

## 前 言

为贯彻执行《公共场所卫生管理条例》和 GB 9663~9673—1996、GB 16153—1996《公共场所卫生标准》，加强对公共场所卫生监督管理，特制定本标准。本标准中的方法是与 GB 9663~9673—1996、GB 16153—1996 相配套的监测检验方法。

本标准第一法为仲裁法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准起草单位：中国预防医学科学院环境卫生监测所、成都市卫生防疫站。

本标准主要起草人：曲建翹(不分光红外线分析法)、段伟明(气相色谱法)、李宝成(汞置换法)。

## 1 范围

本标准规定了公共场所空气中一氧化碳浓度的测定方法。

本标准适用于公共场所空气中一氧化碳浓度测定。

### 第一法 不分光红外线气体分析法

## 2 原理

一氧化碳对不分光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。根据吸收值确定样品中一氧化碳的浓度。

## 3 试剂和材料

3.1 变色硅胶:于120℃下干燥2 h。

3.2 无水氯化钙:分析纯。

3.3 高纯氮气:纯度99.99%。

3.4 霍加拉特(Hopcalite)氧化剂:10~20目颗粒。霍加拉特氧化剂主要成分为氧化锰(MnO)和氧化铜(CuO),它的作用是将空气中的一氧化碳氧化成二氧化碳,用于仪器调零。此氧化剂在100℃以下的氧化效率应达到100%。为保证其氧化效率,在使用存放过程中应保持干燥。

3.5 一氧化碳标准气体:贮于铝合金瓶中。

## 4 仪器和设备

### 4.1 一氧化碳不分光红外线气体分析仪

#### 4.1.1 仪器主要性能指标如下:

测量范围:0~30 ppm(0~37.5 mg/m<sup>3</sup>);0~100 ppm(0~125 mg/m<sup>3</sup>)两档;

重现性:≤0.5%(满刻度);

零点漂移:≤±2%满刻度/4 h;

跨度漂移:≤±2%满刻度/4 h;

线性偏差:≤±1.5%满刻度;

启动时间:30 min~1 h;

抽气流量:0.5 L/min;

响应时间:指针指示或数字显示到满刻度的90%的时间<15 s;

#### 4.2 记录仪 0~10 mV;

## 5 采样

用聚乙烯薄膜采气袋,抽取现场空气冲洗3~4次,采气0.5 L或1.0 L,密封进气口,带回实验室分析。也可以将仪器带到现场间歇进样,或连续测定空气中一氧化碳浓度。

## 6 分析步骤

### 6.1 仪器的启动和校准

6.1.1 启动和零点校准:仪器接通电源稳定30 min~1 h后,用高纯氮气或空气经霍加拉特氧化管和干燥管进入仪器进气口,进行零点校准。

6.1.2 终点校准:用一氧化碳标准气(如30 ppm)进入仪器进样口,进行终点刻度校准。

6.1.3 零点与终点校准重复2~3次,使仪器处在正常工作状态。

### 6.2 样品测定

将空气样品的聚乙烯薄膜采气袋接在仪器的进气口,样品被自动抽到气室中,表头指出一氧化碳的浓度(ppm)。如果仪器带到现场使用,可直接测定现场空气中一氧化碳的浓度。仪器接上记录仪表,可长期监测空气中一氧化碳浓度。

## 7 结果计算

一氧化碳体积浓度(ppm),可按公式(1)换算成标准状态下质量浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 28 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $c_1$ ——标准状态下质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$c_2$ ——一氧化碳体积浓度,  $\text{mL}/\text{m}^3$ ;

$B$ ——标准状态下的气体摩尔体积,当  $0^\circ\text{C}$ ,  $101\text{ kPa}$  时,  $B=22.41$ , 当  $25^\circ\text{C}$ ,  $101\text{ kPa}$  时,  $B=24.46$ ;

28——一氧化碳分子量。

## 8 测量范围、精密度和准确度

### 8.1 测量范围

0~30 ppm(0~37.5  $\text{mg}/\text{m}^3$ ); 0~100 ppm(0~125  $\text{mg}/\text{m}^3$ )两档。

### 8.2 检出下限

最低检出浓度为 0.1 ppm(0.125  $\text{mg}/\text{m}^3$ )。

### 8.3 干扰和排除

环境空气中非待测组分,如甲烷,二氧化碳,水蒸汽等能影响测定结果。但是采用串联式红外线检测器,可以大部分消除以上非待测组分的干扰。

8.4 重现性小于1%,漂移4 h 小于4%。

8.5 准确度取决于标准气的不确定度(小于2%)和仪器的稳定性误差(小于4%)。

## 第二法 气相色谱法

## 9 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  $360^\circ\text{C}$  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。



## 10 试剂

- 10.1 碳分子筛:TDX-01,60目~80目,作为固定相。  
 10.2 纯空气:不含一氧化碳或一氧化碳含量低于本方法检出下限。  
 10.3 镍触媒:30~40目,当一氧化碳 $<180\text{ mg/m}^3$ ,二氧化碳 $<0.4\%$ 时,转化率 $>95\%$ 。  
 10.4 一氧化碳标准气:一氧化碳含量10~40 ppm(铝合金钢瓶装)以氮气为本底气。

## 11 仪器与设备

- 11.1 气相色谱仪:配备氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。  
 11.2 转化炉:可控温 $360\text{ }^\circ\text{C}\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。  
 11.3 注射器:2 mL,5 mL,10 mL,100 mL,体积误差 $<\pm 1\%$ 。  
 11.4 塑料铝箔复合膜采样袋:容积400~600 mL。  
 11.5 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 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、检测器温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、通氢气 $60\text{ mL/min}$ 条件下,老化处理10 h。  
 11.6 转化柱:长15 cm、内径4 mm不锈钢管内,填充镍触媒(30~40目),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 $360\text{ }^\circ\text{C}$ ,通氢气 $60\text{ mL/min}$ 条件下,活化10 h。转化柱老化与色谱柱老化同步进行。当一氧化碳 $<180\text{ mg/m}^3$ 时,转化率 $>95\%$ 。

## 12 采样

用橡胶二连球,将现场空气打入采样袋内,使之胀满后放掉。如此反复四次,最后一次打满后,密封进样口,并写上标签,注明采样地点和时间等。

## 13 分析步骤

### 13.1 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,制定能分析一氧化碳的最佳的色谱分析条件。附录A所列举色谱分析条件是一个实例。

### 13.2 绘制标准曲线和测定校正因子

在作样品分析时的相同条件下,绘制标准曲线或测定校正因子。

#### 13.2.1 配制标准气

在5支100 mL注射器中,用纯空气将已知浓度的一氧化碳标准气体,稀释成 $0.4\sim 40\text{ ppm}$ ( $0.5\sim 50\text{ mg/m}^3$ )范围的4个浓度点的气体。另取纯空气作为零浓度气体。

#### 13.2.2 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,量取1 mL进样,得到各个浓度的色谱峰和保留时间。每个浓度作三次,测量色谱峰高的平均值。以峰高(mm)作纵坐标,浓度(ppm)为横坐标,绘制标准曲线,并计算回归线的斜率,以斜率倒数 $B_g$ 作样品测定的计算因子。

#### 13.2.3 测定校正因子

用单点校正法求校正因子。取与样品空气中含一氧化碳浓度相接近的标准气体。按6.2.2项操作,测量色谱峰的平均峰高(cm)和保留时间。用公式(2)计算校正因子( $f$ ):

$$f = \frac{h_0}{c_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中: $f$ ——校正因子;

$c_0$ ——标准气体浓度,ppm;

$h_0$ ——平均峰高,mm。

### 13.3 样品分析

通过色谱仪六通进样阀,进样品空气 1 mL,按 6.2.2 项操作,以保留时间定性,测量一氧化碳的峰高。每个样品作三次分析,求峰高的平均值。并记录分析时的气温和大气压力。高浓度样品,应用清洁空气稀释至小于 40 ppm(50 mg/m<sup>3</sup>),再分析。

## 14 结果计算

14.1 用标准曲线法查标准曲线定量,或用公式(3)计算空气中一氧化碳浓度。

$$c = h \times B_g \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:  $c$ ——样品空气中一氧化碳浓度,ppm;

$h$ ——样品峰高的平均值,mm;

$B_g$ ——由 6.2.2 项得到的计算因子,ppm/mm。

14.2 用校正因子按公式(4)计算浓度:

$$c = h \times f \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:  $c$ ——样品空气中一氧化碳浓度,ppm;

$h$ ——样品峰高的平均值,mm;

$f$ ——由 6.2.3 项得到的校正因子,ppm/mm。

14.3 一氧化碳体积浓度 ppm 可按公式(5)换算成标准状态下的质量浓度 mg/m<sup>3</sup>:

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:  $c_1$ ——标准状态下的质量浓度,mg/m<sup>3</sup>;

$c_2$ ——一氧化碳体积浓度,ppm;

$B$ ——标准状态下气体摩尔体积,当 0℃时,101 kPa 时, $B$  为 22.41,当 25℃,101 kPa 时, $B$  为 24.46。

## 15 测量范围、精密度和准确度

### 15.1 测定范围

进样 1 mL 时,测定浓度范围是 0.50~50.0 mg/m<sup>3</sup>。

### 15.2 检出下限

进样 1 mL 时,最低检出浓度为 0.50 mg/m<sup>3</sup>。

### 15.3 干扰和排除

由于采用了气相色谱分离技术,空气、甲烷、二氧化碳及其他有机物均不干扰测定。

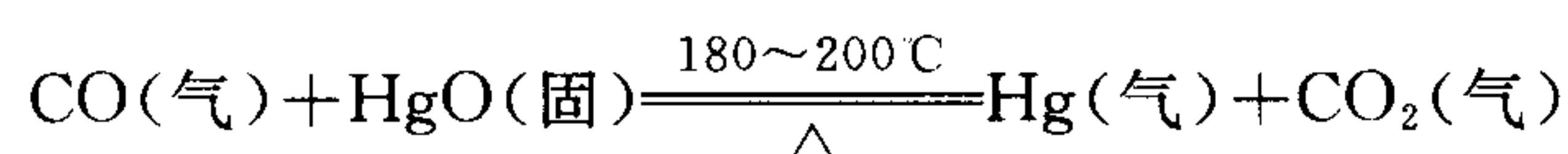
15.4 重现性:一氧化碳浓度在 6 mg/m<sup>3</sup> 时,10 次进样分析,变异系数为 2%。

15.5 回收率:一氧化碳浓度在 3~25 mg/m<sup>3</sup> 时,回收率为 94%~104%。

## 第三法 汞置换法

## 16 原理

经净化后的含一氧化碳的空气样品与氧化汞在 180~200℃下反应,置换出汞蒸气。根据汞吸收波长 2537 nm 紫外线的特点,利用光电转换检测器测出汞蒸气含量,再将其换算成一氧化碳浓度。反应式如下:



## 17 试剂

17.1 变色硅胶:于 120℃ 下干燥 2 h。

17.2 活性炭:20~40 目颗粒状,于 120℃ 烘干 4 h。

17.3 5A 分子筛和 13X 分子筛:球状,于 350~400℃ 下活化 4 h。

17.4 氧化汞(黄色):直径为 0.3~0.8 mm 颗粒。

黄色氧化汞的制备:

称 10 g 二氯化汞( $\text{HgCl}_2$ ),在加热下溶于 100 mL 水中。再称取 6 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。待两液冷却到 30℃ 后,取 65 mL 氢氧化钠溶液,在搅拌下加入到 100 mL 二氯化汞溶液中(不要反过来加)。生成氧化汞沉淀放置室温下约 1 h,中间搅拌两次,然后用去离子水洗涤至无氯离子为止(用 1% 硝酸银溶液检验)。抽滤,将沉淀于 40℃ 下干燥,干燥后在暗处切成直径为 0.3~0.8 mm 颗粒,于棕色瓶中密封保存备用。

17.5 霍加拉特氧化剂:10~20 目颗粒。

17.6 碘活性炭:称 1 份碘,2 份碘化钾和 20 份重量水配成溶液,然后,加入约 10 份活性炭,用力搅拌至溶液脱色后,用布把溶液滤去,取出活性炭,然后在 110℃ 下烘 1~2 h,取出于棕色瓶中密封保存备用。

17.7 一氧化碳标准气(贮于铝合金钢瓶中):不确定度小于 2%。浓度为 1.25 mg/m<sup>3</sup>,12.5 mg/m<sup>3</sup>,31.3 mg/m<sup>3</sup> 和 62.5 mg/m<sup>3</sup>(相当于 1,10,25 和 50 ppm),或用动态方法配制所需浓度的一氧化碳标准气体。

## 18 仪器

18.1 一氧化碳测定仪

18.1.1 仪器气路流程如图 1 所示。

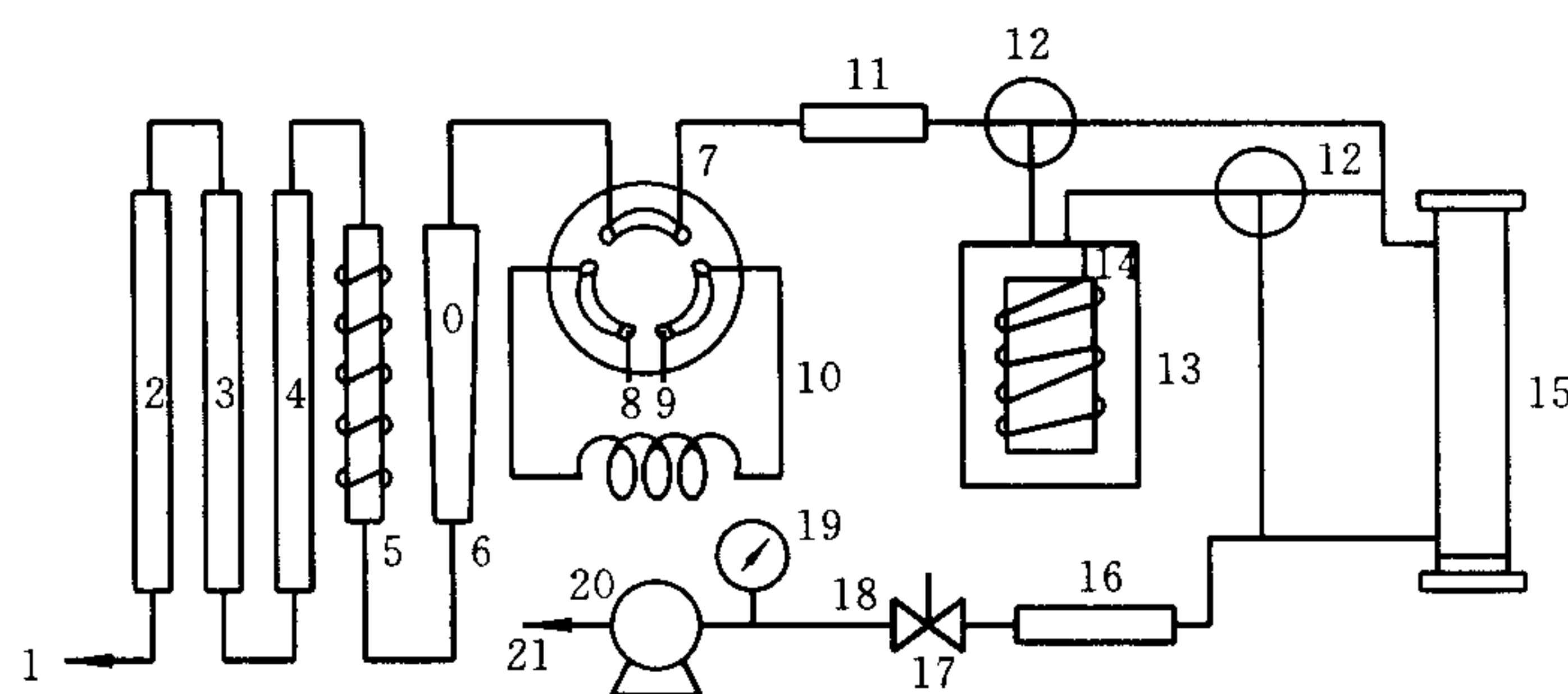


图 1 一氧化碳测定仪气路流程

1—进气口;2—分子筛过滤管;3—活性炭过滤管;4—硅胶过滤管;5—霍加拉特氧化管;  
6—气体流量计;7—六通阀;8—进样口;9—出样口;10—定量管;11—分子筛小管;12—  
三通转换阀;13—反应炉;14—氧化汞反应室;15—吸收池;16—碘活性炭管;17—流量  
调节阀;18—毛细孔;19—真空表;20—真空泵;21—出气口

18.1.2 氧化汞反应室结构如图 2 所示。

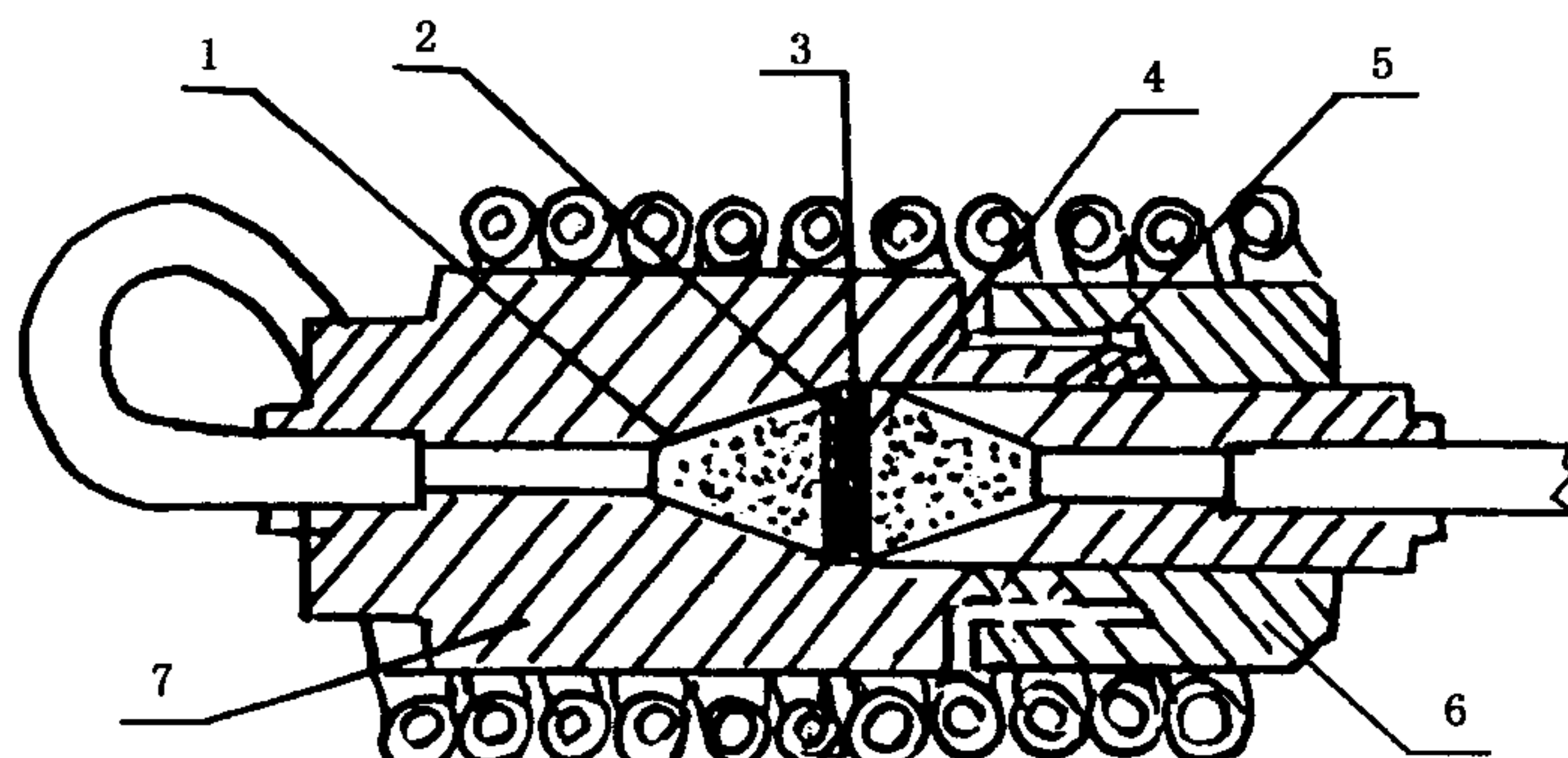


图2 氧化汞反应室剖面图

1—玻璃毛；2—挡板；3—氧化汞；4—滤膜；5—密封圈；  
6—反应室上部；7—反应室下部

18.1.3 取样塑料袋：用聚乙烯塑料薄膜制成容积 500 mL 气袋。

## 19 采样

用聚乙烯塑料袋，抽取现场空气冲洗 3~4 次，采气 500 mL，密封进气口，带回实验室在 24 h 内进行测定。

## 20 操作步骤

### 20.1 仪器的安装与检漏

20.1.1 安装：正确连接气路，电源开关置“关”的位置，量程选择置“断”档位置，将仪器三通阀旋至“测量”位置。

20.1.2 检漏：仪器进气口与空气钢瓶相连接，仪器出气口封死。打开钢瓶阀门开关，调节减压阀使压力为 0.2 MPa，此时仪器应无流量指示，30 min 内压力下降不得超过 0.02 MPa。

20.2 仪器的启动：将仪器进气口与净化系统相连接，出气口与抽气泵相连接。接通电源，打开温度开关，启动抽气泵，调节流量为 1.5 L/min。旋动温控粗调钮和温控细调钮，使温度升至  $180^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ ，预热 1~2 h，待仪器稳定后进行校准。

### 20.3 仪器的校准

20.3.1 调零和调满度：接通记录仪电源，将仪器“量程选择”置所需量程档，调“零点调节”电位器，使电表和记录仪指示零点，调“记录满度”电位器，使电表和记录仪指示满度。

20.3.2 量程标定：取与所用量程范围相应浓度的一氧化碳标准气体，经六通阀定量管进样。标准气体的响应值应落在 50%~90% 量程范围内，进标准气体三次，测得标准气体响应（峰高或毫伏）平均值。

### 20.4 样品测定

将采集在聚乙烯塑料袋中的现场空气样品，同样经六通阀定量管进样三次，测得空气样品的响应（峰高或毫伏）平均值。

## 21 结果计算

21.1 空气中一氧化碳浓度按公式(6)计算。

$$c = \frac{c_0}{h_0} \cdot h \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：c——样品空气中一氧化碳浓度，ppm；

$c_0$ ——一氧化碳标准气体浓度, ppm;

$h$ ——样品气中一氧化碳平均响应值, mm 或 mV;

$h_0$ ——一氧化碳标准气体平均响应值, mm 或 mV。

21.2 用公式(7)将一氧化碳体积浓度为  $c$ (ppm), 换算成标准状态下浓度  $c_0$ (mg/m<sup>3</sup>)。

$$c_0 = \frac{c}{B} \times 28.01 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:  $B$ ——标准状态下的气体摩尔体积, 当 0℃, 101 kPa 时,  $B=22.41$ ; 当 25℃, 101.3 kPa 时,  $B=24.46$ ;

28.01——一氧化碳分子量。

## 22 测量范围、精密度和准确度

### 22.1 灵敏度

使用一氧化碳测定仪时, 0.05 mg/m<sup>3</sup> 一氧化碳可产生 0.5 mV 输出电压。

### 22.2 检出下限

进样量为 50 mL 空气时, 最低检出浓度为 0.02 mg/m<sup>3</sup>。

### 22.3 测量范围

进样量 50 mL 时为 0.02~1.25 mg/m<sup>3</sup>;

进样量 10 mL 时为 0.02~12.5 mg/m<sup>3</sup>;

进样量 5 mL 时为 0.02~31.3 mg/m<sup>3</sup>;

进样量 2 mL 时为 0.02~62.5 mg/m<sup>3</sup>。

### 22.4 干扰及排除

空气中丙酮、甲醛、乙烯、乙炔、二氧化碳对测定有影响, 因此对载气和样品气需经净化系统净化后, 再进行测定。水蒸气是影响灵敏度及稳定性的一个重要因素, 故对载气和样品气需用分子筛及变色硅胶严格干燥。

22.5 精密度: 在 0.02~30 mg/m<sup>3</sup> 范围内重复测定相对标准差小于 1.5%。

22.6 准确度: 取决于标准气的不确定度(小于 2%)及仪器的稳定性(小于 3%), 总不确定度为 5%。



附录 A

(提示的附录)

气相色谱法分析空气中一氧化碳的实例

A1 色谱分析条件

色谱柱温度:78℃;

转化柱温度:360℃;

载气:H<sub>2</sub>,78 mL/min;

氮气:130 mL/min;

空气:750 mL/min;

记录仪:满量程 10 mA,纸速 50 mm/min;

静电放大器:高阻 10<sup>10</sup> Ω;

进样量:用六通进样阀进样 1 mL。

A2 按 A1 色谱分析条件所得到标准气和样品气色谱图。

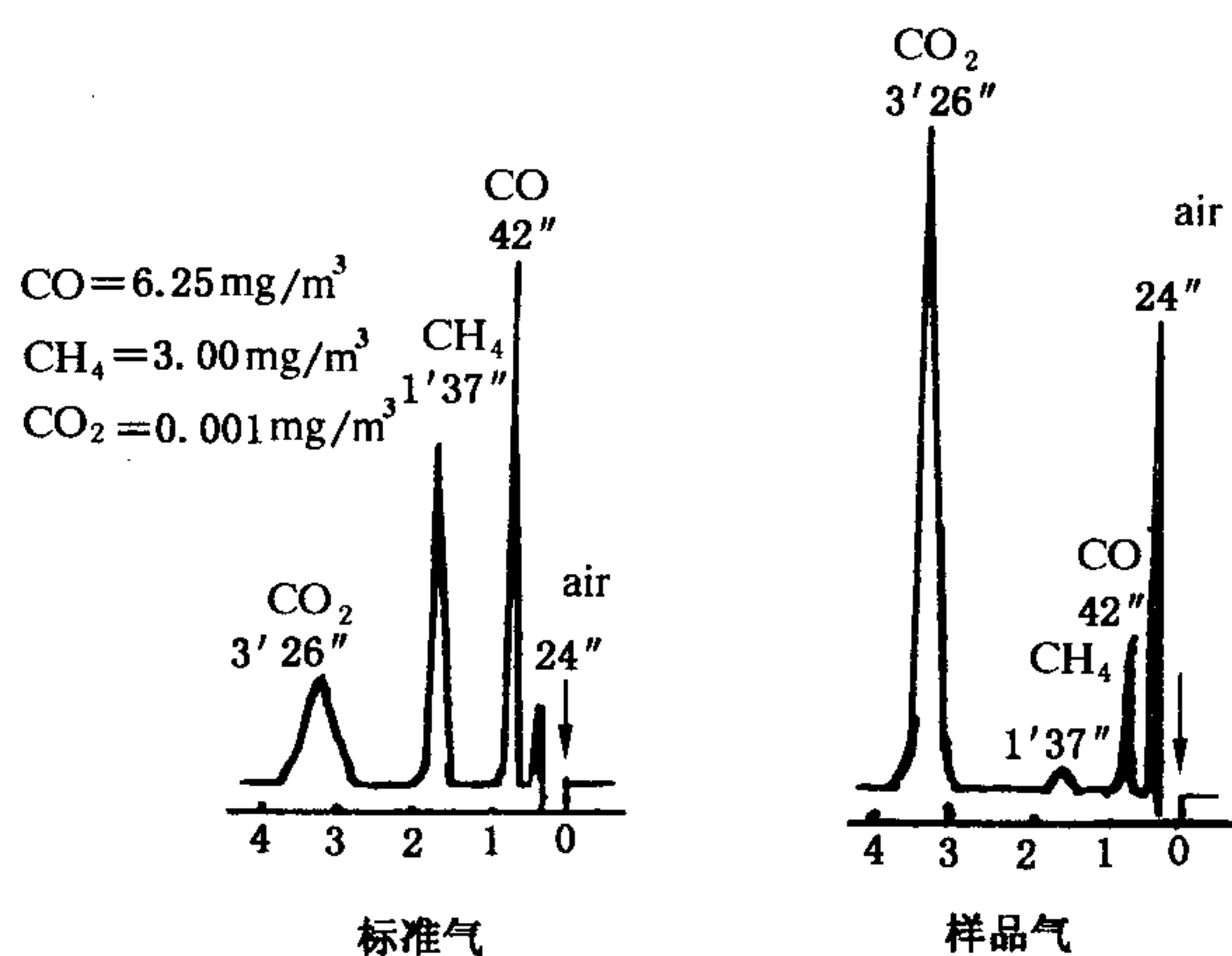


图 A1 标准气和样品气色谱图