

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 35—1999

固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of acetaldehyde—
Gas chromatography

1999-08-18 发布

2000-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法

HJ/T 35—1999

Stationary source emission—Determination of acetaldehyde—
Gas chromatography

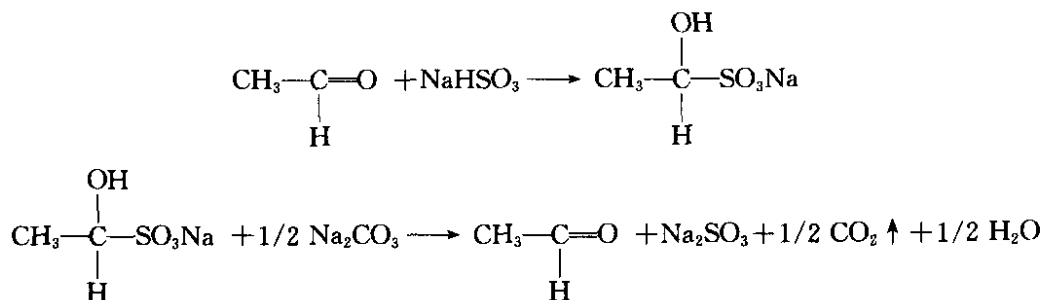
1 适用范围

1.1 本标准适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的乙醛测定。

1.2 当采样体积为 100 L，进样体积为 1 μl 时，乙醛的检出限为 $4 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^3$ ，乙醛的定量测定浓度范围为 $0.14 \text{ mg/m}^3 \sim 30 \text{ mg/m}^3$ 。

2 方法原理

用亚硫酸氢钠溶液采样，乙醛与亚硫酸氢钠发生亲核加成反应，在中性溶液中生成稳定的 α -羟基磺酸盐，然后在稀碱溶液中共热释放出乙醛，经色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器测定，以标准样品色谱峰的保留时间定性，峰高定量。



3 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

GB 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法

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试剂和不含有机物的蒸馏水。

不含有机物蒸馏水的制备：加入少量高锰酸钾的碱性溶液于普通的蒸馏水或去离子水中使呈红紫色，再进行蒸馏即得（在整个蒸馏过程中水应始终保持红紫色，否则应随时补加高锰酸钾）。

4.1 丙酮(CH_3COCH_3)。

4.2 三聚乙醛(CH_3CHO)₃。

4.3 浓盐酸(HCl)： $\rho=1.19 \text{ g/ml}$ 。

4.4 浓硫酸(H_2SO_4)： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。

- 4.5 无水碳酸钠 (Na_2CO_3 , 基准试剂)。
- 4.6 880 气相色谱载体 (酸洗硅烷化硅藻土白色载体) (GCS880 AW DMCS), 80~100 目。
- 4.7 聚乙二醇-20 000 固定液 (PEG-20M)。
- 4.8 亚硫酸氢钠吸收液: $c=10 \text{ g/L}$ 。
10.0 g 亚硫酸氢钠溶于蒸馏水中, 并稀释至 1 000 ml。
- 4.9 碳酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=2.0 \text{ mol/L}$ 。
106 g 碳酸钠溶于蒸馏水中, 并稀释至 500 ml。
- 4.10 饱和氯化钠水溶液。
- 4.11 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.12 羟胺乙醇溶液: $c=21 \text{ g/L}$ 。
2.1 g 盐酸羟胺溶于 10 ml 水中, 用 95% 乙醇稀释到 100 ml。
- 4.13 溴酚蓝指示剂: $c=1 \text{ g/L}$ 。
0.1 g 溴酚蓝溶于 100 ml 20% 的乙醇中。
- 4.14 溴甲酚绿-甲基红指示剂: 3 份 1 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液与 1 份 2 g/L 甲基红乙醇溶液混合。
- 4.15 盐酸标准溶液: $c(\text{HCl})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

配制方法: 量取浓盐酸 (4.3) 1.7 ml, 用水稀释至 1 000 ml, 混匀。

标定方法: 准确称取基准无水碳酸钠 (4.5) (预先在 270~300°C 干燥至恒重) 0.0400 g 三份, 分别放于三个 250 ml 锥形瓶中, 并各加水 50 ml, 使其溶解, 加入溴甲酚绿-甲基红指示剂 (4.14) 10 滴, 以配制好的盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色, 即为终点。

计算:

$$M = \frac{G}{V \times 0.05299}$$

式中: G ——所称碳酸钠的重量, g;

V ——滴定所消耗的盐酸溶液的体积, ml;

0.05299——1/2 毫摩尔 Na_2CO_3 的克数;

M ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L。

4.16 乙醛标准贮备液

在一个 500 ml 容量瓶 (A 瓶) 中, 加入 400 ml 亚硫酸氢钠吸收液 (4.8), 再加入 5.00 ml 新鲜解聚的乙醛, 用亚硫酸氢钠吸收液 (4.8) 稀释至标线 (此乙醛标准贮备液在冰箱中可保存一个月)。与此同时, 吸取 5.00 ml 新鲜解聚的乙醛放入已加有 400 ml 重蒸馏水的 500 ml 容量瓶 (B 瓶) 中, 用重蒸馏水稀释至标线, 用羟胺法标定乙醛溶液的浓度。

解聚方法: 在装有分馏柱的蒸馏装置中加入 50 ml 三聚乙醛 (4.2) 和 0.5 ml 浓硫酸 (4.4), 缓慢加热, 使乙醛在 35°C 以下蒸出, 用一个冰水冷却的接收器收集解聚的新鲜乙醛。

标定方法: 分别吸取 21 g/L 羟胺乙醇溶液 (4.12) 5.00 ml 和 0.1 mol/L NaOH 溶液 (4.11) 10.0 ml 于 100 ml 碘量瓶中, 然后加入 5.00 ml 乙醛水溶液 (4.16, B 瓶), 塞好磨口玻璃塞, 摇匀, 在室温放置 30 min, 然后加 3 滴溴酚蓝指示剂 (4.13) 后, 用 0.02 mol/L 盐酸标准溶液 (4.15) 滴定至兰绿色。同时进行空白试验, 在 5.00 ml 羟胺乙醇溶液 (4.12) 和 10.0 ml NaOH 溶液 (4.11) 中加入 2.0 ml 饱和 NaCl 水溶液 (4.10) 及 3 滴溴酚蓝指示剂 (4.13), 用 0.02 mol/L 盐酸标准溶液 (4.15) 滴定至蓝绿色。另取 20 ml 蒸馏水, 加入 3 滴 0.1% 溴酚蓝指示剂 (4.13), 再滴定至终点。

按下式计算乙醛溶液浓度:

$$\text{乙醛溶液浓度}(\text{CH}_3\text{CHO}, \text{mg/ml}) = \frac{44.05 \times M \times (A - B + C)}{V}$$

式中: V ——所取乙醛水溶液样品的体积, ml;

- M ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;
 A ——空白滴定消耗盐酸标准溶液的体积, ml;
 B ——标定乙醇溶液所消耗盐酸标准溶液的体积, ml;
 C ——蒸馏水滴定所消耗盐酸标准溶液的体积, ml;

44.05——1 mol CH_3CHO 的克数。

4.17 乙醛标准溶液

临用前,把乙醛标准贮备液(4.16 A 瓶)用亚硫酸氢钠吸收液(4.8)逐级稀释成1 000 mg/L和100 mg/L 的标准溶液。

5 仪器

- 5.1 气相色谱仪:具氢火焰离子化检测器。
5.2 色谱柱:长2 m,内径3 mm 的玻璃柱。
5.3 固定相:20%PEG 20 M-GCS880 AW DMCS,80~100 目。
色谱柱的制备方法见附录 B。

5.4 采样仪器

5.4.1 有组织排放监测采样仪器

参考 GB 16157—1996 中 9.3 配置采样仪器。

5.4.1.1 采样管

采用不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯材质,具有适当尺寸的管料作采样管,并具有可加热至120℃ 以上的保温夹套。

5.4.1.2 样品吸收装置

10 ml 多孔玻板吸收管。

5.4.1.3 流量计量装置

见 GB 16157—1996 中 9.3.6。

5.4.1.4 抽气泵

见 GB 16157—1996 中 9.3.7。

5.4.1.5 连接管

聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

5.4.2 无组织排放监测采样仪器

5.4.2.1 引气管

聚四氟乙烯软管,头部接一玻璃漏斗。

5.4.2.2 样品吸收装置

10 ml 多孔玻板吸收管。

5.4.2.3 流量计量装置、抽气泵和连接管

参考 5.4.1 相应部分配置。

6 样品采集和保存

6.1 有组织排放样品采集

6.1.1 采样位置和采样点

按 GB 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 确定采样位置和采样点。

6.1.2 采样装置的连接

参考 GB 16157—1996 中 9.3 图 28,按采样管、样品吸收装置、流量计量装置和抽气泵的顺序连接好采样系统,连接管要尽可能短。按 GB 16157—1996 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

6.1.3 样品采集

将采样管头部塞适量玻璃棉后,插入排气筒采样点,用一支内装 10 g/L NaHSO₃ 溶液 (4.8) 5 ml 的多孔玻板吸收管,以 0.3~0.5 L/min 的流量采样。采样过程中调节夹套温度,以使水气不在管壁凝结。采样时间视乙醛浓度而定。记录采样流量、温度、压力及采样时间等。采样结束后,取下吸收管,密封其进、出口,带回实验室。

6.2 无组织排放样品采集

6.2.1 采样位置和采样点

按 GB 16297—1996 中附录 C 的规定确定无组织排放监控点的位置,或按其他特定的要求确定环境空气采样点。

6.2.2 采样装置的连接

按引气管、样品吸收装置、流量计量装置和抽气泵的顺序连接采样系统,连接管要尽可能短。如无必要,样品吸收装置前可不接引气管。按 GB 16157—1996 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

6.2.3 样品采集

用一支内装 10 g/L NaHSO₃ 溶液 (4.8) 5 ml 的多孔玻板吸收管,在常温下以 1.0 L/min 的流量采样 100 L 以上。同时记录采样温度、压力及采样时间。采样结束后,取下吸收管,密封其进、出口,带回实验室进行分析。

6.3 样品保存

采集好的样品应尽快分析。如不能及时分析,在常温下避光保存,至少可保存 6 天。

7 分析步骤

7.1 色谱条件

柱温: 90°C。

汽化室温度: 140°C;

检测室温度: 140°C;

载气: 纯氮 (99.99%), 流量为 20 ml/min;

燃气: 纯氢 (99.9%), 流量为 50 ml/min;

助燃气: 空气, 流量为 350 ml/min;

进样量: 1 μ l。

标准色谱图 (在上述条件下所得标准色谱图见图 1)。

7.2 校准曲线绘制

取 7 个 10 ml 比色管,按下表配制成乙醛的标准系列。

乙醛的标准系列

管 号	1	2	3	4	5	6	7
乙醛标准溶液 (4.17), ml	100.0 μ g/ml				1 000 μ g/ml		
	0.50	1.00	3.00	5.00	1.00	3.00	5.00
吸收液 (4.8), ml	4.50	4.00	2.00	0	4.00	2.00	0
乙醛含量, μ g	50	100	300	500	1 000	3 000	5 000

以上各管中加入 2.0 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液 (4.9) 0.50 ml, 摇匀, 按所用气相色谱仪的操作规程, 用微量进样器分别吸取 1 μ l 标准系列溶液, 在相同色谱条件下测定各标准溶液的色谱峰高, 以峰高为纵坐标, 乙醛含量为横坐标绘制校准曲线, 并计算校准曲线的线性回归方程式。

7.3 样品测定

将吸收管中的吸收液转移至 10 ml 比色管 (带 5 ml 刻度) 中, 用少量 10 g/L NaHSO₃ 溶液 (4.8) 洗

涤吸收管，洗涤液并入 10 mL 比色管中，并定容至 5 mL 刻度，然后加入 2.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液 (4.9) 0.50 mL，摇匀，以下按绘制校准曲线相同步骤进行样品测定。

8 计算和结果表示

8.1 定性分析

按乙醛标准样品色谱峰的保留时间定性（参见标准色谱图）。

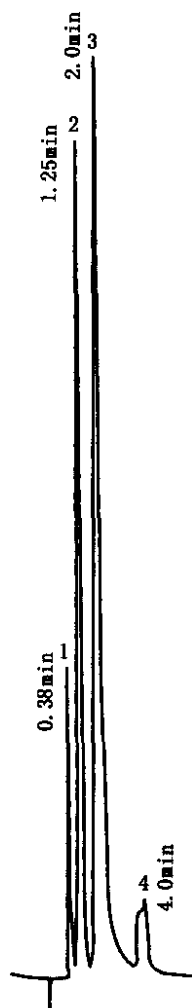


图 1 乙醛的标准色谱图

图中：1—乙醛；2—丙酮；3—甲醇+乙醇；4—水

若首次分析成分复杂的样品，并对定性结果存有疑虑时，应采用双柱定性。详见本标准附录 A。

若用双柱定性后，对结果仍有疑虑，可采用色谱/质谱分析或其他方法作进一步定性。

8.2 定量分析

8.2.1 校准曲线法

根据测得乙醛峰高，直接在校准曲线上查得样品溶液中乙醛的含量 $c_{\text{样}}$ ，或由回归方程式计算样品溶液中乙醛的含量 $c_{\text{样}}$ ，再按下式计算气体样品中乙醛的浓度 c 。

$$c(\text{CH}_3\text{CHO}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{c_{\text{样}}}{V_{\text{nd}}} = \frac{h}{bV_{\text{nd}}}$$

式中： $c_{\text{样}}$ ——样品溶液中乙醛的含量， μg ；

h ——样品溶液中乙醛的色谱峰高， mm ；

V_{nd} ——标准状态下的干采气体积， L ；

b ——回归方程的斜率。

在应用校准曲线法进行定量分析时，任何一次开机分析样品，都应首先绘制校准曲线，然后每分析5~10个样品（根据仪器的稳定情况而定）插入一校准曲线中浓度适当的标准样品，其测值与原先的测值比较，相对偏差应小于5%，否则应重新绘制校准曲线。

8.2.2 单点比较法

用单点比较法进行定量分析时，应具备如下条件：

标准溶液的响应值应与被测样品溶液的响应值接近；

标准溶液与样品溶液同时进行分析，进样体积相同；

一个样品连续进样两次，其测定值的相对偏差小于5%。

取两次测定平均值，按下式计算气体样品中乙醛的浓度 c ：

$$c(\text{CH}_3\text{CHO}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{h_{\text{样}} c_{\text{标}}}{h_{\text{标}} V_{\text{nd}}}$$

式中： $h_{\text{样}}$ ——样品溶液中乙醛的色谱峰高， mm ；

$h_{\text{标}}$ ——标准溶液中乙醛的色谱峰高， mm ；

$c_{\text{标}}$ ——标准溶液中乙醛的含量， μg ；

V_{nd} ——标准状态下干采气体积， L 。

按 GB 16157—1996 中 10.1 或 10.2 计算 V_{nd} 。

如用峰面积定量，峰高 h 改为峰面积 A 。

8.3 乙醛有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算乙醛的“排放浓度”。

8.4 乙醛有组织排放的“排放速率 (kg/h)”计算

按 GB 16157—1996 中 11.4 计算乙醛的“排放速率”。

8.5 乙醛的“无组织排放监控浓度值”计算

8.5.1 按下式计算一个无组织排放监控点的乙醛平均浓度

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

式中： c ——一个无组织排放监控点的乙醛浓度平均值；

c_i ——一个样品的乙醛浓度；

n ——一个无组织排放监控点采集的样品数目。

8.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C.2.3 计乙醛的“无组织排放监控浓度值”。

9 精密度和准确度

9.1 统一样品的精密度和准确度

用 10 g/L NaHSO_3 溶液 (4.8) 配制的含乙醛分别为 74.0 mg/L (在采样体积为 100 L 时，相当浓度为 3.70 mg/m^3) 和 370.0 mg/L (在采样体积为 100 L 时，相当浓度为 18.5 mg/m^3) 的统一样品，经五个实验室分析，得到方法的精密度和准确度数据见下表：

统一样品配制浓度, mg/L		74.0	370.0
测定总平均值, mg/L		73.6	364.9
精 密 度	重复性标准偏差, mg/L	1.6	7.8
	重复性相对标准偏差, %	2.2	2.1
	重复性, mg/L	4.5	22
	再现性标准偏差, mg/L	2.5	12
	再现性相对标准偏差, %	3.4	3.3
	再现性, mg/L	6.9	34
准 确 度	相对误差, %	-5.0~2.3 (均值为-0.5)	-5.5~1.4 (均值为-1.4)
	加标回收率, %	93.8~101 (均值为97.4)	92.0~103 (均值为96.5)

9.2 实际样品的精密度和准确度

在同一时间、同一采样点统一采集并发放的无组织排放和有组织排放样品, 经五家实验室分析, 相对标准偏差分别为 9.5% 和 10%, 加标回收率分别为 90.8%~126% (均值为 103%) 和 89.0%~118% (均值为 98.2%)。

10 说明

10.1 本方法选定的色谱条件下, 样品中的甲醛、甲醇、乙醇、丙酮、甲酸、乙酸等有机化合物对乙醛的测定均无干扰。

10.2 市售乙醛仅仅是 400 g/L 的水溶液 (分析纯), 而且还有聚合物存在, 故不能作为标准样品直接使用, 必须标定其准确含量。

10.3 用羟胺法标定乙醛溶液的浓度时, 空白滴定可作为在滴定样品时观测指示剂终点颜色的对照标准。为了对照准确, 必须使得在终点时, 两者溶液的体积相等。所以在样品滴定接近终点之前, 应补充加入一定量的蒸馏水, 然后将样品溶液继续滴定至终点。同时, 由于蒸馏水的 pH 值比滴定至终点时溶液的 pH 值高得多, 所以必须另取 20 mL 蒸馏水, 加入 3 滴 1 g/L 溴酚蓝指示剂, 再滴定至终点。由此可以计算出因加入水而消耗的盐酸量的毫升数。

10.4 乙醛是一种易燃、易挥发的危险品, 在制备新鲜乙醛时, 应当防止乙醛外溢, 应用水浴加热, 不能直接加热, 而且应用冰浴接收装置, 将接收管的尾气通入下水道。

10.5 当室温较低时, 2.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液会析出 Na_2CO_3 晶体, 所以, 在冬天需用温水浴加热使其溶解后方可使用。

10.6 在较高气温下, 连续长时间采集环境空气中乙醛时, 如吸收液体积有明显减少, 需适当补加吸收液, 使吸收液的体积维持在 5 ml 左右。

用 407 有机担体填充柱作乙醛辅助定性

A1 当首次分析成份复杂的样品,对定性结果存有疑虑时,可用 407 有机担体填充柱作乙醛的辅助定性。

A2 色谱条件

A2.1 色谱柱:长 3 m、内径 3 mm 的玻璃柱。

A2.2 固定相:407 有机担体,80~100 目。

A2.3 检测器:氢火焰离子化检测器。

A2.4 柱温:100°C;

A2.5 汽化室温度:150°C;

A2.6 检测室温度:150°C;

A2.7 载气 (N₂) 流量:20 ml/min;

A2.8 燃气 (H₂) 流量:35 ml/min;

A2.9 助燃气 (空气) 流量:300 ml/min。

A2.10 进样量:1 μ l。

A3 标准色谱图

在上述条件下得到乙醛和其他物质的色谱图 (附保留时间) 见图 A1。

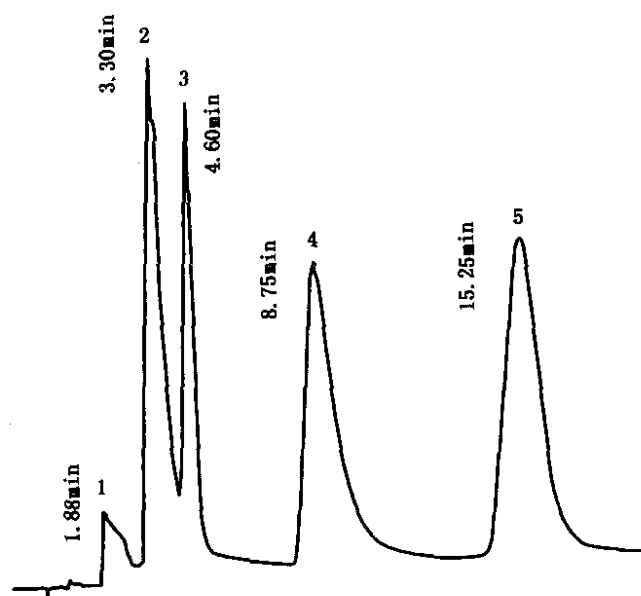


图 A1 乙醛的分离色谱图

图中: 1—水; 2—甲醇; 3—乙醛; 4—乙醇; 5—丙酮

色谱柱的制备和处理

B1 固定液涂渍的方法

按载体 (GCS 880 AW DMCS) 重量的 20% 准确称取一定量的固定液 (PEG20M), 溶解在丙酮中, 待完全溶解后, 倒入载体, 使载体刚好浸没在溶液中, 轻轻摇动容器, 让溶剂均匀挥发, 待溶剂全部挥发后, 即可装柱。

B2 固定相的填充方法

将色谱柱的尾端 (接检测器一端) 用玻璃棉塞住, 接真空泵, 柱的另一端通过软管接一小漏斗。启动真空泵后, 使固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内, 边装边轻敲色谱柱, 使固定相在色谱柱内填充均匀并且紧密, 填充完毕后, 用玻璃棉塞住色谱柱的另一端。

B3 色谱柱的老化

将填充好的色谱柱接装于色谱仪器上, 柱的尾端不接检测器, 在 170°C 以低流速 20 ml/min 通氮气, 连续老化 24 h 以上。

附加说明:

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由华东师范大学环境科学系负责起草。

本标准主要起草人: 翟建国、徐伯兴、冯贻华、龚书椿。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。