



中华人民共和国国家标准

GB/T 18883—2022

代替 GB/T 18883—2002

室内空气质量标准

Standards for indoor air quality

2022-07-11 发布

2023-02-01 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

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 室内空气质量要求 2

5 室内空气质量指标测定与评价 3

附录 A（规范性） 室内空气质量指标检测技术导则 4

附录 B（规范性） 甲醛的测定 9

附录 C（规范性） 苯、甲苯、二甲苯的测定 12

附录 D（规范性） 总挥发性有机化合物(TVOC)的测定 23

附录 E（规范性） 可吸入颗粒物中苯并[a]芘的测定 30

附录 F（规范性） 可吸入颗粒物和细颗粒物的测定 34

附录 G（规范性） 细菌总数的测定 36

附录 H（规范性） 氨的测定 38

参考文献 44

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。

本文件代替 GB/T 18883—2002《室内空气质量标准》，与 GB/T 18883—2002 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了“细颗粒物”“1 小时平均”“8 小时平均”和“24 小时平均”等 4 个术语和定义(见 3.3、3.5~3.7)；删除了“标准状态”术语和定义(见 2002 年版的 3.4)；更改了“室内空气质量指标”“可吸入颗粒物”和“总挥发性有机化合物”等 3 个术语和定义(见 3.1、3.2 和 3.4, 2002 年版的 3.1~3.3)；
- b) 增加了三氯乙烯、四氯乙烯和细颗粒物等 3 项指标及要求(见 4.2)；
- c) 将“空气流速”更改为“风速”(见 4.2, 2002 年版的 4.2)；
- d) 将温度、相对湿度和风速备注中的“夏季空调”和“冬季采暖”，更改为“夏季”和“冬季”(见 4.2, 2002 年版的 4.2)；
- e) 将“菌落总数”更改为“细菌总数”(见 4.2, 2002 年版的 4.2)；
- f) 更改了二氧化氮、二氧化碳、甲醛、苯、可吸入颗粒物、细菌总数和氡等 7 项指标要求(见 4.2, 2002 年版的 4.2)；
- g) 更改了氡的控制要求，将“行动水平”修改为“参考水平”(见 4.2, 2002 年版的 4.2)；
- h) 增加了环境要求、样品运输和保存、平行样检验、结果表述、实验室安全等技术内容(见附录 A 的 A.2.1、A.7、A.9.4、A.10.2、A.11)；
- i) 更改了温度、相对湿度、风速、新风量、臭氧、二氧化氮、二氧化硫、二氧化碳、一氧化碳、氨、甲醛(分光光度法)等 11 项指标的测定方法和方法来源，增加了三氯乙烯、四氯乙烯和细颗粒物的测定方法和方法来源，增加了推荐采样方法参数(见附录 A, 2002 年版的附录 A)；
- j) 增加了甲醛(高效液相色谱法)、苯并[a]芘、可吸入颗粒物、细颗粒物、氡等 5 项指标的测定方法(见附录 B、附录 E、附录 F、附录 H)，更改了苯、总挥发性有机化合物(TVOC)、细菌总数等 3 项指标的测定方法(见附录 C、附录 D、附录 G, 2002 年版的附录 B~附录 D)。

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。

本文件由中华人民共和国国家卫生健康委员会提出并归口。

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、复旦大学、清华大学、中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所、深圳市疾病预防控制中心、北京科技大学、中国环境科学研究院、北京大学、首都医科大学、中国标准化研究院、国家环境分析测试中心、北京市疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：施小明、徐东群、李湉湉、朱英、阚海东、张寅平、孙全富、夏俊杰、段小丽、程义斌、王先良、王秦、唐宋、赵峰、杨艳伟、王宗爽、郭新彪、张海婧、武云云、陆一夫、余淑苑、孙志伟、黄进、白志鹏、张炅、刘园园、方建龙、孙波、刘宁、杜艳君、李成橙、孙庆华、常君瑞、李亚伟、阳晓燕、董小艳、陈晨、班婕、李韵谱、陈晨、丁理、李峥、王翀、王琼、顾雯、李霞、陶晶、吴亚西、李娜、刘喆、徐春雨、周军、宋延超、张永、张锐。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2002 年首次发布为 GB/T 18883—2002；

——本次为第一次修订。

室内空气质量标准

1 范围

本文件规定了室内空气质量的物理性、化学性、生物性和放射性指标及要求,描述了各指标的测定方法。

本文件适用于住宅和办公建筑物,其他室内环境参照本文件执行。

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 3095—2012 环境空气质量标准
GB/T 12372 居住区大气中二氧化氮检验标准方法 改进的 Saltzman 法
GB/T 14669 空气质量 氨的测定 离子选择电极法
GB/T 15435 环境空气 二氧化氮的测定 Saltzman 法
GB/T 16128 居住区大气中二氧化硫卫生检验标准方法 甲醛溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法
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 18204.1 公共场所卫生检验方法 第1部分:物理因素
GB/T 18204.2 公共场所卫生检验方法 第2部分:化学污染物
GB/T 27476.5 检测实验室安全 第5部分:化学因素
GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
HJ 93 环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})采样器技术要求及检测方法
HJ/T 167 室内环境空气质量监测技术规范
HJ 533 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法
HJ 590 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法

3 术语和定义

GB 3095—2012 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

室内空气质量指标 indoor air quality indicator

室内空气中与人体健康有关的物理性、化学性、生物性和放射性指标。

3.2

可吸入颗粒物 inhalable particulate matter; PM₁₀

悬浮在空气中,粒径(空气动力学当量直径)小于或等于 10 μm 的颗粒物。

[来源:GB 3095—2012,3.3,有修改]

3.3

细颗粒物 fine particulate matter; PM_{2.5}

悬浮在空气中,粒径(空气动力学当量直径)小于或等于 2.5 μm 的颗粒物。

[来源:GB 3095—2012,3.4,有修改]

3.4

总挥发性有机化合物 total volatile organic compounds;TVOC

使用 Tenax TA 或等效填料吸附管采样,非极性或弱极性毛细管色谱柱(极性指数小于 10)分析,保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。

3.5

1 小时平均 1-hour average

任何 1 小时污染物浓度的算术平均值。

[来源:GB 3095—2012,3.8]

3.6

8 小时平均 8-hour average

连续 8 小时污染物浓度的算术平均值。

[来源:GB 3095—2012,3.9,有修改]

3.7

24 小时平均 24-hour average

一个自然日 24 小时污染物浓度的算术平均值。

[来源:GB 3095—2012,3.10,有修改]

4 室内空气质量要求

4.1 室内空气应无毒、无害、无异常臭味。

4.2 室内空气质量指标及要求应符合表 1 的规定。

表 1 室内空气质量指标及要求

序号	指标分类	指标	计量单位	要求	备注
01	物理性	温度	℃	22~28	夏季
				16~24	冬季
02		相对湿度	%	40~80	夏季
				30~60	冬季
03		风速	m/s	≤0.3	夏季
				≤0.2	冬季
04		新风量	m³/(h·人)	≥30	—
05	化学性	臭氧(O₃)	mg/m³	≤0.16	1 小时平均
06		二氧化氮(NO₂)	mg/m³	≤0.20	1 小时平均
07		二氧化硫(SO₂)	mg/m³	≤0.50	1 小时平均
08		二氧化碳(CO₂)	% ^a	≤0.10	1 小时平均
09		一氧化碳(CO)	mg/m³	≤10	1 小时平均
10		氨(NH₃)	mg/m³	≤0.20	1 小时平均
11		甲醛(HCHO)	mg/m³	≤0.08	1 小时平均
12		苯(C₆H₆)	mg/m³	≤0.03	1 小时平均

表 1 室内空气质量指标及要求（续）

序号	指标分类	指标	计量单位	要求	备注
13	化学性	甲苯(C ₇ H ₈)	mg/m ³	≤0.20	1 小时平均
14		二甲苯(C ₈ H ₁₀)	mg/m ³	≤0.20	1 小时平均
15		总挥发性有机化合物(TVOC)	mg/m ³	≤0.60	8 小时平均
16		三氯乙烯(C ₂ HCl ₃)	mg/m ³	≤0.006	8 小时平均
17		四氯乙烯(C ₂ Cl ₄)	mg/m ³	≤0.12	8 小时平均
18		苯并[a]芘(BaP) ^b	ng/m ³	≤1.0	24 小时平均
19		可吸入颗粒物(PM ₁₀)	mg/m ³	≤0.10	24 小时平均
20		细颗粒物(PM _{2.5})	mg/m ³	≤0.05	24 小时平均
21	生物性	细菌总数	CFU/m ³	≤1 500	—
22	放射性	氡(²²² Rn)	Bq/m ³	≤300	年平均 ^c (参考水平 ^d)
^a 体积分数。 ^b 指可吸入颗粒物中的苯并[a]芘。 ^c 至少采样 3 个月(包括冬季)。 ^d 表示室内可接受的最大年平均氡浓度,并非安全与危险的严格界限。当室内氡浓度超过该参考水平时,宜采取行动降低室内氡浓度。当室内氡浓度低于该参考水平时,也可以采取防护措施降低室内氡浓度,体现辐射防护最优化原则。					

5 室内空气质量指标测定与评价

- 5.1 室内空气质量指标测定按照附录 A~附录 H 执行。
- 5.2 物理性、化学性、生物性和放射性指标的全项测定结果均符合本文件的要求时,评价为室内空气质量符合本文件。任意一项指标的测定结果未达到本文件的要求时,评价为室内空气质量不符合本文件。单项指标的测定结果符合本文件的要求时,评价为室内空气中该指标符合本文件。

附 录 A

(规范性)

室内空气质量指标检测技术导则

A.1 概述

本导则规定了室内空气质量指标检测的点位布设、采样时间和频次、采样仪器、采样方法、采样记录、样品运输和保存、检验方法、质量保证措施、结果计算及表述和实验室安全。各类室内空气质量指标测定方法中已有明确要求的,以测定方法为准;没有要求的,可参照本导则。

A.2 点位布设

A.2.1 环境要求

采样前,应关闭门窗、空气净化设备及新风系统至少 12 h。采样时,门窗、空气净化设备及新风系统仍应保持关闭状态。使用空调的室内环境,应保持空调正常运转。物理性指标的测量和室内氡累积测量(固体核径迹测量方法),以及其他未能满足前述要求情况下的测量,应在房屋正常使用状态下进行。

A.2.2 采样点数量

采样点的数量应根据所监测的室内面积和现场情况而定,正确反映室内空气污染物水平。单间小于 25 m² 的房间应设 1 个点;25 m²~50 m² (不含)应设 2 个~3 个点;50 m²~100 m² (不含)应设 3 个~5 个点;100 m² 及以上应至少设 5 个点。

A.2.3 布点方式

单点采样在房屋的中心位置布点,多点采样时应按对角线或梅花式均匀布点。采样点应避开通风口和热源,离墙壁距离应大于 0.5 m,离门窗距离应大于 1 m。

A.2.4 采样点高度

原则上应与成人的呼吸带高度相一致,相对高度在 0.5 m~1.5 m 之间。在有条件的情况下,考虑坐卧状态的呼吸高度和儿童身高,增加 0.3 m~0.6 m 相对高度的采样。

A.3 采样时间和频次

年平均浓度(如氡)应至少采样 3 个月(包括冬季),24 小时平均浓度(如苯并[a]芘、PM_{2.5}、PM₁₀ 等)应至少采样 20 h,8 小时平均浓度应至少采样 6 h,1 小时平均浓度应至少采样 45 min,根据测定方法的不同可连续或间隔采样。

A.4 采样仪器

根据各类指标在室内空气中的存在状态,选择合适的仪器设备。仪器设备的噪声一般应小于 50 dB(A),如噪声过大,应通过安装消音盒等方式减少室内噪声。

A.5 采样方法

A.5.1 一般要求

各类指标的采样方法参照测定方法中的具体规定,在经过方法适用性验证的基础上,可适当调整采

样方法参数,包括采样体积、采样流量和采样时间,以满足室内空气质量指标检测要求。指标要求采用年平均和8小时平均的指标,在测定方法允许的情况下,可先进行筛选法采样,若检验结果符合指标要求,可直接评价;若不符合,应按累积法采样。苯并[a]芘、PM_{2.5}、PM₁₀等采用24小时平均的指标因测定方法限制,无法采用筛选法,需直接采用累积法。

A.5.2 筛选法采样

筛选法宜采样45 min。如使用直读仪器,采样间隔时间为10 min~15 min,每个点位至少监测4次~5次,最终结果以时间加权平均值表示。特殊情况(如氡),按照不同测定方法要求,采样至少24 h(连续测量方法)或采样2 d~7 d(活性炭盒测量方法)。

A.5.3 累积法采样

累积法按年平均、24小时平均、8小时平均的要求,根据测定方法的不同,可连续或间隔采样,间隔采样的最终结果以时间加权平均值表示。氡采用固体核径迹测量方法采样。

A.6 采样记录

采样时应记录现场情况、可能的污染源、检测指标、采样日期、时间、地点、采样点数量、布点方式、大气压力、温度、相对湿度、风速、采样编号(采样点位、采样器、采样管等)及采样人员等进行详细记录,随样品一同送至实验室。

A.7 样品运输和保存

样品按采样记录核对后由专人运送,运送过程中做好样品的有效处理和防护,防止因物理、化学、生物等因素的影响使组分和含量发生变化。样品运抵后应与接收人员交接并登记,注意保存条件,并及时进行实验室检验。

A.8 测定方法

室内空气中各类指标的检验应优先选择表A.1指定的方法,使用前应按照GB/T 32465进行方法验证。若未使用本文件指定的方法,使用前应按照GB/T 32465进行方法确认,并与指定测定方法进行比对,以保证不同测定方法获得的检验结果的一致性。本文件中同一个指标如果有两个或两个以上测定方法,应根据不同的适用范围选择对应的测定方法,若适用范围相同,可根据技术条件和实际情况选择使用,以第一法为仲裁法。

表 A.1 室内空气中各类质量指标的测定方法

序号	指标分类	具体指标	测定方法	方法来源	推荐采样方法参数
01	物理性	温度	玻璃液体温度计法	GB/T 18204.1	—
			数显式温度计法	GB/T 18204.1	
02		相对湿度	电阻电容法	GB/T 18204.1	—
			干湿球法	GB/T 18204.1	
			氯化锂露点法	GB/T 18204.1	
03		风速	电风速计法	GB/T 18204.1	—
04		新风量	示踪气体法	GB/T 18204.1	—
			风管法	GB/T 18204.1	

表 A.1 室内空气中各类质量指标的测定方法（续）

序号	指标分类	具体指标	测定方法	方法来源	推荐采样方法参数
05	化学性	臭氧	靛蓝二磺酸钠 分光光度法	GB/T 18204.2	连续采样时间至少 45 min, 采 样流量 0.4 L/min
			紫外光度法	HJ 590	监测时间至少 45 min, 监测间 隔 10 min~15 min, 结果以时 间加权平均值表示
06		二氧化氮	改进的 Saltzman 法	GB/T 12372	连续采样时间至少 45 min, 采 样流量 0.4 L/min
			Saltzman 法	GB/T 15435	连续采样时间至少 45 min, 采 样流量 0.4 L/min
			化学发光法	HJ/T 167	监测时间至少 45 min, 监测间 隔 10 min~15 min, 结果以时 间加权平均值表示
07		二氧化硫	甲醛溶液吸收-盐酸副 玫瑰苯胺分光光度法	GB/T 16128	连续采样时间至少 45 min, 采 样流量 0.5 L/min
08		二氧化碳	不分光红外分析法	GB/T 18204.2	监测时间至少 45 min, 监测间 隔 10 min~15 min, 结果以时 间加权平均值表示
09		一氧化碳	不分光红外分析法	GB/T 18204.2	监测时间至少 45 min, 监测间 隔 10 min~15 min, 结果以时 间加权平均值表示
10		氨	靛酚蓝分光光度法	GB/T 18204.2	连续采样时间至少 45 min, 采 样流量 0.4 L/min
			纳氏试剂分光光度法	HJ 533	连续采样时间至少 45 min, 采 样流量 1 L/min
			离子选择电极法	GB/T 14669	连续采样时间至少 45 min, 采 样流量 0.5 L/min
11		甲醛	AHMT 分光光度法	GB/T 16129	连续采样时间至少 45 min, 采 样流量 0.4 L/min
			酚试剂分光光度法	GB/T 18204.2	连续采样时间至少 45 min, 采 样流量 0.2 L/min
			高效液相色谱法	附录 B	—
12		苯	固体吸附-热解吸- 气相色谱法	附录 C	—
			活性炭吸附-二硫化碳 解吸-气相色谱法		
			便携式气相色谱法		

表 A.1 室内空气中各类质量指标的测定方法（续）

序号	指标分类	具体指标	测定方法	方法来源	推荐采样方法参数
13	化学性	甲苯	固体吸附-热解吸-气相色谱法	附录 C	—
			活性炭吸附-二硫化碳解吸-气相色谱法		
			便携式气相色谱法		
14		二甲苯	固体吸附-热解吸-气相色谱法	附录 C	—
			活性炭吸附-二硫化碳解吸-气相色谱法		
			便携式气相色谱法		
15		总挥发性有机化合物	固体吸附-热解吸-气相色谱质谱法	附录 D	—
16		三氯乙烯	固体吸附-热解吸-气相色谱质谱法	附录 D	—
17		四氯乙烯	固体吸附-热解吸-气相色谱质谱法	附录 D	—
18		苯并[a]芘	高效液相色谱法	附录 E	—
19	可吸入颗粒物	撞击式-称量法	附录 F	—	
20		细颗粒物	撞击式-称量法	附录 F	—
21	生物性	细菌总数	撞击法	附录 G	—
22	放射性	氡(²²² Rn)	固体核径迹测量方法	附录 H	—
			连续测量方法		
			活性炭盒测量方法		
注：AHMT 为 4-氨基-3-联氮-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂。					

A.9 质量保证措施

A.9.1 气密性检查

在采样前应对采样系统的气密性进行检查，不得漏气。

A.9.2 现场仪器校准

现场仪器应符合国家有关标准和技术要求，使用前按说明书要求进行检定或校准。采样系统的流量要保持恒定，采样前和采样后均要在负载条件下用检定合格的流量计进行校准，前后两次校准的相对偏差不得超过 5%，取两次结果的平均值作为采样流量的实际值。宜在采样现场对采样器进行校准。

A.9.3 现场空白检验

现场采样时，至少留两个采样管(膜)、一组(六块)培养平板不采样，并同其他样品管(膜)及培养平

板一样对待,作为采样过程中的现场空白,采样结束后和其他样品一同送至实验室。样品分析时同时测定现场空白,若空白样品检验结果超过测定方法的定量限或空白样品培养平板上有菌落生长,则这批样品作废。

A.9.4 平行样检验

每批样品采集过程中,均应采集平行样,平行样数量不得低于 10%,当样本量不足 10 个时,至少应采集 1 个平行样。平行样测定值的绝对差值与平均值的比值不得超过 20%。

A.9.5 其他质量保证措施

质量保证措施应贯穿室内空气质量检验的全过程,前述条款主要针对化学性指标及室内空气采样,其余未涉及的内容可参照具体指标的测定方法,并符合国家相关标准和技术要求。

A.10 结果计算及表述

A.10.1 浓度校正

气态污染物(如二氧化硫、二氧化氮、臭氧等)的最终浓度是指参比状态(大气温度为 298.15 K、大气压力为 101.325 kPa 时的状态)下的校正浓度,其他污染物(如 PM₁₀、PM_{2.5}、苯并[a]芘等)的浓度则为监测时大气压力和温度下的浓度。

对于气态污染物,采样体积按式(A.1)换算成参比状态下的体积,并计算最终污染物浓度。

$$V_r = V \times \frac{T_r}{T} \times \frac{P}{P_r} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

V_r ——参比状态下的采样体积,单位为升(L);

V ——实际采样体积,单位为升(L);

T_r ——参比状态下的绝对温度,单位为开尔文(K)($T_r=298.15$ K);

T ——采样时采样点的绝对温度,单位为开尔文(K);

P ——采样时采样点的大气压力,单位为千帕(kPa);

P_r ——参比状态下的大气压力,单位为千帕(kPa)($P_r=101.325$ kPa)。

A.10.2 结果表述

测量结果的表述应同时考虑计量器具的精密度、准确度和读数误差。对检定合格的计量器具,有效数字位数可以记录到最小分度值,最多保留一位不确定数字。测量结果一般保留三位有效数字,但当测量结果接近方法检出限时,测量结果表述与检出限小数点后位数保持一致。

A.11 实验室安全

室内空气质量检验过程中实验人员应按照 GB/T 27476.5 开展检验工作。

附 录 B

(规范性)

甲醛的测定

B.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,外标法定量。

B.2 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,甲醛的含量应小于 $1.5\ \mu\text{g}/\text{L}$,避光保存;
- 空白试剂水:去离子水,经检验,甲醛的含量应小于 $1.5\ \mu\text{g}/\text{L}$;
- 标准储备溶液($100\ \mu\text{g}/\text{mL}$,以甲醛计):直接使用市售有证的甲醛-2,4-二硝基苯腙标准溶液(开封后应密闭, $4\ ^\circ\text{C}$ 低温避光保存,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($10\ \mu\text{g}/\text{mL}$,以甲醛计):准确移取 $1.00\ \text{mL}$ 标准储备溶液于 $10\ \text{mL}$ 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: $1\ 000\ \text{mg}$,粒径 $10\ \mu\text{m}$),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: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: $5\ \text{mL}$ 医用无菌注射器;
- 针头过滤器: $0.45\ \mu\text{m}$ 有机滤膜。

B.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 气体采样器:选择适宜流量范围的采样器,满足采样流量要求,流量稳定;
- 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, $4.6\ \text{mm}\times 250\ \text{mm}$,粒径为 $5\ \mu\text{m}$,或等效色谱柱。

B.4 样品采集和保存

B.4.1 样品采集

样品采集系统一般由气体采样器、采样导管、DNPH 采样管、臭氧去除柱等组成。推荐的采样方法参数为连续采样时间至少 $45\ \text{min}$,采样流量 $1\ \text{L}/\text{min}$ 。

B.4.2 样品保存

采样管应使用密封帽将两端管口封闭,并用铝箔纸将采样管包严, $4\ ^\circ\text{C}$ 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,时间不宜超过 $30\ \text{d}$ 。

B.5 分析步骤

B.5.1 推荐分析条件

流动相：梯度洗脱，60%乙腈保持 20 min，20 min~30 min 内乙腈从 60%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酮、醛类物质的同时测定，如果单独测定甲醛且没有其他酮、醛类物质的干扰，可采用等度洗脱，以缩短分析时间。检测波长：360 nm，流速：1.0 mL/min，进样量：20 μ L，柱温：30℃。

B.5.2 校准

B.5.2.1 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。配制成质量浓度（以甲醛计）为 0.02 μ g/mL、0.2 μ g/mL、0.5 μ g/mL、1 μ g/mL、2 μ g/mL 的标准系列。

B.5.2.2 校准曲线的绘制

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，绘制校准曲线。校准曲线的相关系数大于或等于 0.995，否则重新绘制校准曲线。甲醛-2,4-二硝基苯腙的参考色谱图见图 B.1。

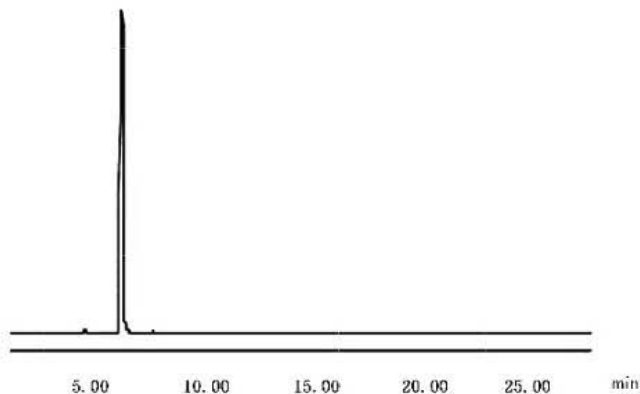


图 B.1 甲醛-2,4-二硝基苯腙参考色谱图

B.5.3 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。根据校准曲线，计算待测组分含量。

B.6 结果计算与表示

B.6.1 结果计算

室内空气中甲醛浓度按式(B.1)计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_r} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：
 ρ ——室内空气中甲醛的质量浓度，单位为毫克每立方米(mg/m³)；
 ρ_1 ——由校准曲线计算的甲醛浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；
 V_1 ——洗脱液定容体积，单位为毫升(mL)；
 V_r ——参比状态下的采样体积，按式(A.1)换算，单位为升(L)。

B.6.2 结果表示

当测定结果小于 0.01 mg/m³ 时，保留到小数点后四位；大于或等于 0.01 mg/m³ 时，保留三位有效数字。

B.7 方法特性

B.7.1 检出限

以采样体积 50 L 计，本方法的检出限为 0.000 3 mg/m³，定量限为 0.001 2 mg/m³。

B.7.2 测量范围

以采样体积 50 L 计，甲醛的测量范围为 0.001 2 mg/m³~0.2 mg/m³。

B.7.3 精密度和回收率

分别对甲醛浓度约为 0.01 mg/m³、0.06 mg/m³ 和 0.12 mg/m³ 的样品进行测定。实验室内相对标准偏差小于 5.8%，实验室间相对标准偏差范围为 2.5%~12.9%。对空白采样管进行加标分析，加标量约为 0.5 μg、3 μg 和 6 μg 时，加标回收率范围为 98.9%~100.0%。

B.8 质量保证和控制

所采集样品中甲醛含量的上限应小于采样管甲醛穿透容量的 75%。甲醛穿透容量可按式(B.2)计算。

$$W = W_{\text{DNPH}} \times \frac{M_{\text{HCHO}}}{M_{\text{DNPH}}} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：
 W ——甲醛穿透容量，单位为毫克(mg)；
 W_{DNPH} ——采样管 DNPH 含量，单位为毫克(mg)；
 M_{HCHO} ——甲醛相对分子质量，单位为克每摩尔(g/mol)($M_{\text{HCHO}} = 30.03$)；
 M_{DNPH} ——DNPH 相对分子质量，单位为克每摩尔(g/mol)($M_{\text{DNPH}} = 198.14$)。

B.9 特殊情况

臭氧易与衍生化试剂 DNPH 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。

附 录 C
(规范性)
苯、甲苯、二甲苯的测定

C.1 固体吸附-热解吸-气相色谱法

C.1.1 原理

用采样管采集室内空气中的苯、甲苯、二甲苯,将采样管置于热解吸仪中解吸,经气相色谱柱分离,使用氢火焰离子化检测器进行分析,外标法定量。

C.1.2 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下:

- 甲醇(CH_3OH):色谱纯;
- 载气:氮气(N_2),纯度 99.999%,用净化管净化;
- 燃烧气:氢气(H_2),纯度 99.99%;
- 助燃气:空气,用净化管净化;
- 标准储备溶液($2\,000\,\mu\text{g}/\text{mL}$):直接使用市售有证的苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯标准溶液;也可用市售标准品配制,用甲醇稀释至所需质量浓度;
- 采样管:不锈钢或硬质玻璃材质,外径 6.3 mm,内径 5 mm,长 90 mm(或 180 mm),填充至少 200 mg 粒径为 0.18 mm~0.25 mm(60 目~80 目)的聚 2,6-二苯基对苯醚(Tenax TA)吸附剂。在填充有 200 mg 的 Tenax TA 采样管中苯、甲苯、二甲苯的安全采样体积分别为 6.2 L、38 L、300 L。

C.1.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 气体采样器:在 0.02 L/min~0.5 L/min 范围内,流量误差应小于 5%;
- 老化装置:最高温度应能达到 350 °C 以上,最大载气流量至少能达到 100 mL/min;
- 热解吸仪:能对采样管进行二次热解吸,并将解吸气用惰性气体载带进入气相色谱仪,解吸温度、时间和载气流速可调,冷阱可将解吸样品进行浓缩;
- 气相色谱仪:配备氢火焰离子化检测器;
- 色谱柱:固定相为聚乙二醇的毛细管柱,0.25 mm×30 m,膜厚 0.25 μm ,或等效毛细管柱;
- 微量注射器:1 μL ~10 μL ,精度 0.1 μL 。

C.1.4 样品采集和保存

C.1.4.1 样品采集

C.1.4.1.1 采样管准备

新填充的采样管应用老化装置或具有老化功能的热解吸仪通惰性气体老化,老化流量为 100 mL/min,温度为 270 °C,时间为 120 min;使用过的采样管应在 270 °C 下通惰性气体老化 30 min 以上。老化后的采样管立即用聚四氟乙烯帽密封,放在密封袋或保护管中保存。密封袋或保护管存放于装有活性炭的盒子或干燥器中,4 °C 保存。老化后的采样管应在两周内使用。

C.1.4.1.2 流量校准

在采样现场,将一支采样管与气体采样器相连,调节流量。此采样管仅作为调节流量用,不用作采样分析。

C.1.4.1.3 现场样品采集

将老化好的采样管与气体采样器连接。推荐的采样方法参数为连续采样时间至少 45 min,采样流量 0.1 L/min。

C.1.4.1.4 空白样品采集

每次采集样品,都应采集至少一个现场空白样品。现场空白样品的采集方式为将老化后的采样管运输到采样现场,取下密封帽后重新密封,不参与样品采集,同已采集样品的采样管一同存放。

C.1.4.2 样品保存

采样后立即用密封帽将采样管的两端密封,4℃避光保存,于 30 d 内分析。

C.1.5 分析步骤

C.1.5.1 推荐分析条件

C.1.5.1.1 热解吸条件

本方法推荐的热解吸条件如下:

- 解吸温度:250℃;
- 解吸时间:15 min;
- 冷阱制冷温度:−30℃;
- 冷阱加热温度:250℃;
- 冷阱保持时间:3 min;
- 载气:氮气,流速 0.8 mL/min;
- 采样管解吸流速:30 mL/min;
- 传输线温度:200℃。

C.1.5.1.2 气相色谱条件

本方法推荐的气相色谱条件如下:

- 升温程序:初始温度 65℃,保持 5 min,以 5℃/min 升温到 90℃,保持 2 min;
- 检测器温度:250℃;
- 柱流量:1 mL/min;
- 尾吹气流量:30 mL/min;
- 氢气流量:40 mL/min;
- 空气流量:400 mL/min;
- 分流比:8:1;
- 分流流量:8 mL/min。

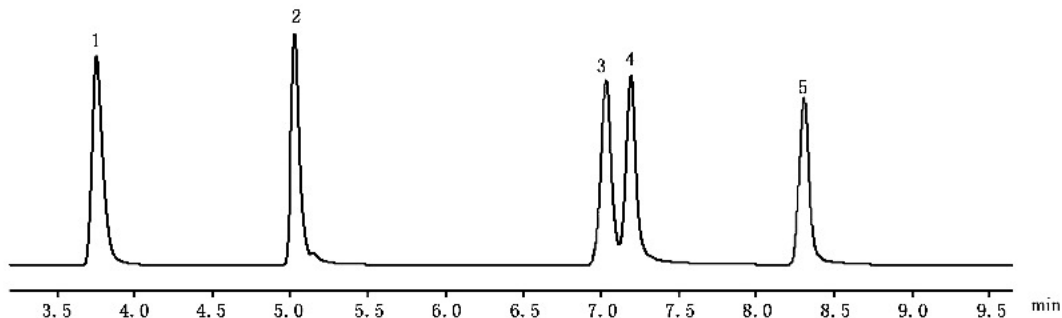
C.1.5.2 校准

C.1.5.2.1 标准系列的制备

分别准确移取不同体积的标准储备溶液混合,用甲醇定容,配制质量浓度分别为 20 $\mu\text{g/mL}$ 、60 $\mu\text{g/mL}$ 、200 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 、1 000 $\mu\text{g/mL}$ 和 1 600 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列。分别准确吸取 1 μL 标准系列溶液注入到液体外标法制备标准系列的注射装置中,连接上老化好的采样管,以 50 mL/min 的流量通氮气 8 min 后取下(推荐分析条件),密封采样管两端,制备成待测组分含量分别为 20 ng、60 ng、200 ng、500 ng、1 000 ng 和 1 600 ng 的标准系列管。对于不同待测组分,根据测量范围调整标准系列浓度点。

C.1.5.2.2 校准曲线的绘制

按照仪器推荐分析条件对标准系列管进行分析,以待测组分质量为横坐标,对应的响应值为纵坐标,绘制校准曲线。苯、甲苯、二甲苯参考色谱图见图 C.1。



标引序号说明:

- 1——苯;
- 2——甲苯;
- 3——对二甲苯;
- 4——间二甲苯;
- 5——邻二甲苯。

图 C.1 苯、甲苯、二甲苯参考色谱图(固体吸附-热解吸-气相色谱法)

C.1.5.3 样品测定

按照与绘制校准曲线相同的仪器推荐分析条件进行测定。现场空白采样管与已采样的样品管同批测定。根据保留时间定性。根据校准曲线,计算待测组分含量。

C.1.6 结果计算与表示

C.1.6.1 结果计算

室内空气中待测组分浓度按式(C.1)计算。

$$\rho = \frac{W - W_0}{V_r \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

ρ ——室内空气中苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯等待测组分质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

W ——热解吸进样,由校准曲线计算的待测组分的质量,单位为纳克(ng);

W_0 ——由校准曲线计算的现场空白管中待测组分的质量,单位为纳克(ng);

V_s ——参比状态下的采样体积,按式(A.1)换算,单位为升(L)。

二甲苯结果以邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯总和计。

C.1.6.2 结果表示

当测定结果小于 0.1 mg/m^3 时,保留到小数点后三位;大于或等于 0.1 mg/m^3 时,保留三位有效数字。

C.1.7 方法特性

C.1.7.1 检出限

以采样体积 5 L 计,苯和甲苯的检出限为 0.001 mg/m^3 ,定量限为 0.004 mg/m^3 ;对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的检出限为 0.003 mg/m^3 ,定量限为 0.012 mg/m^3 。

C.1.7.2 测量范围

以采样体积 5 L 计,苯和甲苯的测量范围为 $0.004 \text{ mg/m}^3 \sim 0.32 \text{ mg/m}^3$;对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的测量范围为 $0.012 \text{ mg/m}^3 \sim 0.32 \text{ mg/m}^3$ 。

C.1.7.3 精密度和回收率

当样品中苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的质量浓度约为 0.02 mg/m^3 和 0.16 mg/m^3 时,进行重复测定。苯的相对标准偏差分别为 3.0% 和 6.9% ,甲苯的相对标准偏差分别为 1.8% 和 6.7% ,对二甲苯的相对标准偏差分别为 2.1% 和 5.4% ,间二甲苯的相对标准偏差分别为 2.5% 和 4.9% ,邻二甲苯的相对标准偏差分别为 4.2% 和 7.2% ;苯的回收率分别为 101.2% 和 96.3% ,甲苯的回收率分别为 83.1% 和 94.1% ,对二甲苯的回收率分别为 82.8% 和 98.1% ,间二甲苯的回收率分别为 81.3% 和 98.4% ,邻二甲苯的回收率分别为 94.7% 和 106.0% 。

C.1.8 质量保证和控制

C.1.8.1 采样前应充分老化采样管,以去除样品残留,残留量应小于方法检出限。在运输和储存过程中采样管应密闭保存。

C.1.8.2 现场空白样品中待测组分的含量应小于方法的定量限。

C.1.8.3 每批样品至少设置一对串联采样管进行穿透测试,后一支采样管中待测组分检出量应小于前一支采样管中待测组分检出量的 20% ,否则视为采样穿透,应更换采样管或减少采样体积。

C.1.8.4 每测试 20 个样品,应测定一次校准曲线中间浓度点,确认仪器性能是否发生显著变化。若该点结果相对偏差大于 20% ,需要查明原因,必要时重新绘制校准曲线。校准曲线应使用至少 5 个浓度点(除空白外),且最低点浓度应接近方法定量限,相关系数应大于 0.99 。

C.1.8.5 对检验结果不符合指标要求的样品,需结合质谱分析技术,排除其他组分的干扰。

C.2 活性炭吸附-二硫化碳解吸-气相色谱法

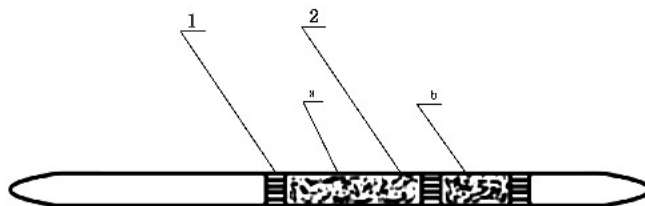
C.2.1 原理

用活性炭采样管采集室内空气中苯、甲苯和二甲苯,用二硫化碳进行溶剂解吸,使用具有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪进行分析,外标法定量。

C.2.2 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下：

- 二硫化碳(CS_2)：色谱纯，二硫化碳在使用前应经过气相色谱仪鉴定是否存在干扰峰；
- 载气：氮气(N_2)，纯度 99.999%，用净化管净化；
- 燃烧气：氢气(H_2)，纯度 99.99%；
- 助燃气：空气，用净化管净化；
- 标准储备溶液($2\,000\ \mu\text{g}/\text{mL}$)：直接使用市售有证的苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯标准溶液；也可用市售标准品配制，用二硫化碳稀释至所需质量浓度；
- 采样管：采样管材质为硬质玻璃，采样管内装有两段特制的活性炭，a 段 100 mg，b 段 50 mg。a 段为采样段，b 段为指示段，两端和前后两段之间用聚氨酯泡沫塑料等固定材料加以固定分隔，见图 C.2。



标引序号说明：

- 1——聚氨酯泡沫塑料；
- 2——活性炭。
- ^a 100 mg 活性炭。
- ^b 50 mg 活性炭。

图 C.2 活性炭采样管示意图

C.2.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下：

- 气体采样器：在 $0.02\ \text{L}/\text{min} \sim 0.5\ \text{L}/\text{min}$ 范围内，流量误差应小于 5%；
- 气相色谱仪：配备氢火焰离子化检测器；
- 色谱柱：固定相为聚乙二醇的毛细管柱， $0.25\ \text{mm} \times 30\ \text{m}$ ，膜厚 $0.25\ \mu\text{m}$ ，或等效毛细管柱；
- 微量进样器： $1\ \mu\text{L} \sim 10\ \mu\text{L}$ ，精度 $0.1\ \mu\text{L}$ 。

C.2.4 样品采集和保存

C.2.4.1 样品采集

C.2.4.1.1 流量校准

在采样现场，将一支采样管与气体采样器相连，调节流量。此采样管仅作为调节流量用，不用作采样分析。

C.2.4.1.2 现场样品采集

截断活性炭采样管的密封端，与采样器相连(a 段为气体入口)，检查采样系统的气密性。采样方法参数宜为连续采样时间至少 60 min，采样流量 $0.4\ \text{L}/\text{min}$ 。

C.2.4.1.3 空白样品采集

每次采集样品,都应至少带一个现场空白样品。现场空白样品采集方式为将活性炭管运输到采样现场,截断两端后立即用聚四氟乙烯帽密封,不参与样品采集,同已采集样品的采样管一同存放。

C.2.4.2 样品保存

采样后立即用聚四氟乙烯帽将活性炭采样管的两端密封,避光密闭保存,样品可保存 5 d。

C.2.5 分析步骤

C.2.5.1 推荐分析条件

本方法推荐的气相色谱条件如下:

——升温程序:初始温度 65 °C,保持 5 min,以 5 °C/min 升温到 90 °C,保持 2 min;

——进样口温度:150 °C;

——检测器温度:250 °C;

——柱流量:1 mL/min;

——尾吹气流量:30 mL/min;

——氢气流量:40 mL/min;

——空气流量:400 mL/min;

——分流比:8 : 1;

——分流流量:8 mL/min;

——洗针溶剂:气相色谱仪进样针洗针溶剂选择二硫化碳,避免选择甲醇、乙醇等与待测组分保留时间相近的溶剂。

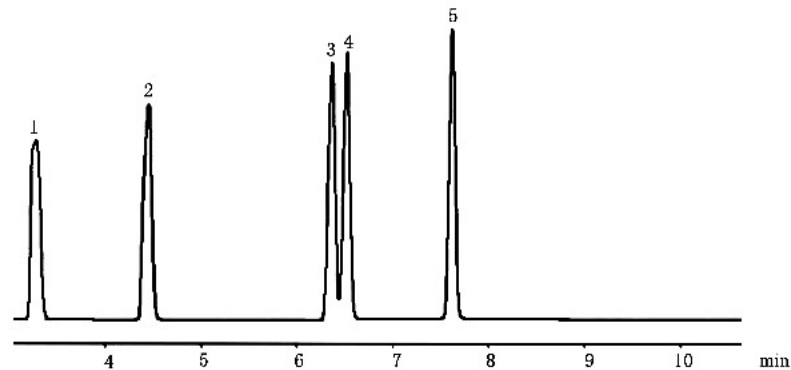
C.2.5.2 校准

C.2.5.2.1 标准系列的制备

分别准确移取适量标准储备溶液混合,用二硫化碳定容,配制成质量浓度分别为 0.8 $\mu\text{g/mL}$ 、1.25 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、20 $\mu\text{g/mL}$ 和 50 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列。对于不同待测组分,根据测量范围调整标准系列浓度点。

C.2.5.2.2 校准曲线的绘制

分别准确吸取 1 μL 标准系列溶液注入到气相色谱仪进样口,按照仪器推荐分析条件进行分析,以待测组分质量浓度为横坐标,对应的响应值为纵坐标绘制校准曲线。苯、甲苯、二甲苯的参考色谱图见图 C.3。



标引序号说明：

- 1——苯；
- 2——甲苯；
- 3——对二甲苯；
- 4——间二甲苯；
- 5——邻二甲苯。

图 C.3 苯、甲苯、二甲苯参考色谱图(活性炭吸附-二硫化碳解吸-气相色谱法)

C.2.5.3 样品测定

将采样管中 a 段和 b 段的活性炭取出,分别倒入 1.5 mL 玻璃小瓶中,每个小瓶中准确加入 1 mL 二硫化碳,拧紧瓶盖,室温下解吸 1 h,定时振摇,使活性炭颗粒和二硫化碳充分混匀,静置分层后,取上清液 1 μ L,注入到气相色谱仪中,按照与绘制校准曲线相同的仪器推荐分析条件进行测定。现场空白活性炭管与已采样的样品管同批测定。根据保留时间定性。根据校准曲线,计算待测组分含量。

C.2.6 结果计算与表示

C.2.6.1 结果计算

室内空气中待测组分浓度按式(C.2)计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1}{V_r} \dots\dots\dots (C.2)$$

式中：

ρ ——室内空气中苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯等待测组分质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3)；

ρ_1 ——由校准曲线计算的样品解吸液中待测组分的质量浓度(a 段和 b 段之和),单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

ρ_0 ——由校准曲线计算的空白解吸液中待测组分的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V_1 ——二硫化碳体积,单位为毫升(mL)；

V_r ——参比状态下的采样体积,按式(A.1)换算,单位为升(L)。

二甲苯结果以邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯总和计。

C.2.6.2 结果表示

当测定结果小于 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,保留到小数点后三位;大于或等于 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,保留三位有效数字。

C.2.7 方法特性

C.2.7.1 检出限

以采样体积 24 L 计,苯、甲苯和邻二甲苯的检出限为 0.008 mg/m³,定量限为 0.03 mg/m³,间二甲苯和对二甲苯的检出限为 0.013 mg/m³,定量限为 0.05 mg/m³。

C.2.7.2 测量范围

以采样体积 24 L 计,用 1 mL 二硫化碳提取,取 1 μL 进样,苯、甲苯和邻二甲苯的测量范围为 0.03 mg/m³~2 mg/m³,间二甲苯和对二甲苯的测量范围为 0.05 mg/m³~2 mg/m³。

C.2.7.3 精密度和回收率

当样品中苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的浓度约为 0.3 mg/m³ 和 4 mg/m³ 时,进行重复测定。苯的相对标准偏差分别为 4.1% 和 2.8%,甲苯的相对标准偏差分别为 4.0% 和 3.3%,对二甲苯的相对标准偏差分别为 6.8% 和 3.2%,间二甲苯的相对标准偏差分别为 7.7% 和 3.1%,邻二甲苯的相对标准偏差分别为 3.0% 和 3.7%;苯的回收率分别为 108.1% 和 98.5%,甲苯的回收率分别为 93.5% 和 98.5%,对二甲苯的回收率分别为 89.6% 和 94.8%,间二甲苯的回收率分别为 92.8% 和 95.9%,邻二甲苯的回收率分别为 86.1% 和 93.9%。

C.2.8 质量保证和控制

C.2.8.1 使用的活性炭应有足够的吸附容量,能满足检测的需要。在气温 35 ℃、相对湿度 90% 以下的环境条件下,穿透容量不低于 2 mg 被测物,活性炭管的苯、甲苯和二甲苯本底值应低于方法检出限。

C.2.8.2 活性炭采样管的吸附效率应在 80% 以上,即 b 段活性炭所收集的组分应小于 a 段的 25%,否则应调整流量或采样时间,重新采样。按式(C.3)计算活性炭采样管的吸附效率(%)。

$$K = \frac{W_1}{W_1 + W_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

式中:

K ——采样管的吸附效率, %;

W_1 ——a 段采样量,单位为纳克(ng);

W_2 ——b 段采样量,单位为纳克(ng)。

C.2.8.3 每测试 20 个样品,应测定一次校准曲线中间浓度点,确认仪器性能是否发生显著变化。若该点结果相对偏差大于 20%,需要查明原因,必要时重新绘制校准曲线。校准曲线应使用至少 5 个浓度点(除空白外),且最低点浓度应接近方法定量限,相关系数应大于 0.99。

C.3 便携式气相色谱法

C.3.1 原理

空气样品被仪器内置的采样泵吸入捕集器后,经热解吸转移(注入)到气相色谱柱中进行分离,通过光离子化检测器进行分析,外标法定量。

C.3.2 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下:

——载气:空气,用活性炭过滤载气中的挥发性有机物,用分子筛过滤载气中的水分;

——标准气体:苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯有证标准气体,纯度 99.999%。

C.3.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下：

- 便携式气相色谱仪：内置恒流采样泵和预浓缩装置，配备光离子化检测器；
- 色谱柱：填料为二甲基聚硅氧烷或等效色谱柱；
- 标准气自动配制装置：具有氮气和标准气进样口，流量可调节，用于校准曲线配制；
- 注射器：1 mL、10 mL、100 mL。

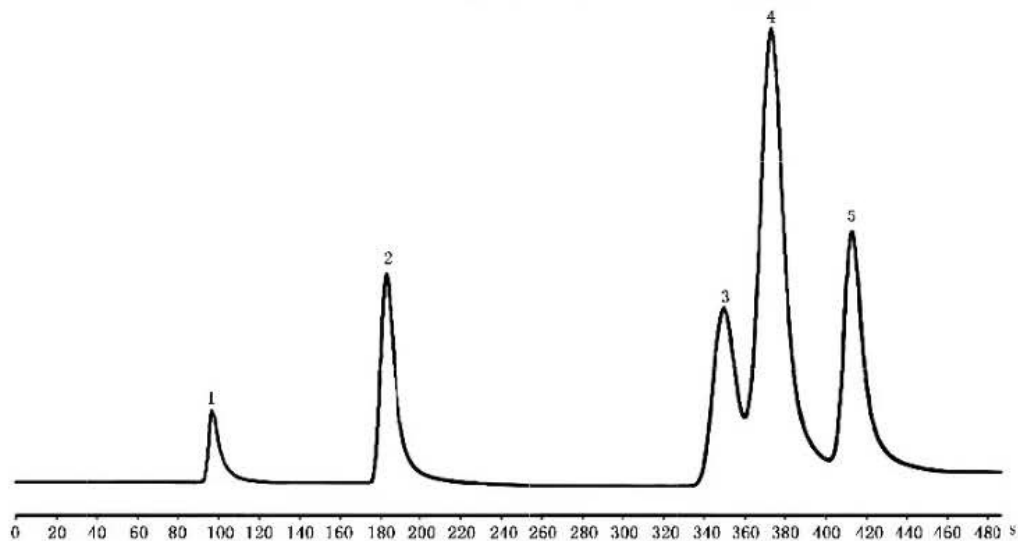
C.3.4 分析步骤

C.3.4.1 推荐分析条件

色谱分析条件常因实验条件不同而有差异，应根据所用便携式气相色谱仪型号和性能，制定分析苯、甲苯、二甲苯的最佳色谱分析条件。

C.3.4.2 校准

采用外标法，用标准气自动配制装置配制混合标准气体系列，根据待测组分浓度和响应值（如峰面积）绘制校准曲线。以保留时间定性，峰面积定量。苯、甲苯、二甲苯的参考色谱图见图 C.4。



标引序号说明：

- 1——苯；
- 2——甲苯；
- 3——乙苯；
- 4——对二甲苯和间二甲苯；
- 5——邻二甲苯。

图 C.4 苯、甲苯、二甲苯参考色谱图（便携式气相色谱法）

C.3.4.3 样品测定

C.3.4.3.1 环境要求

理想情况下，现场测试的参数应与校准时的条件相同。现场环境温度应低于最低气相色谱分析温

度。测定环境的相对湿度会影响测量结果,必要时可以使用样品干燥器。

C.3.4.3.2 现场样品测定

在选定的色谱条件下,在现场用便携式气相色谱仪直接采集空气样品进行分析。内置采样泵流量和采样时间根据不同便携式气相色谱仪型号确定。1 h 内至少完成 4 次采样分析,采样间隔 10 min~15 min。该采样点的浓度为多次采样测定结果的时间加权平均值。

C.3.4.3.3 空白样品测定

仪器进气口前端连接活性炭捕集器,通过活性炭捕集器可以过滤掉空气中的有机物,在现场生成空白样品。

C.3.5 结果计算与表示

C.3.5.1 结果计算

室内空气中待测组分质量浓度按式(C.4)计算。

$$\rho = \frac{(W - W_0) \times M}{24.45} \dots\dots\dots (C.4)$$

式中:

ρ ——苯、甲苯、对二甲苯和间二甲苯、邻二甲苯等待测组分质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

W ——由校准曲线计算的样品中待测组分体积分数,单位为微升每升($\mu\text{L}/\text{L}$);

W_0 ——由校准曲线计算的空白中待测组分体积分数,单位为微升每升($\mu\text{L}/\text{L}$);

M ——待测组分相对分子质量,单位为克每摩尔(g/mol), $M_{\text{苯}} = 78.11 \text{ g}/\text{mol}$, $M_{\text{甲苯}} = 92.14 \text{ g}/\text{mol}$, $M_{\text{二甲苯}} = 106.16 \text{ g}/\text{mol}$;

24.45 ——参比状态下的气体常数,单位为升每摩尔(L/mol)。

二甲苯结果以邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯总和计。

C.3.5.2 结果表示

当测定结果小于 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,保留到小数点后三位;大于或等于 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,保留三位有效数字。

C.3.6 方法特性

C.3.6.1 检出限

当内置采样泵流量为 $60 \text{ mL}/\text{min}$,采样时间为 30 s 时,苯的检出限为 $0.003 \text{ mg}/\text{m}^3$,定量限为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$,甲苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的检出限均为 $0.004 \text{ mg}/\text{m}^3$,定量限为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。可通过延长采样时间进一步降低检出限和定量限。

C.3.6.2 测量范围

当内置采样泵流量为 $60 \text{ mL}/\text{min}$,采样时间为 30 s 时,苯、甲苯、邻二甲苯的测量范围为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$,对二甲苯和间二甲苯的测量范围为 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。可通过延长采样时间进一步扩大测量范围。

C.3.6.3 精密度和回收率

对室内空气中苯质量浓度约为 $0.11 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、甲苯质量浓度约为 $0.13 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、对二甲苯和间二甲苯

质量浓度约为 0.3 mg/m^3 、邻二甲苯的质量浓度约为 0.15 mg/m^3 的样品进行测定, 相对标准偏差范围为 $1.1\% \sim 7.5\%$, 回收率范围为 $82.0\% \sim 86.7\%$ 。

C.3.7 质量保证和控制

C.3.7.1 应对仪器的性能和工作状态进行检查和校准, 以确保结果的准确性, 校准频率取决于使用频率和使用仪器的环境条件。在校准期间, 应按照从低到高的浓度运行, 以防止交叉污染。

C.3.7.2 在分析样品之前, 确保仪器满足分析要求。

C.3.7.3 在分析了高浓度样品后, 如果在色谱图中观察到较大的峰, 则应彻底清洁分析系统。

C.3.7.4 在多尘环境中, 应在仪器进样口前端安装过滤装置。

C.3.7.5 校准曲线应使用至少 5 个浓度点(除空白外), 且最低点浓度应接近方法定量限, 相关系数应大于 0.99。

C.3.8 特殊情况

C.3.8.1 本方法为便携式仪器测定方法, 适用于室内空气中苯、甲苯和二甲苯的初筛。

C.3.8.2 根据所用便携式气相色谱仪型号和性能, 方法特性指标可能会不同, 本方法中所列方法特性指标仅作参考。

附录 D

(规范性)

总挥发性有机化合物(TVOC)的测定

D.1 原理

用采样管采集室内空气中的挥发性有机化合物,将采样管置于热解吸仪中解吸,经气相色谱分离,使用质谱检测器进行分析,外标法定量。

D.2 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下:

- 甲醇(CH_3OH):色谱纯;
- 氦气(He):99.999%;
- 氮气(N_2):99.999%;
- 标准储备溶液(1 000 mg/L):直接使用市售有证标准溶液;也可用市售标准品配制,用甲醇稀释至所需质量浓度;
- 采样管:不锈钢或硬质玻璃材质,外径 6.3 mm,内径 5 mm,长 90 mm(或 180 mm),填装至少 200 mg 粒径为 0.18 mm~0.25 mm(60 目~80 目)的 Tenax TA 吸附剂。采样管的安全采样体积为 5 L。

D.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 气体采样器:在 0.02 L/min~0.5 L/min 范围内,流量误差应小于 5%;
- 老化装置:最高温度应能达到 350 °C 以上,最大载气流量至少能达到 100 mL/min;
- 热解吸仪:能对采样管进行二次热解吸,并将解吸气用惰性气体载带进入气相色谱仪,解吸温度、时间和载气流速可调,冷阱可将解吸样品进行浓缩;
- 气相色谱-质谱仪:配备电子轰击离子源(EI);
- 色谱柱:固定相为 5% 二苯基/95% 二甲基聚硅氧烷的毛细管柱,0.25 mm×30 m,膜厚 0.25 μm ,或等效非极性毛细管柱;
- 流量计:在 0.01 L/min~0.5 L/min 范围内精确测定流量,流量精度 2%;
- 微量注射器:10 μL 。

D.4 样品采集和保存

D.4.1 样品采集

D.4.1.1 筛选法采样

将老化好的采样管与气体采样器连接。推荐的采样方法参数为连续采样时间至少 45 min,采样流量 0.1 L/min。

D.4.1.2 累积法采样

按照筛选法采样要求,至少连续采样 6 h,每小时更换一根采样管。

D.4.1.3 空白样品采集

每次采集样品,都应采集至少一个现场空白样品。现场空白样品的采集方式为将老化后的采样管运输到采样现场,取下密封帽后重新密封,不参与样品采集,同已采集样品的采样管一同存放。

D.4.2 样品保存

采样后立即用密封帽将采样管的两端密封,−20 ℃冷冻保存,于7 d内分析。

D.5 分析步骤

D.5.1 推荐分析条件

D.5.1.1 热解吸条件

本方法推荐的热解吸条件如下:

- 解吸温度:220 ℃;
- 解吸时间:15 min;
- 冷阱制冷温度:−15 ℃;
- 冷阱加热温度:300 ℃;
- 冷阱保持时间:3 min;
- 载气:氦气,流速 0.8 mL/min;
- 采样管解吸流速:30 mL/min;
- 传输线温度:200 ℃。

D.5.1.2 气相色谱条件

本方法推荐的气相色谱条件如下:

- 升温程序:初始温度 40 ℃,保持 15 min,以 10 ℃/min 升温到 320 ℃,保持 2 min;
- 进样口温度:200 ℃;
- 柱流量:0.8 mL/min;
- 载气:氦气;
- 分流比:5 : 1。

D.5.1.3 质谱条件

电子轰击离子源(EI);电子能量为 70 eV;离子源温度为 200 ℃;传输线温度为 200 ℃;全扫描模式,质谱扫描范围为 40 amu~300 amu。特征目标化合物测定参考参数见表 D.1。

表 D.1 特征目标化合物测定参考参数

序号	化合物	保留时间 min	定性离子 m/z	定量离子 m/z
1	正己烷	2.913	41,86	57
2	乙酸乙酯	3.005	61,45	43
3	三氯甲烷	3.119	47	83
4	苯	3.579	77	78

表 D.1 特征目标化合物测定参考参数（续）

序号	化合物	保留时间 min	定性离子 m/z	定量离子 m/z
5	四氯化碳	3.598	78	117
6	环己烷	3.612	56	84
7	正庚烷	4.212	71	43
8	三氯乙烯	4.228	95	60
9	甲基环己烷	4.792	55	83
10	甲苯	6.091	91	76
11	正辛烷	7.575	43	57,85
12	四氯乙烯	7.758	129	166
13	乙酸丁酯	8.332	43	56
14	氯苯	10.293	112	77
15	乙苯	11.527	106	91
16	间二甲苯	12.358	106	91
17	对二甲苯	12.501	106	91
18	苯乙烯	14.54	91	104
19	邻二甲苯	14.602	106	91
20	正壬烷	15.933	57	43
21	1,4-二氯苯	20.960	111	146
22	正十六烷	30.332	71	57

D.5.2 校准

D.5.2.1 标准系列的制备

分别准确移取不同体积的标准储备溶液混合，用甲醇定容，配制质量浓度分别为 2.5 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的标准系列。分别准确吸取 10 μ L 标准系列溶液注入到液体外标法制备标准系列的注射装置中，连接上老化好的采样管，以 100 mL/min 的流量通惰性气体 10 min 后取下，密封采样管两端，制备成特征目标化合物含量分别为 25 ng、50 ng、100 ng、200 ng、500 ng 和 1 000 ng 的标准系列管。

D.5.2.2 校准曲线的绘制

按照仪器推荐分析条件对标准系列管进行分析，以特征目标化合物质量为横坐标，对应的响应值为纵坐标，绘制校准曲线。特征目标化合物参考色谱图见图 D.1。

D.7.2 测量范围

表 D.1 中特征目标化合物的测量范围见表 D.2。

表 D.2 特征目标化合物的测量范围、检出限和定量限

序号	组分名称	测量范围 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	检出限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	定量限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	正己烷	5~200	0.3	1.2
2	乙酸乙酯	5~200	0.5	2.0
3	三氯甲烷	5~200	0.4	1.6
4	苯	5~200	0.3	1.2
5	四氯化碳	5~200	0.5	2.0
6	环己烷	5~200	0.5	2.0
7	正庚烷	5~200	0.4	1.6
8	三氯乙烯	5~200	0.4	1.6
9	甲基环己烷	5~200	0.6	2.5
10	甲苯	5~200	0.7	2.8
11	正辛烷	5~200	0.6	2.5
12	四氯乙烯	5~200	0.6	2.5
13	乙酸丁酯	5~200	0.8	3.2
14	氯苯	5~200	0.7	2.8
15	乙苯	5~200	0.7	2.8
16	间二甲苯	5~200	0.9	3.6
17	对二甲苯	5~200	0.6	2.5
18	苯乙烯	5~200	0.9	3.6
19	邻二甲苯	5~200	0.6	2.4
20	正壬烷	5~200	0.7	2.8
21	1,4-二氯苯	5~200	0.8	3.2
22	正十六烷	5~200	1.0	4.0

D.7.3 精密度和回收率

D.7.3.1 特征目标化合物精密度和回收率

对特征目标化合物加标浓度在 $20\ \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 90\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间的室内空气加标样品进行测定,加标回收率范围和精密度范围见表 D.3。

表 D.3 特征目标化合物加标回收率和精密度

序号	组分名称	加标回收率 %	精密度 %
1	正己烷	61.7~132.3	6.7~25.8
2	乙酸乙酯	60.0~128.1	6.0~20.6
3	三氯甲烷	60.5~132.1	13.4~23.5
4	苯	60.3~132.2	5.1~20.1
5	四氯化碳	50.3~122.4	5.8~16.8
6	环己烷	59.9~132.3	6.1~22.2
7	正庚烷	64.9~135.0	6.0~20.4
8	三氯乙烯	59.4~133.3	6.0~22.3
9	甲基环己烷	61.6~105.8	5.6~17.0
10	甲苯	62.5~125.3	8.4~28.3
11	正辛烷	58.7~130.2	5.6~20.4
12	四氯乙烯	56.0~134.1	5.9~23.0
13	乙酸丁酯	79.8~132.2	3.5~16.7
14	氯苯	61.5~131.1	5.4~19.3
15	乙苯	66.3~127.5	4.6~22.1
16	间二甲苯	61.2~123.2	3.8~13.9
17	对二甲苯	58.2~133.2	7.6~16.1
18	苯乙烯	57.0~130.3	5.0~22.4
19	邻二甲苯	59.9~132.1	4.1~21.9
20	正壬烷	54.2~123.6	5.5~15.7
21	1,4-二氯苯	50.4~128.5	8.0~17.5
22	正十六烷	58.1~135.2	13.7~29.9

D.7.3.2 室内空气中 TVOC 精密度

对室内空气实际样品进行测定,TVOC 浓度的精密度范围为 3.1%~16.5%。

D.8 质量保证和控制

D.8.1 每批次样品采集前,应抽取 10%的采样管进行空白检验,特征目标化合物和未校正化合物(以甲苯计)浓度应小于方法检出限,否则应重新老化。

D.8.2 校准曲线法应至少使用 5 个浓度梯度的标准溶液(除空白外),且最低点浓度应接近方法定量限,相关系数应大于 0.99。

D.8.3 每测试 20 个样品,应测定一次校准曲线中间浓度点,确认仪器性能是否发生显著变化。若该点结果相对偏差大于 20%,需要查明原因,必要时重新绘制校准曲线。

D.9 特殊情况

D.9.1 应避免在样品分析环境中使用有机溶剂,以降低和消除有机溶剂挥发造成的干扰。

D.9.2 进样系统、冷阱系统中可能会有残留的挥发性有机化合物,应定期启动冷阱系统的烘烤程序,去除残留。

D.9.3 采样管中残留的挥发性有机化合物对测定的干扰较大,采集样品前应充分进行老化。

D.9.4 采样管重复使用后,吸附效果可能会下降,应定期检查,更换采样管或重新装填吸附剂。

D.9.5 操作期间,实验人员应避免使用含挥发性成分的日用化学品。

附录 E

(规范性)

可吸入颗粒物中苯并[a]芘的测定

E.1 原理

用二氯甲烷提取吸附在可吸入颗粒物中的苯并[a]芘,经净化、浓缩、过滤后使用配备荧光检测器的高效液相色谱仪进行分析,外标法定量。

E.2 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;
- 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯;
- 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯;
- 二氯甲烷-正己烷混合溶液:二氯甲烷+正己烷(3+7),现用现配;
- 苯并[a]芘标准溶液($100\text{ }\mu\text{g/mL}$):直接使用市售有证标准溶液,也可用市售标准品配制,用乙腈稀释至所需质量浓度;
- 滤膜:玻璃纤维滤膜或者石英滤膜;
- 硅胶固相萃取柱: $100\text{ mg}/6\text{ mL}$,或根据杂质含量选择适宜的固相萃取柱;
- 具塞比色管: 10 mL 或 15 mL ;
- 有机相针式过滤器: $0.45\text{ }\mu\text{m}$,聚四氟乙烯或尼龙滤膜。

E.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 颗粒物采样器:采样流量为 10 L/min ,流量误差小于或等于 2% ;
- 液相色谱仪:配备荧光检测器,具有梯度洗脱功能;
- 色谱柱:多环芳烃专用色谱柱($4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$,粒径为 $5\text{ }\mu\text{m}$)或等效 C_{18} 色谱柱;
- 浓缩设备:氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或 K-D 浓缩仪等性能相当的浓缩设备;
- 固相萃取净化装置;
- 水浴超声仪:温度控制精度为 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$;
- 马弗炉;
- 涡旋仪;
- 微量注射器: $10\text{ }\mu\text{L}$ 、 $100\text{ }\mu\text{L}$ 。

E.4 样品采集和保存

E.4.1 样品采集

E.4.1.1 采样前,如使用玻璃纤维滤膜,需用铝箔纸将滤膜包好,并留有开口,放入马弗炉中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 5 h ,去除有机物及增加滤膜韧性,滤膜不能有折痕。石英滤膜不需要烘烤。

E.4.1.2 采样时,将已称量的滤膜用镊子放入洁净采样夹内的滤网上,滤膜毛面应朝进气方向。将滤膜牢固压紧至不漏气。采样结束后,用镊子取出,放入样品盒中。

E.4.1.3 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 10 L/min。

E.4.2 样品保存

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。避光运输,运输过程温度过高(如超过 30 ℃)时,宜采取加冰袋等适当的降温措施。样品在 4 ℃密封避光保存时,于 7 d 内完成苯并[a]芘提取;在-15 ℃以下密封避光保存时,于 30 d 内完成苯并[a]芘提取。

E.5 分析步骤

E.5.1 推荐分析条件

梯度洗脱程序:以多环芳烃专用色谱柱为例,70%乙腈+30%水保持 18 min,18 min~30 min 乙腈线性增至 100%,30 min~32 min 内乙腈再减至 70%,并保持 7 min。该推荐分析条件适用于萘、萘烯、萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、蒽、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘等 16 种多环芳烃的测定,如果单独测定苯并[a]芘,可采用等度洗脱,以缩短分析时间。流速为 1.0 mL/min,进样量为 10 μL,柱温为 30 ℃。推荐检测波长:激发波长 305 nm,发射波长 480 nm。

E.5.2 校准

E.5.2.1 标准系列的制备

准确移取不同体积的苯并[a]芘标准溶液,用乙腈配制成质量浓度分别为 5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL 和 100 ng/mL 的标准系列。

E.5.2.2 校准曲线的绘制

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,绘制校准曲线。苯并[a]芘的参考色谱图见图 E.1。

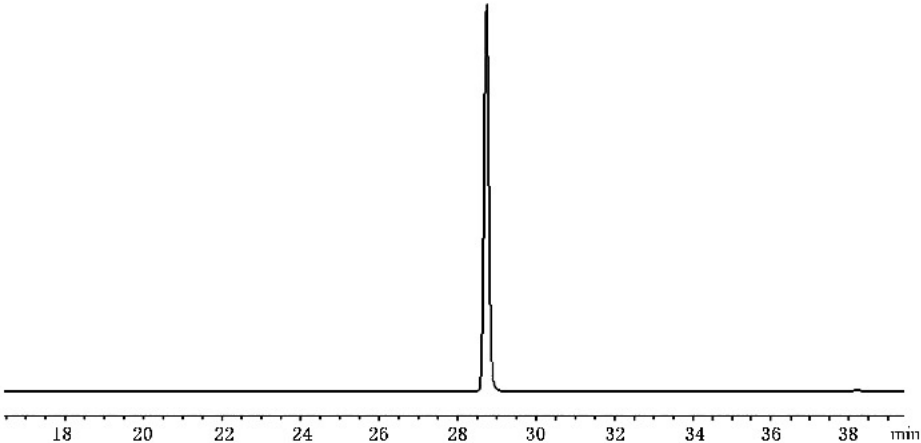


图 E.1 苯并[a]芘参考色谱图

E.5.3 测定

E.5.3.1 样品提取

将采样滤膜放入具塞比色管中,加入 5 mL 二氯甲烷,盖好盖后使用涡旋仪混合均匀,在水浴中超

声 15 min 后将提取液转移至浓缩装置中。重复上述提取步骤共三次,合并提取液,待浓缩。超声时注意避光及控制温度(30 ℃以下)。

E.5.3.2 样品浓缩

将样品提取液用浓缩装置浓缩,将溶剂完全转换为正己烷并浓缩至 1 mL,待净化。如果样品不需要净化,将样品提取液用浓缩装置浓缩至近干,用乙腈溶解,定容至 0.5 mL,用针式过滤器过滤到样品瓶中,进样并测定。

E.5.3.3 样品净化

将硅胶固相萃取柱固定于净化装置,依次用 4 mL 二氯甲烷、10 mL 正己烷冲洗柱床。待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀,浸润 5 min 后打开控制阀,弃去流出液。当液面稍高于柱床时,将浓缩后的样品提取液转移至柱内,用 1 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液洗涤样品瓶 2 次,将洗涤液一并转移至柱内,接收流出液,继续用 8 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液洗脱,待洗脱液流过净化柱后关闭流速控制阀,浸润 5 min,再打开控制阀,接收洗脱液至完全流出。将洗脱液按照 E.5.3.2 浓缩至近干,用乙腈溶解,定容至 0.5 mL,转移至样品瓶中待测。

E.5.3.4 样品测定

按照与绘制校准曲线相同的仪器推荐分析条件进行测定。现场空白滤膜与已采样的滤膜同批测定。根据保留时间定性。根据校准曲线,计算待测组分含量。

E.6 结果计算与表示

E.6.1 结果计算

室内空气中苯并[a]芘的质量浓度按式(E.1)计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1 \times DF}{V} \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

- ρ ——样品中苯并[a]芘的质量浓度,单位为纳克每立方米(ng/m^3);
- ρ_1 ——由校准曲线计算的苯并[a]芘质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V_1 ——样品定容体积,单位为毫升(mL);
- DF ——稀释因子(苯并[a]芘的浓度超出校准曲线范围时,进行稀释的倍数);
- V ——实际采样体积,单位为立方米(m^3)。

E.6.2 结果表示

当测定结果小于 $1.00 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时,保留到小数点后两位,大于或等于 $1.00 \text{ ng}/\text{m}^3$ 时,保留三位有效数字。

E.7 方法特性

E.7.1 检出限

当采样体积为 14.4 m^3 、定容体积为 0.5 mL 时,方法检出限为 $0.04 \text{ ng}/\text{m}^3$,定量限为 $0.15 \text{ ng}/\text{m}^3$ 。

E.7.2 精密度和回收率

实验室内苯并[a]芘的相对标准偏差范围为 1.2%~5.8%。对实际样品进行加标回收率测定,加标

量为 0.025 μg 、0.1 μg 和 0.25 μg 时,加标回收率分别为 90.7%~94.4%、88.8%~91.7%、87.3%~93.2%。

E.8 质量保证和控制

E.8.1 校准曲线的相关系数应大于或等于 0.995,否则重新绘制校准曲线。

E.8.2 每次测定前对标准系列中 10 ng/mL、20 ng/mL 的浓度点进行测试,以检验校准曲线是否有偏离,相对偏差的绝对值应小于或等于 10%。如果相对偏差的绝对值大于 10%,应重新绘制新的校准曲线。

附录 F

(规范性)

可吸入颗粒物和细颗粒物的测定

F.1 原理

分别通过具有一定切割特性的采样器,以恒速抽取定量体积空气,使室内空气中可吸入颗粒物(PM_{10})和细颗粒物($PM_{2.5}$)被截留在已知质量的滤膜上,根据采样前后滤膜的质量差和采样体积,计算出 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 浓度。

F.2 试剂和材料

根据样品采集目的可选用玻璃纤维滤膜、石英滤膜等无机滤膜或聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、混合纤维素等有机滤膜。 PM_{10} 滤膜对 $0.3\ \mu m$ 标准粒子的截留效率不低于 99%, $PM_{2.5}$ 滤膜对 $0.3\ \mu m$ 标准粒子的截留效率不低于 99.7%。

F.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- PM_{10} 切割器、采样系统:切割粒径(Da_{50})为 $(10 \pm 0.5)\ \mu m$;捕集效率的几何标准差(σ_g)为 $(1.5 \pm 0.1)\ \mu m$ 。其他性能和技术指标应符合 HJ 93 的规定。
- $PM_{2.5}$ 切割器、采样系统:切割粒径(Da_{50})为 $(2.5 \pm 0.2)\ \mu m$;捕集效率的几何标准差(σ_g)为 $(1.2 \pm 0.1)\ \mu m$ 。其他性能和技术指标应符合 HJ 93 的规定。
- 颗粒物采样器:量程小于 $30\ L/min$,流量误差小于或等于 2%。
- 电子天平:标定分度值 $0.01\ mg$ 或 $0.001\ mg$ 。
- 恒温恒湿箱(室):箱(室)内空气温度在 $15\ ^\circ C \sim 30\ ^\circ C$ 范围内可调,控温精度 $\pm 1\ ^\circ C$ 。箱(室)内空气相对湿度应控制在 $(50 \pm 5)\ %$ 。恒温恒湿箱(室)可连续工作。

F.4 样品采集和保存

F.4.1 样品采集

F.4.1.1 采样时,将已称量的滤膜用镊子放入洁净采样夹内的滤网上,滤膜毛面应朝进气方向。将滤膜牢固压紧至不漏气。采样结束后,用镊子取出,放入样品盒中。

F.4.1.2 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.4.2 样品保存

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 $4\ ^\circ C$ 条件下冷藏保存。

F.5 分析步骤

采样前,将滤膜放在恒温恒湿箱(室)中平衡 24 h,平衡条件为:温度取 $15\ ^\circ C \sim 30\ ^\circ C$ 中任何一点,相对湿度控制在 45%~55% 范围内,记录平衡温度与相对湿度。在上述平衡条件下,去除静电后用标定分度值为 $0.01\ mg$ 或 $0.001\ mg$ 的电子天平称量滤膜,记录滤膜质量。同一滤膜在恒温恒湿箱(室)中相

同条件下再平衡 1 h 后称量。对于颗粒物样品滤膜,两次称量质量之差小于 0.04 mg(标定分度值为 0.01 mg)或 0.015 mg(标定分度值为 0.001 mg)为满足恒量要求。采样结束后,按同样温湿度条件,将采样滤膜放在恒温恒湿箱(室)中平衡 24 h,称取采样后滤膜质量。天平室的温湿度条件应与恒温恒湿箱(室)一致。

F.6 结果计算与表示

F.6.1 结果计算

室内空气中 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 质量浓度按式(F.1)计算。

$$\rho = \frac{W - W_0}{V} \dots\dots\dots (F.1)$$

- 式中:
- ρ ——PM₁₀ 或 PM_{2.5} 质量浓度,单位为毫克每立方米(mg/m³);
 - W ——采样后滤膜的质量,单位为毫克(mg);
 - W_0 ——采样前滤膜的质量,单位为毫克(mg);
 - V ——实际采样体积,单位为立方米(m³)。

F.6.2 结果表示

当测定结果小于 0.1 mg/m³ 时,保留到小数点后三位,大于或等于 0.1 mg/m³ 时,保留三位有效数字。

F.7 方法特性

以标定分度值 0.01 mg 的电子天平,采样流量为 10 L/min,采集 14.4 m³ 空气样品计,本方法测定 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 的检出限为 0.005 mg/m³。

以标定分度值 0.001 mg 的电子天平,采样流量为 10 L/min,采集 14.4 m³ 空气样品计,本方法测定 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 的检出限为 0.004 mg/m³。

F.8 质量保证和控制

- F.8.1 采样器每次使用前需进行流量校准。
- F.8.2 滤膜使用前均需进行检查,不得有针孔或任何缺陷。
- F.8.3 取清洁滤膜若干张,在恒温恒湿箱(室),按平衡条件平衡 24 h,称量。每张滤膜非连续称量 10 次以上,求每张滤膜的平均值为该张滤膜的原始质量。以上述滤膜作为“标准滤膜”。每次称滤膜的同时,称两张标准滤膜。若标准滤膜称出的质量与原始质量之差在±0.05 mg 或±0.005 mg(天平标定分度值分别为 0.01 mg 或 0.001 mg)范围内,则认为该批样品滤膜称量合格,数据可用,否则应检查称量条件是否符合要求并重新称量该批样品滤膜。
- F.8.4 要经常检查采样头是否漏气。当滤膜安放正确,采样系统无漏气时,采样后滤膜上颗粒物与四周白边之间界限应清晰,如界线模糊,则表明应更换滤膜密封垫。
- F.8.5 当 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 含量很低时,采样时间不能过短。对于标定分度值为 0.01 mg 和 0.001 mg 的电子天平,滤膜上颗粒物负载量应分别大于 0.1 mg 和 0.01 mg,以减少称量误差。
- F.8.6 采样前后,滤膜称量应使用同一台电子天平。

附 录 G

(规范性)

细菌总数的测定

G.1 原理

采用撞击式空气微生物采样器,使空气通过狭缝或小孔产生高速气流,将悬浮在空气中的微生物采集到营养琼脂平板上,经 $36\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、48 h 培养后得到细菌菌落数的测定方法。

G.2 营养琼脂培养基

G.2.1 成分

蛋白胨 10 g,牛肉浸膏 3 g,氯化钠 5 g,琼脂 20 g,蒸馏水 1 000 mL。

G.2.2 制法

将蛋白胨、肉膏、氯化钠溶于蒸馏水中,校正 pH 为 7.2~7.6,加入琼脂,121 $^{\circ}\text{C}$,20 min 高压灭菌。待冷却到 45 $^{\circ}\text{C}$ 时,制成平板备用。

G.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 六级筛孔撞击式微生物采样器;
- 高压蒸汽灭菌器;
- 恒温培养箱;
- 制备培养基用一般设备:量筒、锥形瓶、pH 计或精密 pH 试纸等。

G.4 样品采集和保存

G.4.1 点位布设见 A.2。

G.4.2 以无菌操作,将营养琼脂平板逐级装入六级筛孔撞击式微生物采样器,以 28.3 L/min 流量采集 10 min。采样器使用按照说明书要求进行。

G.4.3 将采集后的营养琼脂平板储存于 4 $^{\circ}\text{C}$,并尽快返回实验室进行培养。

G.5 分析步骤

将采集后的营养琼脂平板倒置于 36 $^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 培养 48 h,菌落计数。

G.6 结果计算与表示

G.6.1 结果计算

室内空气中细菌总数浓度按式(G.1)计算。

$$c = \frac{\sum_{i=1}^6 N_i \times 1\,000}{v \times t} \dots\dots\dots (G.1)$$

式中:

c ——细菌总数浓度,单位为菌落形成单位每立方米(CFU/ m^3);

N_i ——每级平板菌落数,单位为菌落形成单位(CFU);

v ——采样流量,单位为升每分(L/min);

t ——采样时间,单位为分(min)。

G.6.2 结果表示

一个区域空气中细菌总数的测定结果按该区域全部采样点中细菌总数测定值的最大值给出。

G.7 质量保证和控制

在采样开始前,确保所用试剂和材料为无菌状态,操作过程中避免人为污染。

附录 H

(规范性)

氡的测定

H.1 固体核径迹测量方法

H.1.1 原理

氡气通过扩散进入采样盒,氡及其衰变产物发射的 α 粒子打到固定在采样盒内的固体核径迹探测器,形成原子尺度的潜径迹。将探测器进行化学或电化学蚀刻,潜径迹会扩大成用显微镜等装置可观测的永久性径迹。径迹密度与氡累积暴露量成正比,根据观测到的径迹密度、采样时间和刻度系数计算室内空气中的平均氡浓度。

H.1.2 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下:

- 探测器:选用对 α 粒子敏感的固体核径迹探测器,如 CR-39、LR-115 等;
- 采样盒:尺寸符合测量要求(盒外气体可自由扩散进入盒内,但空气中的气溶胶无法进入)的塑料盒;
- 蚀刻液:2 mol/L~8 mol/L 氢氧化钠或氢氧化钾(分析纯)溶液。

H.1.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 恒温水浴箱:在 50 °C~100 °C 之间温度可控制在 ± 1 °C;箱内可放置蚀刻容器;
- 蚀刻容器:玻璃或不锈钢材料容器,容器内可放置蚀刻液和探测器;
- 测读装置:用于测读蚀刻后探测器的径迹密度,一般通过光学显微镜测读,人工测读或者用自动测读系统。

H.1.4 样品采集

H.1.4.1 采样器准备

去除已切割成一定形状探测器(径迹片)的保护膜,在径迹片边缘编号,将径迹片固定在采样盒后盖上盖子,放入密封袋中保存备用。

H.1.4.2 采样点选择

采样点应选择的人员经常停留的房间,住宅选择卧室(儿童卧室要优先考虑)、客厅或活动室;工作场所选择办公室、工作间或值班室。采样点数量见 A.2.2。

H.1.4.3 采样器布放

在现场从密封袋取出采样器,放在选定位置,注意避开房间的通风口、加湿器、加热装置及阳光直射的地方。具体布点方式和布放高度见 A.2.3 和 A.2.4。记录采样器编号、布放时间及布放位置等信息。

H.1.4.4 采样器回收

测量周期结束后应先对采样点和采样器外观进行检查,看是否有布放位置变化或外观破损,进行现

场记录。然后将采样器放入密封袋,送回实验室分析。布放时间至少 3 个月。

H.1.5 分析步骤

H.1.5.1 蚀刻

将探测器从回收的采样器中取出,用径迹片架固定后,放入蚀刻容器中,加入配制的氢氧化钠或氢氧化钾蚀刻液。将蚀刻容器放入恒温水浴箱中,在 60℃~80℃ 蚀刻 2 h~12 h。蚀刻结束后将探测器取出,用去离子水充分冲洗以去除残碱,然后干燥。

H.1.5.2 测读

将处理后的探测器用测读装置测读,计算单位面积的径迹数(径迹密度)。

H.1.6 结果计算

室内空气中氡浓度按式(H.1)计算。

$$C_{Rn} = \frac{n - n_b}{t \times F} \quad \dots\dots\dots (H.1)$$

式中:

C_{Rn} ——暴露期间被测场所的平均氡浓度,单位为贝可每立方米(Bq/m³);

n ——径迹密度,单位为个每平方厘米(个/cm²);

n_b ——本底径迹密度,单位为个每平方厘米(个/cm²);

t ——暴露时间,单位为小时(h);

F ——刻度系数,单位为(个·cm⁻²)/(Bq·h·m⁻³)。

H.1.7 质量保证

H.1.7.1 刻度

刻度应在获得国家计量授权的标准氡室中进行。标准氡室的氡浓度应能溯源到国家标准或国际氡参考实验室。至少选择两种浓度水平,每种浓度水平至少放置 10 个采样器。暴露时间要足够长,保证采样器内、外氡浓度达到平衡。暴露结束后采样器需要在低氡浓度环境放置一段时间,进行必要的时间补偿。每批探测器应按一定比例抽样刻度。更换探测器材料或批号需要重新刻度。

H.1.7.2 平行样

在选定的采样点布放 2 个采样器平行采样,数量不低于布放总数的 10%。平行样测量结果的变异系数大于 20%时,应找出处理程序的差错。

H.1.7.3 本底测量

每批探测器需要留 5%或 5 个~10 个探测器进行本底测量。需要运输或邮寄时,本底(空白)采样器应与测量用的采样器同时邮寄。探测器本底随储藏时间增加而增加,应密封保存在低温环境。如本底(空白)探测器的测量结果明显高于探测下限,应停止使用。

H.1.7.4 实验室比对

应定期参加可溯源到国家标准实验室之间的比对,以检查实验室间或测量方法间是否存在系统误差。

H.1.7.5 特殊情况

探测器应在失效日期前使用,若发现探测器有裂痕或其他变质现象,立即停止使用;采样器的准备应在低氡浓度环境中进行,注意静电影响。

H.2 连续测量方法

H.2.1 原理

H.2.1.1 闪烁室法

氡气经滤膜进入闪烁室,氡及其衰变产物发射的 α 粒子使闪烁室内壁上的ZnS(Ag)产生荧光,经光电倍增管转变为电脉冲,电子学线路放大并记录。单位时间内的电脉冲数与进入闪烁室内的氡浓度成正比,根据电脉冲数确定氡浓度。

H.2.1.2 脉冲电离室法

氡气经滤膜进入电离室,在电离室灵敏区中氡及其衰变产物发射的 α 粒子使空气电离并产生大量电子和正离子,在收集电极上形成电压或电流脉冲,经电子学测量单元放大记录下来,记录的脉冲数与氡浓度成正比。

H.2.1.3 静电收集法

经滤膜进入收集室的氡气衰变产生带正电荷的氡子体。在探测器与收集室之间加负高压,在外加电场作用下,带正电荷的氡子体被吸附到探测器表面,这些子体进一步衰变发射 α 粒子,由探测器测量并记录。根据刻度系数确定氡浓度。

H.2.2 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下:

- 闪烁室测氡仪;
- 脉冲电离室测氡仪;
- 静电收集型测氡仪。

H.2.3 分析步骤

使用前按使用手册要求对仪器或系统进行检查,电池电压、各种参数、测量模式、时间间隔等应符合测量要求;仪器的本底和稳定性应与检定时一致。连续测量一般为短期测量,季节和通风状况会对测量结果产生影响,必要时需要密闭场所进行测量,测量点的选择见A.2。将仪器放置到选定的测量位置,按操作程序进行测量和记录。有些仪器需要1 h~4 h的稳定时间,测量时间至少为24 h连续测量。测量结束应对现场进行检查,记录可能影响测量结果的因素及与实验条件不符的情况。取仪器稳定后测量值的算术平均值作为该点的测量结果。

H.2.4 结果计算

室内空气中氡浓度按式(H.2)计算。

$$C_{Rn} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{n \times R} \dots\dots\dots (H.2)$$

式中：

C_{Rn} ——氡浓度平均值，单位为贝可每立方米(Bq/m^3)；

I_i ——第 i 次测量值， $i=1,2,3,\dots,n$ ，单位为贝可每立方米(Bq/m^3)；

n ——测量次数；

R ——仪器的体积活度响应，无量纲。

H.2.5 质量保证

H.2.5.1 检定

仪器应获得国家计量授权的标准氡室检定合格证书，在有效期内使用。仪器修理后需要重新检定。每台仪器应有单独的体积活度响应数值。

H.2.5.2 本底测量

仪器的本底要定期测量，或每次测量之前测量。闪烁室本底需将闪烁室里的氡完全排出并密闭3 h后测量。

H.2.5.3 仪器比对

应定期参加可溯源到国家标准实验室之间的比对，或者本实验不同仪器之间的比对，以检查实验室间或测量方法间是否存在系统误差。

H.2.5.4 特殊情况

应定期(如每周或每次测量之前)按仪器使用手册要求对仪器和系统进行定期维护，包括常规的性能检验，使仪器或测量装置的工作参数如本底、探测效率、时间间隔、泵的流量等处于正常工作状态。当发现某些参数在预定的控制值以外时，应及时查找原因，进行适当的校正或调整。定期更换滤膜、防止滤膜阻塞。针对不同测量目的，选择合适的仪器，考虑响应时间、测量不确定度以优选合适的测量仪器及工作模式。

H.3 活性炭盒测量方法

H.3.1 原理

氡气扩散进入活性炭盒内被活性炭吸附，同时衰变产生的氡子体沉积在活性炭内。一定时间后，活性炭对氡的吸附和解吸过程达到动态平衡，活性炭盒内氡与其子体达到放射平衡。用 γ 谱仪测量活性炭盒内氡子体特征 γ 射线峰(或峰群)强度，根据特征峰面积计算氡浓度。

H.3.2 试剂和材料

本方法中使用的试剂和材料如下：

- 活性炭，可选用粒径为 0.63 mm~2.36 mm(8 目~28 目)的椰壳活性炭；
- 采样盒，由金属或塑料材质制成，尺寸应符合实际测量要求；
- 金属网，与采样盒尺寸相当。

H.3.3 仪器和设备

本方法中使用的仪器和设备如下：

- 烘箱，100 $^{\circ}C$ ~200 $^{\circ}C$ ；
- 电子天平，检定分度值 0.1 mg，量程 200 g；

—— γ 谱仪,采用 NaI(Tl)或 HPGe 谱仪。

H.3.4 样品采集

H.3.4.1 活性炭盒制备

将选定的活性炭放入烘箱内,120℃下烘烤 5 h~6 h,存入磨口瓶中待用。称取一定量烘烤好的活性炭装入采样盒中,盖上金属网,再称取活性炭盒的总质量。采用密封盖和乙烯基胶带密封活性炭盒,隔绝外面空气。

H.3.4.2 采样

在现场去掉密封包装,将活性炭盒敞开放在选定的采样点上(采样点的选择见 A.3),上面 20 cm 内不得有其他物体。放置 2 d~7 d 后终止采样,将活性炭盒密封,做好记录,立刻送回实验室测量。相对湿度较高的布放区域,宜选用具有扩散垒的采样盒。

H.3.5 测量

采样停止 3 h 后立即测量,测量前再次称取活性炭盒的总质量,以计算水分吸收量。将活性炭盒放在 γ 谱仪上计数,测量条件与刻度时一致。一般测量氡子体(^{214}Pb 的 295 keV、351 keV 和 ^{214}Bi 的 609 keV)特征 γ 射线峰(或峰群)面积。

H.3.6 结果计算

室内空气中氡浓度按式(H.3)和式(H.4)计算。

$$C_{\text{Rn}} = \left(\frac{n_{\text{N}}}{t_{\text{g}}} - \frac{n_{\text{N0}}}{t_0} \right) \times \frac{f_{\text{H}} \times f_{\text{S}} \times f_{\text{d}}}{F_{\text{C}}} \quad \dots\dots\dots (\text{H.3})$$

$$f_{\text{d}}^{-1} = e^{\lambda \times t_{\text{i}}} \times \left(\frac{\lambda \times t_{\text{g}}}{1 - e^{-\lambda \times t_{\text{g}}}} \right) \quad \dots\dots\dots (\text{H.4})$$

式中:

C_{Rn} ——氡浓度平均值,单位为贝可每立方米(Bq/m^3);

n_{N} ——特征峰(群峰)对应的净计数,单位为个;

t_{g} ——样品测量时间,单位为秒(s);

n_{N0} ——特征峰(群峰)对应的本底计数,单位为个;

t_0 ——本底测量时间,单位为秒(s);

f_{H} ——湿度修正因子,无量纲;

f_{S} ——采样时间和刻度暴露时间不一致造成的修正系数,无量纲;

f_{d} ——衰变修正系数,无量纲;

F_{C} ——刻度系数,单位为 $(\text{个} \cdot \text{s}^{-1})/(\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3})$;

λ ——氡衰变常数, $2.10 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$;

t_{i} ——采样结束至开始测量的时间间隔,单位为秒(s)。

H.3.7 质量保证

H.3.7.1 刻度

刻度应在获得国家计量授权的标准氡室中进行。标准氡室的氡浓度应能溯源到国家标准或国际氡参考实验室。至少选择两种浓度水平,每种浓度水平需完成 30%、50%、80% 3 个相对湿度的刻度。每种条件至少放置 5 个活性炭盒。暴露时间要足够长,保证采样盒内外氡浓度达到平衡。每批活性炭盒

应按一定比例进行抽样刻度。

H.3.7.2 平行样

在选定的采样点布放 2 个活性炭盒平行采样,数量不低于布放总数的 10%。平行样测量结果的变异系数大于 20%时,应找出处理程序的差错。

H.3.7.3 本底测量

每批活性炭盒都需要留 5%或 5 个~10 个活性炭盒进行本底测量。需要运输或邮寄时,本底(空白)活性炭盒应与测量用的活性炭盒同时邮寄。如一个或几个空白活性炭盒的测量结果明显大于厂商提供的探测限值时,表明该批活性炭盒或者测量程序存在缺陷;如多数空白活性炭盒的测量结果明显大于厂商提供的探测限值时,应将该测量结果作为活性炭盒的本底值。

H.3.7.4 实验室比对

应定期参加可溯源到国家标准实验室之间的比对,以检查实验室间或测量方法间是否存在系统误差。

H.3.7.5 特殊情况

应了解活性炭盒对氡吸附的饱和特性,合理选择采样时间,避免活性炭饱和,避免在氡浓度急剧变化的环境中使用。

参 考 文 献

- [1] GB/T 18204.3—2013 公共场所卫生检验方法 第3部分:空气微生物
 - [2] GBZ/T 182—2006 室内氡及其衰变产物测量规范
 - [3] HJ 583—2010 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法
 - [4] HJ 584—2010 环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法
 - [5] HJ 618—2011 环境空气 PM₁₀和 PM_{2.5}的测定 重量法
 - [6] HJ 647—2013 环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法
 - [7] HJ 683—2014 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法
 - [8] HJ 956—2018 环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法
 - [9] HJ 1212—2021 环境空气中氡的测量方法
 - [10] ISO 11665-4:2021 Measurement of radioactivity in the environment—Air; radon-222—Part 4: Integrated measurement method for determining average activity concentration using passive sampling and delayed analysis
 - [11] ISO 16000-6:2021 Indoor air—Part 6: Determination of organic compounds (VVOC, VOC, SVOC) in indoor and test chamber air by active sampling on sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS FID
-