

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 34—1999

固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of vinyl chloride—
Gas chromatography

1999-08-18 发布

2000-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

目 次

1 适用范围	(1)
2 方法原理	(1)
3 引用标准	(1)
4 试剂和材料	(1)
5 仪器	(1)
6 样品采集和保存	(2)
7 分析步骤	(3)
8 计算和结果表示	(3)
9 精密度和准确度	(5)
10 说明	(5)
附录 A(标准的附录)	(6)
附录 B(标准的附录)	(7)
附加说明	(7)

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中氯乙烯的测定

气相色谱法

HJ/T 34—1999

Stationary source emission—Determination of vinyl chloride—
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氯乙烯测定。

1.2 当色谱进样量为 3 ml 时,方法的检出限为 0.08 mg/m³,定量测定的浓度下限为 0.26 mg/m³,上限可达 1×10⁴ mg/m³ 浓度范围。

2 方法原理

氯乙烯用注射器直接进样,经色谱柱分离后,被氢火焰离子化检测器测定,以色谱峰的保留时间定性,峰高(或峰面积)定量。

3 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中的引用而构成为本标准的条文:

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体污染物采样方法

4 试剂和材料

4.1 色谱固定液:苯基(50%)甲基硅酮(OV17),色谱试剂。

4.2 载体:硅藻土 101 硅烷化 80~100 目。

4.3 载气:纯氮(体积分数为 99.99%)。

4.4 燃烧气:纯氢(体积分数为 99.9%)。

4.5 助燃气:空气。

4.6 丙酮:分析纯。

4.7 氯乙烯标准气:10~100 mg/m³。

标准气的稀释方法(参照《空气和废气监测分析方法》(1990) P42)

100 ml 的全玻璃注射器(预先检测气密性不要漏气)中放入几块聚四氟乙烯塑料片,注射器内有精确体积的空气或氮气,在注射器口套上一个硅橡胶帽,根据需要的气体浓度,用小容量注射器,精确的取一定量的标准气,注入 100 ml 针筒内,摇动,使塑料片反复振动,使混合气均匀。每种标准气的稀释重复操作二次取其平均值,其相对误差应小于 5%。

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

5.2.1 柱特征:长 2 m,内径 3 mm 的不锈钢或玻璃填充柱。

5.2.2 液相载荷量：OV17：载体=3%。

5.2.3 色谱柱的填充和老化方法：见附录 B。

5.3 采样仪器

5.3.1 有组织排放监测采样仪器

参照 GB 16157—1996 中 9.3 配置采样仪器

5.3.1.1 采样管

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为采样管，并附有可加热至 120℃ 以上的保温夹套。

5.3.1.2 取样装置

100ml 全玻璃注射器。

5.3.1.3 流量计量装置

见 GB 16157—1996 中 9.3.6。

5.3.1.4 抽气泵

见 GB 16157—1996 中 9.3.7。

5.3.1.5 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。

5.3.2 无组织排放监测采样仪器

100 ml 全玻璃注射器。

5.3.3 贮气袋：铝箔复合薄膜气袋。

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

参照 GB 16157—1996 中 9.3 图 30，按采样管、取样装置、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

在采样管头部塞适量无碱玻璃棉，并将其伸入排气筒采样点，启动抽气泵，首先将采样系统管路用排气筒内的气体充分清洗，然后抽动注射器，反复抽洗 5~6 次后，抽满所需体积的气体。迅速用橡皮帽（最好内衬聚四氟乙烯薄膜）密封，带回实验室。

也可将注射器中的样品气充入贮气袋（5.3.3）中存放。

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 样品采集

在采样点现场，先将采样注射器反复抽洗 5~6 次后，抽满现场空气，迅速密封注射器口，带回实验室分析。

若有需要，可用注射器多次抽吸样品气，将其注入贮气袋后，带回实验室。

6.3 样品保存

采集好的样品应避免受热和避光保存，并应于采样后两天内分析完毕。

7 分析步骤

7.1 色谱条件

柱温：35℃。

检测器温度：120℃。

载气流量：35 ml/min。

燃气流量：40 ml/min。

助燃气流量：400 ml/min。

燃气和助燃气流量可依据仪器情况作适当调整。

7.2 绘制校准曲线

按本标准 4.7 的方法，配制 4~5 个浓度的标准气。用 1 ml 注射器抽取配制好的标准气进样分析。每个浓度的标准气重复进样 3 次，取峰高（或峰面积）的平均值和对应的标准气浓度绘制校准曲线，并计算得到校准曲线的线性回归方程。

7.3 样品测定

用 1 ml 注射器抽取贮存于铝箔袋或 100 ml 注射器中的样品气，反复置换清洗 3 次后，取 1~3 ml 样品气进样分析。每个样品平行分析二次，取峰高平均值。

8 计算和结果表示

8.1 定性分析

根据氯乙烯标准样品色谱峰的保留时间定性（参见图 1）。

初次分析成份复杂的样品，对定性结果存有疑虑者，应采用双柱定性，辅助定性的方法见附录 A。

若经双柱定性后，对定性结果仍存有疑虑时，应采用色谱/质谱或其他适当的方法作进一步定性。

8.2 定量分析

8.2.1 校准曲线法

根据测得的峰高，从校准曲线上查得氯乙烯的浓度，或由回归方程计算氯乙烯的浓度。计算式如下：

$$c_{\text{样}} = (h_{\text{样}} - a) / b$$

如样品经稀释，则

$$c_{\text{样}} = K \times c_{\text{样}}$$

式中： $c_{\text{样}}$ ——样品气中氯乙烯的浓度，mg/m³；

$c_{\text{样}}$ ——稀释后样品气中氯乙烯的浓度，mg/m³；

$h_{\text{样}}$ ——样品气中氯乙烯的色谱峰高（或峰面积），mm；

K ——样品的稀释倍数；

a, b ——分别为校准曲线的截距和斜率。

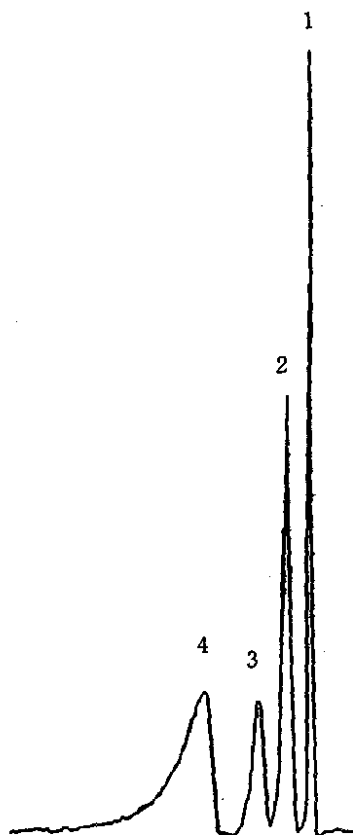


图1 标准色谱图

1—乙炔+乙烯 保留时间 25 s 2—氯乙烯 保留时间 38 s
3—氯乙烷 保留时间 57 s 4—乙醛 保留时间 1 min 35 s

每次开机进行样品分析之前，均应首先绘制校正曲线。以后每分析 5~10 个样品（依据仪器的稳定程度而定）插入一个校准曲线中浓度适当的标准气样品，其测值（峰高或峰面积）与原测值比较，变化小于±5%，可继续进行样品分析，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，应具备下列条件：

方法的线性好，截距可忽略不计；

标准气浓度的响应值与被测样品的响应值接近；

标准气与样品气应同时，在同样条件下进行分析，进样体积相同；

一个样品连续进样两次，其测定值相对偏差小于±5%。

取两次测定平均值，按下式计算样品气中氯乙烯浓度。

$$c_{\text{样}} = (h_{\text{样}} \times c_{\text{标}}) / h_{\text{标}}$$

式中： $c_{\text{样}}$ ——样品气中氯乙烯的浓度，mg/m³；

$c_{\text{标}}$ ——标准气中氯乙烯的浓度，mg/m³；

$h_{\text{样}}$ ——样品气中氯乙烯的测定峰高（或峰面积）；

$h_{\text{标}}$ ——标准气中氯乙烯的测定峰高（或峰面积）。

8.3 氯乙烯有组织排放的“排放浓度”计算

8.3.1 标准状态下样品干采气

在计算氯乙烯的“排放浓度”之前，首先要将按 8.2.1 和 8.2.2 计算得到的氯乙烯实测浓度按 GB

16157—1996 中 10.3 换算成为标准状态下的样品干采气体积浓度。

8.3.2 氯乙烯有组织排放的“排放浓度”计算

由监测期间所采集的样品个数，按照 GB 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算氯乙烯的“排放浓度”。

8.4 氯乙烯有组织排放的“排放速率”计算

按 GB 16157—1996 中 11.4 计算氯乙烯的“排放速率”。

8.5 氯乙烯的“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氯乙烯平均浓度

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

式中： $\bar{c}$ ——一个无组织排放监控点的氯乙烯浓度平均值；

c_i ——一个样品的氯乙烯浓度（已换算为标、干采气体积）；

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 C2.3 计算氯乙烯的“无组织排放监控浓度值”。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

五个实验室分别测定浓度为 51.1 mg/m³ 和 1.24 mg/m³ 的统一样品，测定结果的精密度如下表所示。

	mg/m ³	
统一样品浓度	51.1	1.24
重复性标准偏差	0.59	0.04
重复性相对标准偏差	1.2%	3.2%
重复性	1.65	0.10
再现性标准偏差	0.77	0.05
再现性相对标准偏差	1.5%	4.0%
再现性	2.18	0.15

五个实验室测定无组织排放实际样品的室内相对标准偏差于 1.0%~4.8% 之间；测定有组织排放实际样品的室内相对标准偏差于 0.7%~4.1% 之间。

9.2 准确度

五个实验室测定浓度为 51.1 mg/m³ 和 1.24 mg/m³ 的统一样品，测定总均值的相对误差分别为 1.3% 和 2.9%；五个实验室的测定均值相对误差分别于 0.5%~3.0% 和 2.1%~4.2% 之间。

10 说明

10.1 市售标准气浓度单位常以 $\mu\text{mol/mol}$ 表示，其与 mg/m³ 之间的换算按下式进行。

$$\text{mg/m}^3 = A \times \mu\text{mol/mol}$$

对于氯乙烯， $A_0 = 2.76$ (0 °C)； $A_{20} = 2.58$ (20 °C)。

10.2 如有三种以上不同浓度的氯乙烯标准气（钢瓶），且浓度适当，可直接用标准气绘制校准曲线，不再配制标准系列。

10.3 丁二烯（1.2）和丁二烯（1.3）的存在对氯乙烯色谱峰有干扰，此时应按本标准附录 A 中 A.5 进行分析。

用 GDX-105 填充柱作氯乙烯辅助定性

A1 首次分析成份复杂的样品, 并对定性结果存有疑虑时, 可用 GDX-105 填充柱作氯乙烯的辅助定性。

A2 色谱柱特征参数

A2.1 柱长: 1.2 m

A2.2 柱内径: 3 mm

A2.3 材质: 不锈钢或玻璃

A2.4 色谱柱: GDX-105 (80~100 目)

A3 色谱条件

A3.1 柱温: 100 °C

A3.2 检测器温度: 120 °C

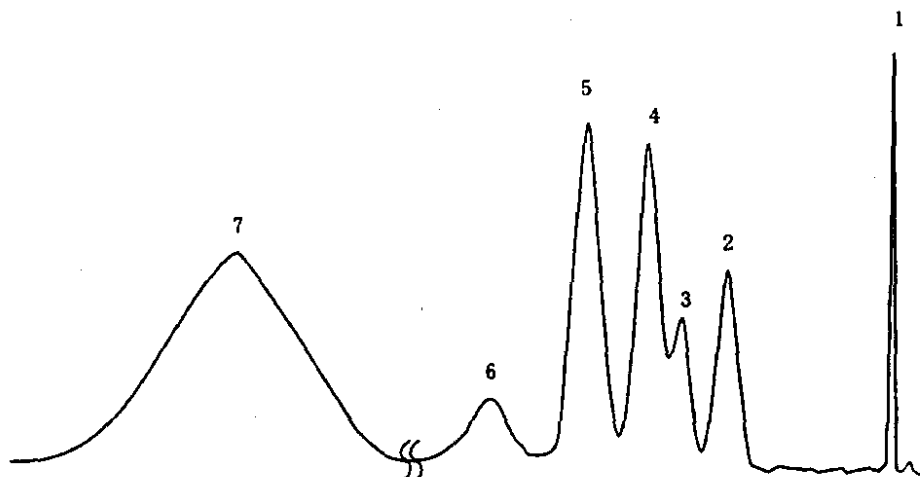
A3.3 汽化室温度: 50 °C

A3.4 载气流速: 50 ml/min

A3.5 其它色谱条件同本标准 7.1

A4 标准色谱图

在上述规定条件下, 所得标准色谱图如下:



1-乙炔+乙烯	保留时间 45 s	2-氯乙烯	保留时间 4 min11 s
3-乙醛	保留时间 5 min35 s	4-丁二烯 (1, 3)	保留时间 6 min10 s
5-丁二烯 (1, 2)	保留时间 7 min24 s	6-氯乙烷	保留时间 8 min5 s
7-1, 1 二氯乙烷	保留时间 28 min2 s		

A5 当确定组分内有丁二烯 (1, 2) 或丁二烯 (1, 3) 存在时, 可按照 A2、A3 条件定量。当色谱进样量为 3 ml 时, 其检出限为 0.8 mg/m³, 定量测定的浓度下限为 2.5 mg/m³, 测定上限 1×10³ 浓度范围 (1000 mg/m³)。

色谱柱的填充和老化方法

B1 固定液的涂渍

根据载体的重量称取一定量的固定液 (4.1) 准确至 10mg, 溶解在丙酮中, 待完全溶解后, 倒入载体 (4.2), 使载体刚好浸没在溶液中, 在红外线灯下轻轻搅动, 让溶剂均匀挥发, 待溶剂挥发后, 置于 100 °C 烘箱中 2 h, 让残剩的溶剂全部挥发干净, 冷却后即涂渍完毕。

B2 色谱柱的填充方法

柱的一端用玻璃棉塞柱, 接真空泵。柱的另一端通过软管接漏斗, 将固定相通过漏斗慢慢装入色谱柱内。在装填固定相时开动真空泵抽吸, 同时用按摩器敲击柱, 使固定相在色谱柱内填充均匀紧密。填充完毕后用玻璃棉塞住色谱柱的另一端。为防止真空泵油倒抽进入色谱柱, 在色谱柱和泵之间联接缓冲瓶。

B3 色谱柱的老化

把色谱柱的一端接入色谱仪的载气入口; 另一端与大气相通 (即不接入与检测器相连的接口), 用较低的载气流速 (15 ml/min), 柱箱温度 100 °C, 时间 8 h 即可。

附加说明:

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由上海计量测试技术研究所负责起草。

本标准主要起草人: 包珠娣、杨亚灵。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。