

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

代替 HJ/T 34-1999, HJ/T 36-1999

固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛 的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of vinyl chloride and
acrolein—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	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	4
10 准确度	5
11 质量保证和质量控制	6
12 注意事项	6
附录 A（资料性附录） 方法的准确度	7

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氯乙烯和丙烯醛的测定方法，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氯乙烯和丙烯醛的气相色谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准是对《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999）的修订。本次为第一次修订，将上述两个标准整合。主要修订内容如下：

- 标准名称变更为《固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法》；
- 完善了方法的检出限、试剂和材料、仪器和设备；
- 增加了气袋采样方法；
- 增加了质量保证和质量控制要求。

自本标准实施之日起，《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999）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 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法

警告：实验中使用的标准物质为易挥发的有毒有害化学品，应在通风条件下使用，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入。

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氯乙烯和丙烯醛的气相色谱法。

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氯乙烯和丙烯醛的测定。

当进样体积为 1.0 ml 时，氯乙烯和丙烯醛的方法检出限分别为 0.07 mg/m³ 和 0.08 mg/m³，测定下限分别为 0.28 mg/m³ 和 0.32 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 397 固定源废气监测技术规范

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

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经气袋采集，直接进样，气相色谱分离，氢火焰离子化检测器（FID）检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

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 氯乙烯 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) 标准气体: 气体的摩尔分数为 $100\ \mu\text{mol/mol}$, 高压钢瓶保存, 钢瓶压力不低于 $1.0\ \text{MPa}$ 。可根据实际工作需要, 购买适当浓度的有证标准气体。

5.2 丙烯醛 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$) 标准气体: 气体的摩尔分数为 $100\ \mu\text{mol/mol}$, 高压钢瓶保存, 钢瓶压力不低于 $1.0\ \text{MPa}$ 。可根据实际工作需要, 购买适当浓度的有证标准气体。

5.3 载气: 氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 燃烧气: 氢气, 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.5 助燃气: 空气, 经变色硅胶除湿和脱烃管除烃, 或经 $5\text{\AA}$ 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: 采样流量范围 $0.1\ \text{L/min} \sim 1.0\ \text{L/min}$, 采样管为硬质玻璃或氟树脂材质, 应具备加热保温功能, 采样管加热温度不低于 $120\ ^\circ\text{C} \pm 5\ ^\circ\text{C}$ 。其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 相关要求。

6.2 连接管: 聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯膜的硅橡胶管。

6.3 真空采样箱: 透明或有观察孔, 具备足够强度的有机玻璃或不锈钢材质的密封容器。真空箱上盖可开启, 四周边有密封条。舱体能够容纳 $1\ \text{L} \sim 10\ \text{L}$ 的薄膜气袋, 且抽气泵至少能够提供 $0.1\ \text{L/min} \sim 1.0\ \text{L/min}$ 的流量。其他性能和技术指标应符合 HJ 732 相关要求。

6.4 气袋: 聚氟乙烯 (PVF) 材质或其他等效材质气袋。

6.5 样品保存容器: 具有避光功能的容器。

6.6 气相色谱仪: 具有分流/不分流进样口, 配备 FID 检测器, 可配备定量环进样装置。

6.7 色谱柱: $30\ \text{m}$ (长) $\times 0.53\ \text{mm}$ (内径) $\times 1.0\ \mu\text{m}$ (膜厚), 固定液为聚乙二醇, 或其他等效色谱柱。

6.8 气体稀释装置: 稀释倍数不低于 1000 倍, 最大允许误差在 $\pm 3\%$ 以内, 管路需经惰性化处理。

6.9 样品加热箱: 可将气态样品加热至 $100\ ^\circ\text{C}$ 以上的加热容器。

6.10 注射器: $1\ \text{ml}$, 具有良好气密性, 全玻璃材质。

6.11 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 固定污染源废气样品

固定污染源废气采样位置与采样点、采样频次和采样时间的确定、排气参数的测定和采样操作执行 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ732 和 HJ 1405 的相关规定。

采样时, 开启加热采样管电源, 将采样管加热并保持在 $120\ ^\circ\text{C} \pm 5\ ^\circ\text{C}$ (有防爆安全要求的除外)。将气袋 (6.4) 通过连接管 (6.2) 与真空采样箱 (6.3) 连接, 启动抽气泵, 待

气袋充满后关闭抽气泵。采样气袋须用样品气清洗至少 3 次。结束采样后，取出采样袋密封，将气袋放入保存容器（6.5），直至样品分析时取出。

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监控点数目、采样位置、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，将气袋（6.4）通过连接管（6.2）与真空采样箱（6.3）。连接启动抽气泵，待气袋充满后关闭抽气泵。采样气袋须用样品气清洗至少 3 次。结束采样后，取出采样袋密封。将气袋放入保存容器（6.5），直至样品分析时取出。

7.1.3 运输空白样品

取样品采集同批次的 1 个气袋（6.4），在实验室内用氮气（5.3）注满带至采样现场，随同批次样品运回实验室。

7.2 样品保存

样品采集后避光保存，氯乙烯和丙烯醛应分别在 72 h 和 48 h 内完成分析。

7.3 试样的制备

在样品分析之前，应观察样品气袋（7.1）内壁，如有液滴凝结现象，则将气袋放入样品加热箱（6.9）中加热，加热温度 50 °C~100 °C，确认液滴凝结现象消除后，迅速取出气袋取样分析；如无液滴凝结现象，则室温状态下直接进样。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 运输空白试样的制备

将运输空白样品（7.1.3），按照与试样的制备（7.3）相同的操作步骤制备运输空白试样。

7.4.2 实验室空白试样的制备

将氮气充满气袋（6.4），按照与试样的制备（7.3）相同的操作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：160 °C；FID 温度：210 °C；柱温：40 °C，保持 10 min。载气（5.3）流量：5.0 ml/min，分流比：5:1；燃烧气（5.4）流量：40 ml/min；助燃气（5.5）流量：400 ml/min；尾吹气流量：40 ml/min；进样量：1.0 ml。

8.2 校准

8.2.1 校准曲线的建立

将标准气体（5.1 和 5.2）用气体稀释装置（6.8）配制成 $0.10\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.20\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.50\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.80\ \mu\text{mol/mol}$ 和 $1.00\ \mu\text{mol/mol}$ ， $1.00\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $2.00\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $5.00\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $8.00\ \mu\text{mol/mol}$ 和 $10.0\ \mu\text{mol/mol}$ 两个标准系列（此为参考浓度），分别注入 1 L 气袋（6.4）中。用 1.0 ml 注射器（6.10）从气袋取样，按照仪器参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次进样，也可通过定量环进样。以目标化合物的摩尔分数为横坐标，对应的色谱峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。

8.2.2 标准色谱图

在本标准仪器参考条件（8.1）下， $10.0\ \mu\text{mol/mol}$ 氯乙烯和丙烯醛标准气体的色谱图见图 1。

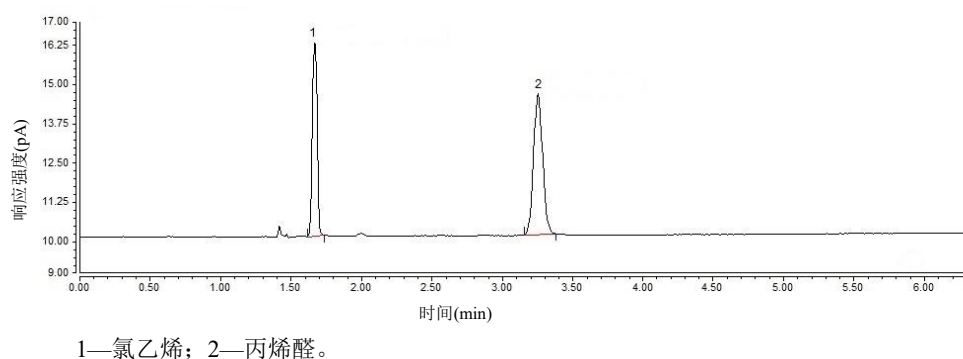


图 1 氯乙烯和丙烯醛标准样品参考色谱图 ($x=10.0\ \mu\text{mol/mol}$)

8.3 试样的测定

按照与绘制校准曲线相同的条件（8.1），测定试样（7.3）。

8.4 空白试样的测定

按照与试样的测定（8.3）相同的条件，测定空白试样（7.4）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

以待测物保留时间与标准物质的保留时间相比较进行定性分析。

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，目标化合物的色谱峰位置应在保留时间范围 $t \pm 3S$ 内。

9.2 结果计算

目标化合物的质量浓度 ρ ，按照公式（1）进行计算。

$$\rho_i = \frac{\chi_i \times M_i}{22.4} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物的质量浓度，mg/m³；

χ_i ——由校准曲线所得目标化合物的摩尔分数，μmol/mol；

M_i ——目标化合物的摩尔质量，g/mol；

22.4——标准状态（101.325 kPa，273.15 K）下气体摩尔体积，L/mol。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对氯乙烯浓度为1.40 mg/m³、5.58 mg/m³和22.3 mg/m³空白气体加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为0%~7.0%、0.4%~7.7%和0%~4.5%，实验室间相对标准偏差分别为3.1%、2.9%和1.6%，重复性限分别为0.13 mg/m³、0.66 mg/m³和1.4 mg/m³，再现性限分别为0.17 μg/m³、0.76 mg/m³和1.6 mg/m³；6家实验室分别对丙烯醛浓度为1.25 mg/m³、5.01 mg/m³和20.0 mg/m³空白气体样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为2.1%~4.6%、1.2%~4.4%和1.1%~6.7%，实验室间相对标准偏差分别为4.3%、4.7%和3.3%；重复性限分别为0.12 mg/m³、0.39 mg/m³和1.7 mg/m³，再现性限分别为0.18 μg/m³、0.72 mg/m³和2.4 mg/m³。

6家实验室对氯乙烯浓度为1.40 mg/m³有组织排放废气加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为1.8%~8.3%，实验室间相对标准偏差为4.3%，重复性限和再现性限分别为0.20 mg/m³和0.24 mg/m³；6家实验室对丙烯醛浓度为1.25 mg/m³有组织排放废气加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为2.6%~7.7%，实验室间相对标准偏差为6.0%，重复性限和再现性限分别为0.17 mg/m³和0.25 mg/m³。

详见表A.1。

10.2 正确度

6家实验室分别对氯乙烯浓度为1.40 mg/m³、5.58 mg/m³和22.3 mg/m³空白加标样品进行了6次重复测定，回收率范围分别为：98.2%~103%、94.4%~103%和97.1%~101%，加标回收率最终值分别为101%±3.8%、99.9%±2.9%和99.4%±3.0%；6家实验室分别对丙烯醛浓度为1.25 mg/m³、5.01 mg/m³和20.0 mg/m³空白加标样品进行了6次重复测定，回收率范围分别为：93.0%~105%、88.8%~101%和92.1%~99.9%；加标回收率最终值分别为99.2±8.4%、95.7±9.1%和96.7±6.7%。

6家实验室对氯乙烯浓度为1.40 mg/m³有组织排放废气加标样品进行了6次重复测定，

其样品回收率范围为 92.7 %~105%，加标回收率最终值为 97.7%±8.5%；6 家实验室对丙烯醛浓度为 1.25 mg/m³ 有组织排放废气加标样品进行了 6 次重复测定，其样品回收率范围为 90.4%~102%，加标回收率最终值为 95.0%±8.6%。

详见表 A.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 每测定 20 个样品或每批次样品（小于 20 个样品）应至少分析一个实验室空白和运输空白样品，空白样品中目标化合物浓度应低于方法检出限。

11.2 各组分校准曲线的线性相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

11.3 每测定 20 个样品或每批次样品（小于 20 个样品），应用校准曲线的中间浓度点进行 1 次连续校准，目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新绘制校准曲线。

11.4 无组织排放监控点空气样品每测定 20 个样品或每批次样品（小于 20 个样品），应至少分析 1 个平行样。测定结果大于方法测定下限的目标化合物，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。

12 注意事项

12.1 样品采集应优先使用新气袋。如需重复使用采样气袋，必须在采样前按照 HJ 732 的要求进行空白实验。如果浓度低于方法检出限，可继续使用该气袋，否则必须弃用。

12.2 采样管进气口位置应尽量靠近排放管道中心位置，采样管长度应尽可能短。

12.3 气体稀释装置在使用期间应定期校准。

附 录 A
(资料性附录)
方法的准确度

方法的重复性限和再现性限等精密度数据见表 A.1，加标回收率等正确度数据见表 A.2。

表 A.1 方法的精密度

化合物名称	样品	加标浓度 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
氯乙烯	空白气体加标	1.40	0~7.0	3.1	0.13	0.17
		5.58	0.4~7.7	2.9	0.66	0.76
		22.3	0~4.5	1.6	1.4	1.6
	有组织排放废气加标	1.40	1.8~8.3	4.3	0.20	0.17
丙烯醛	空白气体加标	1.25	2.1~4.6	4.3	0.12	0.18
		5.01	1.2~4.4	4.7	0.39	0.72
		20.0	1.1~6.7	3.3	1.7	2.4
	有组织排放废气加标	1.25	2.6~7.7	6.0	0.24	0.25

表 A.2 方法的正确度

化合物名称	样品	加标浓度 (mg/m ³)	$\bar{P}$ (%)	S_p (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
氯乙烯	空白气体加标	1.40	101	2.0	101±3.8
		5.58	99.9	2.9	99.9±2.9
		22.3	99.4	1.5	99.4±3.0
	有组织排放废气加标	1.40	97.7	4.2	97.7±8.5
丙烯醛	空白气体加标	1.25	99.2	4.2	99.2±8.4
		5.01	95.7	4.6	95.7±9.1
		20.0	96.7	3.4	96.7±6.7
	有组织排放废气加标	1.25	95.0	4.3	95.0±8.6