

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 37—1999

固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of acrylonitrile—
Gas chromatography

1999-08-18 发布

2000-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

目 次

1 适用范围	(1)
2 方法原理	(1)
3 引用标准	(1)
4 试剂和材料	(1)
5 仪器	(2)
6 样品采集和保存	(3)
7 分析步骤	(4)
8 计算和结果表示	(4)
9 精密度和准确度	(6)
10 说明	(6)
附录 A(标准的附录)	(7)
附录 B(标准的附录)	(8)
附加说明	(8)

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法

HJ/T 37—1999

Stationary source emission—Determination of acrylonitrile—
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腈测定。
- 1.2 当采样体积为 30 L 时，方法的检出限为 0.2 mg/m³。方法的定量测定浓度范围为 0.26~33.0 mg/m³。

2 方法原理

丙烯腈 (CH₂=CHCH₂CN) 用活性炭常温吸附富集，再经二硫化碳常温解吸，解吸液中各组分通过色谱柱得到分离后进入氢火焰离子化检测器 (FID)，从测得的丙烯腈色谱峰高 (或面积)，对解吸液中丙烯腈浓度定量，最后由解吸液体积、浓度和采样体积计算出气体样品中丙烯腈的浓度。

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 丙烯腈：色谱纯 (或分析纯，但必须对丙烯腈无色谱干扰峰)。
- 4.2 二硫化碳：分析纯 (对丙烯腈的色谱测定无干扰峰，否则需进行蒸馏，取 46~47 °C 的馏分)。
- 4.3 气相色谱固定相：GDX-502，60~80 目。
- 4.4 氮气：纯度 99.99%，并用分子筛或活性氧化铝净化。
- 4.5 氢气：纯度 99.9%，并用分子筛或活性氧化铝净化。
- 4.6 空气。
- 4.7 活性炭吸附管

活性炭吸附管的结构如图 1 所示。玻璃管的两端熔封密闭，并配有两个塑胶帽盖，以备采样完毕后盖紧密闭用。管内填装活性炭粒度为 20~40 目，A 段含 100 mg，B 段含 50 mg。A 段活性炭前的玻璃棉上压着一个 V 字型弹簧钩，以免炭粒松动。活性炭应对气态丙烯腈有很强的吸附能力，并可用二硫化碳解吸被吸附的丙烯腈。目前市售的用于采集空气中有机蒸气，并以二硫化碳作解吸溶剂的活性炭吸附管能满足要求。

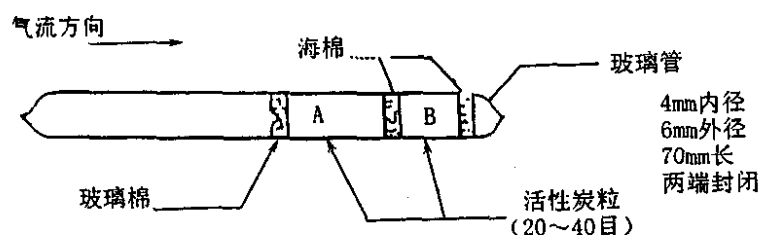


图1 活性炭吸附管

4.8 丙烯腈标准储备液： $c=10.0\text{ mg/ml}$ 。

用分析天平准确称取一定量的丙烯腈（4.1）于容量瓶中，小心加入二硫化碳至刻度，配制成溶液的丙烯腈浓度为 10.0 mg/ml ，作为储备液，密闭存放于低温（ $4\sim 8^{\circ}\text{C}$ ）下，备用。存放期不得超过一个月。

4.9 丙烯腈标准使用液： $c=1.00\text{ mg/ml}$ 。

取 1.00 ml 丙烯腈标准储备液（4.8）于 10 ml 容量瓶中，用二硫化碳稀释至刻度。

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

5.2.1 柱材料：玻璃或聚四氟乙烯。

5.2.2 柱长： 3 m 。

5.2.3 柱内径： 3 mm 。

5.2.4 柱类型：填充柱。

5.2.5 柱内填充物：GDX-502， $60\sim 80$ 目。

5.2.6 色谱柱制备和老化（参见附录 B）

5.3 微量注射器： $1.0\text{ }\mu\text{l}$ 。

5.4 采样仪器

参考 GB 16157—1996 中 9.3 配置采样仪器。

5.4.1 有组织排放监测采样仪器

5.4.1.1 采样管

采用不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯材质，有适当尺寸，并附有可加温至 120°C 以上的保温夹套。

5.4.1.2 样品收集装置

活性炭吸附管（4.7）。

5.4.1.3 流量计量装置

见 GB 16157—1996 中 9.3.6。

5.4.1.4 抽气泵

见 GB 16157—1996 中 9.3.7。

5.4.1.5 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。

5.4.2 无组织排放监测采样仪器

5.4.2.1 引气管

聚四氟乙烯软管，头部接一玻璃漏斗。

5.4.2.2 样品收集装置

活性炭吸附管（4.7）。

5.4.2.3 流量计量装置和抽气泵

参考 GB 16157—1996 中 9.3.6 和 9.3.7 配置。

5.4.2.4 连接管

同 5.4.1.5。

6 样品采集和保存

6.1 有组织排放样品采集

6.1.1 采样位置和采样点

按 GB 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 确定采样位置和采样点。

6.1.2 采样装置的连接

参考 GB 16157—1996 中 9.3 图 28，按采样管、样品收集装置（吸附管）、流量计量装置和抽气泵的顺序连接好采样系统，注意吸附管进气口应垂直向上（见图 2），按 GB 16157—1996 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。连接采样系统的连接管要尽可能短。

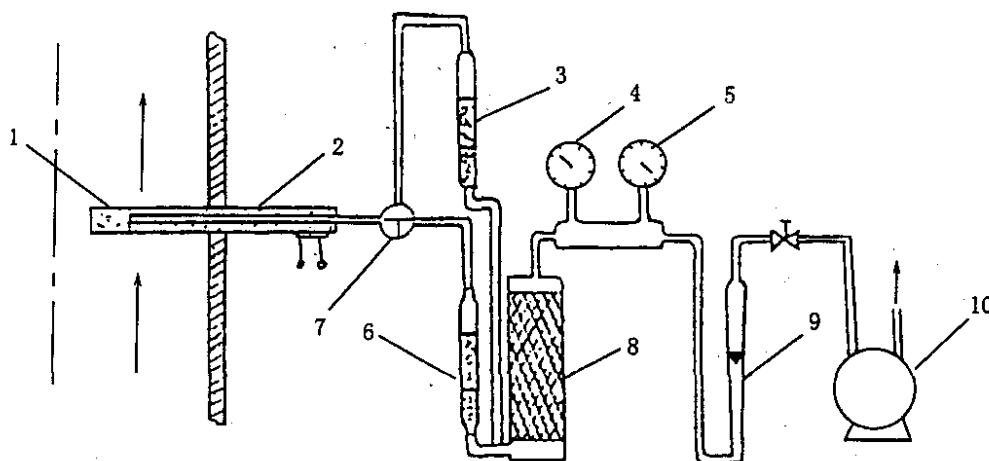


图 2 烟气采样系统

1. 烟道 2. 加热采样器 3. 旁路吸附管 4. 温度计 5. 压力表
6. 吸附管 7. 三通阀 8. 干燥器 9. 流量计 10. 抽气泵

6.1.3 样品采集

在采样管口塞适量玻璃棉，然后将其伸入至排气筒内的采样点位置，启动抽气泵，先使排气筒内的气体由旁路吸附管流通，以充分洗涤采样管路，然后再使排气通过吸附管，记录采样时间、温度和流量，采样完毕后应立即取下吸附管，用塑料帽盖将两端盖紧，带回实验室分析。

6.1.4 采样管加热温度控制

采样管加热温度应以水气和样品不在采样管壁凝结为原则，但加热温度最高不得超过 160℃。若排气温度接近常温，采样管也不必加热。

6.1.5 采样流量

采样流量一般应控制在 0.3~1.0 L/min 之间。当温度高于 30℃ 时，采样流速应降低，不要超过 0.5 L/min，以保证 B 段活性炭吸附量小于吸附总量的 2%。

6.1.6 采样量

对每支活性炭吸附管，采样量应控制在二硫化碳解吸液中丙烯腈浓度为 10~400 μg/ml。每支活性炭吸附管的最大采样量一般不超过 1.6 mg，且 B 段活性炭吸附的丙烯腈应不超过被吸附丙烯腈总量的 2%。

6.2 无组织排放样品采集

6.2.1 采样位置和采样点

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

6.2.2 采样装置的连接

按引气管（如无必要，可不接引气管）、吸附管、流量计量装置、抽气泵的顺序连接采样系统（参看 6.1.2）。

6.2.3 样品采集、采样流量和采样量等均参照 6.1 相应部分。

6.3 样品保存

采样后的活性炭管，在两端塞紧帽盖的情况下避光保存，低温下（8℃以下）保存最多不超过 7 天。

7 分析步骤

7.1 色谱条件

7.1.1 层析室温度：130℃。

7.1.2 进样器温度：150℃。

7.1.3 检测器温度：150℃。

7.1.4 氮气（4.4）流速：30 ml/min。

7.1.5 氢气（4.5）流速：40 ml/min。

7.1.6 空气（4.6）流速：350 ml/min。

7.2 校准曲线绘制

取不同体积丙烯腈标准使用液（4.9）于 6 个 10 ml 容量瓶中，分别加入二硫化碳稀释至刻度，配制或浓度为 10.0~500 µg/ml 标准系列溶液（见表 1），摇匀待测。

表 1 丙烯腈标准系列溶液

编 号	1	2	3	4	5	6
标准使用液体积, ml	0.10	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
二硫化碳体积, ml	9.90	9.50	9.00	8.00	7.00	5.00
丙烯腈浓度, µg/ml	10.0	50.0	100	200	300	500

按 7.1 规定的气相色谱操作条件，分别取上述标准系列溶液注入气相色谱仪，进样量为 1.0 µl，测定丙烯腈峰高（或峰面积）。每个浓度的溶液重复进样三次，取平均值，以浓度 c_i (µg/ml) 与对应峰高 h_i （或面积 A_i ）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

7.3.1 样品的解吸

将采集样品后的活性炭吸附管两端的帽盖打开，用一根带钩的铁丝取出压在 A 段活性炭粒上的 V 字型弹簧钩，将 A 段活性炭（包括上端玻璃棉）和 B 段活性炭（包括海绵）分别转移到两支干燥的具磨口的试管内，并立即用吸管移取 2.00 ml 和 1.00 ml 二硫化碳，分别加入盛 A 段和 B 段活性炭的试管内，迅速盖紧试管塞，不断轻轻振摇试管，使二硫化碳能和活性炭充分接触混和，30 min 后进行气相色谱测定。

7.3.2 气相色谱测定

按绘制校准曲线相同的气相色谱工作条件调节仪器，对 7.3.1 中得到 A 段和 B 段活性炭的二硫化碳解吸液分别作气相色谱测定。取解吸液的上层清液进样，每次进样量为 1.0 µl，重复进样三次，取丙烯腈色谱峰高（或面积）的平均值定量。

8 计算和结果表示

8.1 定性分析

以丙烯腈标样的色谱峰保留时间定性。

标准色谱图参见图 3。

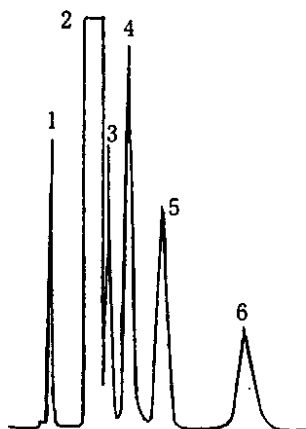


图 3 丙烯腈和其他物质的色谱图

1. 甲醇 1.71 min; 2. 二硫化碳 (溶剂); 3. 丙烯醛 4.94 min;
4. 乙腈 6.09 min; 5. 丙烯腈 7.94 min; 6. 丙腈 13.3 min

首次分析成分复杂的样品, 且对定性结果有疑问时, 应采用双柱定性。辅助定性的柱特征和色谱条件详见附录 A。

若经双柱定性后, 对定性结果仍有疑问时, 可采用 GC/MS 等其他方法和手段进一步定性。

8.2 定量分析

由测得的丙烯腈色谱峰高 (或峰面积) 平均值, 直接在校准曲线上查得丙烯腈浓度 c_a 和 c_b , 或由回归方程计算得到 c_a 和 c_b , 再根据采气体积计算气体样品中的丙烯腈浓度。计算式如下:

$$c_R \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{(c_a \times V_a) + (c_b \times V_b)}{V_{nd}}$$

式中: c_R ——采气样品中丙烯腈浓度, mg/m^3 ;

c_a ——A 段活性炭解吸液中丙烯腈浓度, $\mu\text{g/ml}$;

c_b ——B 段活性炭解吸液中丙烯腈浓度, $\mu\text{g/ml}$;

V_a ——A 段活性炭的二硫化碳解吸液体积, ml ;

V_b ——B 段活性炭的二硫化碳解吸液体积, ml ;

V_{nd} ——换算到标准状态下的干采气体积, L。(按 GB 16157—1996 中 10.1 或 10.2 计算)。

8.3 丙烯腈有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB 16157—1996 中 11.1.2 计算丙烯腈的“排放浓度”。

8.4 丙烯腈有组织排放的“排放速率 (kg/h)”计算

按 GB 16157—1996 中 11.4 计算丙烯腈的“排放速率”。

8.5 丙烯腈的“无组织排放监控浓度值”计算

8.5.1 一个监控点的丙烯腈平均浓度计算

按下式计算一个无组织排放监控点的丙烯腈平均浓度。

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

式中: c ——一个无组织排放监控点的丙烯腈平均浓度;

c_i ——一个样品的丙烯腈浓度;

n ——一个无组织排放监控点采集的样品数。

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 计丙烯腈的“无组织排放监控浓度值”。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

浓度为 14.1 mg/m^3 和 32.2 mg/m^3 的丙烯腈标准样品，经五个实验室分别测定，得到精密度数据见下表。

统一标样浓度, mg/m^3	14.1	32.2
重复性标准差, S_r	0.26	0.70
重复性相对标准差, %	1.9	2.2
重复性, r	0.73	2.0
再现性标准差, S_R	0.44	0.88
再现性相对标准差, %	3.2	2.8
再现性, R	1.3	2.5

9.2 准确度

用浓度为 14.1 mg/m^3 和 32.2 mg/m^3 的丙烯腈标准样品。经五个实验室测定，得到方法的平均相对误差分别为 2.0%（范围在 0~3.6%之间）和 5.6%（范围 3.7%~7.8%之间）。

10 说明

10.1 本方法中甲醇、乙醛、丙烯醛、乙腈、丙腈等一般不干扰测定。若遇干扰物质稍大而影响丙烯腈出峰时，可将色谱柱内填充剂 60~80 目的 GDX-502 改为 80~100 目，则可得到更好的分离效果。

10.2 二硫化碳沸点较低，极易挥发，因此在配制标准溶液和对样品进行解吸时，均应注意随时盖紧容器的磨口塞。室内温度不要超过 30°C ，否则应将盛解吸液的试管置于冷水中。

10.3 二硫化碳不溶于水，使用过的玻璃仪器可用热的稀碱溶液清洗，例如，用 5% Na_2CO_3 溶液加热后作洗涤剂，然后用清水冲洗干净后，干燥备用。

丙烯腈辅助定性色谱柱条件

A1 固定相

β , β -二氧二丙腈: 6201 (60~80 目釉化) = 20 : 80

A2 色谱柱特征

A2.1 柱长: 2 m。

A2.2 柱内径: 4 mm。

A2.3 柱材质: 不锈钢。

A2.4 检测器: 氢火焰离子化 (FID)。

A3 色谱条件

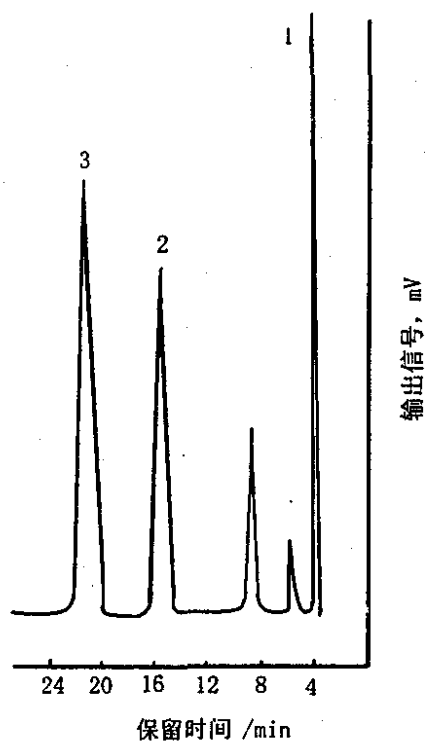
A3.1 柱温: 80 ± 0.5 °C。

A3.2 氮气流速: 80 ml/min。

A3.3 氢气流速: 50 ml/min。

A3.4 空气流速: 500 ml/min。

A4 标准色谱图



1. 丙烯; 2. 丙烯腈; 3. 乙腈

色谱柱的制备和老化

B1 填充物的处理

用适量的环己烷(分析纯)作提洗剂,在索氏提取器中对 GDX-502 洗提数小时,然后在 30~40℃ 下干燥之。待环己烷基本挥发后,将 GDX-502 置于真空干燥箱内(或在氮气气氛下),经 130℃ 真空干燥 2~3 h 后,待温度降至室温,取出装柱。

B2 色谱柱装柱

玻璃柱的一端用玻璃棉塞住,连接一个缓冲瓶和一个控制活塞,然后接真空泵。柱的另一端接一漏斗,在开启真空泵抽吸的同时,将处理过的干燥填充物 GDX-502 慢慢加入漏斗装进玻璃柱内,用活塞控制抽气速度,边抽气,边填装,同时轻轻振动玻璃柱(可用小型电动按摩器,对玻璃柱作持续的按摩振动,约 20min)直至填充物在柱内填充得紧密、均匀。填装完毕后,用玻璃棉塞住色谱柱的另一端。

B3 色谱柱老化

将装好的色谱柱接入色谱仪进样口,出口端不接检测器,以 30ml/min 流量通过 N₂ 气,逐步升高柱温至 150℃,老化 7~10h,至基线平稳。

附加说明:

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由复旦大学环境科学研究所负责起草。

本标准主要起草人:潘循哲、张祥民、袁顺庆、侯惠奇。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。