

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ1079—2019

代替 HJ/T 39—1999, HJ/T 66—2001

固定污染源废气 氯苯类化合物的测定

气相色谱法

Stationary source emission—Determination of chlorobenzenes

—Gas chromatography



2019-12-31 发布

2020-06-30 实施

生态环境部发布

目 次

前 言	iv
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样 品	3
7 分析步骤	4
8 结果计算与表示	5
9 精密度和准确度	6
10 质量保证和质量控制	6
11 废物处理	7
附录 A (规范性附录) 方法的检出限和测定下限	8
附录 B (资料性附录) 方法的精密度和准确度	9
附录 C (资料性附录) 色谱分析柱的选择	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯苯类化合物的测定方法，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苯、2-氯甲苯、3-氯甲苯、4-氯甲苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯等10种氯苯类化合物的气相色谱方法。

本标准是对《固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法》(HJ/T39—1999) 和《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ/T66—2001) 的修订。

《固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法》(HJ/T39—1999) 发布于1999年，原标准起草单位为中国科学院上海有机化学研究所；《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ/T 66-2001)发布于2001年，原标准起草单位为沈阳市环境监测中心站。本标准是对上述两个标准的第一次修订，修订的主要内容如下：

- 标准名称修改为《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》；
- 增加了目标化合物，氯苯类化合物由3种增加至10种；
- 修订了方法的检出限；
- 增加了活性炭吸附采样方法；
- 增加了固定污染源废气采样系统装置图；
- 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苯类的测定 气相色谱法》(HJ/T 39—1999) 和《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ/T66—2001) 同时废止。

本标准的附录A 为规范性附录，附录B、附录C 为资料性附录。

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：浙江省环境监测中心。

本标准验证单位：杭州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心、绍兴市环境监测中心站、湖州市环境保护监测中心站、嘉兴市环境保护监测站和杭州市萧山区环境监测站。

本标准生态环境部2019年12月31日批准。

本标准自2020年6月30日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法

警告：实验中所使用的氯苯类化合物、二硫化碳等均具有一定的毒性。样品前处理和溶液配制应在通风橱中进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。气相色谱氢火焰离子化检测器燃烧产生的废气应通过排风罩排至室外。

1 适用范围

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苯类化合物的气相色谱法。

本标准适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯苯、2-氯甲苯、3-氯甲苯、4-氯甲苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯等10种氯苯类化合物的测定。

当固定污染源废气采样体积为10L（标准状态）、解吸液体积2.00ml时，方法检出限为0.02~0.04mg/m³，测定下限为0.08~0.16mg/m³；当无组织排放监控点空气采样体积为30L（标准状态）、解吸液体积1.00 ml时，方法检出限为0.007~0.01mg/m³，测定下限为0.028~0.04 mg/m³；详见附录A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T47 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/T373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)

HJ/T375 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

3 方法原理

固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯苯类化合物经GDX-103 吸附剂(苯乙烯-二乙烯基苯聚合物)或活性炭吸附剂富集后,用二硫化碳解吸,解吸液经毛细管气相色谱分离,以氢火焰离子化检测器检测,根据保留时间定性,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂,实验用水为新制备不含目标化合物的纯水。

4.1 二硫化碳 (CS_2): 色谱纯,在气相色谱参考分析条件(7.1)下检验无干扰峰,或其中目标化合物浓度低于方法检出限。

4.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。

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

HJ1079—2019

4.4 丙酮-二氯甲烷混合溶液：1+9, 临用现配。

4.5 标准贮备溶液： $p=1000 \mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证氯苯类化合物标准溶液(二硫化碳介质), 按照标准溶液证书要求保存, 也可使用氯苯类化合物标准品自行配制。标准贮备溶液开启后, 于具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的棕色密实瓶(5.5)内低温冷冻保存, 保存期为3个月。

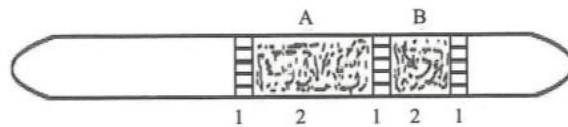
4.6 标准使用溶液： $p=100\mu\text{g/ml}$ 。

移取氯苯类化合物标准贮备溶液(4.5), 用二硫化碳(4.1)稀释、混匀定容。标准使用溶液于具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的棕色密实瓶(5.5)内低温冷冻保存, 保存期为1个月。

4.7 吸附采样管。

4.7.1 GDX-103 吸附采样管。

采样管为玻璃材质, 规格 $6 \times (80 \sim 120) \text{mm}$, 内装两段粒径 $250 \sim 380 \mu\text{m}$ (60~40目)GDX-103吸附剂(苯乙烯-二乙烯基苯聚合物), 其中A段(采样段)100mg, B段(指示段)50mg, 详见图1。可购买市售商品化采样管。



1——玻璃棉; 2—GDX-103或活性炭;

A—100 mg GDX-103或活性炭; B—50 mg GDX-103或活性炭。

图 1 GDX-103 或活性炭吸附采样管

GDX-103 吸附剂使用前用二氯甲烷(4.2)回流提取16h, 再用丙酮-二氯甲烷混合溶液(4.4)继续回流提取16h, 然后放置在通风橱中将溶剂挥发干(或采用 50°C 真空干燥8h), 于广口玻璃瓶中密封保存。

4.7.2 活性炭吸附采样管。

采样管为玻璃材质, 规格 $46 \times (80 \sim 120) \text{mm}$, 内装两段粒径 $380 \sim 830 \mu\text{m}$ (40~20目)椰壳活性炭, 其中A段(采样段)100mg, B段(指示段)50mg, 详见图1。可购买市售商品化采样管。

4.8 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.9 氢气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 空气采样器：采样流量范围 $0.1 \sim 1.0 \text{L/min}$, 精度 $\pm 5\%$, 其他性能和技术指标应符合HJ/T 375的要求。

- 5.2 固定污染源废气采样系统：包括采样枪、制冷除湿装置、吸附(吸收)采样管、流量控制器和抽气泵等。采样流量范围0.1~1.0 L/min, 精度±5%, 采样枪应具备加热和保温功能, 加热温度不低于120℃;其他性能和技术指标应符合GB/T16157、HJ/T47、HJ/T397 的有关要求。
- 5.3 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口、程序升温功能和氢火焰离子化检测器。
- 5.4 色谱柱：石英毛细管色谱柱，固定相为14%氰丙基苯基-86%二甲基聚硅氧烷，30m×0.25mm×0.25 μm; 或其他等效色谱柱。
- 5.5 棕色密实瓶：2ml、4ml, 具聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。
- 5.6 超声清洗仪：功率200W。
- 5.7 一般实验室常用仪器和设备。

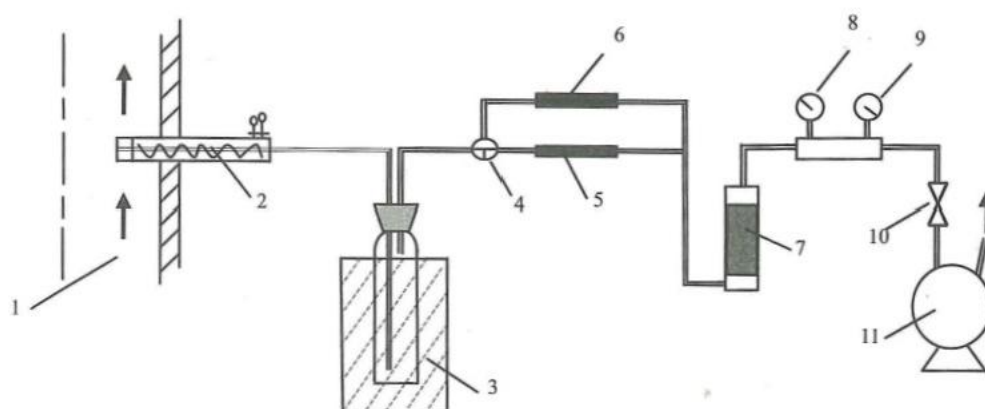
6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 固定污染源废气采样

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/T16157、HJ/T373 和 HJ/T397 的相关规定。

固定污染源废气采样系统如图2所示。



1——排气管道；2——采样枪；____制冷除湿装置；4____三通阀；____吸附采样管；6——旁路吸附管；
7——干燥器；8____温度计；____压力表；1(____)流量控制器；11____抽气泵。

图 2 固定污染源废气采样系统示意图

在采样现场，除去吸附采样管两端封口，按照图2所示与固定污染源废气采样系统(5.2)相连，检查采样系统的气密性，调节采样装置流量，此采样管仅作为调节流量用。

采样时，除去GDX-103 吸附采样管(4.7.1)或活性炭吸附采样管(4.7.2)两端封口，用硅橡胶管将吸附采样管B 端与干燥器相连接，吸附采样管A 端与制冷除湿装置连接，待采样枪加热到120℃后插入污染源排气管道中心附近位置。将采样枪温度保持在120℃(有防爆安全要求的除外)，以0.5 L/min 流量至少采集废气样品10min (可根据废气浓度适当调整采样时间)，同时记录采样流量、采样时间、采样系统内气体的温度和气压，以及生产工况等信息。采样结束后立即用胶帽密封吸附采样管两端，避光保存。

6.1.2 无组织排放监控点空气采样

无组织排放监控点位布设、监控点数目、采样频次、采样时间，以及采样操作执行HJ/T55 的相关规定。

采样时，除去 GDX-103 吸附采样管(4.7.1)或活性炭吸附采样管(4.7.2)两端封口，用硅橡胶管将吸附采样管B 端与空气采样器(5.1)连接，吸附采样管垂直放置并固定在采样位置，以0.5~1.0 L/min

流量采集空气样品，同时记录采样流量、采样时间及采样点的环境温度和大气压。采样结束后立即用胶帽密封吸附采样管两端，避光保存。

6.1.3 全程序空白样品

每次采样时应至少带1支同一批次的GDX-103 吸附采样管(4.7.1)或活性炭吸附采样管(4.7.2)作为全程序空白样品，在采样现场除去吸附采样管两端封口后，与采样器连接但不启动采样器，采样结束后取下吸附采样管，立即用胶帽密封，避光保存。与样品一起送回实验室。

HJ1079—2019

6.2 样品的保存

样品应避光保存，4℃下冷藏可保存7d。冷藏保存的样品在预处理前应恢复至室温。

6.3 试样的制备

6.3.1 固定污染源废气样品

将采集固定污染源废气样品的 GDX-103 吸附采样管或活性炭吸附采样管，去掉两端密封胶帽，A 段、B 段吸附剂分别转移至5ml 具塞玻璃试管中，在每个试管中各加入2.00ml 二硫化碳(4.1)，密封，于超声清洗仪(5.6)中超声解吸1min，静置约30 min，待测。

6.3.2 无组织排放监控点空气样品

将采集无组织排放监控点空气样品的 GDX-103 吸附采样管或活性炭吸附采样管，去掉两端密封胶帽，A 段、B 段吸附剂分别转移至5ml 具塞玻璃试管中，在每个试管中各加入1.00 ml 二硫化碳(4.1)，密封，于超声清洗仪(5.6)中超声解吸1min，静置约30 min，待测。

6.3.3 全程序空白样品

将全程序空白样品(6.1.3)按照与试样制备(6.3.1)或(6.3.2)相同的步骤制备全程序空白试样。

6.4 空白试样的制备

取同批次的 GDX-103 吸附采样管(4.7.1)或活性炭吸附采样管(4.7.2)，按照与试样制备(6.3.1)或(6.3.2)相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 气相色谱参考分析条件

进样口：260℃；不分流进样，0.75min 开启分流，流量45ml/min；进样量1.0 μl。

柱温：40℃保持4min，以4℃/min升至80℃，再以8℃/min升至240℃保持1min；载气：高纯氮气(4.8)，柱流量1.8ml/min。

检测器：氢火焰离子化检测器(FID)，300℃；燃烧气：氢气(4.9)，流量40 ml/min；助燃气：空气，流量350ml/min；尾吹气：高纯氮气(4.8)，流量25ml/min。

7.2 标准曲线的建立

移取氯苯类化合物标准使用溶液(4.6)，用二硫化碳(4.1)配制成质量浓度分别为1.00 μg/ml、2.00 μg/ml、5.00 μg/ml、10.0 μg/ml、20.0 μg/ml 的标准系列溶液(此为参考浓度)。按照气相色谱参考分析条件(7.1)，从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样测定，以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，建立氯苯类化合物的标准曲线。

在本标准推荐的气相色谱参考分析条件(7.1)下，10种氯苯类化合物气相色谱图如图3所示。

7.3 试样的测定

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/006042121051010153>