

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 36—1999

固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of acrolein—
Gas chromatography

1999-08-18 发布

2000-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法

HJ/T 36—1999

Stationary source emission—Determination of acrolein—
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丙烯醛测定。

1.2 本标准的检出限为 0.1 mg/m^3 ，当进样量为 1 ml 时，定量测定的浓度范围为 $0.31 \sim 1.0 \times 10^2 \text{ mg/m}^3$ 。

2 方法原理

丙烯醛 (CH_2CHCHO) 直接进样，在色谱柱中与其它物质分离后，用氢火焰离子化检测器测定，以标准样品色谱峰的保留时间定性、峰高定量。

3 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 16297—1996 大气污染物综合排放标准

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

4 试剂和材料

4.1 丙烯醛：分析纯，经全玻璃蒸馏装置蒸馏，取 52.5°C 馏分。

4.2 丙烯醛标准气

4.2.1 标准气的配制

将大玻璃配气瓶 (5.4) 密封 (可先加入若干片聚四氟乙烯薄片)，抽气使瓶内成负压 (注意：应确保瓶内残留气体不含有丙烯醛)，用 $100 \mu\text{l}$ 微量注射器吸入 $50 \mu\text{l}$ 新蒸馏的丙烯醛 (4.1) 后，精确称量，将此丙烯醛液体注入到配气瓶中，再精确称量，减少的重量即为丙烯醛的注入量。振摇大瓶，静置约 10 min 后，通入氮气使大瓶内气压与大气压相等。配制成的标准气体的浓度按式 (1) 计算：

$$c = \frac{a}{V} \times 10^6 \quad (1)$$

式中：a——注入配气瓶中的丙烯醛质量，mg；

V——配气瓶的体积，ml；

c——丙烯醛标准气浓度， mg/m^3 。

4.2.2 标准气的稀释

用 100 ml 全玻璃注射器 (事先放置一聚四氟乙烯小片)，抽取一定体积 (按需要) 的氮气或纯净空气，用硅橡胶帽密封注射口，再用 10 ml 全玻璃注射器抽取一定体积配制好的丙烯醛标准气 (4.2.1)，通过

硅橡胶帽，定量注入 100 ml 注射器中，密封，摇匀即可。此气体的丙烯醛浓度按（2）式计算。

$$c_1 = \frac{cV}{V_1} \quad (2)$$

式中： c_1 ——稀释后的丙烯醛浓度， mg/m^3 ；

V_1 ——稀释后的标准气体体积，ml；

c ——同（1）式中的含义；

V ——稀释前丙烯醛标准气的体积， mg/m^3 。

4.3 固定相：GDX-502 60~80 目，气相色谱用。

4.4 高纯氮：体积分数为 99.99%。

4.5 氢气：体积分数为 99.9%。

4.6 空气。

5 仪器

5.1 气相色谱仪，附氢火焰离子化检测器。

5.2 色谱柱：长 3 m，内径 4 mm 硬质玻璃管，管内填充 GDX-502。

5.3 全玻璃注射器：1 ml、5 ml、100 ml，体积刻度应校正。

5.4 20 L 玻璃配气瓶，用纯水准确标定体积。

5.5 采样仪器

参考 GB 16157—1996 中 9.3 配置采样仪器。

5.5.1 采样管

用不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯材质，并具有适当尺寸的管料。

5.5.2 流量计量装置

见 GB 16157—1996 中 9.3.6。

5.5.3 抽气泵

见 GB 16157—1996 中 9.3.7。

5.5.4 连接管。

聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

5.5.5 铝箔复合膜气袋

6 样品采集和保存

6.1 有组织排放采样

6.1.1 采样位置和采样点

按 GB 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 执行。

6.1.2 采样系统的连接

按 GB 16157—1996 中 9.3 图 30 连接好采样系统，并按 9.4 的要求检查其密封性和可靠性。

6.1.3 样品采集

用 100 ml 全玻璃注射器（5.3）采样，采样前应先开动抽气泵，用排气筒内的气体充分洗涤采样装置各部分和注射器后采集样品，采气后的注射器可直接用硅橡胶帽密封带回实验室，亦可将注射器中的气体打入气袋（5.5.5）内带回实验室。

6.2 无组织排放采样

6.2.1 按 GB 16297—1996 中附录 C 的规定，确定无组织排放监控点的位置，或按其他特定要求确定采样点。

6.2.2 样品采集

100 ml 全玻璃注射器 (5.3), 用现场空气反复抽气置换 6 次后, 抽满 100 ml 被测气体, 密封进气口带回实验室。或用 100 ml 全玻璃注射器 (5.3) 将现场空气打入气袋冲洗 3~4 次后, 再充满被测气体, 封住进气口带回实验室。

6.3 样品保存

无组织排放样品应于 4 h 内分析完毕; 有组织排放样品应避光保存, 于 48 h 内分析完毕。

7 分析步骤

7.1 色谱分析条件

色谱柱: 见 5.2.1;

柱箱温度: 140°C;

检测器温度: 160°C;

汽化器温度: 160°C;

载气: 高纯氮 (4.4), 60 ml/min;

燃气: 氢气 (4.5), 50 ml/min;

助燃气: 空气 (4.6), 500 ml/min。

上述条件可根据所用气相色谱仪性能作适当调整。

7.2 校准曲线绘制

按 4.2.1 和 4.2.2 配制 0~100 (mg/m³) 范围内 6 个浓度的标准气体, 各取 1 ml 进样, 每个浓度重复 3 次, 求峰高的平均值。用峰高平均值作纵坐标, 丙烯醛浓度为横坐标, 绘制校准曲线, 并计算得到校准曲线的线性回归方程。

7.3 样品测定

精确取 1 ml 样品气体 (若丙烯醛浓度低, 可取最多至 5 ml 样品气体) 注入色谱仪, 按绘制校准曲线相同的条件进行测定。若样品浓度过高, 可用氮气 (或纯净空气) 稀释至 50 mg/m³ 左右后再行测定。每个样品重复 3 次, 求峰高平均值。

8 计算和结果表示

8.1 定性分析

按标准样品色谱峰的保留时间进行定性分析 (参考本标准规定条件下的标准色谱图及保留时间)。

若首次分析某种成分较复杂的样品, 且对丙烯醛的色谱峰定性存有疑问时, 应采用双柱定性。双柱定性的方法见本标准附录 A。

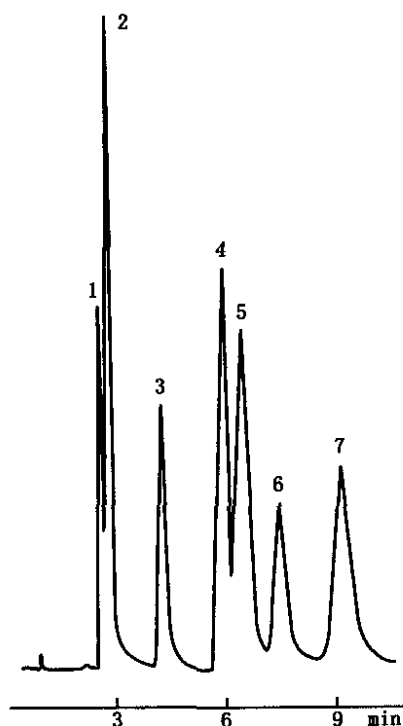
成分特别复杂的样品, 经双柱定性仍有疑问时, 应采用色质联机等其他方法和手段进一步验证定性结果。

8.2 定量分析

8.2.1 校准曲线法

由绘制的校准曲线查得相应的丙烯醛浓度, 或由回归方程计算丙烯醛的浓度。

在应用校准曲线法进行定量分析时, 任何一次开机分析样品, 都应首先绘制校准曲线, 然后每分析 5~10 个样品 (根据仪器的稳定情况而定) 插入一校准曲线中浓度适当的标准样品, 其测值与原先的测值比较, 相对偏差应小于 5%, 否则应重新绘制校准曲线。



标准色谱图

1—甲醇 2.47 min; 2—乙醛 2.74 min; 3—乙醇 4.32 min; 4—丙烯醛 6.10 min;
5—丙酮 6.75 min; 6—乙腈 7.83 min; 7—丙烯腈 9.68 min

8.2.2 单点比较法

在满足下列条件的情况下,可以用单点比较法进行定量分析。

所用标准气的浓度必须与样品浓度十分接近;

标准气与样品必须同时,在同样的条件下进行分析;

方法的线性好,截距应可忽略;

标准气和样品气交叉进样,重复两次测定结果的相对偏差不超过5%,此时可以两次测定结果的平均值进行计算。

$$c_{\text{样}} = K \times (h_{\text{样}} \times c_{\text{标}}) / h_{\text{标}} \quad (3)$$

式中: $c_{\text{样}}$ ——样品气中丙烯醛的浓度, mg/m^3 ;

$c_{\text{标}}$ ——标准气中丙烯醛的浓度, mg/m^3 ;

$h_{\text{样}}$ ——样品气中丙烯醛的色谱峰高, mm;

$h_{\text{标}}$ ——标准气中丙烯醛的色谱峰高, mm;

K ——样品气的稀释倍数。

8.3 丙烯醛有组织排放的“排放浓度”计算

8.3.1 注射器干采气体积计算

按 GB 16157—1996 中 10.3 将室温下采气体积换算为标准状态下干采气体积,并以此校正按 (1) 式计算的实测浓度。

8.3.2 丙烯醛有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算丙烯醛的“排放浓度”。

8.4 丙烯醛有组织排放的“排放速率 (kg/h)”计算

按 GB 16157—1996 中 11.4 计算丙烯醛的“排放速率”。

8.5 丙烯醛的“无组织排放监控浓度值”计算

8.5.1 按 (4) 式计算某一个无组织排放监控点的丙烯醛平均浓度

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} \quad (4)$$

式中： $\bar{c}$ ——一个无组织排放监控点的丙烯醛平均浓度；

c_i ——一个样品的丙烯醛浓度（经标、干采气体积校正）；

n ——一个无组织排放监控点采集的样品数目。

8.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C2.3 计丙烯醛的“无组织排放监控浓度值”。

9 精密度和准确度

9.1 方法的精密度

五个实验室分别测定浓度为 12.4 mg/m³ 的标准样品，得到方法的精密度数据为：重复性为 0.73 mg/m³，重复性标准偏差为 0.26 mg/m³，重复性相对标准偏差为 2.2%；再现性为 1.05 mg/m³，再现性标准偏差为 0.37 mg/m³，再现性相对标准偏差为 3.0%。

五个实验室分别测定二个实际样品。测得结果的平均值分别为 5.3 mg/m³ 和 24.6 mg/m³。各实验室测定结果分别于 4.9~5.8 mg/m³ 和 22.4~30.1 mg/m³ 的范围内。

9.2 方法的准确度

五个实验室分别测定浓度为 12.4 mg/m³ 的标准样品，方法的相对误差均值及其范围为 2.0% 和 1.0%~2.9%。

10 说明

10.1 丙烯醛极易在样品采集和样品保存过程中被氧化，应严格按本标准的规定条件采集和保存样品，尽快分析。

用聚乙二醇-20M 填充柱辅助定性

A1 当首次分析成分较复杂的丙烯醛样品时,应采用双柱定性。可采用聚乙二醇-20M 填充柱辅助定性。

A2 色谱柱

A2.1 柱长: 3 m (不锈钢柱)。

A2.2 柱内径: 3.14 mm。

A2.3 担体: chromosorb W. AW (60~80 目)。

A2.4 固定液: 聚乙二醇-20M。

A2.5 液固重量比: 15%。

A3 检测器: 氢火焰离子化检测器。

A4 色谱条件

A4.1 柱温: 80°C。

A4.2 检测器温度: 150°C。

A4.3 汽化器温度: 150°C。

A4.4 载气流量: N₂ 40 ml/min。

A4.5 氢气流量: H₂ 80 ml/min。

A4.6 空气流量: 700 ml/min。

A5 标准色谱图



1—丙烯醛 0.5 min; 2—未知峰 1.40min

GDX-502 色谱柱的填充方法

玻璃色谱柱的一端用玻璃棉塞住，接真空泵；柱的另一端通过软管接漏斗。将固定相 (GDX-502) 通过漏斗慢慢装入色谱柱内，在装填固定相时应开动真空泵抽吸，同时轻轻敲击玻璃柱，使固定相在色谱柱内填充均匀并且紧密。填充完毕后用玻璃棉塞住色谱柱另一端。装好的色谱柱一端接在进样口上；另一端不要联接检测器。在温度 190℃，通氮气 50 ml/min 的条件下老化处理 24 h 后使用。

附加说明：

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由上海师范大学实验中心负责起草。

本标准主要起草人：胡岗、姜义华。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。