

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 39—1999

固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of chlorobenzenes—
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 定义	(1)
3 方法原理	(1)
4 引用标准	(1)
5 试剂和材料	(1)
6 仪器	(2)
7 样品采集和保存	(2)
8 分析步骤	(3)
9 计算和结果表示	(4)
10 精密度和准确度.....	(5)
附录 A (标准的附录)	(6)
附加说明.....	(7)

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/m^3)

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 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

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和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。

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 μl 和 10 μl 。
 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) 0.6000 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 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，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 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ (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 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 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

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 16157—1996 中 9.3.3.1a。

6.3.1.3 流量计量装置

见 GB 16157—1996 中 9.3.6。

6.3.1.4 抽气泵

见 GB 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 $40 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (内径) 的硬质玻璃柱中，填充 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 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 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 °C，保持 10 min，然后以 6 °C/min 程序升温到 200 °C。

汽化室温度：200 °C。

检测器温度：230 °C。

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 μ l，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)。

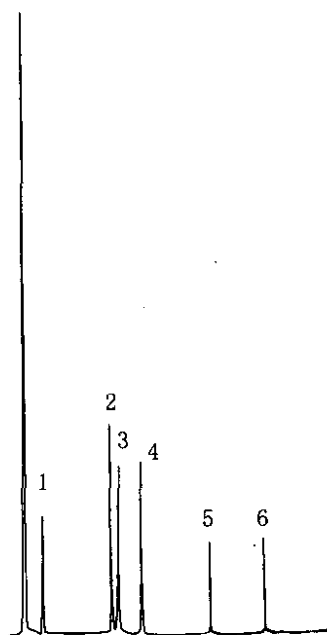


图 1 氯苯类化合物的气相色谱图

峰号: 1. 氯苯 (3.07) 2. 1, 3-二氯苯 (8.33) 3. 1, 4-二氯苯 (9.48) 4. 1, 2-二氯苯 (11.38)
5. 1, 2, 4-三氯苯 (17.21) 6. 1, 2, 4, 5-四氯苯 (21.51)

括弧内数字是保留时间 (min)

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 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 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 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	0.0	-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

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 °C，保持 10 min，然后以 6 °C/min 程序升温到 200 °C。

A3.2 气化室温度：200 °C。

A3.3 检测器温度：230 °C。

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：

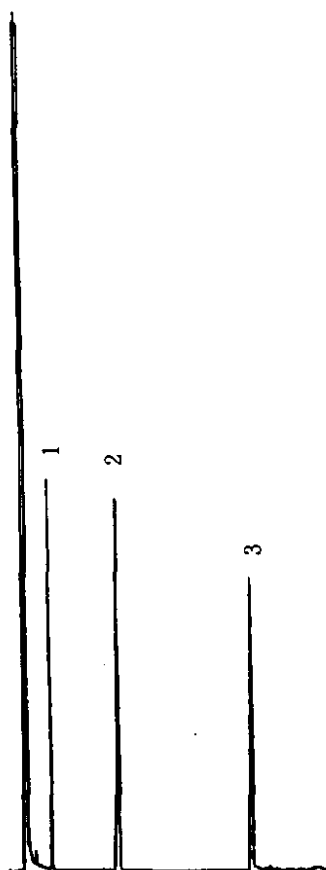


图 A1 氯苯类化合物 DB-1 柱标准色谱图

色谱峰号：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)

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。