

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

代替 HJ/T 37—1999

固定污染源废气 乙腈和丙烯腈 的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of acetonitrile and
acrylonitrile—Gas chromatography

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	3
2 规范性引用文件	3
3 方法原理	3
4 干扰和消除	3
5 试剂和材料	4
6 仪器和设备	4
7 样品	5
8 分析步骤	6
9 结果计算与表示	7
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源废气和无组织排放监控点空气中乙腈和丙烯腈的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气和无组织排放监控点空气中乙腈和丙烯腈的气相色谱法。

本标准是对《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》（HJ/T 37-1999）的修订，本次为第一次修订。主要修订内容如下：

- 标准名称变更为《固定污染源废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法》；
- 增加了乙腈作为目标化合物；
- 完善了方法的检出限、试剂和材料、仪器和设备；
- 增加了质量保证和质量控制要求。

自本标准实施之日起，《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》（HJ/T 37-1999）同时废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织修订。

本标准起草单位：山东省生态环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、江苏康达检测技术股份有限公司、浙江省生态环境监测中心、中国测试技术研究院化学研究所、山东省济南生态环境监测中心、山东省潍坊生态环境监测中心（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法

警告：实验中使用的溶剂和试剂均具有一定毒性，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中乙腈和丙烯腈的气相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中乙腈和丙烯腈的测定。

固定污染源有组织排放废气采样体积为 10 L，解吸液体积 8.00 ml 时，乙腈和丙烯腈的方法检出限分别为 0.3 mg/m³ 和 0.2 mg/m³，测定下限分别为 1.2 mg/m³ 和 0.8 mg/m³；无组织排放监控点空气采样体积为 30 L，解吸液体积 8.00 ml 时，乙腈和丙烯腈的方法检出限分别为 0.09 mg/m³ 和 0.07 mg/m³，测定下限分别为 0.36 mg/m³ 和 0.28 mg/m³。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 375 环境空气采样器技术要求及检测方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 1405 排污单位污染物排放口监测点位设置 技术规范

3 方法原理

固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中的乙腈和丙烯腈经活性炭吸附剂富集，溶剂解吸。解吸液经气相色谱分离，氢火焰离子化检测器（FID）检测，以保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

对于复杂基质样品，必要时可采用极性不同的色谱柱或使用气相色谱/质谱（GC/MS）定性确认。

5 试剂和材料

5.1 二硫化碳 (CS_2)：分析纯。

5.2 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)：色谱纯。

5.3 二硫化碳-丙酮混合溶液：二硫化碳 (5.1) 和丙酮 (5.2) 等体积比例混合，临用现配。

5.4 乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)： $w \geq 99.5\%$ 。

5.5 丙烯腈 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$)： $w \geq 99.5\%$ 。

5.6 标准贮备溶液： $\rho = 10.0 \text{ mg/ml}$ 。

称取乙腈 (5.4) 和丙烯腈 (5.5) 各 0.100 g 于少量二硫化碳-丙酮混合溶液 (5.3) 中，用二硫化碳-丙酮混合溶液 (5.3) 定容至 10 ml，4 °C 以下避光冷藏密封保存，可保存 1 个月。亦可购买市售商品化试剂。

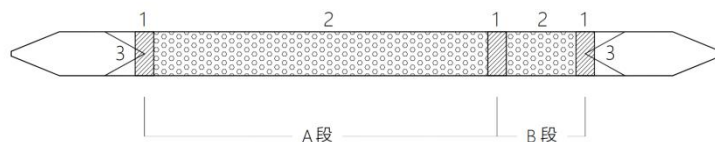
5.7 标准使用溶液：

标准使用溶液 I： $\rho = 1.00 \text{ mg/ml}$ ；

标准使用溶液 II： $\rho = 100 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

分别移取一定量的标准贮备溶液 (5.6)，用二硫化碳-丙酮混合溶液 (5.3) 稀释、混匀定容。4 °C 以下避光冷藏密封保存，可保存 1 个月。

5.8 活性炭吸附管：玻璃材质，160 mm (长) $\times$ 8 mm (外径)，内装两段粒径为 380 μm ~ 830 μm (40 目 ~ 20 目) 的椰壳活性炭，其中 A 段 800 mg，B 段 200 mg 详见图 1。亦可购买市售商品化采样管。



1——玻璃棉；2——活性炭；3——V 型弹簧夹；A 段——800 mg 活性炭；B 段——200 mg 活性炭。

图1 活性炭吸附管

5.9 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.10 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.11 助燃气：空气，经变色硅胶除湿和脱烃管除烃，或经 5Å 分子筛净化的无油压缩空气。

6 仪器和设备

6.1 烟气采样器：包括采样枪、气水分离装置、吸附管、流量控制器和抽气泵等。采样流量范围 0.1 L/min ~ 1.0 L/min，采样枪应具备加热和保温功能，加热温度不低于 120 °C $\pm$ 5 °C。其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 相关要求。

6.2 空气采样器：采样流量范围 0.1 L/min ~ 1.5 L/min。其他性能和技术指标应符合 HJ/T 375 相关要求。

6.3 气相色谱仪：具有毛细管分流/不分流进样口，具备载气恒流或恒压功能，柱箱可程序

升温，配备 FID 检测器。

6.4 毛细管色谱柱：规格为 30 m（柱长）×0.53 mm（内径）×1.00 μm（膜厚），固定液为 100%聚乙二醇，或其他等效毛细管色谱柱。

6.5 分析天平：实际分度值 0.1 mg。

6.6 具塞玻璃试管：5 ml、10 ml。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 固定污染源废气样品

固定污染源废气采样位置、采样点、采样频次和采样时间的确定，以及排气参数的测定和采样操作执行 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 1405 相关要求。开启加热采样管电源，采样时将采样管加热并保持在 120 °C ± 5 °C（有防爆安全要求的除外），敲开活性炭吸附管（5.8）两端封口与烟气采样器（6.1）相连接，以 0.5 L/min 流量采样，采样体积至少为 10 L。采样结束后，立即密封吸附管两端，避光保存。

注1：在采集低浓度废气排放样品时，采样体积可设为30 L。

注2：高湿废气可在吸附管前串接气水分离装置，除去烟气中的水分。

7.1.2 无组织排放监控点空气样品

无组织排放监控点空气采样位置、监控点数目、采样频次、采样时间和采样操作执行 HJ/T 55 和 HJ 194 的相关规定。

采样时，敲开活性炭吸附管（5.8）两端封口，吸附管 B 端与空气采样器（6.2）相连接，吸附管 A 端水平或垂直向上安放在采样位置，以 0.5 L/min 流量采样，采样体积至少为 30 L。采样结束后立即密封吸附管两端，避光保存。

7.1.3 全程序空白样品

每次采样时应至少带一支活性炭吸附管（5.8）作为全程序空白样品。吸附管敲开两端封口后立即密封，随同批次已采集样品的吸附管一同存放并带回实验室分析。

7.2 样品保存

采集样品的吸附管室温下避光保存，可保存 3 d；4℃下冷藏保存，可保存 7d。

7.3 试样的制备

将采集样品的吸附管去掉两端密封胶帽，用一根带钩的铁丝取出压在 A 段玻璃棉上的 V 字型弹簧夹，将 A 段和 B 段吸附剂分别转移至干燥的 10 ml 和 5 ml 具塞玻璃试管中，并分别加入 8.00 ml 和 2.00 ml 二硫化碳-丙酮混合溶液（5.3），迅速盖紧试管塞，不断轻轻振摇试管，使二硫化碳-丙酮混合溶液（5.3）与吸附剂充分混合，室温下解吸 1 h，取上清液，置

于样品瓶内，4℃下冷藏密封保存，1个月内完成测定。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 全程序空白试样的制备

按照与试样的制备（7.3）相同的步骤制备全程序空白试样。

7.4.2 实验室空白试样的制备

取同批次空白活性炭吸附管（5.8），按照与试样的制备（7.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

进样口温度：220℃；FID 温度：220℃；色谱柱升温程序：初始温度 50℃，以 6℃/min 升至 80℃，再以 30℃/min 升至 180℃，保持 2 min；载气（5.9）流量：5.0 ml/min；燃烧气（5.10）流量：40 ml/min；助燃气（5.11）流量：400 ml/min；尾吹气流量：40 ml/min；分流比：2:1；进样量：1.0 µl。

8.2 校准

8.2.1 标准曲线的建立

取乙腈和丙烯腈标准使用溶液（5.7），用二硫化碳-丙酮混合溶液（5.3）配制成质量浓度分别为 1.00 µg/ml、2.00 µg/ml、5.00 µg/ml、8.00 µg/ml、10.0 µg/ml 或 10.0 µg/ml、20.0 µg/ml、50.0 µg/ml、100 µg/ml、500 µg/ml 的标准系列溶液（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定，以标准系列中目标化合物的质量浓度为横坐标，与其对应的峰面积（或峰高）为纵坐标，建立校准曲线。

8.2.2 标准色谱图

本标准仪器参考条件（8.1）下，浓度为 50 µg/ml 的目标化合物色谱图见图 2。

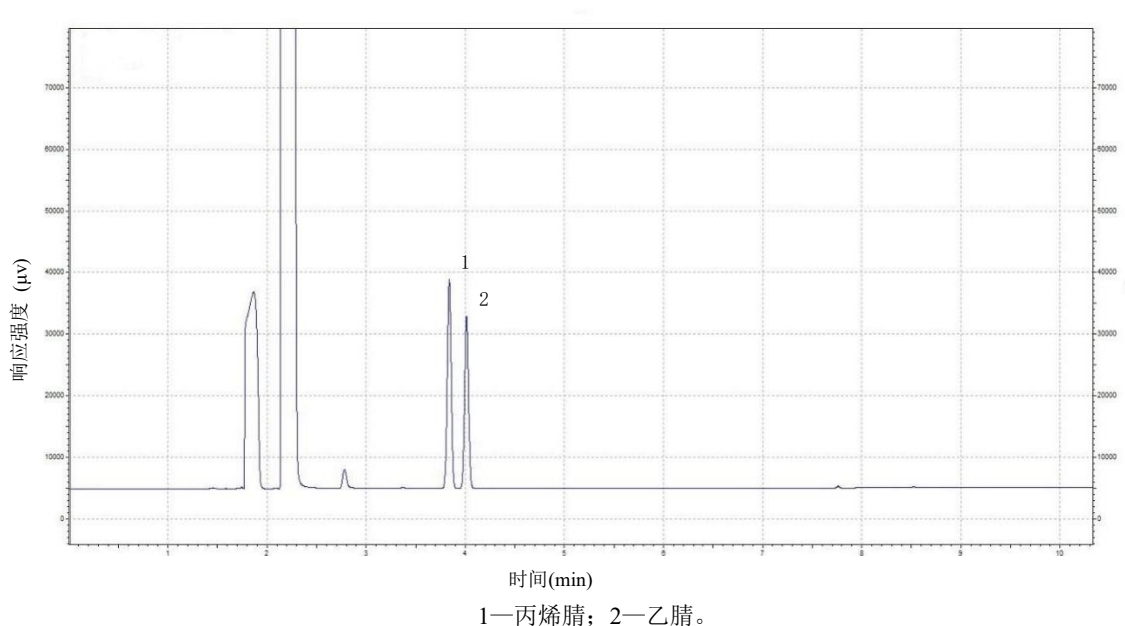


图 2 乙腈和丙烯腈的标准色谱图 ($\rho=50 \mu\text{g/ml}$)

8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立 (8.1) 相同的仪器条件测定试样 (7.3)。

8.4 空白试样的测定

按照与标准曲线的建立 (8.1) 相同的仪器条件测定空白试样 (7.4)。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间进行定性。

样品分析前, 确定保留时间范围为 $t \pm 3S$ 。t 为初始校准时各浓度水平目标化合物的保留时间均值, S 为初始校准时各浓度水平目标化合物保留时间的标准偏差。样品分析时, 目标化合物应在保留时间范围 $t \pm 3S$ 内出峰。

9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度, 按照公式 (1) 进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{iA}V_A + \rho_{iB} \times V_B}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中: ρ_i —固定污染源废气样品中目标化合物的质量浓度, mg/m^3 ;

ρ_{iA} —由标准曲线计算的 A 段吸附剂中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/ml}$;

ρ_{iB} —由标准曲线计算的 B 段吸附剂中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/ml}$;

V_A —解吸 A 段吸附剂使用的溶剂体积, ml ;

V_B ——解吸 B 段吸附剂使用的溶剂体积, ml;

V_{nd} ——标准状态 (101.325Kpa, 273.15K) 下干气采样体积, L。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对乙腈和丙烯腈浓度为 0.530 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 共 3 个浓度的空白气体加标样品重复测定 6 次: 其中, 乙腈的实验室内相对标准偏差范围分别为 3.2%~7.0%、2.0%~5.0%和 0.79%~9.7%, 实验室间相对标准偏差分别为 8.4%、11%和 6.3%, 重复性限分别为 0.077 mg/m³、0.91 mg/m³ 和 13 mg/m³, 再现性限分别为 0.14 mg/m³、2.6 mg/m³ 和 18 mg/m³; 丙烯腈的实验室内相对标准偏差范围分别为 2.4%~5.9%、2.3%~13%和 1.2%~13%, 实验室间相对标准偏差分别为 7.7%、10%和 6.1%, 重复性限分别为 0.062 mg/m³、1.5 mg/m³ 和 15 mg/m³, 再现性限分别为 0.12 mg/m³、2.7 mg/m³ 和 19 mg/m³。

6 家实验室分别对乙腈浓度为 0.500 μmol/mol 和 10.0 μmol/mol 共 2 个浓度的模拟实际气体样品 (相当于质量浓度为 0.916 mg/m³ 和 18.3 mg/m³) 重复测定 6 次, 实验室内相对标准偏差范围分别为 2.6%~11%和 2.8%~10%, 实验室间相对标准偏差分别为 9.4%和 11%, 重复性限分别为 0.15 mg/m³ 和 2.7 mg/m³, 再现性限分别为 0.25 mg/m³ 和 5.4 mg/m³; 6 家实验室分别对丙烯腈浓度为 0.500 μmol/mol 和 10.0 μmol/mol 共 2 个浓度的模拟实际气体样品 (相当于质量浓度为 1.18 mg/m³ 和 23.7 mg/m³) 重复测定 6 次, 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.7%~18%和 2.1%~7.2%, 实验室间相对标准偏差分别为 12%和 7.7%, 重复性限分别为 0.28 mg/m³ 和 3.0 mg/m³, 再现性限分别为 0.43 mg/m³ 和 5.2 mg/m³。

10.2 正确度

6 家实验室分别对乙腈和丙烯腈浓度为 0.530 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 共 3 个浓度的空白气体加标样品重复测定 6 次: 其中, 乙腈的加标回收率范围分别为 90.9%~113%、88.5%~118%和 91.8%~107%, 加标回收率最终值分别为 102%±16%、101%±21%和 98.8%±11%; 丙烯腈的加标回收率范围分别为 87.2%~104%、86.0%~115%和 93.0%~109%, 加标回收率最终值分别为 96.0%±15%、100%±19%和 101%±13%。

6 家实验室分别对乙腈浓度为 0.500 μmol/mol 和 10.0 μmol/mol 共 2 个浓度的模拟实际气体样品 (相当于质量浓度为 0.916 mg/m³ 和 18.3 mg/m³) 重复测定 6 次, 加标回收率范围分别为 2.6%~113%和 83.7%~106%, 加标回收率最终值分别为 95.1%±21%和 92.4%±16%; 6 家实验室分别对丙烯腈浓度为 0.500 μmol/mol 和 10.0 μmol/mol 共 2 个浓度的模拟实际气体样品 (相当于质量浓度为 1.18 mg/m³ 和 23.7 mg/m³) 重复测定 6 次, 加标回收率范围分别为 82.8%~118%和 89.4%~108%, 加标回收率最终值分别为 92.2%±26%和 94.7%±15%。

6 家实验室分别对乙腈和丙烯腈加标量为 80.0 μg 有组织排放废气加标样品 (相当于质

量浓度为 8.00 mg/m³) 重复测定 6 次: 其中, 乙腈的加标回收率范围为 74.0%~102%, 加标回收率最终值为 92.2%±22%; 丙烯腈的加标回收率范围为 84.3%~103%, 加标回收率最终值为 93.8%±16%。

11 质量保证和质量控制

11.1 采样时流量应稳定。采样前后的流量相对偏差不大于 10%。

11.2 如果活性炭吸附管中 B 段待测物的量大于等于总吸附量的 2%, 应重新采样。

11.3 每测定 20 个样品或每批次样品 (小于 20 个), 应至少分析 1 个实验室空白试样和全程序空白试样, 空白试样中目标化合物测定值应低于方法检出限。

11.4 各目标化合物校准曲线的线性相关系数应 ≥ 0.995 , 否则应查找原因或重新建立标准曲线。

11.5 每测定 20 个样品或每批次样品 (小于 20 个), 应分析 1 个标准曲线中间点浓度, 中间点浓度测定值与标准曲线曲线相应点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则, 应重新建立标准曲线。

11.6 无组织排放监控点空气样品每测定 20 个样品或每批次 (小于 20 个), 应至少分析 1 个平行样。平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。
