

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 739—2015

环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

Ambient air—Determination of nitroaromatics —Gas chromatography
mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-02-07 发布

2015-04-01 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 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	7
附录 A（资料性附录）目标物的测定参考参数.....	8
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	9

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，规范环境空气中硝基苯类的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和无组织排放废气中气态硝基苯类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准为首次发布。

本标准附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：天津市环境监测中心。

本标准验证单位：国家环境保护恶臭污染控制重点实验室、天津市河西区环境监测站、农业部环境保护科研检测所、天津市塘沽区环境监测站、天津市东丽区环境监测站、天津市大港区环境监测站。

本标准由环境保护部 2015 年 2 月 7 日批准。

本标准自 2015 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 硝基苯类化合物的测定

气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，操作过程应在通风柜中进行，按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中气态硝基苯类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气和无组织排放废气中硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯的测定。

采样体积为 22.5 L 时，硝基苯、对-硝基甲苯、间-硝基甲苯、邻-硝基甲苯、对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯的检出限为 0.001 mg/m³，测定下限为 0.004 mg/m³。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

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

3 方法原理

以硅胶采样管采集环境空气和无组织排放废气中的硝基苯类化合物，用二氯甲烷超声解吸，经气相色谱-质谱仪分离、检测。根据保留时间和质谱图定性，内标法定量。

4 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化学试剂和蒸馏水。

4.1 二氯甲烷(CH₂Cl₂)：农残级。

4.2 苯(C₆H₆)：农残级。

4.3 异辛烷(C₈H₁₈)：农残级。

4.4 标准物质和内标物：硝基苯(C₆H₅NO₂)、邻-硝基甲苯(C₇H₇NO₂)、间-硝基甲苯(C₇H₇NO₂)、对-硝基甲苯(C₇H₇NO₂)、间-硝基氯苯(C₆H₄ClNO₂)、对-硝基氯苯(C₆H₄ClNO₂)、邻-硝基氯苯(C₆H₄ClNO₂)，内标物为硝基苯-d₅，以上标准品纯度应不小于 98%，避光冷藏保存。

4.5 标准混合贮备溶液： $\rho=2.00$ mg/ml。

分别称取 0.05 g（精确到 0.0001 g）标准物（4.4），分别移入 25 ml 容量瓶中，加入 2-3 滴苯（4.2）溶解，再用异辛烷（4.3）定容至刻度，摇匀，移入密实瓶密封，4℃下密闭避光保存，保存期一年。也可直接购买有证混合标准溶液。

4.6 内标物贮备溶液： $\rho=2.00\text{ mg/ml}$ 。

称取 0.05 g（精确到 0.0001g）内标物，移入 25 ml 容量瓶中，加入 2-3 滴苯（4.2）溶解，再用异辛烷（4.3）定容至刻度，摇匀，移入密实瓶密封，4℃下密闭避光保存，保存期一年。也可直接购买有证内标物标准溶液。

4.7 调谐标准贮备溶液： $\rho=50\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

将市售十氟三苯基膦（DFTPP），加入到含有适量二氯甲烷（4.1）的 10.0 ml 棕色容量瓶中，用二氯甲烷（4.1）稀释至 50 $\mu\text{g/ml}$ ，冷冻保存。

4.8 标准中间溶液： $\rho=200\text{ mg/L}$ 。

取 1.00 ml 硝基苯类标准混合贮备溶液（4.5）于 10 ml 容量瓶中，配制成以二氯甲烷（4.1）为溶剂的混合标准使用液，其中各硝基苯类化合物的浓度为 200 mg/L，在冰箱 4℃条件下可密闭避光保存半年。

4.9 内标中间溶液： $\rho=200\text{ mg/L}$ 。

取 1.00 ml 硝基苯-d5 标准贮备溶液（4.6）于 10 ml 容量瓶中，用二氯甲烷（4.1）定容至刻度配制成浓度为 200 mg/L 的内标中间液，4℃条件下可密闭避光保存半年。

4.10 标准工作溶液：将硝基苯类标准中间溶液（4.8）用二氯甲烷（4.1）配制成几种不同浓度的标准工作溶液，内标浓度为标准工作曲线的中间点，现用现配。

4.11 硅胶采样管：购买市售商品化硅胶采样管，硅胶采样管规格为长 20 cm、外径 6 mm、内径 4 mm，管内装有两段 40 目的硅胶，前段 150 mg，后段 75 mg，中间用 2 mm 玻璃棉隔开，两段的硅胶用硅烷化的玻璃棉塞紧，装填后两端融封。

4.12 氦气：超纯钢瓶气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：具毛细管柱分流/不分流进样口，具有恒流或恒压功能，可程序升温，具 EI 源及化学工作站。

5.2 大气采样器：采样的流量可以达到 0.1~1.0 L/min，流量精度 $\pm 1\%$ 。

5.3 超声波清洗器：功率 250 W。

5.4 分析天平：精度为 0.0001g。

5.5 色谱柱：60 m \times 0.32 mm，1.0 μm 膜厚（100%二甲基聚硅氧烷柱），也可使用其它等效或经过试验验证的毛细管柱。

5.6 容量瓶：25 ml、10 ml。

5.7 微量注射器：100 μl 、50 μl 、10 μl 。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

参照 HJ/T 55 进行布点，采样前对大气采样器的流量进行校正（校正方法按照 HJ/T 194 和 HJ 691 中的规定执行）。采样时打开硅胶采样管两端封口，与采样器连接后立即采样。采样流量 0.5 L/min，至少采集 45 min。采样后硅胶采样管立即用密封帽密封，参照 HJ 691 对现场采样进行记录，带回实验室分析，在 4℃ 下，样品在装有干燥剂的密闭容器中可以保存 7 d。

6.2 样品前处理

将硅胶采样管前段和后段的硅胶分别放入 2 ml 样品瓶中，分别加入 1.00 ml 二氯甲烷（4.1），并加入 1.0 μl 内标中间溶液（4.9），旋紧瓶盖，室温下于超声清洗器中超声 20 min（超声时需冰水浴降温，水温不可超过 35℃，防止溶剂挥发），冷却至室温，待测。

7 分析步骤

7.1 仪器分析参考条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250℃；进样方式：分流进样，分流比 10:1；柱箱升温程序：从 60℃ 以 10℃/min 的升温速率升至 220℃，然后再以 15℃/min 的速率升至 250℃ 并保持 5.0 min；柱流量：1.3 ml/min；进样量：1.0 μl。

7.1.2 质谱参考条件

扫描方式：全扫描或选择离子扫描（SCAN/SIM）；扫描范围：40~260 amu；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；离子化能量：70 eV；溶剂延迟：8min；电子倍增电压：与调谐电压一致。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

仪器使用前、样品分析前及每运行 12 h，气相色谱质谱仪系统必须进行仪器性能检查。取 1.0 μl 调谐标准溶液（4.7）直接注入色谱仪，得到的 DFTPP 关键离子丰度应满足表 1 的规定标准。否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

表 1 十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子及丰度标准

质荷比 (m/z)	丰度标准	质量离子 (m/z)	丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰，丰度为 100%	443	442 峰的 17%~23%

7.2.2 校准曲线的绘制

取一定量的硝基苯类化合物标准使用溶液（4.8）于二氯甲烷（4.1）中，制备 5 个浓度点的标准系列，硝基苯类化合物的质量浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g/ml}$ ，加入内标标准使用溶液（4.9），使内标浓度为 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 。分别取标准系列溶液 1.0 μl 注射到气相色谱-质谱仪，按照仪器参考条件（7.1），得到不同浓度的硝基苯类化合物标准溶液的质谱图。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标，以目标化合物定量离子的响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 ≥ 0.990 。

7.3 样品测定

按照仪器参考条件（7.1），对待测样品（6.2）进行测定，用微量注射器或自动进样器进样，用工作站记录及处理数据，当样品浓度超出曲线上限时，应当对样品稀释后再进行分析。

7.4 空白试验

在分析样品的同时，每批样品应至少作一个实验室空白试验，以空白硅胶采样管代替样品硅胶采样管，按与实际样品相同的操作步骤测定。

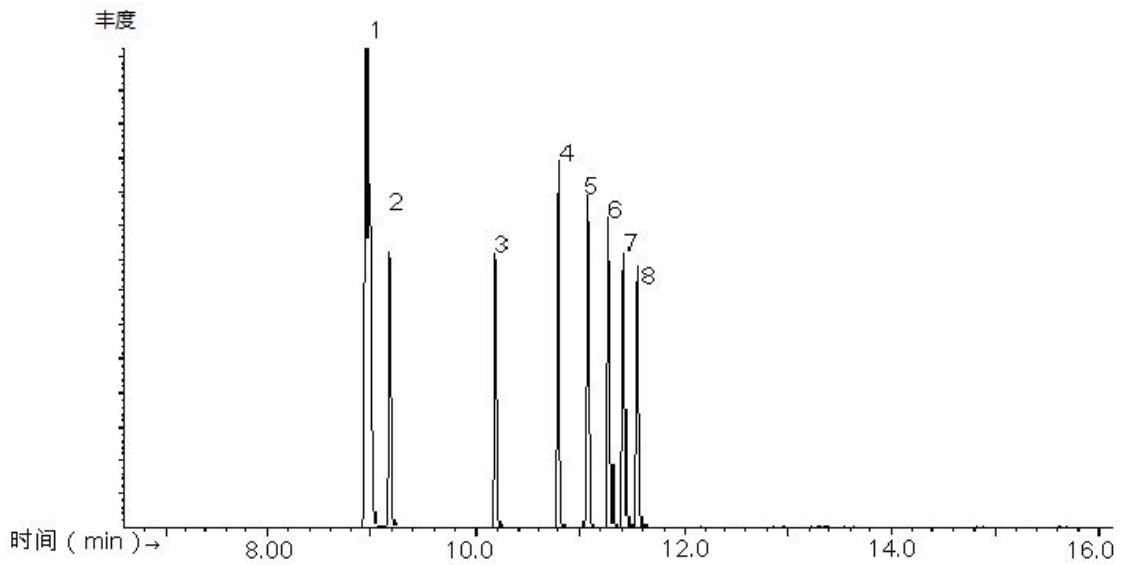
8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间（ RT ）、碎片离子质荷比以及不同离子丰度比定性。硝基苯类化合物的特征离子，见附录 A。

样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间（即标准溶液中的平均保留时间）的相对偏差应控制在 $\pm 3\%$ 以内；样品中目标化合物的不同碎片离子丰度比与期望值（即标准溶液中碎片离子的平均离子丰度比）的相对偏差应控制在 $\pm 30\%$ 以内。

在本标准规定的仪器条件下，目标化合物的总离子流图，见图 1。



组分出峰顺序：1-硝基苯-d5，2-硝基苯，3-邻-硝基甲苯，4-间-硝基甲苯，5-对-硝基甲苯，6-间-硝基氯苯，7-对-硝基氯苯，8-邻-硝基氯苯。

图 1 硝基苯类化合物的总离子流图

8.2 定量分析

以选择离子扫描方式采集数据，内标法定量，样品中目标化合物的质量浓度 ρ_i (mg/m^3)，按照公式 (1) 进行计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_f \times V_c}{V} \quad (1)$$

式中： ρ_i 一样品中组分 i 的浓度， mg/m^3 ；

ρ_f 根据内标标准曲线查得的前段硅胶中硝基苯类化合物在解吸液的浓度， mg/L ；

V_c 一样品的解吸液体积， ml 。

V 一样品的采样体积（标况下）， L 。

8.3 结果表示

当测定结果大于 $0.1 \text{ g}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字；当测定结果小于 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后 3 位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对 $0.013 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.050 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.500 \text{ mg}/\text{m}^3$ 浓度的硝基苯类化合物空气样品进行了测定。

实验室内相对标准偏差分别为： 2.7%~6.3%，1.9%~5.5%，1.2%~3.2%。

实验室间相对标准偏差分别为： 2.1%~6.0%，0.5%~3.2%，0.9%~2.9%。

重复性限范围为：0.0013~0.0014 mg/m³，0.0036~0.0046 mg/m³，0.026~0.034 mg/m³。

再现性限范围为：0.0014~0.0021 mg/m³，0.0036~0.060 mg/m³，0.027~0.050 mg/m³。

9.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度为 0.010 mg/m³ 的环境空气样品和加标浓度为 0.40 mg/m³ 的无组织排放废气样品进行了加标回收率试验，加标回收率分别为：环境空气 75.5%~88.0%；无组织排放废气 95.6%~101%。

精密度和准确度结果详见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 硅胶采样管的解吸效率评价

按采样方式与将空白硅胶采样管采样泵连接，用微量注射器取一定量标准溶液，将针头直接插入硅胶采样管入气口，缓缓将标准溶液注入硅胶采样管中，5 分钟后与泵断开，其它操作按 (6.1) 和 (6.2) 进行。该样品按照仪器参照条件 (7.1) 进行测定，目标化合物的解吸效率应在 90%~105% 之间。

10.2 穿透实验

如果硅胶采样管后段中待测物的量大于等于前段待测物的量 10%，表明有穿透，应重新采样。

10.3 空白

全程序空白和实验室空白测定结果均应小于方法检出限。

10.4 连续校准

分析每批样品时，均须用标准曲线中间浓度点作连续校准，以评价色谱系统是否正常，连续校准标样浓度为校准曲线的中间点浓度，连续校准测定的相对误差应小于 20%。有自动进样器时，连续校准(CC)要求每 12 小时进行一次；若手工进样，则初始分析和中间/最终分析步骤要在一个工作日内完成，每个批次样品数不超过 20 个。

10.5 内标响应和保留时间

样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批 CC 中内标特征离子的峰面积的-50%~100%，每个内标的保留时间与在 CC 中相应内标保留时间偏差在± 0.50 分钟以内。

10.6 平行测定

每批样品应进行 5% 的平行双样采集，测量结果的相对偏差应在±15% 以内。

10.7 加标回收率

每批样品应进行 5% 的回收率测定，现场采集平行双样，实际样品加标回收率应在 100±30% 以内。

11 废物处理

实验中产生的废液应统一收集后，定期送有资质的单位进行处理。

附录 A
(资料性附录)
目标物的测定参考参数

表 A.1 中分别给出了目标物的测定参考参数

表 A.1 硝基苯类化合物的特征离子

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS No.	定量离子	定性离子
1	硝基苯-D ₅ (IS)	Nitrobenzene-d ₅ (IS)	4-165-60-0	82	54、128
2	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	77	51、123
3	邻-硝基甲苯	2-Nitrotoluene	88-72-2	65	92、120
4	间-硝基甲苯	3-Nitrotoluene	99-08-1	91	65、137
5	对-硝基甲苯	4-Nitrotoluene	99-99-0	137	65、91
6	间-硝基氯苯	1-Chloro-3-nitrobenzene	121-73-3	75	111、157
7	对-硝基氯苯	1-Chloro-4-nitrobenzene	100-00-5	75	111、157
8	邻-硝基氯苯	1-Chloro-2-nitrobenzene	88-73-3	75	111、157

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表B.1~2中分别给出了方法的重复性、再现性和加标回收等精密度和准确度指标。

录 B. 1 方法的精密度

目标化合物	精密度数据汇总				
	平均值 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 RSDi(%)	实验室间相对标准偏差 RSDo(%)	重复性限 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)
硝基苯	0.010	4.2	6.0	0.0014	0.0021
	0.052	3.4	3.2	0.0041	0.0060
	0.510	1.1	2.9	0.0308	0.0499
对-硝基甲苯	0.010	8.4	2.6	0.0014	0.0015
	0.050	2.4	2.4	0.0037	0.0048
	0.510	2.3	2.4	0.0330	0.0454
间-硝基甲苯	0.010	10.1	3.7	0.0014	0.0017
	0.052	1.8	3.2	0.0041	0.0060
	0.515	2.0	1.9	0.0308	0.0390
邻-硝基甲苯	0.010	8.3	2.7	0.0013	0.0014
	0.052	2.6	2.8	0.0037	0.0053
	0.515	2.9	2.7	0.0332	0.0491
对-硝基氯苯	0.010	9.0	2.1	0.0014	0.0014
	0.051	3.1	1.2	0.0047	0.0046
	0.505	1.7	1.3	0.0319	0.0344
间-硝基氯苯	0.010	7.3	3.6	0.0013	0.0015
	0.052	2.0	2.6	0.0040	0.0053
	0.505	2.3	1.6	0.0337	0.0384
邻-硝基氯苯	0.010	7.4	3.8	0.0013	0.0016
	0.051	2.3	0.5	0.0038	0.0036
	0.505	1.4	0.9	0.0263	0.0271

附表 B.2 方法的准确度

目标化合物	准确度数据汇总				
	样品类型	平均值 (mg/m ³)	相对误差 RE(%)	相对误差 终值 RE±2S _{RE} (%)	加标回收 最终值 P±3S _P (%)
硝基苯	环境空气	0.008	21.2	21.2 ± 4.5	78.8 ± 6.6
	无组织废气	0.390	2.5	2.5 ± 2.1	97.5 ± 3.0
对-硝基甲苯	环境空气	0.008	19.8	19.8 ± 3.5	80.2 ± 5.4
	无组织废气	0.392	2.1	2.1 ± 2.0	97.9 ± 3.0
间-硝基甲苯	环境空气	0.008	20.7	20.7 ± 3.9	79.3 ± 5.7
	无组织废气	0.401	0.1	0.1 ± 1.8	100.1 ± 2.7
邻-硝基甲苯	环境空气	0.008	18.5	18.5 ± 3.8	81.5 ± 5.7
	无组织废气	0.390	2.7	2.7 ± 2.1	97.3 ± 3.3
对-硝基氯苯	环境空气	0.008	16.9	16.9 ± 2.9	83.1 ± 4.5
	无组织废气	0.399	0.2	0.2 ± 2.1	99.8 ± 3.0
间-硝基氯苯	环境空气	0.008	17.8	17.8 ± 1.8	82.2 ± 2.7
	无组织废气	0.394	1.6	1.6 ± 2.9	98.4 ± 4.2
邻-硝基氯苯	环境空气	0.008	16.8	16.8 ± 5.3	83.2 ± 7.8
	无组织废气	0.394	1.5	1.5 ± 2.4	98.5 ± 3.6