

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1006-2018

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 chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2018-12-26 发布

2019-06-01 实施

生态环境部 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.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	5
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.....	6

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。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

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、天津市生态环境监测中心、抚顺市环境监测中心站和厦门市环境监测中心站。

本标准生态环境部2018年12月26日批准。

本标准自2019年6月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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。

当进样体积为 1.0 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，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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

固定污染源废气中的挥发性卤代烃用气袋采集，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：购买市售有证标准气体，参考浓度见表 1。

表 1 混合标气中各组分参考浓度

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

续表

序号	化合物名称	标准气体体积分数 ($\mu\text{mol/mol}$)
5	氯甲烷、氯乙烯、环氧氯丙烷	50.0

4.2 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

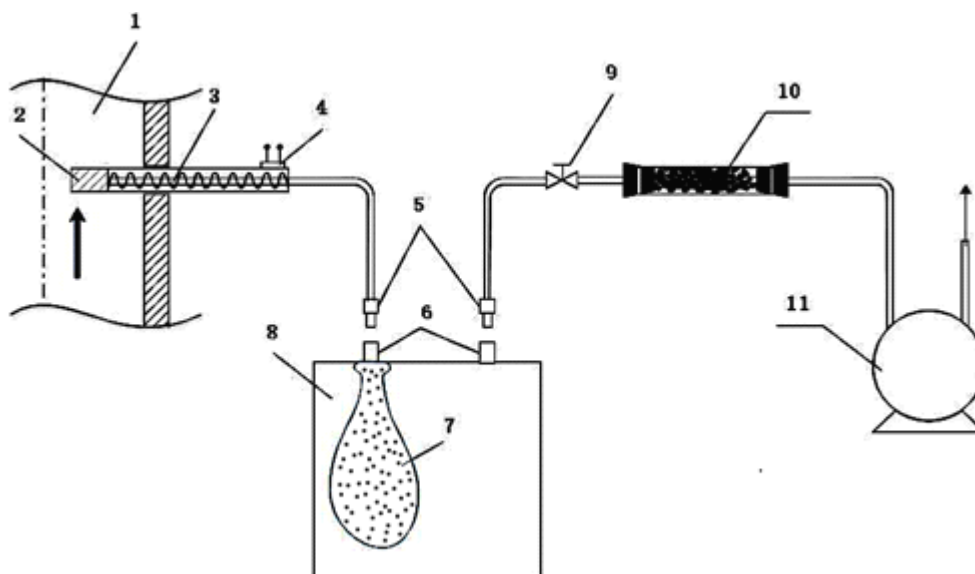
5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口、电子捕获检测器（ECD）。

5.2 石英毛细管柱：30 m \times 0.25 mm \times 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：见图 1。



1-排气管道；2-玻璃棉过滤头；3-Teflon 连接管；4-加热采样管；5-快速接头阳头；6-快速接头阴头；
7-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 采样管：硬质玻璃或聚乙烯材质。内径应大于 6 mm，并应附有可加热至 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上的保温夹套。

5.6 烟尘采样仪：具备测量烟气含湿量和烟气温度模块，仪器性能符合 HJ/T 48 的要求。

5.7 气体稀释装置：精度达到或优于 2%。

5.8 烘箱：温度能够达到 130 $^{\circ}\text{C}$ ，精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

5.9 气密性注射器：1.0 ml。

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

6.1.1 固定污染源废气采样位置与采样点、采样频次、采样时间和采样操作执行 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 732 的相关规定。

6.1.2 按照图 1 所示连接气袋采样装置 (5.4)。启动抽气泵, 待采样袋充满后关闭抽气泵, 取出采样袋密封。采样时如果排气筒内废气温度高于环境温度, 则开启采样管 (5.5) 加热电源, 将采样管 (5.5) 加热到 $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

6.1.3 用烟尘采样仪 (5.6) 测定排气管道内水分含量, 操作步骤执行 GB/T 16157 的相关规定。

注: 本方法仅可采集温度低于 150°C 的样品。

6.2 运输空白试样

取样品采集同批次的一个气袋, 在实验室内注满氮气, 带到采样现场但不进行样品采集, 随样品一同运回实验室, 作为运输空白样品。

6.3 样品的保存

样品采集后避光保存, 在采样后 24 h 内进行分析。

6.4 实验室空白样品

取样品采集同批次的一个气袋, 在实验室内注满氮气, 实验室避光保存, 作为实验室空白样品。

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 速率升温至 120°C , 再以 15°C/min 速率升温至 240°C , 保持 2 min。

进样量: 1.0 ml。

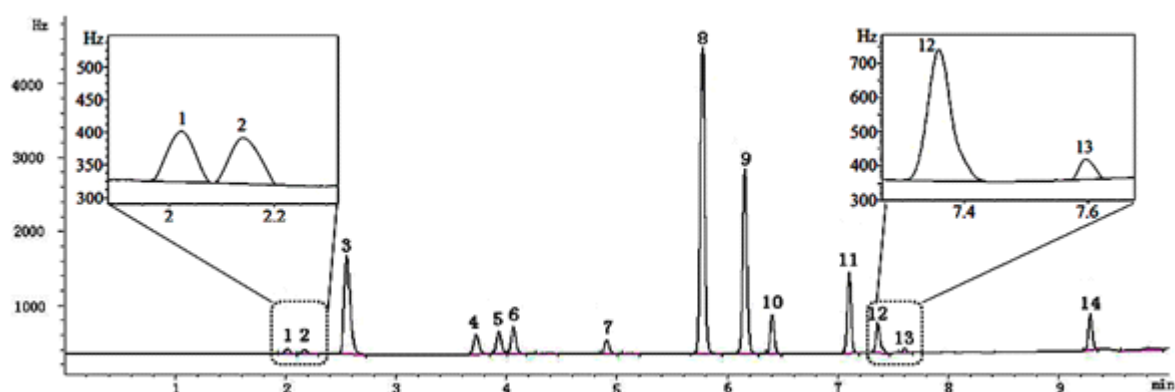
7.2 校准

7.2.1 标准曲线的建立

将挥发性卤代烃标准气体 (4.1) 用气体稀释装置 (5.7) 分别稀释 100 倍、50 倍、20 倍、10 倍和 5 倍, 配制成系列标准使用气体 (现用现配), 按照仪器参考条件进样分析。以目标物的体积分数为横坐标, 以其相对应的峰面积或峰高为纵坐标, 建立标准曲线。

7.2.2 标准色谱图

本标准仪器参考条件下的 14 种挥发性卤代烃的标准样品参考色谱图详见图 2。



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 种挥发性卤代烃的标准样品参考色谱图

7.3 样品测定

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 50℃ 加热 1 min 以上，确认液滴凝结现象消除后，迅速取出气袋取样分析。

用气密性注射器（5.9）移取 1.0 ml 试样，注射到气相色谱仪（5.1）中，也可通过 1.0 ml 定量环或自动进样器进样，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、峰面积或峰高。

7.4 空白试验

按照与样品测定（7.3）相同的程序测定运输空白样品（6.2）和实验室空白样品（6.4）。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间进行定性。

8.2 结果计算

挥发性卤代烃的质量浓度 ρ (以标准状态下干采气体积计)，按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{M \times D \times \varphi}{(1 - X_{sw}) \times 22.4} \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中挥发性卤代烃的质量浓度， mg/m^3 ；

M ——某目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

D ——样品稀释倍数；

φ ——由标准曲线所得某目标化合物的体积分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

X_{sw} ——排气中水分含量体积百分数，%；

22.4——标准状态下气态分子的摩尔体积， L/mol 。

8.3 结果表示

测定结果的小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对低、中和高3种浓度的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%~13%、2.4%~12%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： $0.0001 \text{ mg/m}^3 \sim 0.4 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.0005 \text{ mg/m}^3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$ 和 $0.0017 \text{ mg/m}^3 \sim 5.0 \text{ mg/m}^3$ ；再现性限分别为： $0.0001 \text{ mg/m}^3 \sim 0.4 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.0006 \text{ mg/m}^3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$ 和 $0.0022 \text{ mg/m}^3 \sim 5.1 \text{ mg/m}^3$ 。

方法精密度汇总数据具体参见附录 B。

9.2 准确度

六家实验室分别对低、中和高3种浓度的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77.4%~83.9%、80.7%~93.5%和92.4%~100%。

方法准确度汇总数据具体参见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品至少做一个运输空白样品和一个实验室空白样品，测定值应低于方法检出限。

10.2 标准曲线的相关系数 $r \geq 0.99$ ；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对应点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

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 采样气袋重复使用时，应在清洗后进行空白试验检查，如果测定结果低于方法检出限，可继续使用气袋，否则必须弃用。

12.2 采样管进气口位置应尽量靠近排放管道中心位置，采样管长度应尽可能短。

附录 A
 (规范性附录)
 目标物的检出限和测定下限

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	2-Chloro-1,3-butadiene	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)
方法精密度和准确度

方法的精密度汇总数据见表 B.1，准确度汇总数据见表 B.2。

表 B.1 精密度汇总数据

化合物 名称	空白加标样品浓度		测定平均 值(mg/m ³)	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)
	(μmol/mol)	(mg/m ³)					
氯甲烷	0.625	1.41	1.15	5.3~8.4	4.4	0.2	0.3
	2.5	5.64	4.55	2.4~6.4	2.1	0.6	0.6
	10	22.5	20.8	1.9~5.0	2.6	2	2.4
氯乙烯	0.625	1.74	1.37	6.0~8.8	4.4	0.3	0.3
	2.5	6.98	5.75	3.8~6.4	2.7	0.9	0.9
	10	27.9	25.9	1.8~6.9	2.3	2.5	2.9
溴甲烷	0.125	0.53	0.41	4.7~9.8	2.2	0.1	0.1
	0.5	2.12	1.86	6.5~9.1	7	0.4	0.5
	2	8.48	8.18	3.5~5.0	3	1	1.1
溴乙烷	0.125	0.61	0.48	5.6~8.2	2.2	0.1	0.1
	0.5	2.43	2.26	2.7~9.1	5.3	0.4	0.5
	2	9.73	9.39	2.5~7.9	3.3	1.4	1.6
氯丙烯	0.125	0.427	0.341	6.1~9.4	4.4	0.07	0.08
	0.5	1.71	1.54	5.6~10	3.5	0.32	0.33
	2	6.83	6.46	3.0~7.8	1.8	1	0.98
二氯甲烷	0.125	0.47	0.37	5.1~8.8	2.6	0.1	0.1
	0.5	1.9	1.69	6.4~9.4	2.9	0.4	0.4
	2	7.58	7.39	3.3~5.9	4	0.9	1.2
氯丁二烯	0.0125	0.049	0.039	5.1~11	2.4	0.01	0.01
	0.05	0.198	0.176	6.4~9.4	3	0.04	0.04
	0.2	0.791	0.735	3.3~4.9	2.1	0.09	0.09
三氯甲烷	0.00125	0.0067	0.0056	4.4~9.3	6.1	0.001	0.001
	0.005	0.0266	0.0239	5.1~9.7	5	0.005	0.006
	0.02	0.107	0.102	2.5~6.2	3.9	0.013	0.016
四氯化碳	0.000125	0.00086	0.0007	4.9~8.2	1.9	0.0001	0.0001
	0.0005	0.00343	0.00319	4.0~6.9	4.9	0.0005	0.0006
	0.002	0.0137	0.0134	3.4~5.6	3.9	0.0017	0.0022
1,2-二氯乙 烷	0.125	0.55	0.44	4.6~10	3.3	0.1	0.1
	0.5	2.21	1.95	6.9~12	3	0.5	0.5
	2	8.84	8.48	4.0~8.4	2.9	1.5	1.5

续表

化合物名称	空白加标样品浓度		测定平均值 (mg/m ³)	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)
	(μmol/mol)	(mg/m ³)					
三氯乙烯	0.00125	0.0073	0.006	5.3~9.3	7.3	0.001	0.002
	0.005	0.0293	0.0274	3.7~8.5	5.1	0.006	0.006
	0.02	0.117	0.113	3.1~7.7	5.2	0.015	0.021
1,2-二氯丙烷	0.125	0.63	0.5	5.2~8.6	3.6	0.1	0.1
	0.5	2.52	2.3	6.1~8.3	3.8	0.4	0.5
	2	10.1	9.84	3.5~8.3	4.4	1.5	1.8
环氧氯丙烷	0.625	2.58	2.01	5.4~9.3	3.4	0.4	0.4
	2.5	10.3	8.8	5.1~7.6	2.4	1.5	1.5
	10	41.3	39.4	3.5~5.4	2.1	5	5.1
四氯乙烯	0.000125	0.00093	0.00078	6.5~13	3	0.0002	0.0002
	0.0005	0.0037	0.00329	6.6~8.1	7.7	0.0007	0.0009
	0.002	0.0148	0.0148	2.3~6.8	5.6	0.0018	0.0028

表 B.2 准确度汇总数据

化合物名称	空白加标样品浓度		测定平均值 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	S_p^- (%)	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ (%)
	(μmol/mol)	(mg/m ³)				
氯甲烷	0.625	1.41	1.15	81.6	3.7	81.6±7.4
	2.50	5.64	4.55	80.7	1.7	80.7±3.4
	10.0	22.5	20.8	92.4	2.5	92.4±5.0
氯乙烯	0.625	1.74	1.37	78.7	3.4	78.7±6.8
	2.50	6.98	5.75	82.4	2.2	82.4±4.4
	10.0	27.9	25.9	92.8	2.2	92.8±4.4
溴甲烷	0.125	0.53	0.41	77.4	1.7	77.4±3.4
	0.500	2.12	1.86	87.7	6.1	87.7±12.2
	2.00	8.48	8.18	96.5	2.9	96.5±5.8
溴乙烷	0.125	0.61	0.48	78.7	1.6	78.7±3.2
	0.500	2.43	2.26	93.0	5.0	93.0±10.0
	2.00	9.73	9.39	96.5	3.1	96.5±6.2
氯丙烯	0.125	0.427	0.341	79.9	3.6	79.9±7.2
	0.500	1.71	1.54	90.1	3.2	90.1±6.4
	2.00	6.83	6.46	94.6	1.7	94.6±3.4
二氯甲烷	0.125	0.47	0.37	78.7	3.4	78.7±6.8
	0.500	1.90	1.69	88.9	2.6	88.9±5.2
	2.00	7.58	7.39	97.5	3.8	97.5±7.6
氯丁二烯	0.0125	0.049	0.039	79.6	2.0	79.6±4.0
	0.0500	0.198	0.176	88.9	2.7	88.9±5.4

续表

化合物名称	空白加标样品浓度		测定平均值 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	S_p^- (%)	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ (%)
	($\mu\text{mol/mol}$)	(mg/m ³)				
氯丁二烯	0.200	0.791	0.735	92.9	2.0	92.9±4.0
三氯甲烷	0.00125	0.0067	0.0056	83.4	5.2	83.4±10.4
	0.00500	0.0266	0.0239	89.8	4.4	89.8±8.8
	0.0200	0.107	0.102	95.3	3.7	95.3±7.4
四氯化碳	0.000125	0.00086	0.00070	81.4	1.5	81.4±3.0
	0.000500	0.00343	0.00319	93.0	4.4	93.0±8.8
	0.00200	0.0137	0.0134	97.8	3.8	97.8±7.6
1,2-二氯乙烷	0.125	0.55	0.44	80.0	2.6	80.0±5.2
	0.500	2.21	1.95	88.2	2.6	88.2±5.2
	2.00	8.84	8.48	95.9	2.7	95.9±5.4
三氯乙烯	0.00125	0.0073	0.0060	82.2	5.8	82.2±11.6
	0.00500	0.0293	0.0274	93.5	4.7	93.5±9.4
	0.0200	0.117	0.113	96.6	5.1	96.6±10.2
1,2-二氯丙烷	0.125	0.63	0.50	79.4	2.9	79.4±5.8
	0.500	2.52	2.30	91.3	3.5	91.3±7.0
	2.00	10.1	9.84	97.4	4.2	97.4±8.4
环氧氯丙烷	0.625	2.58	2.01	77.9	2.6	77.9±5.2
	2.50	10.3	8.80	85.4	2.0	85.4±4.0
	10.0	41.3	39.4	95.4	2.0	95.4±4.0
四氯乙烯	0.000125	0.00093	0.00078	83.9	2.6	83.9±5.2
	0.000500	0.00370	0.00329	88.9	7.0	88.9±14.0
	0.00200	0.0148	0.0148	100	5.6	100±11.2