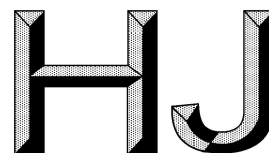


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□—201□

固定污染源废气 挥发性卤代烃的
测定 气袋采样-气相色谱法

Stationary source emission—Determination of volatile halogenated
hydrocarbons—Bags sampling-gas chromatographic method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 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 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	5
11 废物处理.....	5
12 注意事项.....	5
附录 A（规范性附录）目标物的检出限和测定下限.....	6
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	7

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》，保护环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中挥发性卤代烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中挥发性卤代烃的气相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：沈阳市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、天津市环境监测中心、抚顺市环境监测中心站和厦门市环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定

气袋采样-气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定温度低于150℃的固定污染源废气中挥发性卤代烃的气相色谱法。

本标准适用于固定污染源废气中氯甲烷、氯乙烯、溴甲烷、溴乙烷、氯丙烯、二氯甲烷、氯丁二烯、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、环氧氯丙烷、四氯乙烯等14种挥发性卤代烃的测定。若通过验证，本标准也适用于其他挥发性卤代烃的测定。

当进样体积为1 ml时，方法检出限为0.0003 mg/m³~0.6 mg/m³，测定下限为0.0012 mg/m³~2.4 mg/m³，具体参见附录A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

以气袋采集温度低于150℃的固定污染源废气中的挥发性卤代烃，直接进样，经气相色谱分离，电子捕获检测器（ECD）检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 挥发性卤代烃标准气体：可以配制混合标气，或配制单标；也可直接购买市售有证标准气体。各组分浓度见表1。

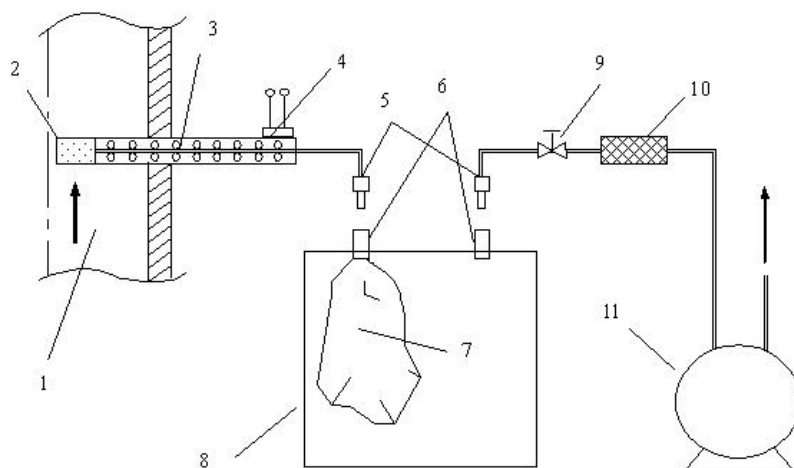
表1 挥发性卤代烃的校准系列浓度

序号	化合物名称	标准气体体积分数 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	四氯化碳、四氯乙烯	0.0100
2	三氯甲烷、三氯乙烯	0.100
3	氯丁二烯	1.00
4	二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、溴甲烷、溴乙烷、氯丙烯	10.0
5	氯甲烷、氯乙烯、环氧氯丙烷	50.0

4.2 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，具电子捕获检测器（ECD）。
- 5.2 毛细管柱：30 m×0.250 mm×1.40 μm，固定相为6%氰丙基苯基和94%二甲基聚硅氧烷。也可使用其他等效毛细管柱。
- 5.3 气袋：聚氟乙烯（PVF）材质或其他等效材质气袋。
- 5.4 气袋采样系统：按 HJ 732 执行，见图 1。



- 1-排放管道；2-玻璃棉过滤头；3-Teflon 连接管；4-加热采样管；5-快速连接阳头；6-快速连接阴头；
7-采样气袋；8-真空箱；9-阀门；10-活性炭过滤器；11-抽气泵。

图 1 气袋采样系统

- 5.5 气体稀释装置。
- 5.6 烘箱：温度能够达到 130 °C。
- 5.7 气密性注射器：1 ml。
- 5.8 样品保存容器：具有避光保温功能的容器。
- 5.9 一般实验室常用仪器设备。

6 样品

6.1 样品的采集

按照 HJ/T 397 和 HJ 732 的有关规定进行样品采集。

6.2 样品的保存

按 HJ 732 中的有关规定执行。气袋样品运输到实验室后应及时进行分析，在采样后 24 h 内进样分析。

6.3 全程序空白样品

取样品采集同批次的一个气袋，在实验室内用氮气注满带到采样现场但不进行样品采集，按照样品的保存（6.2）相同步骤对全程序空白样品进行保存，随样品一起运回实验室

分析。

6.4 实验室空白样品

取样品采集同批次的一个气袋，在实验室内用氮气注满，随样品一同分析。

6.5 样品的分析

在样品分析之前须观察样品气袋内壁，如果有液滴凝结现象，则应将气袋放入烘箱中加热，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，则室温直接进样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

进样口温度：150 °C；检测器温度：280 °C；柱流量：1.5 ml/min；分流比：5:1；尾吹气流量：60 ml/min；升温程序：38°C保持 1.8 min，以 10 °C/min 速率升温到 120 °C，再以 15 °C/min 速率升温到 240 °C保持 2 min。

进样量：1.0 ml。

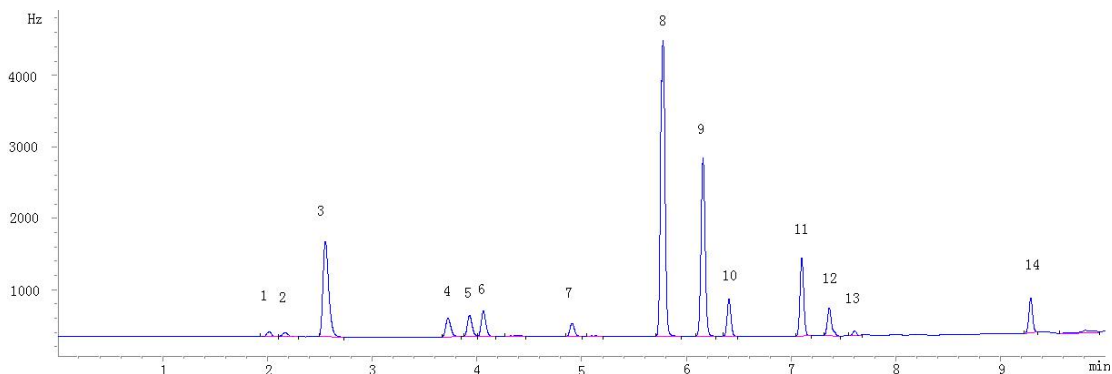
7.2 校准

7.2.1 标准曲线的建立

用气体稀释装置(5.5)制备标准气体，将挥发性卤代烃标准气体(4.1)逐级稀释，配制 5 个浓度梯度的标准气体，如：100 倍、50 倍、20 倍、10 倍和 5 倍。以目标物的体积分数为横坐标，以其相对应的峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

7.2.2 标准色谱图

图 2 为在本标准规定的仪器条件下，14 种挥发性卤代烃的曲线最高点标准色谱图。



1-氯甲烷；2-氯乙烯；3-溴甲烷；4-溴乙烷；5-氯丙烯；6-二氯甲烷；7-氯丁二烯；8-三氯甲烷；9-四氯化碳；10-1,2-二氯乙烷；11-三氯乙烯；12-1,2-二氯丙烷；13-环氧氯丙烷；14-四氯乙烯。

图 2 14 种挥发性卤代烃的曲线最高点标准色谱图

7.3 测定

用气密性注射器移取 1.0 ml 试样，注射到气相色谱仪(5.1)中，或通过 1.0 ml 定量环

进样，按照建立标准曲线相同的条件进行测定，记录色谱峰的保留时间和响应值。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据标准色谱图组分的保留时间进行定性。

8.2 结果计算

根据目标物的响应值，用标准曲线计算试样中目标物的体积分数，并换算样品中挥发性卤代烃的质量浓度 ρ ，按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{M \times D \times C}{22.4} \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中挥发性卤代烃的质量浓度， mg/m^3 ；

M ——挥发性卤代烃的摩尔质量， g/mol ；

D ——样品稀释倍数；

C ——根据标准曲线计算出的挥发性卤代烃体积分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

22.4——标准状况下气体摩尔体积， L/mol 。

8.3 结果表示

测定结果的小数点后保留位数与检出限一致，但最多保留三位有效数字，结果以 mg/m^3 计。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对低、中和高3种浓度的空气空白加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为4.4%~12.7%、2.4%~12.4%和1.8%~8.4%；实验室间相对标准偏差分别为1.9%~7.3%、2.1%~7.7%和1.8%~5.6%；重复性限分别为： $1.3 \times 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.41 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $4.8 \times 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 1.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $1.7 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 5.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为： $1.2 \times 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.42 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $6.2 \times 10^{-4} \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 1.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 5.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

9.2 准确度

6家实验室分别对对低、中和高3种浓度的空气空白加标样品进行了6次重复测定，加标回收率平均值分别为76.5%~84.3%、81.0%~93.5%和92.2%~100%，加标回收率最终值分别为73.6%~92.8%、78.0%~101%和89.4%~107%。

精密度和准确度结果具体见附录B。

10 质量保证和质量控制

10.1 实验室空白

每批样品至少做一个空白试验，空白值应低于方法检出限。

10.2 全程序空白

每批样品至少做一个全程序空白样品，空白值应低于方法检出限。

10.3 校准

标准曲线的相关系数 $r \geq 0.99$ ，否则应重新绘制标准曲线；每批（ ≤ 20 个）样品应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与标准曲线相应点浓度的相对误差应 $\leq 20\%$ 。若超出允许范围，应重新配制中间浓度点标准溶液，若还不能满足要求，应重新绘制标准曲线。

10.4 准确度控制

每批样品至少做一个空白加标样品，加标回收率应在 $70\% \sim 110\%$ 。

10.5 其他控制指标可按 HJ 732 和 HJ/T 397 的有关规定执行。

11 废物处理

实验产生的废弃物应分类收集和保管，按要求安全处理或委托有资质的单位处置。

12 注意事项

12.1 使用新配制的挥发性卤代烃标准气体时，应重新绘制标准曲线。

12.2 色谱仪器维修及维护后，应重新绘制标准曲线。

12.3 对于成分复杂样品，为了避免测定干扰，可以使用GC/MS定性确认。

12.4 如果样品浓度过高，可能对目标物产生干扰，需稀释进样。

12.5 当采样袋需要进行烘箱加热时，应设置合适加热温度，避免采样袋受热变形。

附录 A
(规范性附录)

目标物的检出限和测定下限

当进样体积为 1 ml 时，14 种目标物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 目标物的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS No.	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	氯甲烷	Methyl chloride	74-87-3	0.4	1.6
2	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	0.3	1.2
3	溴甲烷	Methyl bromide	74-83-9	0.2	0.8
4	溴乙烷	Bromoethane	74-96-4	0.2	0.8
5	氯丙烯	Allyl chloride	107-05-1	0.09	0.36
6	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	0.3	1.2
7	氯丁二烯	Chloroprene	126-99-8	0.02	0.08
8	三氯甲烷	Chloroform	67-66-3	0.003	0.012
9	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	0.0003	0.0012
10	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	0.2	0.8
11	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	0.005	0.02
12	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	0.4	1.6
13	环氧氯丙烷	Epichlorohydrin	106-89-8	0.6	2.4
14	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	0.0004	0.0016

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

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

表 B.1 精密度数据

化合物名称	空白加标样品浓度($\mu\text{mol/mol}$)	测定平均值($\mu\text{mol/mol}$)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 r (mg/m^3)	再现性限 R (mg/m^3)
氯甲烷	0.625	0.509	5.3~8.4	4.4	0.24	0.26
	2.50	2.02	2.4~6.4	2.1	0.64	0.65
	10.0	9.21	1.9~5.0	2.6	2.0	2.4
氯乙烯	0.625	0.490	6.0~8.8	4.4	0.28	0.30
	2.50	2.06	3.8~6.4	2.7	0.89	0.92
	10.0	9.28	1.8~6.9	2.3	2.5	2.9
溴甲烷	0.125	0.0956	4.7~9.8	2.2	0.083	0.079
	0.500	0.440	6.5~9.1	7.0	0.41	0.52
	2.00	1.93	3.5~5.0	3.0	0.96	1.1
溴乙烷	0.125	0.0978	5.6~8.2	2.2	0.092	0.088
	0.500	0.464	2.7~9.1	5.3	0.40	0.50
	2.00	1.93	2.5~7.9	3.3	1.4	1.6
氯丙烯	0.125	0.0998	6.1~9.4	4.4	0.073	0.079
	0.500	0.451	5.6~10	3.5	0.32	0.33
	2.00	1.89	3.0~7.8	1.8	1.0	0.98
二氯甲烷	0.125	0.0985	5.1~8.8	2.6	0.073	0.072
	0.500	0.446	6.4~9.4	2.9	0.37	0.36
	2.00	1.95	3.3~5.9	4.0	0.94	1.2
氯丁二烯	0.0125	0.00983	5.1~11	2.4	9.1×10^{-3}	8.8×10^{-3}
	0.0500	0.0446	6.4~9.4	3.0	0.041	0.040
	0.200	0.186	3.3~4.9	2.1	0.090	0.092
三氯甲烷	1.25×10^{-3}	1.05×10^{-3}	4.4~9.3	6.1	1.1×10^{-3}	1.4×10^{-3}
	5.00×10^{-3}	4.48×10^{-3}	5.1~9.7	5.0	5.2×10^{-3}	5.8×10^{-3}
	0.0200	0.0191	2.5~6.2	3.9	0.013	0.016
四氯化碳	1.25×10^{-4}	1.02×10^{-4}	4.9~8.2	1.9	1.3×10^{-4}	1.2×10^{-4}
	5.00×10^{-4}	4.65×10^{-4}	4.0~6.9	4.9	4.8×10^{-4}	6.2×10^{-4}
	2.00×10^{-3}	1.95×10^{-3}	3.4~5.6	3.9	1.7×10^{-3}	2.2×10^{-3}
1,2-二氯乙烷	0.125	0.100	4.6~10	3.3	0.085	0.088
	0.500	0.441	6.9~12	3.0	0.49	0.48
	2.00	1.92	4.0~8.4	2.9	1.5	1.5
三氯乙烯	1.25×10^{-3}	1.02×10^{-3}	5.3~9.3	7.3	1.2×10^{-3}	1.6×10^{-3}
	5.00×10^{-3}	4.67×10^{-3}	3.7~8.5	5.1	5.5×10^{-3}	6.3×10^{-3}
	0.0200	0.0193	3.1~7.7	5.2	0.015	0.021
1,2-二氯丙烷	0.125	0.0995	5.2~8.6	3.6	0.095	0.10
	0.500	0.455	6.1~8.3	3.8	0.45	0.48
	2.00	1.95	3.5~8.3	4.4	1.5	1.8
环氧氯丙烷	0.625	0.486	5.4~9.3	3.4	0.41	0.42

化合物名称	空白加标样品浓度(μmol/mol)	测定平均值(μmol/mol)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)
	2.50	2.13	5.1~7.6	2.4	1.5	1.5
	10.0	9.54	3.5~5.4	2.1	5.0	5.1
四氯乙烯	1.25×10 ⁻⁴	1.05×10 ⁻⁴	6.5~13	3.0	1.8×10 ⁻⁴	1.8×10 ⁻⁴
	5.00×10 ⁻⁴	4.44×10 ⁻⁴	6.6~8.1	7.7	6.7×10 ⁻⁴	9.4×10 ⁻⁴
	2.00×10 ⁻³	2.00×10 ⁻³	2.3~6.8	5.6	1.8×10 ⁻³	2.8×10 ⁻³

表 B.2 准确度数据

化合物名称	空白加标样品浓度(μmol/mol)	测定平均值(μmol/mol)	\bar{P} (%)	S_p^- (%)	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ (%)
氯甲烷	0.625	0.509	81.4	3.7	81.4±7.4
	2.50	2.02	81.0	1.7	81.0±3.4
	10.0	9.21	92.2	2.5	92.2±5.0
氯乙烯	0.625	0.490	78.5	3.4	78.5±6.8
	2.50	2.06	82.3	2.2	82.3±4.4
	10.0	9.28	92.8	2.2	92.8±4.4
溴甲烷	0.125	0.0956	76.5	1.7	76.5±3.4
	0.500	0.440	88.0	6.1	88.0±12.2
	2.00	1.93	96.4	2.9	96.4±5.8
溴乙烷	0.125	0.0978	78.2	1.6	78.2±3.2
	0.500	0.464	92.8	5.0	92.8±10.0
	2.00	1.93	96.6	3.1	96.6±6.2
氯丙烯	0.125	0.0998	79.9	3.6	79.9±7.2
	0.500	0.451	90.2	3.2	90.2±6.4
	2.00	1.89	94.5	1.7	94.5±3.4
二氯甲烷	0.125	0.0985	79.5	3.4	79.5±6.8
	0.500	0.446	89.1	2.6	89.1±5.2
	2.00	1.95	97.3	3.8	97.3±7.6
氯丁二烯	0.0125	9.83×10 ⁻³	78.8	2.0	78.8±4.0
	0.0500	0.0446	89.2	2.7	89.2±5.4
	0.200	0.186	93.2	2.0	93.2±4.0
三氯甲烷	1.25×10 ⁻³	1.05×10 ⁻³	83.8	5.2	83.8±10.4
	5.00×10 ⁻³	4.48×10 ⁻³	89.7	4.4	89.7±8.8
	0.0200	0.0191	95.3	3.7	95.3±7.4
四氯化碳	1.25×10 ⁻⁴	1.02×10 ⁻⁴	81.8	1.5	81.8±3.0
	5.00×10 ⁻⁴	4.65×10 ⁻⁴	92.9	4.4	92.9±8.8
	2.00×10 ⁻³	1.95×10 ⁻³	97.4	3.8	97.4±7.6
1,2-二氯乙烷	0.125	0.100	80.1	2.6	80.1±5.2
	0.500	0.441	88.2	2.6	88.2±5.2
	2.00	1.92	96.1	2.7	96.1±5.4
三氯乙烯	1.25×10 ⁻³	1.02×10 ⁻³	81.3	5.8	81.3±11.6

化合物名称	空白加标样品浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	测定平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	\bar{P} (%)	S_p (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
	5.00×10^{-3}	4.67×10^{-3}	93.5	4.7	93.5 ± 9.4
	0.0200	0.0193	96.8	5.1	96.8 ± 10.2
1,2-二氯丙烷	0.125	0.0995	79.6	2.9	79.6 ± 5.8
	0.500	0.455	91.0	3.5	91.0 ± 7.0
	2.00	1.95	97.6	4.2	97.6 ± 8.4
环氧氯丙烷	0.625	0.486	77.8	2.6	77.8 ± 5.2
	2.50	2.13	85.3	2.0	85.3 ± 4.0
	10.0	9.54	95.4	2.0	95.4 ± 4.0
四氯乙烯	1.25×10^{-4}	1.05×10^{-4}	84.3	2.6	84.3 ± 5.2
	5.00×10^{-4}	4.44×10^{-4}	88.9	7.0	88.9 ± 14.0
	2.00×10^{-3}	2.00×10^{-3}	100	5.6	100 ± 11.2