

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 $\geq 99.999\%$ 。

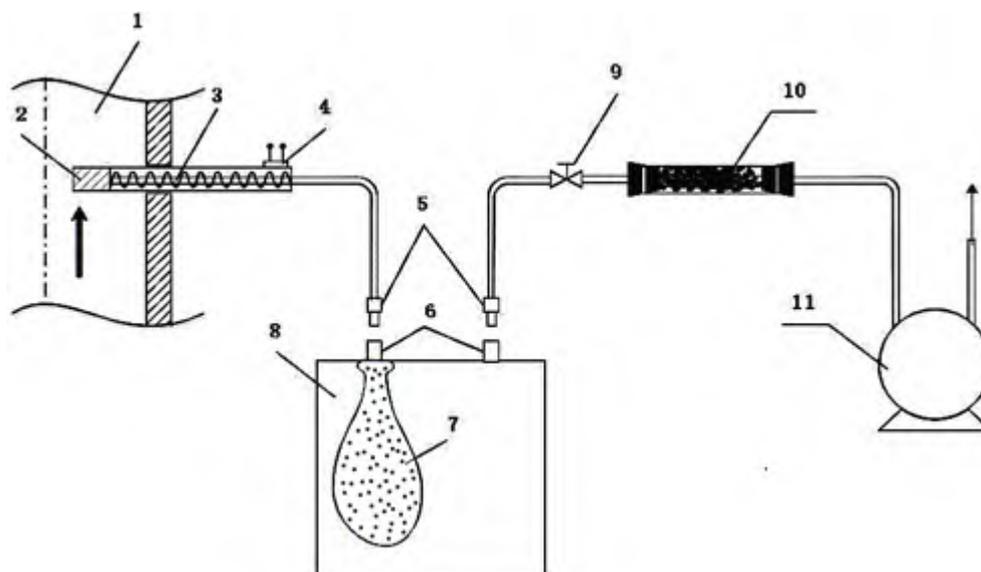
5 仪器和设备

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。

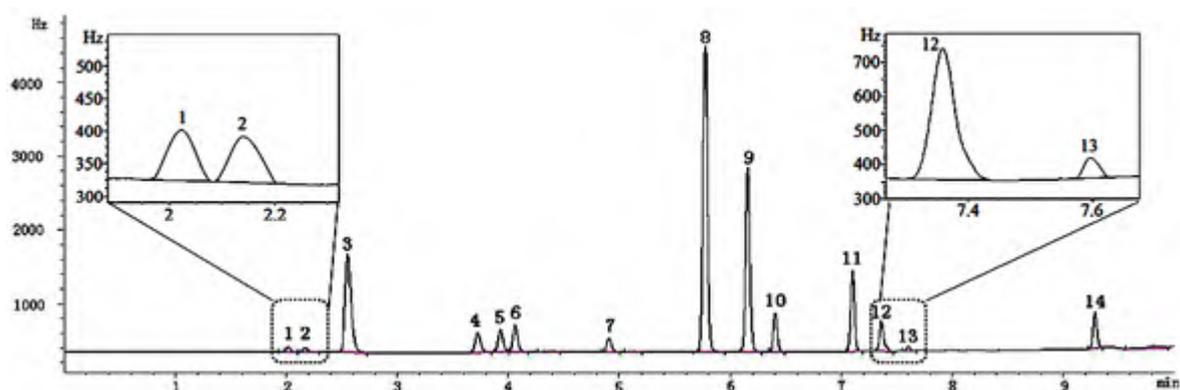
7.2 校准

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 \pm 4.0
三氯甲烷	0.00125	0.0067	0.0056	83.4	5.2	83.4 \pm 10.4
	0.00500	0.0266	0.0239	89.8	4.4	89.8 \pm 8.8
	0.0200	0.107	0.102	95.3	3.7	95.3 \pm 7.4
四氯化碳	0.000125	0.00086	0.00070	81.4	1.5	81.4 \pm 3.0
	0.000500	0.00343	0.00319	93.0	4.4	93.0 \pm 8.8
	0.00200	0.0137	0.0134	97.8	3.8	97.8 \pm 7.6
1,2-二氯乙烷	0.125	0.55	0.44	80.0	2.6	80.0 \pm 5.2
	0.500	2.21	1.95	88.2	2.6	88.2 \pm 5.2
	2.00	8.84	8.48	95.9	2.7	95.9 \pm 5.4
三氯乙烯	0.00125	0.0073	0.0060	82.2	5.8	82.2 \pm 11.6
	0.00500	0.0293	0.0274	93.5	4.7	93.5 \pm 9.4
	0.0200	0.117	0.113	96.6	5.1	96.6 \pm 10.2
1,2-二氯丙烷	0.125	0.63	0.50	79.4	2.9	79.4 \pm 5.8
	0.500	2.52	2.30	91.3	3.5	91.3 \pm 7.0
	2.00	10.1	9.84	97.4	4.2	97.4 \pm 8.4
环氧氯丙烷	0.625	2.58	2.01	77.9	2.6	77.9 \pm 5.2
	2.50	10.3	8.80	85.4	2.0	85.4 \pm 4.0
	10.0	41.3	39.4	95.4	2.0	95.4 \pm 4.0
四氯乙烯	0.000125	0.00093	0.00078	83.9	2.6	83.9 \pm 5.2
	0.000500	0.00370	0.00329	88.9	7.0	88.9 \pm 14.0
	0.00200	0.0148	0.0148	100	5.6	100 \pm 11.2