

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 66—2001

大气固定污染源 氯苯类化合物 的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of chlorobenzenes—
Gas chromatography

2001-07-27 发布

2001-11-01 实施

国家环境保护总局 发布

HJ/T 66—2001

前 言

本标准是 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》的配套监测分析方法。
本标准规定了氯苯类化合物的定义、样品的采集、保存和处理方法，以及氯苯类化合物的气相色谱填充柱分析程序。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由沈阳市环境监测中心站负责起草。

本标准由国家环境保护总局解释。

大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法

1 适用范围

- 1.1 本标准适用于大气固定污染源有组织排放和无组织排放的氯苯类化合物的测定。
1.2 当采样体积为 30L，解吸液体积为 3ml，色谱进样为 1 μ l 时，方法的检出限见表 1。

表 1 方法的检出限/(mg/m³)

氯代苯	0.04
1,4-二氯苯	0.11
1,2,4-三氯苯	0.36

当所用仪器不同时，方法的检出限有所不同。

2 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正式条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

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

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

3 定义

氯苯类化合物：一系列苯的氯取代异构体的总称。在本标准中指氯代苯、1,4-二氯苯和 1,2,4-三氯苯测定结果的加和。

4 试剂和材料

除非另有说明，本标准均采用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 载气和辅助气体

- a. 载气：氮气，纯度 99.9%，用装 5A 分子筛净化管净化。
- b. 燃烧气：氢气，纯度 99.9%，用装 5A 分子筛净化管净化。
- c. 助燃气：空气，用装 5A 分子筛净化管净化。

4.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

- 4.2.1 氯代苯 (C₆H₅Cl)，色谱纯。
- 4.2.2 1,4-二氯苯 (C₆H₄Cl₂)，色谱纯。
- 4.2.3 1,2,4-三氯苯 (C₆H₃Cl₃)，色谱纯。
- 4.2.4 二硫化碳 (CS₂)，色谱检测无干扰峰。
- 4.2.5 棕色容量瓶，5 ml，50 ml，A 级。
- 4.2.6 微量注射器，50 μ l，1 μ l。
- 4.2.7 吸附剂，GDX-502 (二乙烯苯、含氮极性单体共聚物)，60~80 目。在脂肪提取器中用二硫化碳 (4.2.4) 回流处理 4 h，滤去二硫化碳，晾干后，50℃ 烘干 2 h，备用。
- 4.2.8 标准溶液

HJ/T 66—2001

称取 1,4-二氯苯(4,2,2)0.1 g, 准确称至±0.000 1 g; 用 50 μl 微量注射器(4,2,7)移取氯代苯(4, 2, 1) 50 μl、1,2,4-三氯苯(4,2,3)200 μl 于 50 ml 装有 40 ml 二硫化碳(4,2,4)的棕色容量瓶(4, 2,5)中,用二硫化碳(4,2,4)稀释至刻度。该标准溶液浓度为氯代苯 1.1 mg/ml,1,4-二氯苯 2.0 mg/ml, 1,2,4-三氯苯 5.8 mg/ml。该标准溶液在 5℃下可保存 48 h。

4.2.9 玻璃棉, 二硫化碳(4,2,4)洗涤, 晾干后备用。

4.2.10 医用乳胶管。

4.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

色谱柱和填充物参考 5.4.1。

5 仪器

5.1 仪器型号

5.1.1 配备有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

5.1.2 进样器: 微量注射器(4,2,6), 1 μl。

5.2 记录器

与色谱仪(5.1.1)相匹配的记录仪。

5.3 检测器

5.3.1 类型: 氢火焰离子化检测器。

5.3.2 器件的特性: 对于 1,2,4-三氯苯的最小检量小于 4×10^{-9} g。

5.4 色谱柱

5.4.1 色谱柱类型及特征

a. 柱长: 长 2 m。

b. 柱内径: 长 3 mm。

c. 材质: 硬质玻璃。

d. 色谱填料: 10% silicone GESE—30/chvomosorb W GC DMCS (60~80 目)

5.4.2 柱效能和分离度

总分离效能指标:

氯代苯、1,4-二氯苯 $R_1 > 1.5$

1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯 $R_2 > 1.5$

5.5 采样及样品预处理时使用的仪器

5.5.1 采样器

按 GB/T 16157—1996 中 9.3 执行。

5.5.2 吸附管

5.5.2.1 吸附管外型及特征: 硬质玻璃变径直管。粗端(A端)长 80 mm, 内径 6 mm; 细端(B端)长 20 mm, 内径 3 mm; 壁厚 0.8 mm。用洗液浸泡 2 h 后, 依次用自来水和蒸馏水冲洗干净, 烘干。

5.5.2.2 吸附管的制备: 称取 0.2 g 吸附剂(4.2.7), 加入吸附玻璃管(5.5.2.1)中, 两端用玻璃棉(4.2.8)固定, 管口用衬有氟塑料薄膜的胶帽密封。见图 1。



a: G, D, X—502; b, c: 玻璃棉

图 1 富集柱示意图

5.5.3 滴管或 100 ml 酸式滴定管。

5.5.4 具塞比色管, 5 ml, A 级, 校准后使用。

6 样品

6.1 样品的采集

6.1.1 无组织排放样品的采集

6.1.1.1 布点

按 GB 16297—1996 中 8.1.2 执行。

6.1.1.2 采样时间和频次

按 GB 16297—1996 中 8.2.2 执行。

6.1.1.3 采样

用乳胶管 (4.2.9) 将两支吸附管 (5.5.2.2) 的 A 端与 B 端以最短距离串联, 再用乳胶管连接其中一支吸附管的 B 端与采样器 (5.5.1) 进气口, 另一支吸附管 A 端水平或竖直向上安放在采样位置, 以 0.5~1 L/min 的流量采气 10~20 L, 同时记录采样流量、采样时间及采样点的环境温度和气压。采样后迅速用衬有氟塑料薄膜的胶帽密封吸附管的两端, 常温下避光保存。

6.1.2 有组织排放样品的采集

6.1.2.1 布点

按 GB/T 16157—1996 中 9.1 执行。

6.1.2.2 采样时间和频次

按 GB 16297—1996 中 8.2 执行。

6.1.2.3 采样系统

按 GB/T 16157—1996 中 9.3 和 9.4.1.3 的要求执行。

6.1.2.4 采样

用乳胶管以最短距离串联两支吸附管 (5.5.2.2), 安放在采样系统 (6.2.2.3) 内, 以 0.5~1 L/min 的流量采气 10~20 L。记录采样流量、采样时间及采样系统内气体的温度和压力。采样后用衬有氟塑料薄膜的胶帽迅速密封吸附管, 常温下避光保存。

6.2 样品的检查

分别检测两支串联吸附管, 当后吸附管中氯苯类化合物的含量达到或超过前吸附管的 5% 时, 认为吸附采样管已被穿透, 该样品作废, 应重新采样。

6.3 样品的保存时间

已经采样的吸附管可在常温下避光保存 10 d。经解吸后, 解吸液应及时进行分析。

6.4 样品的预处理

去掉吸附管密封胶帽, 将吸附管采样口进气端 (A 端) 竖直向上固定, 下端接 5 ml 具塞比色管 (5.5.4)。用滴管 (5.5.3) 从吸附管上端滴加二硫化碳 (4.2.4) 进行解吸, 解吸速率以解吸剂不溢出吸附管顶端为宜。

收取解吸液 3 ml, 备用。

7 操作步骤

7.1 仪器的调整

因色谱仪的型号不同, 下述色谱条件可做适当变化。

7.1.1 色谱柱: SE-30 填充玻璃柱 (5.4.1)。

7.1.2 柱温: 100℃。

7.1.3 汽化室温度: 200℃。

7.1.4 检测室温度: 200℃。

7.1.5 载气: 高纯氮气 (4.1a), 流量 50 ml/min。

7.1.6 燃烧气: 氢气 (4.1b), 流量 50 ml/min。

HJ/T 66—2001

7.1.7 助燃气：空气（4.1c），流量 450 ml/min。

7.1.8 记录器纸速：5 mm/min。

7.1.9 衰减：根据试样中被测组分含量调节。

7.2 试验

7.2.1 进样

a. 进样方式：注射器进样。

b. 进样量：1 μ l。

c. 操作：用清洁注射器（5.1.2）在待测样品中抽取数次洗涤注射器后，抽取 1 μ l，迅速注入色谱仪中，并立即拔出注射器。

7.2.2 校准曲线的绘制

用 50 μ l 注射器分别移取标准溶液（4.2.8）10、20、40、60、80 μ l 于 5 ml 装有 3 ml 二硫化碳（4.2.4）的容量瓶（4.2.5）中，用二硫化碳（4.2.4）稀释至刻度，得到标准系列（见表 2）。用 1 μ l 微量注射器（4.2.5）分别取此标准系列 1 μ l 进样分析，测量组分峰高（ h_i ），绘制氯苯类化合物组分浓度（ c_i ）对峰高（ h_i ）的校准曲线，计算校准曲线回归方程。见式（1）。

$$h_i = a_i + b_i c_i \dots\dots\dots (1)$$

式中： a_i ——截距；

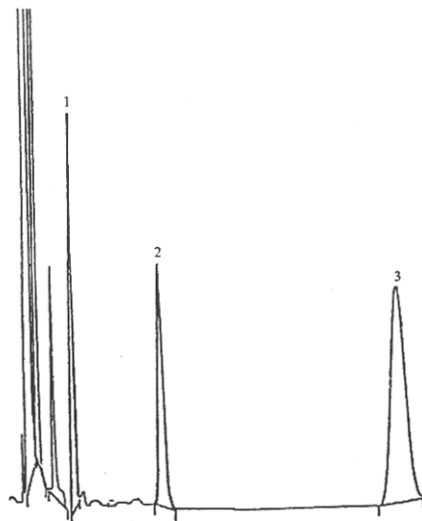
b_i ——斜率。

表 2 标准系列

序 号	1	2	3	4	5
标准加入量(μ l)	10	20	40	60	80
氯代苯浓度(μ g/ml)	2.2	4.4	8.8	13.2	17.6
1,4-二氯苯浓度(μ g/ml)	4.0	8.0	16.0	24.0	32.0
1,2,4-三氯苯浓度(μ g/ml)	11.6	23.2	46.4	69.6	92.8

7.3 色谱图考察

7.3.1 标准色谱图。见图 2。



1: 氯代苯; 2: 1,4-二氯苯; 3: 1,2,4-三氯苯

图 2 氯苯类化合物色谱图

7.3.2 定性分析

一般情况下,根据色谱的保留时间定性。

组分的出峰次序:依次为氯代苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯。

保留时间,见表3。

表3 氯苯类化合物的保留时间/min

化合物	氯代苯	1,4-二氯苯	1,2,4-三氯苯
保留时间	2.2	5.3	13.3

对于首次测定的样品,在对定性结果有疑问时,应采用双柱定性。辅助定性色谱柱见附录A。或用色质联机或其它方法定性。

7.4 定量分析

7.4.1 色谱峰的测量

以色谱峰的起点和终点连线为峰底,从峰高极大值点对峰底作垂线,此线段即为峰高。

7.4.2 样品中氯苯类化合物含量的计算

7.4.2.1 外标法

7.4.2.1.1 使用标准样品的条件

- 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值接近试样的响应值。
- 一个试样连续进样两次,其组分峰高相对偏差小于5%,即认为仪器处于稳定状态。
- 标准样品与试样应同时进行分析。

7.4.2.1.2 计算公式:

$$X_i = \frac{A_i \cdot v}{A_E \cdot V_{nd}} E_i \dots\dots\dots (2)$$

$$X = \sum X_i \dots\dots\dots (3)$$

式中: X_i ——气样中组份*i*的浓度, mg/m³;

A_i ——试样中组份*i*的峰高, μ V 或 mm;

A_E ——标准样品中组份*i*的峰高, μ V 或 mm;

E_i ——标准样品中组份*i*的浓度, μ g/ml;

v ——解吸液体积, ml;

V_{nd} ——标准状态下于采气体积, L, 按 GB/T 16157—1996 中 10.3 计算;

X ——气样中氯苯类化合物的浓度。

7.4.2.2 绝对法

根据峰高用式(1)(7.2.2.2)计算解吸液中氯苯类化合物各组分的含量,再依据采样体积计算出样品中各组分的浓度。各组分浓度总和即为氯苯类化合物的浓度。计算公式见式(4)、式(5)、式(6):

$$W_i = \frac{h_i - a_i}{b_i} \cdot v \dots\dots\dots (4)$$

$$X_i = \frac{W_i}{V_{nd}} \dots\dots\dots (5)$$

$$X = \sum X_i \dots\dots\dots (6)$$

式中: W_i ——解吸液中某组分的含量, μ g;

h_i ——*i*组分峰高, μ V 或 mm;

a_i ——相应回归方程截距;

b_i ——相应回归方程斜率;

v ——解吸液体积, ml;

HJ/T 66—2001

X_i ——气样中某组分浓度, mg/m³;

V_{nd} ——标准状态下干采气体积, L, 按 GB/T 16157—1996 中 10.3 计算;

X ——气样中氯苯类化合物的浓度, mg/m³。

7.4.3 有组织排放的排放速率

按 GB/T 16157—1996 中 11.4 计算。

7.4.4 无组织排放监控浓度值

7.4.4.1 计算一个无组织排放监控点的平均浓度

$$c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i \dots\dots\dots (7)$$

式中: c ——一个无组织排放点的平均浓度;

c_i ——一个样品的浓度值。

7.4.4.2 无组织排放监控浓度值

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C2.3 或 C3.3 计算。

8 结果表示

8.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测样品中的组分数目及组分名称。

8.2 定量结果

8.2.1 含量的表示方法

根据计算公式计算出出现组分的含量和气样中氯苯类化合物的浓度。

8.2.2 精密度和准确度

由四个实验室对一个浓度水平的试验确定, 重复测定次数为 6。计算结果见表 4。

表 4 精密度和准确度

氯苯类 化合物	样品浓度 / (mg/m ³)	平均值/ (mg/m ³)	精密度 / (mg/m ³)				准确度
			重 复 性		再 现 性		相对误差 (%)
			Sr	r	SR	R	
氯代苯	7.9	7.8	0.12	0.33	0.12	0.33	-1.3
1, 4-二氯苯	14.4	14.0	0.20	0.57	0.20	0.57	-2.8
1, 2, 4-三氯苯	41.8	41.3	0.38	1.05	0.55	1.55	-1.2

附录 A

用 DNP+Bentane 填充色谱柱作辅助定性

A1 当首次分析成分复杂的样品时，若对定性结果有疑虑，可采用 DNP 与 Bentane 的混合填充色谱柱作辅助定性。

A2 色谱柱

A2.1 柱长：3m。

A2.2 柱内径：3mm。

A2.3 材质：硬质玻璃。

A2.4 色谱填料：2.5%邻苯二甲酸二壬酯 (DNP) + 2.5%有机皂土 (Bentane) (1:1) /chromosorb W GC DMCS (60~80 目)

A3 色谱条件

同 7.1。

A4 标准色谱图

