

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法

HJ/T 39—1999

Stationary source emission—Determination of chlorobenzenes—
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苯类测定。

1.2 在有组织排放和无组织排放样品分析中,当取样体积分别为:120 L 和 10 L,洗脱剂为 3.0 ml,色谱进样量为 2 μ l 时,方法的检出限和定量测定的浓度下限见表 1。

表 1 检出限和定量测定浓度下限(mg/m³)

指 标 化 合 物	无组织排放样品分析		有组织排放样品分析	
	检出限	定量测定浓度下限	检出限	定量测定浓度下限
氯 苯	0.02	0.05	0.2	0.60
1,4-二氯苯	0.03	0.10	0.4	1.2
1,2,4-三氯苯	0.03	0.11	0.4	1.4

2 定义

氯苯类:是一系列苯的氯取代异构体的总称。在本标准中指氯苯(一氯苯),1,4-二氯苯(p-二氯苯),1,2,4-三氯苯测定结果的加和。

3 方法原理

氯苯类化合物经疏水性富集剂捕集后,用溶剂洗脱。取洗脱液进行气相色谱分析。采用高效毛细柱为色谱柱,以氢火焰离子化检测器进行检测。以色谱峰保留时间定性,用色谱峰高(或峰面积)定量。

4 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/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

5 试剂和材料

除非另有说明,分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水。

5.1 无水乙醇。

5.2 氯苯:色谱纯。

5.3 1,4-二氯苯:色谱纯。

5.4 1,2,4-三氯苯:色谱纯。

国家环境保护总局 1999-08-18 批准

2000-01-01 实施

- 5.5 高纯氮:体积分数为 99.99%。
- 5.6 氢气:体积分数为 99.99%。
- 5.7 空气:经 5A 分子筛和硅胶净化。
- 5.8 微量注射器:1 μ l 和 10 μ l。
- 5.9 容量瓶:10 ml 和 100 ml。
- 5.10 具塞锥形瓶:5 ml 或 10 ml。
- 5.11 刻度吸管:1 ml 和 2 ml。
- 5.12 氯苯类化合物混合标准溶液: $c(\text{氯苯})=6.00 \text{ mg/L}$; $c(1,4\text{-二氯苯})=10.0 \text{ mg/L}$; $c(1,2,4\text{-三氯苯})=10.0 \text{ mg/L}$ 。

准确称取氯苯(5.2)0.600 0 g,1,4-二氯苯(5.3)1.000 g,1,2,4-三氯苯(5.4)1.000 g 于烧杯中,以少量无水乙醇(5.1)溶解,转移至 100 ml 容量瓶中,再用无水乙醇(5.1)稀释至刻度。

5.13 富集剂:二乙烯苯与乙基苯乙烯共聚物类多孔高分子小球型载体,比表面积约 400 m^2/g ,颗粒度 0.45~0.9 mm。事先在脂肪提取器中用无水乙醇(5.1)处理 8 h,晾干后于 80℃ 烘 8 h,备用。

5.14 无碱玻璃棉或石英棉,事先在脂肪提取器中按 5.13 的程序进行处理。

6 仪器

6.1 气相色谱仪:附毛细柱设备和氢火焰离子化检测器及仪器匹配的记录器(或数据处理机、数据工作站)。

6.2 色谱柱:壁涂键合型毛细柱(WCOT)DB-1701 或 DB-1。柱尺寸均为 30 m $\times$ 0.25 mm(内径),也可等效采用类似规格的其他毛细柱。

6.3 采样器

6.3.1 空气采样器

参考 GB/T 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》中 9.3 部分。

6.3.1.1 采样管

可采用不锈钢、硬质玻璃或氟树脂材质的管料,头部塞少量玻璃纤维(5.14)。必要时采样管应附有加热夹套,保证采样管的温度可大于 120℃。

6.3.1.2 除湿装置

利用自然空气冷却、强制空气冷却或水冷却装置,见 GB/T 16157—1996 中 9.3.3.1a。

6.3.1.3 流量计量装置

见 GB/T 16157—1996 中 9.3.6。

6.3.1.4 抽气泵

见 GB/T 16157—1996 中 9.3.7。

6.3.1.5 连接管

以内衬氟塑料薄膜的硅橡胶管作为连接管,连接管要尽可能短。

6.3.2 富集柱

于 40 mm $\times$ 5 mm(内径)的硬质玻璃柱中,填装 0.5 g 富集剂(5.13),并于两端塞少量玻璃棉(5.14),或视样品浓度,适当增加柱长度。

7 样品采集和保存

参考 GB/T 16157—1996 中 9.4 进行采样。

7.1 有组织排放监测采样

7.1.1 采样位置和采样点

按 GB/T 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 执行。

7.1.2 样品采集

将富集柱(6.3.2)连接于空气采样器内。若样品气体中的含湿量大,应在采样管和富集柱之间接入除湿装置。以 1.0 L/min 的流速采取气体,采气量视气体中待测物的含量而定,一般取有组织排气 10~20 L。采好样的富集柱迅速用衬有氟塑料薄膜的橡胶帽密封,带回实验室分析。

7.2 无组织排放监测采样

7.2.1 采样位置和采样点

按 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》附录 C 的规定,确定大气污染物无组织排放监控点,或按其他特定要求设置环境空气采样点。

7.2.2 采样装置

采样装置原则上与有组织排气的采样装置相同,但在富集柱前不接采样管及除湿装置。富集柱的前端除去密封的橡胶帽,即为采样口。富集柱后的流量计量装置和抽气泵等,均应满足较大速率的采气要求。

7.2.3 样品采集

将富集柱(6.3.2)连接于空气采样器内,去掉富集柱前、后端的密封橡胶帽,以 2.0~3.0 L/min 的速率采取气体,采集的空气量一般为 100~200 L。采好样的富集柱迅速用橡胶帽(具氟塑料薄膜衬里)密封,带回实验室分析。

7.3 样品保存

采集好的样品于富集柱中可保存两天(室温)。经洗脱后的洗脱液应及时分析。

8 分析步骤

8.1 色谱条件

柱温:初温 60℃,保持 10 min,然后以 6℃/min 程序升温到 200℃。

汽化室温度:200℃。

检测器温度:230℃。

载气:高纯氮(5.5),流量:1.5 ml/min,分流比 30:1。

燃气:氢气(5.6),流量:30 ml/min。

助燃气:空气(5.7),流量:300 ml/min。

8.2 校准曲线绘制

分别以刻度吸管(5.11)精确移取混合标准溶液(5.12)0.25,0.75,1.25,1.75,2.25,2.50 ml 于 10 ml 容量瓶中,用乙醇(5.1)稀释到刻度,得到标准系列(表 2)。将此标准系列分别进行气相色谱分析,进样量 2 μ l,测得峰高(h_i),绘制各氯苯化合物的浓度(c_i)与峰高(h_i)校准曲线,并计算得到校准曲线的线性回归方程。

表 2 标准系列的配制和各氯苯化合物相应浓度

序 号	1	2	3	4	5	6
标准溶液加入量,ml	0.25	0.75	1.25	1.75	2.25	2.50
乙醇加入量,ml	9.75	9.25	8.75	8.25	7.75	7.50
氯苯浓度, μ g/ml	0.15	0.45	0.75	1.05	1.35	1.5
1,4-二氯苯浓度, μ g/ml	0.25	0.75	1.25	1.75	2.25	2.50
1,2,4-三氯苯浓度, μ g/ml	0.25	0.75	1.25	1.75	2.25	2.50

8.3 样品测定

8.3.1 洗脱:采样完毕后,将富集柱中的填充物(富集剂)全部取出,置于 10 ml 的具塞锥形瓶(5.10)中,采样管前端和富集柱前端的玻璃棉也要一起置于该锥形瓶中。精确移取 3.00 ml 乙醇(5.1)到上述具塞锥形瓶中,使富集剂浸泡半小时,备用。

8.3.2 测定:用微量注射器(5.8)移取浸泡液(8.3.1)2 μl ,进行气相色谱分析,色谱条件与绘制校准曲线时的条件相同(8.1)。测定相应色谱峰的保留时间和峰高值。

每次开机测定样品之前,应首先绘制校准曲线,在仪器不关闭的条件下,每隔5~10个样品(根据仪器的稳定情况而定)插入校准曲线中一个浓度适当的标样,其测值如与原校准曲线中的测值相比变化不大于5%,则可继续应用该校准曲线,否则应重新绘制校准曲线。

9 计算和结果表示

9.1 定性分析

一般情况下,根据标准样品色谱峰的保留时间定性。图1是氯苯类化合物在用WCOT DB-1701柱的标准气相色谱图。

对于首次测定的样品,且定性结果有疑问者,应采用双柱定性。另一柱可选用DB-1(见附录A)。

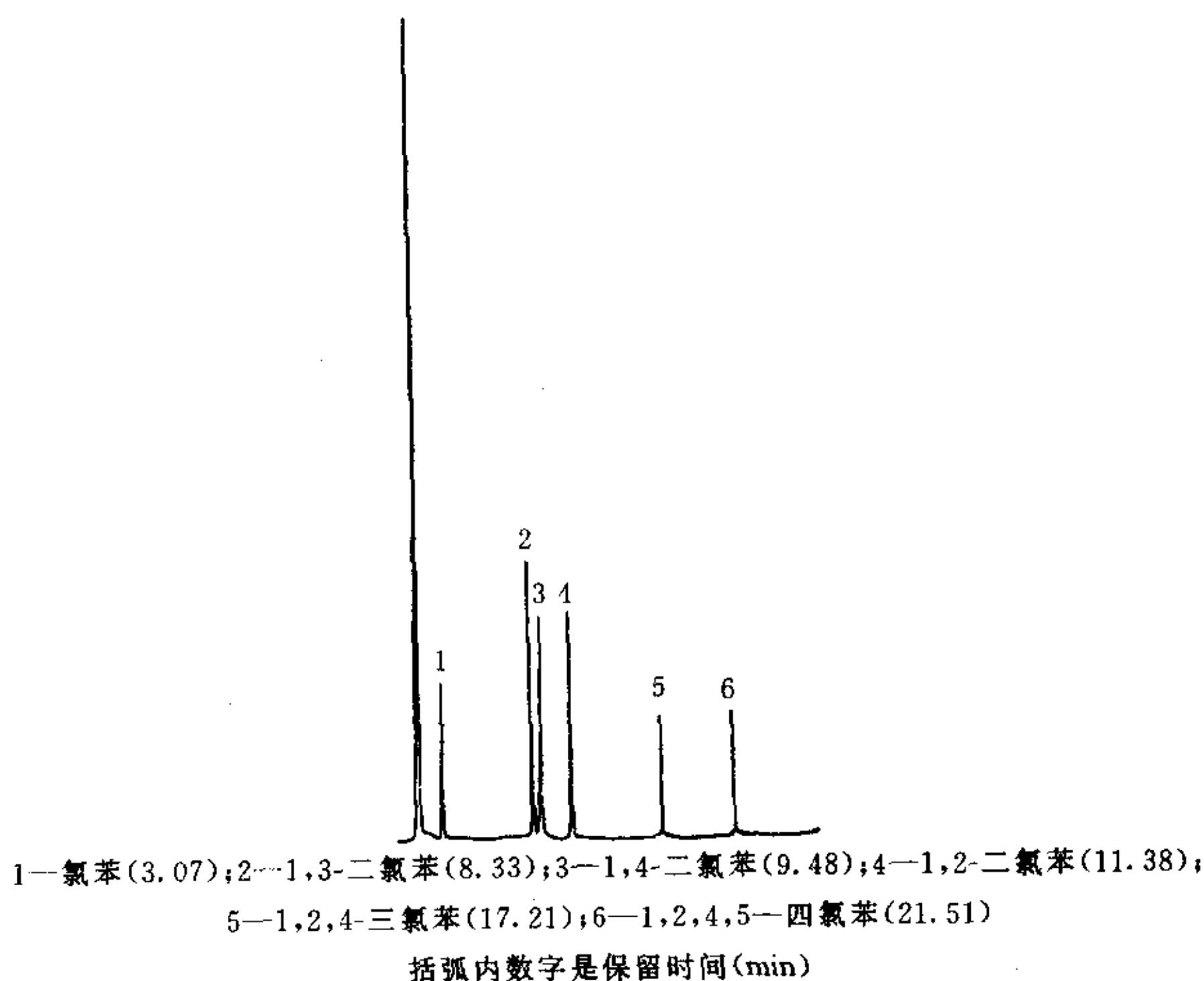


图1 氯苯类化合物的气相色谱图

若经双柱定性,对结果仍有疑问者,应采用色质联机或其他方法配合定性。

9.2 定量分析

以色谱峰高计算出洗脱液各氯苯类化合物含量,再根据采样体积计算出气样中各氯苯类化合物的浓度。各氯苯类化合物浓度总和即为氯苯类化合物的浓度。计算式如下:

$$W_i(\mu\text{g}) = \frac{h_i - a_i}{b_i} \cdot \frac{V_2}{V_1} \times 1000$$

$$X_i(\text{mg}/\text{m}^3) = W_i/V_{nd}$$

$$X = \sum X_i$$

式中: W_i ——某氯苯化合物的实测量, μg ;

h_i ——某氯苯化合物的色谱峰高, mm;

a_i ——某氯苯化合物校准曲线回归方程截距, mm;

b_i ——某氯苯化合物校准曲线回归方程斜率;

V_1 ——色谱进样体积, μl ;

V_2 ——洗脱液体积, ml;

X_i ——某氯苯类化合物干气样中的浓度, mg/m^3 ;

V_{nd} ——换算成标准状况下干采气体积, L;

X ——样品中的氯苯类化合物的浓度, mg/m^3 。

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

9.3 氯苯类化合物有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB/T 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算氯苯类化合物的“排放浓度”。

9.4 氯苯类化合物有组织排放的“排放速率”计算

按 GB/T 16157—1996 中 11.4 计算氯苯类化合物的“排放速率”。

9.5 氯苯类化合物的“无组织排放监控浓度值”计算

9.5.1 按下式计算某一个无组织排放监控点的氯苯类化合物平均浓度:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{j=1}^n X_j}{n}$$

式中: $\bar{X}$ ——一个无组织排放监控点的氯苯类化合物平均浓度;

X_j ——一个样品中的氯苯类化合物浓度;

n ——一个无组织排放监控点采集的样品数目。

9.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算:

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C2.3 计氯苯类化合物的“无组织排放监控浓度值”。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

经两个实验室分别测定氯苯类化合物统一样品, 得到方法的精密度数据见下表:

化 合 物	氯 苯	1,4-二氯苯	1,2,4-三氯苯
统一样品浓度, mg/m^3	2.10	2.03	2.10
重复性标准偏差	0.09	0.14	0.14
重复性相对标准偏差	4.3%	6.4%	6.3%
重复性	0.28	0.42	0.43
再现性标准偏差	0.10	0.16	0.14
再现性相对标准偏差	4.7%	7.5%	6.4%
再现性	0.31	0.49	0.43

10.2 准确度

两个实验室分别测定氯苯类化合物统一样品, 得到方法的准确度见下表:

化 合 物	统一样品浓度	两个实验室测定均值	均值的相对误差(%)	误差范围(%)
氯 苯	2.10	2.10	0.1	-4.3~+7.6
1,4-二氯苯	2.03	2.10	3.7	-4.3~+14
1,2,4-三氯苯	2.10	2.19	4.3	-6.4~+12

附 录 A

(标准的附录)

用 DB-1 毛细色谱柱作辅助定性

A1 当首次分析成分复杂的样品,对定性结果存有疑虑时,可采用 DB-1 毛细色谱柱作辅助定性。

A2 色谱柱

A2.1 柱型号:WCOT DB-1。

A2.2 柱长:30 m。

A2.3 柱内径:0.255 mm。

A3 色谱条件

A3.1 柱温:初温 60℃,保持 10 min,然后以 6℃/min 程序升温到 200℃。

A3.2 气化室温度:200℃。

A3.3 检测器温度:230℃。

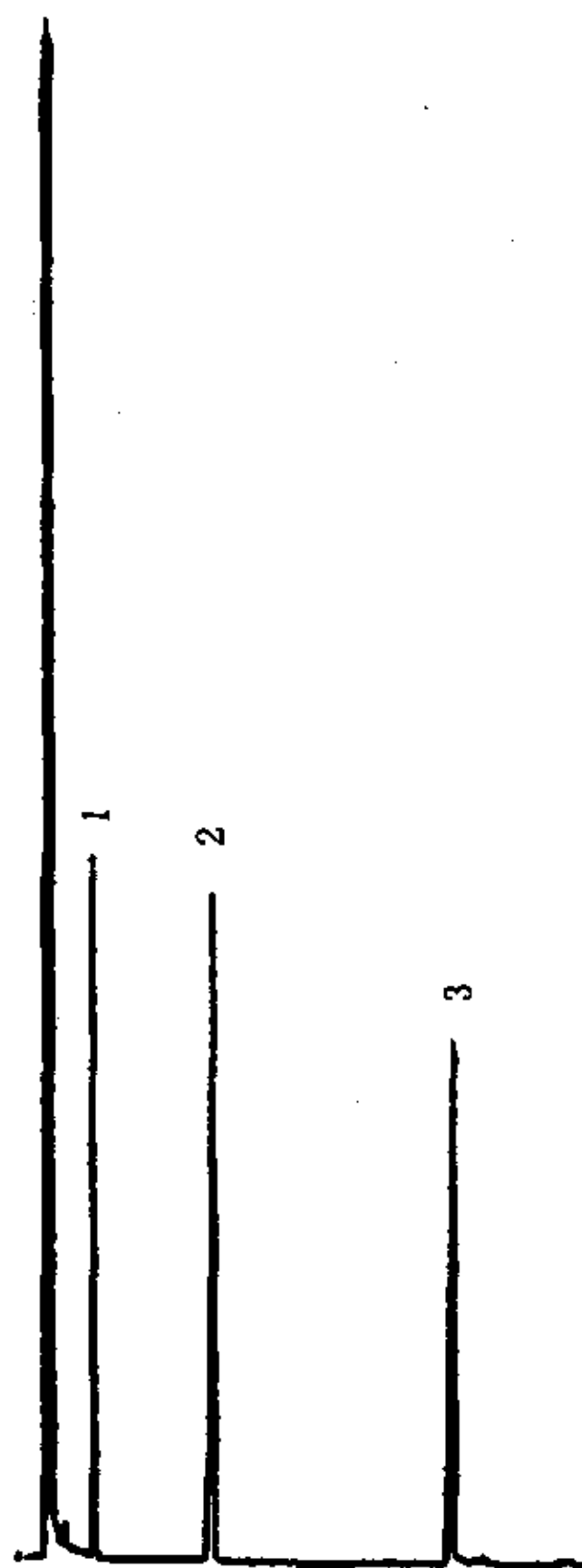
A3.4 载气流量:高纯氮(5.5),1.5 ml/min,分流比 30 : 1。

A3.5 燃气流量:氢气(5.6),30 ml/min。

A3.6 助燃气流量:空气(5.7),300 ml/min。

A4 标准色谱图

在上述规定条件下,所得标准色谱图如下:



1—氯苯(2.72);2—1,4-二氯苯(7.07);3—1,2,4-三氯苯(15.38)
括弧内数字为保留时间(min)

图 A1 氯苯类化合物 DB-1 柱标准色谱图

附加说明:

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准起草单位:中国科学院上海有机化学研究所。

本标准主要起草人:施梅儿。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。