2 采用气体滤波相关技术及多次反射气室结构,可消除空气中甲烷、二氧化碳等非待测组分的干扰,采用干燥管可去除水蒸气干扰。

4.2 气相色谱法

4.2.1 原理

一氧化碳在色谱柱中与空气的其他成分完全分离后,进入转化炉,在 360 °C 镍触媒催化作用下,与氢气反应,生成甲烷,用氢火焰离子化检测器测定。

4.2.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下。

——气相色谱仪:配备氢火焰离子化检测器。

——转化炉:可控温度 360 °C ± 1 °C。

——注射器:2 mL、5 mL、10 mL、100 mL,体积相对误差 ± 1 % 以内。

——色谱柱:长 2 m、内径 2 mm 不锈钢管内填充 TDX-01 碳分子筛,柱管两端填充玻璃棉;新装的色谱柱在使用前,应在柱温 150 °C、检测器温度 180 °C、通氢气 60 mL/min 条件下,老化处理 10 h。

——转化柱:长 15 cm、内径 4 mm 不锈钢管内填充镍触媒,柱管两端塞玻璃棉。转化柱装在转化炉内,一端与色谱柱连通,另一端与检测器相连。使用前,转化柱应在炉温 360 °C,通氢气 60 mL/min 条件下,老化处理 10 h。转化柱老化与色谱柱老化同步进行。

4.2.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下:

——碳分子筛:TDX-01,180 μm ~ 250 μm,作为固定相;

——镍触媒:380 μm ~ 550 μm,当一氧化碳含量 < 180 mg/m³,二氧化碳含量 < 0.4 % 时,转化率 > 95 %;

——一氧化碳标准气体(贮于铝合金瓶中):不确定度 ≤ 1 %;

——高纯氮气:> 99.999 %;

——纯氢气:> 99.6 %;

——塑料铝箔复合膜采气袋:容积 400 mL ~ 600 mL。

4.2.4 采样

4.2.4.1 采样布点按附录 A 的规定。

4.2.4.2 抽取现场空气冲洗采气袋 3 次 ~ 4 次后,采气 400 mL ~ 600 mL,密封进气口,带回实验室分析。

4.2.5 分析步骤

4.2.5.1 色谱分析条件:色谱分析条件常因试验条件不同而有差异,应根据所用气相色谱仪的型号和性能,确定一氧化碳分析的最佳色谱分析条件。

色谱分析参考条件:

- 色谱柱温度:78 ℃;
- 转化柱温度:360 ℃;
- 载气(氢气):78 mL/min;
- 氮气:130 mL/min;
- 空气:750 mL/min;
- 进样量:用六通进样阀进样 1 mL。

4.2.5.2 标准气配制:在 5 支 100 mL 注射器中,用高纯氮气将已知浓度的一氧化碳标准气体稀释成 $0.5 \text{ mg/m}^3 \sim 50 \text{ mg/m}^3$ 范围的 4 种浓度的标准气体,另取高纯氮气作为零浓度气体。

4.2.5.3 标准曲线绘制:每个浓度的标准气体分别通过色谱仪的六通进样阀,进样量 1 mL,得到各个浓度的色谱峰和保留时间。每个浓度作 3 次,测量色谱峰高的平均值。以峰高(mm)作纵坐标、体积分数(mL/m^3)作横坐标,绘制标准曲线,并计算回归线的斜率,以斜率倒数 $B'[\text{mL}/(\text{m}^3 \cdot \text{mm})]$ 作样品测定的计算因子。

4.2.5.4 样品分析:通过色谱仪六通进样阀,进样品空气 1 mL,以保留时间定性,测量一氧化碳的峰高。每个样品作 3 次分析,求峰高的平均值。高浓度样品,用高纯氮气稀释后再分析。

4.2.6 结果计算

4.2.6.1 体积分数计算:按公式(2)计算空气中一氧化碳体积分数。

$$\varphi_p = (h - h_0) \times B' \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

φ_p ——空气中一氧化碳体积分数,单位为毫升每立方米(mL/m^3);

h ——样品峰高的平均值,单位为毫米(mm);

h_0 ——空白样品峰高的平均值,单位为毫米(mm);

B' ——按照标准曲线法得出的计算因子,以 $\text{mL}/(\text{m}^3 \cdot \text{mm})$ 表示。

4.2.6.2 浓度换算:将一氧化碳体积分数按 4.1.6.1 中公式(1)换算成标准状态下的质量浓度。

4.2.6.3 结果表达:见 4.1.6.2。

4.2.7 测量范围、精密度和准确度

4.2.7.1 当进样 1 mL 时,本法最低检出质量浓度为 0.50 mg/m^3 ,测量范围为 $0.50 \text{ mg/m}^3 \sim 50.0 \text{ mg/m}^3$ 。

4.2.7.2 重复性:一氧化碳质量浓度在 6 mg/m^3 时,10 次进样分析,相对标准偏差为 2%。

4.2.7.3 回收率:一氧化碳质量浓度在 $3 \text{ mg/m}^3 \sim 25 \text{ mg/m}^3$ 时,回收率为 94%~104%。

4.2.8 干扰

空气中二氧化碳、甲烷及其他有机物均不干扰本法测量结果。

5 二氧化碳

5.1 不分光红外分析法

5.1.1 原理

二氧化碳(CO_2)对红外线具有选择性的吸收。在一定范围内,吸收值与二氧化碳浓度呈线性关系。根据吸收值确定样品中二氧化碳的浓度。

5.1.2 仪器和设备

测量所用的不分光红外线二氧化碳气体分析仪指标如下：

- 测量范围： $0\% \sim 0.5\%$ ；
- 重现性： $\pm 1\%$ 满量程以内；
- 零点漂移： $\pm 2\%$ 满量程/h 以内；
- 量程漂移： $\pm 2\%$ 满量程/3 h 以内；
- 温度附加相对误差：在 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时， $\pm 2\%$ 满量程/ $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内；
- 一氧化碳干扰：在质量浓度为 $1\ 250\text{ mg/m}^3$ 时， $\pm 0.3\%$ 满量程以内；
- 响应时间： $t_{90\%} < 15\text{ s}$ 。

5.1.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下：

- 变色硅胶： $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h；
- 氯化钙：分析纯；
- 高纯氮气： $>99.999\%$ ；
- 烧碱石棉：分析纯；
- 二氧化碳标准气体（贮于铝合金钢瓶中）：不确定度 $\leq 1\%$ ；
- 塑料铝箔复合薄膜采气袋 0.5 L 或 1.0 L。

5.1.4 采样

5.1.4.1 采样布点按附录 A 的规定。

5.1.4.2 用仪器在现场测定空气中二氧化碳浓度；也可使用塑料铝箔复合薄膜采气袋，抽取现场空气冲洗 3 次 $\sim$ 4 次，采气 0.5 L 或 1.0 L，密封进气口，带回实验室分析。

5.1.5 分析步骤

5.1.5.1 仪器零点校准：仪器接通电源后，稳定 0.5 h $\sim$ 1 h，将高纯氮气或空气经变色硅胶或氯化钙干燥和烧碱石棉过滤后接入仪器，进行零点校准。

5.1.5.2 仪器终点校准：二氧化碳标准气连接在仪器进样口，进行终点刻度校准。

5.1.5.3 零点与终点校准重复 2 次 $\sim$ 3 次，使仪器处在正常工作状态。

5.1.5.4 样品测定：将装有空气样品的采气袋经过装有变色硅胶或氯化钙的过滤器与仪器进气口相连，样品经干燥后被自动抽到气室内，仪器显示二氧化碳浓度，读数后记录。如果仪器在现场使用，可直接读出空气中二氧化碳的浓度。

5.1.6 结果计算

结果表达：一个区域的测定结果以该区域内各测点体积分数的算术平均值给出。

5.1.7 测量范围和精密度

5.1.7.1 本法最低检出体积分数为 0.01% ，测量范围为 $0.05\% \sim 0.5\%$ 。

5.1.7.2 在体积分数为 $0.05\% \sim 0.5\%$ 范围内，重复测量的平均相对标准偏差 $\pm 2\%$ 以内。

5.1.8 干扰与排除

空气中的水蒸气会对本法产生干扰，将空气样品经干燥后再进入仪器可去除水蒸气干扰。安装波

长 4 260 nm 的红外滤光片,空气中的甲烷、一氧化碳等非待测组分对本法干扰较小。

5.2 气相色谱法

5.2.1 原理

二氧化碳在色谱柱中与空气的其他成分完全分离后,进入热导检测器的工作臂,使该臂电阻值的变化与参考臂电阻值的变化不相等,惠斯登电桥失去平衡而产生信号输出。在线性范围内,信号大小与进入检测器的二氧化碳浓度成正比,从而进行定性与定量测定。

5.2.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下。

——气相色谱仪:配备有热导检测器。

——注射器:2 mL、5 mL、10 mL、20 mL、50 mL、100 mL,体积相对误差±1%以内。

——色谱柱:长 3 m、内径 4 mm 不锈钢管内填充 GDX-102 高分子多孔聚合物,柱管两端填充玻璃棉。新装的色谱柱在使用前,应在柱温 180 °C、通高纯氮气 70 mL/min 条件下,老化 12 h,直至基线稳定为止。

5.2.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下:

——高分子多孔聚合物:GDX-102,180 μm~250 μm,作色谱固定相;

——高纯氮气:≥99.999%;

——纯氢气:≥99.6%;

——二氧化碳标准气[φ(CO₂)=1%]:以氮气作本底气,贮于铝合金钢瓶中;

——塑料铝箔复合膜采样袋容积:400 mL~600 mL。

5.2.4 采样

5.2.4.1 采样布点按附录 A 的规定。

5.2.4.2 抽取现场空气冲洗采气袋 3 次~4 次后,采气 400 mL~600 mL,密封进气口,带回实验室分析。

5.2.5 分析步骤

5.2.5.1 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,制定能分析二氧化碳的最佳色谱分析条件。

色谱分析参考条件:

——柱箱温度:10 °C~35 °C;

——检测室温度:10 °C~35 °C;

——汽化室温度:10 °C~35 °C;

——载气(氢气):50 mL/min;

——进样量:用六通进样阀进样 3 mL。

5.2.5.2 标准气配制:在 5 支 100 mL 注射器内,分别注入二氧化碳标准气体 2 mL、4 mL、8 mL、16 mL、32 mL,再用高纯氮气稀释至 100 mL,即得体积分数为 0.02%、0.04%、0.08%、0.16% 和 0.32% 的气体,另取高纯氮气作为零浓度气体。

5.2.5.3 标准曲线绘制:在与样品相同分析条件下,绘制标准曲线。每个浓度的标准气体,分别通过色

谱仪的六通进样阀,进样 3 mL,得到各个浓度的色谱峰和保留时间。每个浓度作 3 次,测量色谱峰高的平均值。以二氧化碳的体积分数(%)和平均峰高(mm)绘制标准曲线,并计算回归线的斜率,以斜率的倒数 B' (%/mm)作为样品测定的计算因子。

5.2.5.4 样品分析:通过色谱仪六通进样阀进空气样品 3 mL,以保留时间定性,测量二氧化碳的峰高。每个样品作 3 次,求峰高的平均值。高浓度样品用高纯氮气稀释至小于 0.3%再分析。

5.2.6 结果计算

5.2.6.1 按公式(3)计算二氧化碳体积分数。

$$\varphi = (h - h_0) \times B' \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

φ ——空气中二氧化碳体积分数,%;

h ——样品峰高的平均值,单位为毫米(mm);

h_0 ——空白样品峰高的平均值,单位为毫米(mm);

B' ——按照标准曲线法得出的计算因子,以%/mm 表示。

5.2.6.2 结果表达:见 5.1.6。

5.2.7 测量范围、精密度和准确度

5.2.7.1 当进样 3 mL 时,本法最低检出二氧化碳体积分数为 0.014%,测量范围为 0.02%~0.6%。

5.2.7.2 二氧化碳体积分数在 0.1%~0.2%时,重复测定的相对标准偏差为 3%~5%;二氧化碳体积分数在 0.02%~0.4%时,回收率为 95%~105%。

5.2.8 干扰

由于采用了色谱分离技术,空气中甲烷、氨、水蒸气和一氧化碳等均不干扰本法测量。

6 可吸入颗粒物

6.1 滤膜称重法

6.1.1 原理

使用带有可吸入颗粒物(PM_{10})切割器的滤膜采样器进行空气采样,空气中的可吸入颗粒物经切割器分离后被采集在滤膜上,经实验室称量可得到可吸入颗粒物的质量,再除以采气体积即得出可吸入颗粒物的质量浓度。

6.1.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

——可吸入颗粒物滤膜采样器:可吸入颗粒物捕集特性 $D_{a50} = 10 \mu m \pm 0.5 \mu m, \sigma_g = 1.5 \pm 0.1$;

注: D_{a50} 为捕集效率为 50%时所对应的可吸入颗粒物空气动力学直径; σ_g 为捕集效率的几何标准差。

——流量计:经校准的一级皂膜流量计或电子流量计,流量计范围涵盖采样流量,精度 2.5 级;

——分析天平:精度 0.000 01 g;

——计时器:计时相对误差 $\leq 1\%$;

——滤膜:0.3 μm 粒子过滤效率不低于 99.0%;根据样品采集目的可选用无机滤膜(玻璃纤维滤膜、石英滤膜等)或有机滤膜(聚四氟乙烯滤膜、聚氯乙烯滤膜、聚丙烯滤膜、混合纤维素滤膜等);

- 温度计:最小分度值不大于 1.0℃,测量精度±1.0℃;
- 大气压力计:最小分度值不大于 0.05 kPa,精度±0.2 kPa;
- 采样泵:恒流精度±5%设定值;
- 干燥器。

6.1.3 分析步骤

滤膜称重法分析步骤按以下操作进行。

- a) 将滤膜编号,放入干燥器中平衡 24 h,平衡条件为:温度取 15℃~30℃中任何一点,相对湿度控制在 45%~55%范围内,记录平衡温度和相对湿度,用天平称出初始质量。
- b) 用一级皂膜流量计或经校准的电子流量计对采样流量计进行校准,相对误差≤5%。
- c) 采样布点按附录 A 的规定。
- d) 按使用说明书连接采样器,装上滤膜,将采样流量调整到规定值。
- e) 根据检测现场环境状况设定采样时间,可与细颗粒物同步采集。采用连续采样方式时,采样时间不应少于 20 h;采用间隔采样方式时,采样次数不应少于 4 次,累积采样时间不应少于 20 h。采样流量小于 30 L/min。
- f) 测量现场的环境温度和大气压力。
- g) 将采集有可吸入颗粒物的滤膜带回实验室,按 a) 的温湿度条件,将滤膜放入干燥器中平衡 24 h,用天平称出终质量。
- h) 采样后将滤膜置于保存盒中保存,每张滤膜单独保存,避免交叉污染。如不能立即称量,应在 4℃条件下冷藏保存。

6.1.4 结果计算

6.1.4.1 浓度计算:可吸入颗粒物的质量浓度按公式(4)计算。

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- ρ ——可吸入颗粒物的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m³);
- V ——实际采气体积,单位为升(L);
- m_2 ——滤膜终质量,单位为毫克(mg);
- m_1 ——滤膜初质量,单位为毫克(mg)。

6.1.4.2 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各测点质量浓度的算术平均值给出。

6.1.5 检出限

当采气体积为 5 m³ 时,本法最低检出可吸入颗粒物的质量浓度为 0.01 mg/m³。

6.2 光散射法

6.2.1 原理

当光照射在空气中悬浮的可吸入颗粒物上时,产生散射光。在可吸入颗粒物性质一定的情况下,可吸入颗粒物的散射光强度与其质量浓度成正比。通过测量散射光强度,应用质量浓度转换系数 K 值,求得可吸入颗粒物的质量浓度。

6.2.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

——光散射式粉尘仪：可吸入颗粒物捕集特性 $D_{a50} = 10 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$, $\sigma_g = 1.5 \pm 0.1$;

注 1： D_{a50} 为捕集效率为 50% 时所对应的可吸入颗粒物空气动力学直径； σ_g 为捕集效率的几何标准差。

——测量灵敏度：对于校正粒子，测量灵敏度不低于 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；

——测量相对误差：对于校正粒子，测量相对误差 $\pm 10\%$ 以内；

——测量范围： $0.001 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 10 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；

——仪器应内设出厂前已标定的具有光学稳定性的自校装置。

注 2：校正粒子为平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ ，几何标准偏差 $\sigma \leq 1.25$ 的聚苯乙烯粒子。

6.2.3 分析步骤

光散射法分析步骤按以下操作进行。

- a) 采样布点按附录 A 的规定。
- b) 按仪器使用说明书进行仪器操作。
- c) 按要求对粉尘仪进行期间核查和使用前的光学系统自校准。
- d) 根据环境状况设定仪器采样时间与量程。
- e) 每个测点重复测定 5 次。
- f) 粉尘仪使用环境的相对湿度应小于 90%，平均风速小于 $1 \text{ m}/\text{s}$ 。

6.2.4 结果计算

6.2.4.1 浓度计算：对于非质量浓度的计数值，按公式(5)转换为可吸入颗粒物的质量浓度。

$$\rho = R \cdot K \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

ρ ——可吸入颗粒物的质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

R ——仪器计数值，计数每分(CPM)；

K ——质量浓度转换系数，以 $\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{CPM})$ 表示。

注 1：质量浓度转换系数 K 的确定见附录 B。

注 2：CPM 为每分脉冲计数值，相对浓度的一种表示方法。

6.2.4.2 结果表达：每个测点的质量浓度以该测点 5 次测定结果的算术平均值给出，一个区域的测定结果以该区域内各测点质量浓度的算术平均值给出。

6.2.5 测量范围和精密度

6.2.5.1 本法测定可吸入颗粒物质量浓度范围为 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

6.2.5.2 在可吸入颗粒物质量浓度范围为 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，本法重复测量的平均相对标准偏差 $\pm 7\%$ 以内。

6.2.6 测量不确定度

在 $0.08 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 质量浓度范围内，本法与重量法比较其测量总不确定度(ROU)小于 25%。总不确定度 ROU 的确定方法按附录 B 的规定。

6.2.7 干扰与排除

环境相对湿度对本法存在干扰，应在相对湿度 $< 50\%$ 的环境中使用本法；带有消除湿度干扰功能的粉尘仪可扩大本法使用环境相对湿度的范围。

7 细颗粒物

7.1 滤膜称重法

本法规定公共场所室内空气中细颗粒物(PM_{2.5})浓度的测定采用 GB/T 18883 中细颗粒物的撞击式-称量法。

7.2 光散射法

7.2.1 原理

当光照射在空气中悬浮的细颗粒物上时,产生散射光。在细颗粒物性质一定的情况下,细颗粒物的散射光强度与其质量浓度成正比。通过测量散射光强度,应用质量浓度转换系数 K 值,求得细颗粒物的质量浓度。

7.2.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

——光散射式粉尘仪:细颗粒物捕集特性 $D_{a50}=2.5\ \mu\text{m}\pm0.2\ \mu\text{m},\sigma_g=1.2\pm0.1$;

注 1: D_{a50} 为捕集效率为 50% 时所对应的细颗粒物空气动力学直径; σ_g 为捕集效率的几何标准差。

——测量灵敏度:对于校正粒子,测量灵敏度不低于 $0.001\ \text{mg}/\text{m}^3$;

——测量相对误差:对于校正粒子,测量相对误差 $\pm 10\%$ 以内;

——测量范围: $0.001\ \text{mg}/\text{m}^3\sim 0.5\ \text{mg}/\text{m}^3$;

——仪器应内设出厂前已标定的具有光学稳定性的自校装置。

注 2: 校正粒子为平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$,几何标准偏差 $\sigma\leq 1.25$ 的聚苯乙烯粒子。

7.2.3 分析步骤

光散射法分析步骤按以下操作进行。

- 测点布置按附录 A 的规定。
- 按仪器使用说明书进行仪器操作。
- 按要求对粉尘仪进行期间核查和使用前的光学系统自校准。
- 根据环境状况设定仪器采样时间与量程。
- 每个测点重复测定 5 次。
- 测点处的环境平均风速应小于 $1\ \text{m}/\text{s}$ 。

7.2.4 结果计算

7.2.4.1 浓度计算:对于非质量浓度的计数值,按公式(6)转换为细颗粒物的质量浓度。

$$\rho = R \cdot K \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

ρ ——细颗粒物的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

R ——仪器计数值,计数每分(CPM);

K ——质量浓度转换系数,以 $\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{CPM})$ 表示。

注:质量浓度转换系数 K 的确定见附录 B。

7.2.4.2 结果表达:每个测点的质量浓度以该测点 5 次测定结果的算术平均值给出,一个区域的测定结果以该区域内各测点质量浓度的算术平均值给出。

7.2.5 测量范围和精密性

7.2.5.1 本法测定细颗粒物质量浓度范围为 $0.001 \text{ mg/m}^3 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$ 。

7.2.5.2 在细颗粒物质量浓度范围为 $0.001 \text{ mg/m}^3 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$ 时,本法重复测量的平均相对标准偏差 $\pm 7\%$ 以内。

7.2.6 测量总不确定度

在 $0.001 \text{ mg/m}^3 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$ 质量浓度范围内,本法与重量法比较其测量总不确定度(ROU)小于 25% 。总不确定度 ROU 的确定方法按附录 B 的规定。

7.2.7 干扰与排除

环境相对湿度对本法存在干扰,应在相对湿度小于 50% 的环境中使用本法;带有消除湿度干扰功能的粉尘仪可扩大本法使用环境相对湿度的范围。

8 甲醛

8.1 AHMT 分光光度法

本法规定公共场所空气中甲醛(HCHO)浓度的 AHMT 测定方法采用 GB/T 16129 中分光光度法。

8.2 酚试剂分光光度法

8.2.1 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,根据着色深浅,比色定量。

8.2.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 大型气泡吸收管:出气口内径为 1 mm ,出气口至管底距离等于或小于 5 mm ;
- 恒流采样器:流量范围 $0 \text{ L/min} \sim 1 \text{ L/min}$,流量可调且恒定,恒流相对误差 $\pm 5\%$ 设定值以内;
- 经校准的一级皂膜流量计或电子流量计,流量计范围涵盖采样流量;
- 具塞比色管: 10 mL ;
- 分光光度计: 10 mm 比色皿,可于波长 630 nm 处测量吸光度,狭缝小于 20 nm 。

8.2.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下。

注:本法中的用水均为超纯水,试剂纯度为分析纯。本文件中使用的试剂均能自行配制或使用市售成品。

- 吸收原液(1.0 g/L):称量 0.10 g 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。加水至 100 mL 。宜现配现用,或放冰箱中 $2 \text{ }^\circ\text{C} \sim 8 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存,可稳定 3 d 。
- 吸收液:量取吸收原液 5 mL ,加 95 mL 水,即为吸收液,使用前配制。
- 硫酸铁铵溶液 $\{\rho[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] = 10 \text{ g/L}\}$:称量 1.0 g 硫酸铁铵,用 0.1 mol/L 盐酸溶解,并稀释至 100 mL 。

- 碘溶液 [$c(1/2I_2) = 0.100\ 0\ \text{mol/L}$]: 称量 40 g 碘化钾, 溶于 25 mL 水中, 加入 12.7 g 碘。待碘完全溶解后, 用水定容至 1 000 mL。移入棕色瓶中, 避光室温贮存。
- 氢氧化钠溶液 (40 g/L): 称量 40 g 氢氧化钠, 溶于水中, 并稀释至 1 000 mL。
- 硫酸溶液 [$c(H_2SO_4) = 0.5\ \text{mol/L}$]: 取 28 mL 浓硫酸缓慢加入水中, 冷却后, 稀释至 1 000 mL。
- 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(Na_2S_2O_3) = 0.100\ 0\ \text{mol/L}$]: 称取无水硫代硫酸钠 16.0 g 和无水碳酸钠 0.2 g, 溶于 1 000 mL 水中, 缓慢煮沸, 放置 2 周, 待溶液沉淀完全后, 过滤备用。
- 淀粉溶液 (5 g/L): 将 0.5 g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状后, 再加入 100 mL 沸水, 并煮沸 2 min~3 min 至溶液透明。冷却后, 加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌保存。
- 甲醛标准贮备溶液: 取 2.8 mL 甲醛溶液 [$\varphi(HCHO) = 36\% \sim 38\%$], 放入 1 L 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1.00 mL 约相当于 1 mg 甲醛, 配制好的溶液置 4 ℃ 冷藏可保存半年。临用前标定。

碘量法标定: 取 20.00 mL 甲醛标准贮备溶液, 置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 20.00 mL 碘溶液和 15 mL 氢氧化钠溶液, 放置 15 min。加入 20 mL 硫酸溶液, 再放置 15 min, 用硫代硫酸钠溶液滴定, 至溶液呈现淡黄色时, 加入 1 mL 淀粉溶液继续滴定至恰使蓝色褪去为止; 同时用水作空白滴定。重复上述滴定, 2 次相对误差应小于 0.05 mL。按公式(7)计算贮备液中甲醛浓度;

$$\rho(HCHO) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times M}{20} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- $\rho(HCHO)$ ——甲醛标准贮备溶液的质量浓度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_1 ——滴定空白消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- V_2 ——滴定甲醛标准贮备溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- M ——甲醛的摩尔质量, 数值为 30, 单位为克每摩尔(g/mol);
- 20——标定时所取甲醛标准贮备溶液体积(mL)。

- 甲醛标准使用溶液 [$\rho(HCHO) = 1.00\ \mu\text{g/mL}$]: 临用时, 首先将甲醛标准贮备溶液用水稀释为 10.00 $\mu\text{g/mL}$ 甲醛溶液, 然后取该溶液 10 mL, 加入 100 mL 容量瓶中, 再加入 5.00 mL 吸收原液, 用水定容至 100 mL, 放置 30 min 后, 用于配制标准色列管, 此标准溶液可稳定 24 h。

8.2.4 采样

8.2.4.1 采样管流量和气密性检验: 每次采样前, 在实验室用流量计校准每套采样系统(采样器+采样管)流量, 应逐一检查采样系统的气密性。

8.2.4.2 采样布点按附录 A 的规定。

8.2.4.3 用一个内装 5 mL 吸收液的气泡吸收管, 以 0.5 L/min 流量采样, 采气体积 10 L。记录采样时的温度和大气压力。24 h 内分析完毕。

8.2.4.4 现场空白: 将装有吸收液的 2 个气泡吸收管带到现场作为现场空白, 与样品在相同条件下保存, 运输。

8.2.5 分析步骤

8.2.5.1 取 10 mL 具塞比色管, 按表 1 制备甲醛标准系列。

表 1 甲醛标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7	8
标准溶液/mL	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00
吸收液/mL	5.00	4.90	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.50	3.00
甲醛含量/ μg	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00

- 8.2.5.2 在各管中加入 0.4 mL 硫酸铁铵溶液摇匀,25℃~35℃时放置 15 min 待显色完全,当温度低于 15℃时可适当水浴使显色完全。用 10 mm 比色皿,在 630 nm 波长下,以去离子水作参比,测定各管溶液的吸光度。
- 8.2.5.3 以甲醛含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归线方程,以斜率倒数作为样品测定的计算因子 B' ($\mu\text{g}/\text{吸光度}$)。
- 8.2.5.4 样品测定:采样后,将样品溶液全量转移至 5 mL 比色管中,用吸收液定容至 5.00 mL。按 8.2.5.2 的操作步骤测定吸光度(A)。
- 8.2.5.5 在每批样品测定的同时,用 5 mL 未采样的吸收液做空白对照,测定空白样的吸光度(A_0)。
- 8.2.5.6 若样品溶液中甲醛浓度超过标准曲线范围,则先用吸收液稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

8.2.6 结果计算

8.2.6.1 将实际采气体积按公式(8)换算成标准状态下采样体积 V_0 。

$$V_0 = V_t \frac{T_0}{273.15 + t} \cdot \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (8)$$

- 式中:
- V_0 ——标准状态下的采样体积,单位为升(L);
 - V_t ——实际采样体积,单位为升(L);
 - T_0 ——标准状态的绝对温度,单位为开尔文(K), $T_0 = 273.15\text{ K}$;
 - t ——采样时采样点的温度,单位为摄氏度(℃);
 - P ——采样时采样点的大气压力,单位为千帕(kPa);
 - P_0 ——标准状态下的大气压力,单位为千帕(kPa), $P_0 = 101.325\text{ kPa}$ 。

8.2.6.2 按公式(9)计算空气中甲醛的质量浓度。

$$\rho = \frac{(A - A_0) \times B'}{V_0} \dots\dots\dots (9)$$

- 式中:
- ρ ——空气中甲醛的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);
 - A ——样品溶液的吸光度;
 - A_0 ——空白溶液的吸光度;
 - B' ——计算因子,以 $\mu\text{g}/\text{吸光度}$ 表示;
 - V_0 ——标准状态下的采气体积,单位为升(L)。

8.2.6.3 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各测点质量浓度的算术平均值给出。

8.2.7 测量范围、精密度和准确度

- 8.2.7.1 本法灵敏度为 2.8 μg 甲醛/吸光度。
- 8.2.7.2 本法最低检测质量为 0.056 μg 甲醛,当采气体积为 10 L 时,测量范围为 0.01 $\text{mg}/\text{m}^3 \sim 0.20\text{ mg}/\text{m}^3$ 。



8.2.7.3 当甲醛含量为 0.1 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$ 、0.6 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$ 、1.5 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$ 时,本法重复测定的相对标准偏差为 5%、5%、3%;当甲醛含量为 0.4 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$ ~1.0 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$ 时,样品加标回收率为 93%~101%。

8.2.8 干扰与排除

8.2.8.1 绝对质量为 20 μg 酚、2 μg 乙醛以及二氧化氮在一般情况下,对测定结果无干扰。

8.2.8.2 乙醛($>2\text{ }\mu\text{g}$)及丙醛与 MBTH 反应也产生蓝色染料,对本法有明显干扰,此时所测得的结果,是以甲醛表示的样品溶液中的总醛量。

8.2.8.3 二氧化硫对本法有干扰,可将样品气体先通过硫酸锰滤纸过滤,予以排除。硫酸锰滤纸的制法:取 10 mL 质量浓度为 100 g/L 的硫酸锰水溶液,滴加到 250 cm^2 玻璃纤维滤纸上,风干后切成 2 mm $\times$ 5 mm 碎片,装入 415 mm $\times$ 150 mm 的 U 形玻璃管中,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 1 L/min,二氧化硫质量浓度为 1 mg/m^3 时,能消除 95%以上的二氧化硫,此滤纸可维持 50 h 有效。当相对湿度为 15%~30%时,吸收二氧化硫的效能逐渐降低。所以相对湿度很低时,应换用新制备的硫酸锰滤纸。

8.2.8.4 日光照射能使甲醛氧化,因此在采样时、样品运输和存放过程中,都应采取避光措施。

8.3 高效液相色谱法

8.3.1 原理

使用填充了涂渍 2,4-二硝基苯肼(DNPH)的采样管采集一定体积的空气样品,样品中的甲醛经强酸催化与涂渍于硅胶上的 DNPH 反应,生成稳定有颜色的甲醛-2,4-二硝基苯腙,经乙腈洗脱后,使用具有紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液相色谱仪进行分析。

8.3.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 恒流采样器:流量范围 0 L/min~1.5 L/min,流量可调且恒定,恒流相对误差 $\pm 5\%$ 设定值以内;
- 高效液相色谱仪:配备紫外检测器或二极管阵列检测器,具有梯度洗脱功能;
- 色谱柱: C_{18} 柱,4.6 mm $\times$ 250 mm,粒径为 5.0 μm ,或等效色谱柱。

8.3.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下。

- 乙腈(CH_3CN):色谱纯。甲醛的质量浓度应小于 1.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。避光保存。
- 空白试剂水:去离子水,经检验,甲醛质量浓度应小于 1.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。
- 标准储备溶液: $\rho=100\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$,以甲醛计,直接购买市售有证的甲醛-2,4-二硝基苯腙标准溶液。避光保存,开封后密闭 4 $^{\circ}\text{C}$ 低温保存,可保存 2 个月;也可用市售标准品配制,用乙腈稀释至所需质量浓度。
- 标准使用溶液: $\rho=10\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$,以甲醛计准确移取 1.00 mL 标准储备溶液于 10 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,混匀。
- DNPH 采样管:涂渍 DNPH 的填充柱采样管,市售商品化产品,一次性使用(填料 1 000 mg,粒径 10 μm),采样管应 4 $^{\circ}\text{C}$ 低温避光保存,并尽量减少保存时间以免空白值过高。
- 臭氧去除柱:市售商品化产品,一次性使用(填充 1.0 g 粒状碘化钾),当含臭氧的空气通过该装置时,碘离子被氧化成碘,同时消耗其中的臭氧。
- 一次性注射器:5 mL 医用无菌注射器。

——针头过滤器:0.45 μm 有机滤膜。

8.3.4 采样

8.3.4.1 采样布点按附录 A 的规定。

8.3.4.2 用一级皂膜流量计对采样流量计进行校准,相对误差 $\leq 5\%$ 。

8.3.4.3 样品采集系统一般由恒流采样器、采样导管、DNPH 采样管、臭氧去除柱等组成。采样流量 1.0 L/min,采气体积 50 L。

8.3.4.4 记录采样点的温度和大气压力。

8.3.4.5 采样管应使用密封帽将两端管口封闭,并用锡纸或铝箔将采样管包严,4 $^{\circ}\text{C}$ 低温避光保存与运输。如果不能及时分析,应 4 $^{\circ}\text{C}$ 低温避光保存,时间不超过 30 d。

8.3.4.6 现场空白:将装有 DNPH 采样管带到现场作为现场空白,与样品在相同条件下保存、运输。

8.3.5 分析步骤

8.3.5.1 液相色谱测试条件:应根据液相色谱仪的型号和性能,制定能分析甲醛的最佳测试条件。色谱分析参考条件:

——梯度洗脱程序:60%乙腈+40%水,保持 20 min,20 min~30 min 内乙腈线性增至 100%,30 min~32 min 内乙腈再减至 60%,并保持 8 min;该推荐分析条件适用于醛酮类物质的同时测定,如果单独测定甲醛且没有其他醛酮类物质的干扰,可采用 70%乙腈+30%水等度洗脱,以缩短分析时间;

——检测波长:360 nm;

——流速:1.0 mL/min;

——进样量:20 μL ;

——柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。

8.3.5.2 标准系列的制备:分别准确移取 0.02 mL、0.2 mL、0.5 mL、1 mL 和 2 mL 的标准使用溶液于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容,混匀。配制质量浓度(以甲醛计)为 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列。

8.3.5.3 标准曲线的绘制:按照推荐分析条件进行测定,以色谱响应值为纵坐标、质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。标准曲线的相关系数需 ≥ 0.995 ,否则重新绘制标准曲线。甲醛-2,4-二硝基苯腙的参考色谱图见图 1。

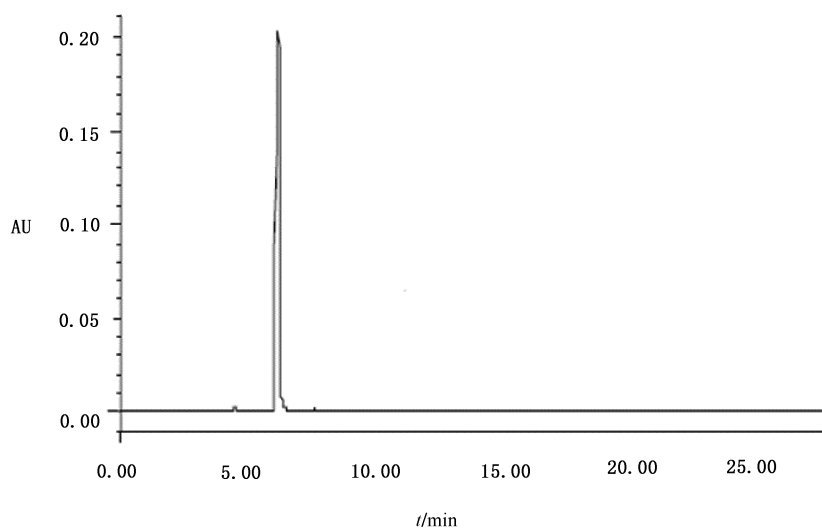


图 1 甲醛-2,4-二硝基苯腙标样的参考色谱图

8.3.5.4 样品测定:加入约 5 mL 乙腈洗脱采样管,让乙腈自然流过采样管,流向应与采样时气流方向相反。将洗脱液收集于 5 mL 容量瓶中用乙腈定容,用注射器吸取洗脱液,经过针头过滤器过滤,转移至 2 mL 棕色样品瓶中,待测。过滤后的洗脱液如不能及时分析,可在 4 ℃低温避光保存 30 d。根据保留时间定性,若使用二极管阵列检测器检测,可用光谱图特征峰辅助定性。根据标准曲线,计算待测组分含量。

8.3.5.5 在每批样品测定的同时,用未采样的 DNPH 采样管做空白对照,测定空白浓度(ρ_0)。

8.3.6 结果计算与表示

8.3.6.1 结果计算:室内空气样品中甲醛的质量浓度按公式(10)计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1}{V_0} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

ρ ——空气中甲醛的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

ρ_1 ——由标准曲线计算的样品中甲醛的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

ρ_0 ——由标准曲线计算的现场空白中甲醛的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_1 ——洗脱液定容体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——标准状态下的采样体积,单位为升(L)。

8.3.6.2 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各测点质量浓度的算术平均值给出。

8.3.7 测量范围、精密度和准确度

8.3.7.1 本方法检出限为 14 ng,当采样体积为 50 L 时,检出限为 $0.000\ 3\ \text{mg}/\text{m}^3$,测定范围为 $0.001\ 2\ \text{mg}/\text{m}^3 \sim 0.2\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

8.3.7.2 精密度和准确度:分别对甲醛质量浓度为 $0.01\ \text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.06\ \text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.12\ \text{mg}/\text{m}^3$ 的样品进行测定。实验室内相对标准偏差小于 2%,实验室间相对标准偏差范围为 1%~2%。对空白采样管进行了加标分析,加标量为 $0.5\ \mu\text{g}$ 、 $3.0\ \mu\text{g}$ 和 $6.0\ \mu\text{g}$ 时,加标回收率范围为 97%~104%。

8.3.8 干扰

臭氧易与衍生剂 2,4-二硝基苯肼及衍生后的甲醛-2,4-二硝基苯腙发生反应,影响测量结果,应在采样管前串联臭氧去除柱,消除干扰。

8.4 光电光度法

8.4.1 原理

甲醛气体通过检测单元时,检测单元中浸有发色剂的纸,因化学反应其颜色由白色变成黄色。变色的程度所引起反射光强度的变化与甲醛浓度呈函数关系。根据反射光量强度变化率测定甲醛的浓度。

8.4.2 仪器和设备

测量所用的光电光度法甲醛测定仪指标如下:

——最小分辨率: $0.01\ \text{mg}/\text{m}^3$;

——响应时间: $t_{95\%} \leq 15\ \text{min}$ 。

8.4.3 分析步骤

光电光度法分析步骤按以下操作进行。

- a) 采样布点按附录 A 的规定。
- b) 根据仪器使用说明书操作仪器。
- c) 待仪器稳定后读取数值。
- d) 间隔 10 min 重复 1 次,共重复 3 次。取全部数据的算术平均值。
- e) 记录现场温度、大气压和相对湿度。
- f) 仪器进气口应离开人体正面呼吸带 1 m。
- g) 按要求对仪器进行期间核查和使用前校准。

8.4.4 结果计算

8.4.4.1 浓度换算:对于体积分数的测量值按公式(11)换算成标准状态下的质量浓度。

$$\rho = \frac{\varphi}{B} \times M \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

- ρ ——甲醛的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);
- φ ——体积分数测量值,单位为毫升每立方米(mL/m^3);
- B ——标准状态下(273.15 K,101.325 kPa)气体摩尔体积, $B=22.4 \text{ L}/\text{mol}$;
- M ——甲醛的摩尔质量, M 为 30,单位为克每摩尔(g/mol)。

8.4.4.2 结果表达:见 8.2.6.3。

8.4.5 测量范围和精密度

8.4.5.1 本法测定室内空气中甲醛质量浓度范围为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 1.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

8.4.5.2 当甲醛质量浓度在 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 1.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ 范围内,本法重复测量的相对标准偏差小于 7%。

8.4.6 测量不确定度

在 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ 质量浓度范围内,与酚试剂分光光度法比较其测量总不确定度(ROU)小于 25%。总不确定度 ROU 的确定方法按附录 B 的规定。

8.4.7 干扰

在乙醛、一氧化碳、二氧化碳、丙酮和氨以 $1 \mu\text{g}/\text{g}$ 浓度与甲醛共存时,对本法测量造成的相对误差小于 5%。

8.5 电化学传感器法

8.5.1 原理

甲醛气体通过传感器,在电解质催化作用下,甲醛分子在电极上发生氧化还原反应而形成电子转移,在外电压作用下形成与甲醛质量浓度成正比的电流。

注:此方法仅限于在空气中甲醛质量浓度 $>0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的情形下使用。

8.5.2 仪器和设备

测量所用的电化学传感器法甲醛测定仪指标如下:

- 最小分辨率: $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$;
- 响应时间: $t_{95\%} \leq 3 \text{ min}$;

——用甲醛标准气或酚试剂分光光度法(8.2)对仪器进行比对测试,其相对偏差 $\leq 15\%$ 。

8.5.3 分析步骤

电化学传感器法分析步骤按以下操作进行。

- a) 采样布点按附录 A 的规定。
- b) 根据仪器使用说明书,在现场对仪器进行调整。
- c) 待仪器稳定后,每分钟读取 1 个数值,连续读 5 次。
- d) 间隔 10 min 重复 c) 步骤 1 次,共重复 3 次。取全部数据的算术平均值。
- e) 记录现场温度、大气压和相对湿度。
- f) 仪器进气口应离开人体正面呼吸带 1 m。
- g) 按要求对仪器进行期间核查和使用前校准。

8.5.4 结果计算

8.5.4.1 浓度换算:对于体积分数的测量值按公式(11)换算成质量浓度。

8.5.4.2 结果表达:见 8.2.6.3。

8.5.5 测量范围和精密度

8.5.5.1 本法测定室内空气中甲醛质量浓度范围为 $0.2 \text{ mg/m}^3 \sim 5 \text{ mg/m}^3$ 。

8.5.5.2 在甲醛质量浓度 $0.2 \text{ mg/m}^3 \sim 5 \text{ mg/m}^3$ 范围内,本法重复测量的相对标准偏差小于 5%。

8.5.6 干扰与排除

硫化氢、二氧化硫、乙醇、氨和甲醇气体对本法有干扰,当空气中甲醛与上述气体共存时,应根据干扰物浓度与本法仪器之间的响应关系对测量值予以校正。环境相对湿度对本法亦存在干扰,应在相对湿度 25%~75%的环境中使用本法。乙醛、二氧化氮、苯酚和丙酮对本法无干扰。

9 氨

9.1 靛酚蓝分光光度法

9.1.1 原理

空气中的氨(NH_3)被稀硫酸吸收,在亚硝基铁氰化钠及次氯酸钠存在条件下,与水杨酸生成蓝绿色的靛酚蓝染料,根据着色深浅,比色定量。

9.1.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 大型气泡吸收管:有 10 mL 刻度线,出气口内径为 1 mm,与管底距离应为 3 mm~5 mm;
- 恒流采样器:流量范围 $0 \text{ L/min} \sim 2 \text{ L/min}$,流量可调且恒定,流量经一级皂膜流量计或电子流量计校准;
- 具塞比色管:10 mL;
- 分光光度计:10 mm 比色皿,可于波长 697.5 nm 处测量吸光度,狭缝小于 20 nm。

9.1.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下。

注：本法所用的试剂均为分析纯。

——无氨蒸馏水：在普通蒸馏水中加少量的高锰酸钾至浅紫红色，再加少量氢氧化钠至呈碱性。蒸馏，取其中间蒸馏部分的水，加少量硫酸溶液至呈微酸性，再蒸馏一次。

——吸收液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.005\text{ mol/L}$]：量取 2.8 mL 浓硫酸加入无氨蒸馏水中，并稀释至 1 L。临用时再稀释 10 倍。

——水杨酸溶液 $\{\rho[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]=50\text{ g/L}\}$ ：称取 10.0 g 水杨酸和 10.0 g 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，加水约 50 mL，再加 55 mL 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH})=2\text{ mol/L}$]，用无氨蒸馏水稀释至 200 mL。此试剂稍有黄色，室温下可稳定 1 个月。

——亚硝基铁氰化钠溶液 (10 g/L)：称取 1.0 g 亚硝基铁氰化钠 $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ ，溶于 100 mL 无氨蒸馏水中。贮于冰箱中可稳定 1 个月。

——次氯酸钠溶液 [$c(\text{NaClO})=0.05\text{ mol/L}$]：取 1 mL 次氯酸钠试剂原液，根据碘量法标定的浓度，用氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH})=2\text{ mol/L}$] 稀释成 0.05 mol/L 的次氯酸钠溶液，贮于冰箱中可保存两个月。

碘量法标定：称取 2 g 碘化钾 (KI) 于 250 mL 碘量瓶中，加水 50 mL 溶解，加 1.00 mL 次氯酸钠 (NaClO) 试剂，再加 0.5 mL 盐酸溶液 [$\varphi(\text{HCl})=50\%$]，摇匀，暗处放置 3 min。用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\text{ mol/L}$] 滴定析出碘，至溶液呈黄色时，加 1 mL 新配制的淀粉指示剂 (5 g/L)，继续滴定至蓝色刚刚褪去，即为终点，记录所用硫代硫酸钠标准溶液体积，按公式 (12) 计算次氯酸钠溶液的浓度；

$$c(\text{NaClO}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V}{1.00 \times 2} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

$c(\text{NaClO})$ ——次氯酸钠试剂的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V ——硫代硫酸钠标准溶液用量，单位为毫升 (mL)。

——氨标准贮备溶液 [$\rho(\text{NH}_3)=1.00\text{ g/L}$]：称取 0.314 2 g 经 105 °C 干燥 1 h 的氯化铵 (NH_4Cl)，用少量水溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用吸收液稀释至刻度；或购买可溯源到国家级标准的氨标准溶液。将此液在 2 °C ~ 5 °C 冷藏、避光、密封保存，保存期不应超过 3 个月。

——氨标准工作液 [$\rho(\text{NH}_3)=1.00\text{ mg/L}$]：临用时，将氨标准贮备溶液用吸收液稀释成 1.00 mL 含 1.0 μg 氨。

9.1.4 采样

9.1.4.1 采样布点按附录 A 的规定。

9.1.4.2 用一级皂膜流量计或经校准的电子流量计对恒流采样器流量进行校准，相对误差 $\leq 5\%$ 。

9.1.4.3 用一个内装 10 mL 吸收液的大型气泡吸收管，以 0.5 L/min 流量采样 5 L。

9.1.4.4 记录采样点的温度及大气压力。

9.1.4.5 采样后，样品在室温下保存，于 24 h 内分析。

9.1.5 分析步骤

9.1.5.1 标准曲线的绘制:取 10 mL 具塞比色管 7 支,按表 2 制备标准系列管。

表 2 氨标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
氨标准工作液/mL	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.00
吸收液/mL	10.00	9.50	9.00	7.00	5.00	3.00	0.00
氨含量/ μg	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	10.00

9.1.5.2 在各管中加入 0.50 mL 水杨酸溶液,再加入 0.10 mL 亚硝基铁氰化钠溶液和 0.10 mL 次氯酸钠溶液,混匀,室温下放置 1 h。用 10 mm 比色皿,于波长 697.5 nm 处,以去离子水作参比,测定各管溶液的吸光度。以氨含量(μg)作横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算标准曲线的斜率。标准曲线斜率应为 (0.081 ± 0.003) 吸光度每微克氨,以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子 B' 。

9.1.5.3 样品测定:将样品溶液转入具塞比色管内,用少量的水洗吸收管,合并,使总体积为 10 mL。再按 9.1.5.2 的操作步骤测定样品的吸光度。在每批样品测定的同时,用 10 mL 未采样的吸收液作试剂空白测定。如果样品溶液吸光度超过标准曲线范围,则可用空白吸收液稀释样品液后再分析。

9.1.6 结果计算

9.1.6.1 采气体积换算:将实际采气体积按公式(8)换算成标准状态下的采气体积 V_0 。

9.1.6.2 浓度计算:空气样品中氨的质量浓度按公式(13)计算。

$$\rho = \frac{(A - A_0) \times B'}{V_0} \times k \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

ρ ——空气中氨的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——空白溶液的吸光度;

B' ——计算因子,以 $\mu\text{g}/\text{吸光度}$ 表示;

V_0 ——标准状态下的采气体积,单位为升(L);

k ——样品溶液的稀释倍数。

9.1.6.3 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各测点质量浓度的算术平均值给出。

9.1.7 范围、精密度和准确度

9.1.7.1 本法灵敏度为 $12.3 \mu\text{g}$ 氨每吸光度。

9.1.7.2 当采气体积为 5 L 时,本法最低检出质量浓度为 $0.04 \text{ mg}/\text{m}^3$,测量范围为 $0.04 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

9.1.7.3 当氨含量为 $1.0 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 、 $5.0 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 、 $10.0 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 时,本法相对标准偏差分别为 3%、3%、1%,平均相对偏差为 3%;样品溶液加入 $1.0 \mu\text{g}$ 、 $3.0 \mu\text{g}$ 、 $5.0 \mu\text{g}$ 、 $7.0 \mu\text{g}$ 的氨时,其回收率为 95%~109%。

9.1.8 干扰与排除

对已知的干扰物如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 等多种阳离子,本法已采用柠檬酸络合的方法予以消除, $2 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 以上的苯氨和 $30 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 以上的硫化氢对本法有干扰。

9.2 纳氏试剂分光光度法

注：此方法仅限于在空气氨浓度较高的情形下使用。

9.2.1 原理

空气中的氨吸收在稀硫酸中，与纳氏试剂作用生成黄色化合物，根据着色深浅，比色定量。

9.2.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下：

- 大型气泡吸收管：见 9.1.2；
- 恒流采样器：见 9.1.2；
- 具塞比色管：10 mL；
- 分光光度计：10 mm 比色皿，可于波长 425 nm 处测量吸光度，狭缝小于 20 nm。

9.2.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下。

注 1：本法所用的试剂均为分析纯。

- 无氨蒸馏水：见 9.1.3。
 - 吸收液[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.005\text{ mol/L}$]：见 9.1.3。
 - 酒石酸钾钠溶液(500 g/L)：称取 50 g 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 水中，煮沸，使约减少 20 mL 为止，冷却后，再用水稀释至 100 mL。
 - 纳氏试剂：称取 17 g 二氯化汞(HgCl_2)溶解于 300 mL 水中，另称取 35 g 碘化钾(KI)溶解在 100 mL 水中，然后将二氯化汞溶液缓慢加入到碘化钾溶液中，直至形成红色沉淀不溶为止。再加入 600 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)及剩余的二氯化汞溶液。将此溶液静置 1 d~2 d，使红色混浊物下沉，将上清液移入棕色瓶中(或用 5 # 玻璃砂芯漏斗过滤)，用橡皮塞塞紧，2℃~5℃可保存 1 个月。此试剂几乎无色。
- 注 2：纳氏试剂毒性较大，操作时尽量小心，接触到皮肤时，立即用水冲洗；含纳氏试剂的废液，集中妥善处理。
- 氨标准贮备溶液[$\rho(\text{NH}_3)=1.00\text{ g/L}$]：见 9.1.3。
 - 氨标准工作液[$\rho(\text{NH}_3)=2.00\text{ mg/L}$]：临用时，将氨标准贮备溶液用吸收液稀释成 1.00 mL 含 2.00 μg 氨。

9.2.4 采样

见 9.1.4。

9.2.5 分析步骤

9.2.5.1 标准曲线的绘制：取 10 mL 具塞比色管 7 支，按表 3 制备标准系列管。

表 3 氨标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
氨标准工作液/mL	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
吸收液/mL	10.00	9.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0.00
氨含量/μg	0.00	2.00	4.00	8.00	12.00	16.00	20.00

9.2.5.2 在各管中加入 0.1 mL 酒石酸钾钠溶液,再加入 0.5 mL 纳氏试剂,混匀,室温下放置 10 min。用 10 mm 比色皿,于波长 425 nm 处,以去离子水作参比,测定吸光度。以氨含量(μg)作横坐标、吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算标准曲线的斜率。标准曲线斜率 b 应为 (0.014 ± 0.002) 吸光度每微克氨,以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子 B' 。

9.2.5.3 样品测定:将样品溶液转入具塞比色管中,用少量的水洗吸收管,合并,使总体积为 10 mL。再按 9.2.5.2 操作步骤测定样品的吸光度。在每批样品测定的同时,用 10 mL 未采样的吸收液作试剂空白测定。如果样品溶液吸光度超过标准曲线范围,则可用空白吸收液稀释样品液后再分析。

9.2.6 结果计算

9.2.6.1 实际采气体积按公式(8)换算成标准状态下的采气体积 V_0 。

9.2.6.2 空气样品中氨的质量浓度按公式(13)计算。

9.2.6.3 结果表达见 9.1.6.3。

9.2.7 精密度和准确度

9.2.7.1 本法灵敏度为 71 μg 氨每吸光度。

9.2.7.2 当采气体积为 5 L 时,本法最低检出质量浓度为 0.4 mg/m^3 ,测量范围 0.4 $\text{mg}/\text{m}^3 \sim 4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

9.2.7.3 当样品中氨含量为 6.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、15.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,本法相对标准偏差分别为 8%、6%、4%;样品溶液加入 2.0 μg 、5.0 μg 、10.0 μg 的氨时,其回收率为 95%~112%。

9.2.8 干扰

当 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 等多种阳离子低于 10 $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$,不会对本法产生干扰。2 $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 以上的甲醛和 5 $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 以上的硫化氢对本法有干扰。

9.3 离子选择电极法

本法规定公共场所室内空气中氨浓度的测定采用 GB/T 14669 中离子选择电极法。

10 总挥发性有机物

本法规定公共场所室内空气中总挥发性有机物(TVOC)浓度的测定,采用 GB/T 18883 中固体吸附-热解吸-气相色谱质谱法。

注:若同时检测苯、甲苯、二甲苯,与总挥发性有机物同次采样并检测。

11 苯、甲苯、二甲苯

11.1 毛细管气相色谱法

本法规定公共场所室内空气中苯(C_6H_6)、甲苯(C_7H_8)、二甲苯(C_8H_{10})浓度的测定采用 GB/T 18883 中固体吸附-热解吸-气相色谱法或活性炭吸附-二硫化碳解吸-气相色谱法。

11.2 便携式气相色谱法

本法规定公共场所室内空气中苯、甲苯、二甲苯浓度的测定采用 GB/T 18883 中便携式气相色谱法。

12 臭氧

12.1 紫外分光光度法

本法规定公共场所室内空气中臭氧(O_3)浓度的测定采用 HJ 590—2010 中紫外分光光度法。

12.2 靛蓝二磺酸钠分光光度法

12.2.1 原理

空气中的臭氧在磷酸盐缓冲溶液条件下,使吸收液中蓝色的靛蓝二磺酸钠褪色,生成靛红二磺酸钠。根据颜色减弱的程度比色定量。

12.2.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 多孔玻板吸收管:普通型,内装 9 mL 吸收液,在流量 0.3 L/min 时,玻板阻力应为 4 kPa~5 kPa,气泡分散均匀;
- 恒流采样器:流量范围 0 L/min~1.0 L/min,流量可调且恒定;
- 具塞比色管:10 mL;
- 恒温水浴锅;
- 水银温度计:精度为 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 分光光度计:10 mm 比色皿,可于波长 610 nm 处测量吸光度,狭缝小于 20 nm。

12.2.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下:

注:本法中所用试剂除特别说明外均为分析纯,试验用水为重蒸馏水。

- 溴酸钾标准贮备溶液 $[c(1/6\text{ KBrO}_3)=0.100\text{ 0 mol/L}]$:准确称取 1.391 8 g 溴酸钾(优级纯,经 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h),置烧杯中,加入少量水溶解,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线;
- 溴酸钾-溴化钾标准溶液 $[c(1/6\text{ KBrO}_3)=0.010\text{ 0 mol/L}]$:吸取 10.00 mL 溴酸钾标准贮备溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 1.0 g 溴化钾,用水稀释至标线;
- 硫代硫酸钠标准贮备溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\text{ 0 mol/L}]$:称取无水硫代硫酸钠 16 g 和无水碳酸钠 0.2 g,溶于 1 000 mL 水中,缓慢煮沸,放置 2 周,待溶液沉淀完全后,过滤备用;
- 硫代硫酸钠标准工作溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.005\text{ 0 mol/L}]$:临用前,取硫代硫酸钠标准贮备溶液用新煮沸并冷却至室温的水准确稀释 20 倍;
- 硫酸溶液:1+6,靛蓝二磺酸钠贮备液标定使用;
- 淀粉指示剂溶液(2.0 g/L):称取 0.20 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,慢慢倒入 100 mL 沸水,煮沸至溶液澄清;
- 磷酸盐缓冲溶液 $[c(\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4)=0.050\text{ 0 mol/L}]$:称 6.80 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、7.10 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)溶于水,稀释至 1 L,此溶液 pH=6.8;
- 靛蓝二磺酸钠标准贮备溶液:称取 0.25 g 靛蓝二磺酸钠溶于水,稀释在 500 mL 棕色容量瓶内,摇匀,在室温暗处存放 24 h 后标定。此溶液在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下暗处存放可稳定 2 周;
- 靛蓝二磺酸钠标准工作溶液:将标定后的靛蓝二磺酸钠标准贮备溶液,用磷酸盐缓冲液逐级稀释成 1.00 mL 相当于 $1.00\text{ }\mu\text{g}$ 臭氧的靛蓝二磺酸钠工作溶液,此溶液在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下暗处存放可稳定 1 周;

——靛蓝二磺酸钠吸收液：量取 25 mL 靛蓝二磺酸钠标准贮备溶液，用磷酸盐缓冲液稀释至 1 L 棕色容量瓶中，此溶液在 20 ℃ 以下暗处可保存 1 个月。

靛蓝二磺酸钠标准贮备溶液标定方法：准确吸取 20.00 mL 靛蓝二磺酸钠标准贮备溶液于 250 mL 碘量瓶中，加入 20.00 mL 溴酸钾-溴化钾标准溶液，再加入 50 mL 水。在 (19.0 ± 0.5) ℃ 水浴中放置至溶液温度与水浴温度平衡时，加入 5.0 mL 硫酸溶液(1+6)，立即盖塞混匀并开始计时，水浴中暗处放置 30 min。加入 1.0 g 碘化钾，立即盖塞轻轻摇匀至溶解，暗处放置 5 min，用硫代硫酸钠标准工作溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.005\ 0\ \text{mol/L}]$ 滴定至棕色刚好褪去呈淡黄色，加入 5 mL 淀粉指示剂(2.0 g/L)，继续滴定至蓝色消退，终点为亮黄色。重复上述滴定，2 次相对误差应小于 0.05 mL。按公式(14)计算贮备液中臭氧浓度。

$$\rho = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times M}{V_s \times 4} \times 1\ 000 \dots\dots\dots (14)$$

式中：

- ρ ——臭氧的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
- c_1 ——溴酸钾-溴化钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V_1 ——加入溴酸钾-溴化钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- c_2 ——滴定时所用硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V_2 ——滴定时所用硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；
- M ——臭氧的摩尔质量，数值为 48，单位为克每摩尔(g/mol)；
- V_s ——靛蓝二磺酸钠贮备液吸取量，单位为毫升(mL)；
- 4 ——化学计量因数。

12.2.4 采样

采集臭氧样品按以下要求进行。

- a) 采样布点按附录 A 的规定。
- b) 用一级皂膜流量计对采样流量进行校准，相对误差 $\leq 5\%$ 。
- c) 用硅橡胶管连接两个内装 9.00 mL 吸收液的多孔玻板吸收管，配有黑色避光套。
- d) 以 0.3 L/min 流量采气 5 L~20 L，当第一支吸收管中的吸收液颜色明显减退时立即停止采样，如不褪色，采气量应不小于 20 L。
- e) 记录采样时的温度和大气压。
- f) 采样后的样品 20 ℃ 以下暗处存放，一周内实验室分析。

12.2.5 分析步骤

12.2.5.1 标准曲线绘制：取 10 mL 具塞比色管 6 支，按表 4 制备标准色列管系列。

表 4 臭氧标准色列管系列

管号	1	2	3	4	5	6
靛蓝二磺酸钠标准工作液/mL	10.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0.00
磷酸盐缓冲溶液/mL	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
臭氧含量/ $(\mu\text{g/mL})$	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

12.2.5.2 各管摇匀，用 10 mm 比色皿，以去离子水作参比，在波长 610 nm 下测定吸光度。以标准系列中零浓度管的吸光度与各标准色列管的吸光度之差为纵坐标，臭氧含量为横坐标，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' 。

12.2.5.3 样品测定:将采样后的两支吸收管中样品分别移入比色管中,用少量水洗吸收管,使总体积分别为 10.0 mL。按 12.2.5.2 操作,测定样品吸光度。同时另取未采样的吸收液,作试剂空白测定。

12.2.6 结果计算

12.2.6.1 采气体积换算:实际采气体积按公式(8)换算成标准状态下的采气体积 V_0 。

12.2.6.2 浓度计算:空气样品中臭氧的质量浓度按公式(15)计算。

$$\rho = \frac{[(A_0 - A_1) + (A_0 - A_2)] \times B'}{V_0} \dots\dots\dots (15)$$

式中:

ρ ——空气中臭氧的质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度;

A_1 ——第一支样品管溶液的吸光度;

A_2 ——第二支样品管溶液的吸光度;

B' ——计算因子,以 $\mu\text{g}/\text{吸光度}$ 表示;

V_0 ——标准状态下的采气体积,单位为升(L)。

12.2.6.3 结果表达:一个区域的测定结果以该区域内各采样点质量浓度的算术平均值给出。

12.2.7 测量范围、精密度和准确度

12.2.7.1 本法灵敏度为 1.2 μg 臭氧每吸光度。

12.2.7.2 当采气体积为 20 L 时,本法最低检出质量浓度为 0.009 mg/m^3 ,测量范围 0.009 $\text{mg}/\text{m}^3 \sim 0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

12.2.7.3 当臭氧含量在 2 $\mu\text{g}/10 \text{ mL} \sim 10 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 范围内,5 个实验室的平均相对标准偏差为 5%;平均回收率为 95%~108%。

12.2.8 干扰

空气中的二氧化氮会使本法检测结果偏高,约为二氧化氮质量浓度的 6%。当空气中的二氧化硫、硫化氢、氟化氢质量浓度分别高于 750 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,会对本法造成干扰。

13 尿素



13.1 原理

尿素与二乙酰一肟及安替比林反应呈现黄色,在波长 460 nm 处有最大吸收峰,根据着色深浅,比色定量。

13.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

——棕色具塞比色管:25 mL;

——水浴锅;

——分光光度计:10 mm 比色皿,可于波长 460 nm 处测量吸光度,狭缝小于 20 nm。

13.3 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下。

——二乙酰一肟溶液 $\{\varphi[\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{CH}_3]=0.2\%\}$:称取 0.2 g 二乙酰一肟 $[\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{CH}_3]$ 溶于 10%乙酸中,并稀释至 100 mL,保存于棕色瓶备用。

——安替比林溶液 $\{\varphi[1,5\text{-二甲基-2-苯-3-吡唑酮 } \text{C}_6\text{H}_5\text{NN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHC}:\text{O}]=0.2\%\}$:称取 0.2 g 安替比林(1,5-二甲基-2-苯-3-吡唑酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHC}:\text{O}$),溶于 1+1 硫酸中并用 1+1 硫酸稀释至 100 mL,在棕色瓶中保存。

注:硫酸浓度大于 1+1 时,显色缓慢且操作不便。

——尿素标准储备溶液:准确称取 0.100 0 g 尿素(纯度 $>99.5\%$)于小烧杯中,加入少量纯水溶解后转入 1 000 mL 容量瓶中,加入 0.1 mL 三氯甲烷作防腐剂并用纯水定容,此溶液每毫升含 0.1 mg 尿素。4℃冷藏保存。

——尿素标准使用溶液:准确吸取尿素标准储备溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容,此液每毫升含有 0.01 mg 尿素。

13.4 分析步骤

13.4.1 吸取水样 10 mL 于 25 mL 棕色具塞试管中,另取棕色具塞试管加入尿素标准使用溶液 0 mL、0.1 mL、0.3 mL、0.5 mL、0.7 mL、0.9 mL、1.1 mL、1.3 mL、1.5 mL,并用纯水稀释至 10 mL。高浓度样品,可稀释后再分析。

13.4.2 于 13.4.1 中各管加入 1.0 mL 二乙酰一肟溶液混匀。再加安替比林溶液 2.0 mL 混匀。

13.4.3 将经过 13.4.2 处理的试管在沸水浴中加热 50 min,取出并在流动的自来水中冷却 2 min。立即以纯水为对照,在 460 nm 处,用 10 mm 比色皿,测定各管吸光值(加热 45 min~55 min,呈最深色,若再延长加热时间则吸光值下降)。显色后溶液遇光易褪色,宜尽快检测。

13.4.4 以尿素质量对照吸光值,制备标准曲线。以水样吸光值从曲线上查出尿素质量。

13.5 结果计算

水样品中尿素的浓度按公式(16)计算。

$$\rho = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

ρ ——水样中尿素浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从曲线上查得水样中含尿素的质量,单位为毫克(mg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

14 硫化氢



本法规定硫磺泉的温泉沐浴场所空气中硫化氢(H_2S)浓度的测定,采用 GB/T 11742 中亚甲蓝分光光度法。

注:硫化物易氧化,需避光保存,并在 6 h 内检测。在现场测定时,加入试剂要操作迅速,防止酸性条件,防止硫化氢溢出。

15 氧化还原电位

15.1 原理

水体中氧化还原作用状态通常用氧化还原电位(ORP)来表示。将铂电极和参比电极插入水溶液中,金属表面便会产生电子转移反应,电极与溶液之间产生电位差,电极反应达到平衡时相对于氢标准

电极的电位差为氧化还原电位。

15.2 仪器和设备

- 本方法中使用的仪器和设备如下：
- 氧化还原电位仪：测量范围－1 999 mV～1 999 mV，分辨率 1 mV，准确度±0.1％以内；
 - 温度计：精度±0.5 ℃；
 - pH 计；
 - 水浴锅；
 - 常用试验设备。

15.3 试剂和材料

- 本方法中使用的试剂和材料如下。
- 硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液：溶解 39.21 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、48.22 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 和 56.2 mL 浓硫酸(H_2SO_4 ，密度 1.84 g/cm³)于水中，稀释至 1 000 mL。配制的溶液应密闭保存在玻璃或塑料容器中。该溶液是较稳定的氧化还原电位标准溶液。表 5 给出了 25 ℃铂电极与不同参比电极配对在硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液中的氧化还原电位。
 - 氧化还原电位仪配套的标准溶液或者购置的标准溶液。

表 5 25 ℃铂电极与不同参比电极配对在硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液中的氧化还原电位

参比电极	ORP/mV
Hg, Hg ₂ Cl ₂ , 饱和 KCl	+430
Ag, AgCl, 1.00 mol/L KCl	+439
Ag, AgCl, 4.00 mol/L KCl	+475
Ag, AgCl, 饱和 KCl	+476
Pt, H ₂ (<i>p</i> = 1), H (<i>a</i> = 1)	+675

15.4 采样

15.4.1 采样前准备

- 采样前准备按以下要求进行。
- a) 选择适宜的采样器：塑料或玻璃的采样器及用于采样的橡胶管和乳胶管洗净备用。金属材质的采样器，应先用洗涤剂清除油垢，再用自来水冲洗干净后晾干备用。特殊采样器的清洗方法可参照仪器说明书。
 - b) 采样容器的洗涤：将容器用水和洗涤剂清洗，除去灰尘、油垢后用自来水冲洗干净，然后用质量分数 10％的硝酸(或盐酸)浸泡 8 h，取出沥干后用自来水冲洗 3 次，并用蒸馏水充分淋洗干净。
 - c) 采样前应先用水样荡洗采样器、容器和塞子 2 次～3 次(油类除外)。采样时不可搅动水底的沉积物。

15.4.2 样品采集

在游泳池水面下 30 cm 处采集水样 500 mL。

15.5 分析步骤

15.5.1 仪器校准:仪器使用前应将电极浸入标准溶液(15.3)中,待仪器数值稳定后读取显示数值,测定值与标准溶液氧化还原电位标准值差值应在 ± 30 mV。更换新鲜的标准溶液后再次测量,两次测定值差值应在 ± 10 mV。

15.5.2 样品测定:仪器校准后,使用去离子水冲洗电极,将电极浸入待测水样,并在测量过程中充分搅拌,待数值稳定后读数,同时记录测量时的水温及 pH 值。

15.5.3 电极清洗及活化:当电极受到污染时,应进行电极清洗及活化。无机物污染时,可将电极浸入稀盐酸中 30 min,用纯水清洗后再浸入氯化钾溶液中浸泡 6 h 后使用。有机物污染时,可用洗涤剂清洗电极表面后用纯水清洗,再浸入氯化钾溶液中浸泡 6 h 后使用。也可参照仪器说明书对电极进行清洗和活化。

15.6 结果计算与表达

现场直接读出氧化还原电位结果。每隔 2 min 读数 1 次,一份水样的测定结果以该水样 5 次读数的算术平均值给出。

部分仪器测定结果需按说明书进行数值校正。

15.7 测量范围、精密度和准确度

15.7.1 本方法的检出限和测定范围与所使用氧化还原电位仪有关。

15.7.2 精密度和准确度:分别对温度为 20 °C、25 °C、30 °C、35 °C 的 3 份硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液和 3 份氧化还原电位仪配套标准溶液进行测定。实验室内相对标准偏差范围为:0%~1%,实验室间相对标准偏差范围为:1%~4%,平均回收率范围在 96%~102%。



附 录 A
(规范性)
现场采样检测布点要求

A.1 测点数量

室内面积不足 50 m^2 的应设置 1 个测点, $50\text{ m}^2 \sim 200\text{ m}^2$ 的应设置 2 个测点, 200 m^2 以上的应设置 3 个~5 个测点。

A.2 测点布设

A.2.1 室内设置 1 个测点时,位置应在中央;设置 2 个测点时,位置应在室内对称点上;设置 3 个测点时,位置应在室内对角线四等分的 3 个等分点上;设置 5 个测点时,可按梅花布点;其他的按均匀布点原则布置。

A.2.2 测点距离地面高度 $1.2\text{ m} \sim 1.5\text{ m}$, 距离墙壁及大型物件应不小于 0.5 m 。

A.2.3 测点应避开通风口、通风道、人流密集点等。



附 录 B

(规范性)

质量浓度转换系数和总不确定度相对误差的确定

B.1 概述

本附录以可吸入颗粒物 PM_{10} 为例,规定了光散射式粉尘仪可吸入颗粒物质量浓度转换系数 K 和测量总不确定度的确定方法,其他现场快速检测仪器参照执行。

B.2 质量浓度转换系数 K 值的确定B.2.1 质量浓度转换系数 K 值的计算

质量浓度转换系数 K 是标准状态下空气中可吸入颗粒物质量浓度与粉尘仪测定的相对浓度(仪器计数值 CPM)的比值,见公式(B.1)。

$$K = \frac{\rho}{R} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

K —— 质量浓度转换系数,以 $mg/(m^3 \cdot CPM)$ 表示;

ρ —— 标准状态下可吸入颗粒物的质量浓度值,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

R —— 光散射式粉尘仪的计数值,单位为计数每分(CPM)。

B.2.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 中流量可吸入颗粒物滤膜采样器 1 台:见 6.1.2;
- 流量计:见 6.1.2;
- 分析天平:见 6.1.2;
- 计时器:见 6.1.2;
- 滤膜:见 6.1.2;
- 温度计:见 6.1.2;
- 大气压力计:见 6.1.2;
- 采样泵:流量 70 L/min~150 L/min,恒流精度 $\pm 5\%$ 设定值以内;
- 干燥器:见 6.1.2;
- 光散射式粉尘仪 1 台:见 6.2.2。

B.2.3 测定步骤

B.2.3.1 采样位置:将光散射式粉尘仪和可吸入颗粒物滤膜采样器置于现场同一测点、同一高度进行平行采样。仪器的吸气口中心距离应在 30 cm~50 cm 之间。

B.2.3.2 操作:可吸入颗粒物滤膜采样器的样品采集、实验室分析及质量浓度的计算见 6.1.3 和 6.1.4,光散射式粉尘仪的操作见 6.2.3。

B.2.3.3 单一场所 K 值的确定:在同一现场,采集 12 组以上有效样品进行数据统计分析,确认质量浓度和相对浓度具有线性回归关系,按公式(B.1)计算转换系数 K ,然后将其转换系数 K 的算术平均值作为该场所可吸入颗粒物浓度的转换系数 K 值。

B.2.3.4 同类场所 K 值的确定:按 B.2.3.3 的方法考虑场所不同可吸入颗粒物浓度水平、不同地区、不同环境条件,得出同类场所若干个 K 值,将这些 K 值的算术平均值作为该类场所可吸入颗粒物浓度的转换系数 K 值。

B.2.3.5 公共场所通用 K 值的确定:在 B.2.3.4 的基础上考虑不同类型场所的 K 值,将不同类型场所 K 值的算术平均值作为公共场所通用的可吸入颗粒物浓度转换系数 K 值。

B.3 总不确定度的确定

B.3.1 定义

在测定范围内光散射法与滤膜称重法相比较,总不确定度(ROU)在 95%置信水平时的相对误差,由公式(B.2)表达。

$$ROU = (|\bar{b}| + 2 |MRSD|) \times 100\% \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

$|\bar{b}|$ ——重量法与光散射法配对测定可吸入颗粒物结果的平均相对偏差的绝对值;

$|MRSD|$ ——光散射法测定可吸入颗粒物结果之间平均相对标准差的绝对值。

B.3.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

——中流量可吸入颗粒物滤膜采样器 1 台:见 6.1.2;

——光散射式粉尘仪 2 台:见 6.2.2;

——其他同 B.2.2。

B.3.3 测定步骤

B.3.3.1 采样位置:见 B.2.3.1。

B.3.3.2 操作:见 B.2.3.2。

B.3.3.3 样品要求:在可吸入颗粒物质量浓度 $0.05 \text{ mg/m}^3 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$ 范围内基本均匀选择 5 个浓度点,对于每个浓度点滤膜法与光散射法之间以及光散射法自身之间分别采集 10 组有效数据。

B.3.3.4 计算:按公式(B.2)计算总不确定度。

B.4 公共场所通用质量浓度转换系数 K 值的参考值

可见光光散射数字粉尘仪 K 值:0.014(密闭空调房间)或 0.02(一般公共场所);激光光散射数字粉尘仪 K 值:0.001。

