

F-HZ-HJ-DQ-0185

工业废气—固定污染源排气中丙烯醛的测定—气相色谱法

1 范围

本方法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。

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

2 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 试剂

3.1 丙烯醛：分析纯，经全玻璃蒸馏装置蒸馏，取 52.5 馏分。

3.2 丙烯醛标准气

3.2.1 标准气的配制

将大玻璃配气瓶 (4.4) 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 (3.1) 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 10min 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下式计算：

$$c = \frac{a}{V} \times 10^6$$

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 。

3.2.2 标准气的稀释

用 100mL 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，再用一 10mL 全玻璃注射器抽取一定体积配制好的丙烯醛标准气 (3.2.1)，通过硅橡胶帽，定量注入 100mL 注射器中，密封，摇匀即可。此气体的丙烯醛浓度按下式计算。

$$c_1 = \frac{cV}{V_1}$$

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 3.2.1 式中的含义；

V ——稀释前丙烯醛标准气的体积， mg/m^3 。

3.3 固定相：GDX-502，60~80 目，气相色谱用。

3.4 高纯氮：体积分数为 99.99%。

3.5 氢气：体积分数为 99.9%。

3.6 空气。

4 仪器

4.1 气相色谱仪，附氢火焰离子化检测器。

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

4.3 全玻璃注射器：1mL、5mL、100mL，体积刻度应校正。

4.4 20L 玻璃配气瓶，用纯水准确标定体积。

4.5 采样仪器，参考 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3 配置采样仪器。

4.5.1 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。

4.5.2 流量计量装置主要部件包括：

a) 干燥器。为了保护流量计和抽气泵，并使气体干燥。干燥器容积应不少于 200mL，干燥剂可用变色硅胶或其他相应的干燥剂。

b) 温度计。测量通过转子流量计或累积流量计的气体温度，可用水银温度计或其他型式温度计，其精确度应不低于 2.5%，温度范围-10~60℃，最小分度值应不大于 2℃。

c) 真空压力表。测量通过转子流量计或累积流量计气体压力，其精确度应不低于 4%。

d) 转子流量计。控制和计量采气流量，当用多孔筛板吸收瓶时，流量范围为 0~1.5L/min，当用其他型式吸收瓶时，流量计流量范围要与吸收瓶最佳采样流量相匹配，精确度应不低于 2.5%。

e) 累积流量计。用以计量总的采气体积，精确度应不低于 2.5%。

f) 流量调节装置。用针形阀或其他相应阀门调节采样流量，流量波动应保持在±10%以内。

4.5.3 抽气泵，采样动力，可用隔膜泵或旋片式抽气泵，抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力。当流量计量装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

4.5.4 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。

4.5.5 铝箔复合膜气袋

5 采样

5.1 有组织排放采样

5.1.1 采样位置和采样点

采样位置：采样位置应优先选择在垂直管段。应避开烟道弯头和断面急剧变化的部位。采样位置应设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于 6 倍直径和距上述部件上游方向不小于 3 倍直径处。对矩形烟道，其当量直径 $D=2AB/(A+B)$ ，式中 A、B 为边长。

对于气态污染物，由于混合比较均匀，其采样位置可不受上述规定限制，但应避开涡流区。如果同时测定排气流量，采样位置仍按上述规定选取。

采样位置应避开对测试人员操作有危险的场所。

采样点：由于气态污染物在采样断面内一般是混合均匀的，可取靠近烟道中心的一点作为采样点。

5.1.2 采样系统的连接，按 F-HZ-HJ-DQ-0175 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。

5.1.3 样品采集。用 100mL 全玻璃注射器（4.3）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（4.5.5）内带回实验室。

5.2 无组织排放采样

5.2.1 按本方法附录的规定，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。

5.2.2 样品采集。100mL 全玻璃注射器（4.3），用现场空气反复抽气置换 6 次后，抽满 100mL 被测气体，密封进气口带回实验室。或用 100mL 全玻璃注射器（4.3）将现场空气打入气袋冲洗 3~4 次后，再充满被测定气体，封住进气口带回实验室。

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

6 操作步骤

6.1 色谱分析条件

色谱柱：见 4.2；

柱箱温度：140℃；

检测器温度：160℃

汽化器温度：160

载气：高纯氮（3.4），60mL/min；

燃气：氢气（3.5），50mL/min；

助燃气：空气（3.6），500mL/min。

上述条件可根据所有用气相色谱仪性能作适当调整。

6.2 校准曲线绘制。按 3.2.1 和 3.2.2 配制 0~100mg/m³ 范围内 6 个浓度的标准气体，各取 1mL 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。

6.3 样品测定。精确取 1mL 样品气体（若丙烯醛浓度低，可取最多至 5mL 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 50mg/m³ 左右后再行测定。每个样品重复 3 次，求峰高平均值。

7 结果计算

7.1 定性分析

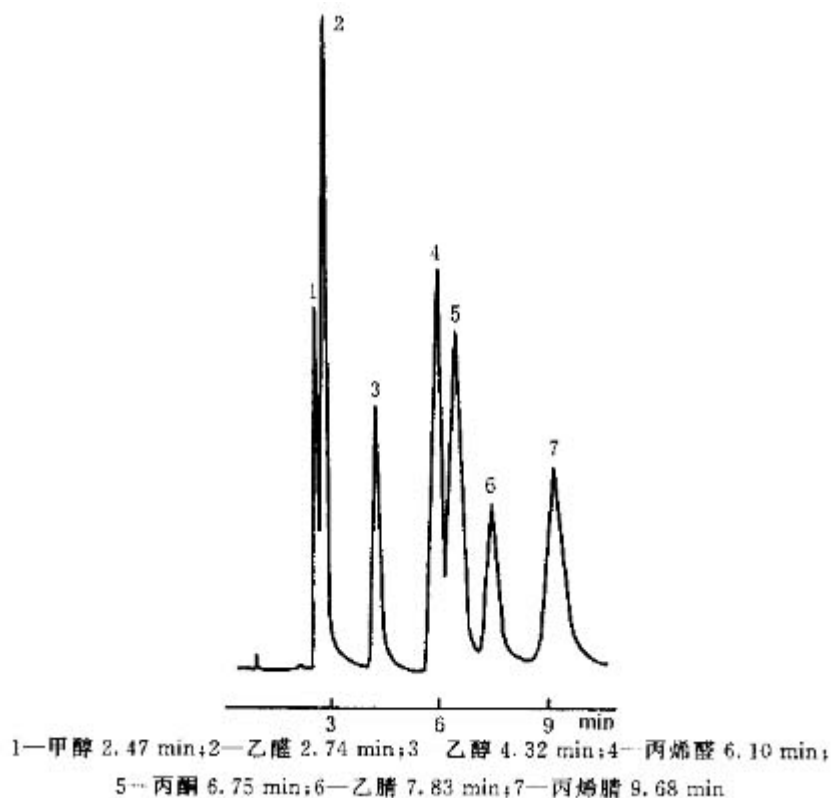
按标准样品色谱峰的保留时间进行定性分析（参考本方法规定条件下的标准色谱图及保留时间）。若首次分析某种成分较复杂的样品，且对丙烯醛的色谱峰定性存有疑问时，应采用双柱定性。双柱定性的方法见 9.2。成分特别复杂的样品，经双柱定性仍在疑问时，应采用色谱质联机等其他方法和手段进一步验证定性结果。

7.2 定量分析

7.2.1 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

7.2.2 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。

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

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。

7.3 丙烯醛有组织排放的“排放浓度”计算

7.3.1 注射器干采气体积计算

使用注射器采样时，标准状态下干采气体积按下式计算；

$$V_{nd} = V_f \frac{273}{273 + t_f} \cdot \frac{B_a - P_{fv}}{101300}$$

式中： V_f ——室温下注射器采样体积，L；

t_f ——室温，℃；

P_{fv} ——在 t_f 时饱和水蒸气压力，Pa。

按上式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 3.2.1 式计算的实测浓度

7.3.2 丙烯醛有组织排放的“排放浓度”计算

7.3.2.1 丙烯醛的平均浓度按下式计算：

$$\bar{C}' = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$$

式中： \bar{C}' ——丙烯醛的平均浓度， mg/m^3 ；

n ——采集的样品数。

7.3.2.2 周期性变化的生产设备，若需确定时间加权平均浓度，则按下式计算：

$$\bar{C}' = \frac{C_1' t_1 + C_2' t_2 \dots + C_n' t_n}{t_1 + t_2 \dots + t_n}$$

式中： \bar{C}' ——时间加权平均浓度， mg/m^3 ；

$C_1', C_2' \dots C_n'$ ——丙烯醛在 $t_1, t_2 \dots t_n$ 时段内的浓度， mg/m^3 ；

$t_1, t_2 \dots t_n$ ——丙烯醛浓度为 $C_1', C_2' \dots C_n'$ 时的时间段，min。

7.4 丙烯醛有组织排放的“排放速率（ kg/h ）”计算

$$G = \bar{C}' \cdot Q_{sn} \times 10^{-6}$$

式中： G ——丙烯醛的排放速率， kg/h ；

Q_{sn} ——标准状态下干排气流量， m^3/h 。

标准状态下干排气流量 Q_{sn} 按下式计算：

$$Q_{sn} = Q_s \cdot \frac{B_a + P_s}{101300} \cdot \frac{273}{273 + t_s} (1 - X_{sw})$$

式中： Q_{sn} ——标准状态下干排气流量， m^3/h ；

B_a ——大气压力，Pa；

P_s ——排气静压，Pa；

t_s ——排气温，℃；

X_{sw} ——排气中水分含量体积百分数，%。

7.5 丙烯醛的“无组织排放监控浓度值”计算

7.5.1 按下式计算某一个无组织排放监控点的丙烯醛平均浓度：

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

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。

7.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算：按本方法附录中 2.3 计丙烯醛的“无组织排放监控浓度值”。

8 精密度和准确度

8.1 方法的精密度。五个实验分别测定浓度为 $12.4mg/m^3$ 标准样品，得到方法的精密度数据为：重复性为 $0.73mg/m^3$ ，重复性标准偏差为 $0.26mg/m^3$ ，重复性相对标准偏差为 2.2%；再现性为 $1.05mg/m^3$ ，再现性标准偏差为 $0.37mg/m^3$ ，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 $5.3mg/m^3$ 和 $24.6mg/m^3$ 。各实验室测定结果分别于 $4.9\sim5.8mg/m^3$ 和 $22.4\sim30.1mg/m^3$ 的范围内。

8.2 方法的准确度。五个实验室分别测定浓度为 $12.4mg/m^3$ 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%。

9 说明

9.1 丙烯醛极易要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。

9.2 用聚乙二醇-20M 填充柱辅助定性

9.2.1 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。

9.2.2 色谱柱

柱长：3m（不锈钢柱）

柱内径：3.14mm。

担体：chromosorb W · AW（60~80 目）

固定液：聚乙二醇-20M。

液固重量比：15%。

9.2.3 检测器：氢火焰离子化检测器。

9.2.4 色谱条件

柱温：80

检测器温度：150

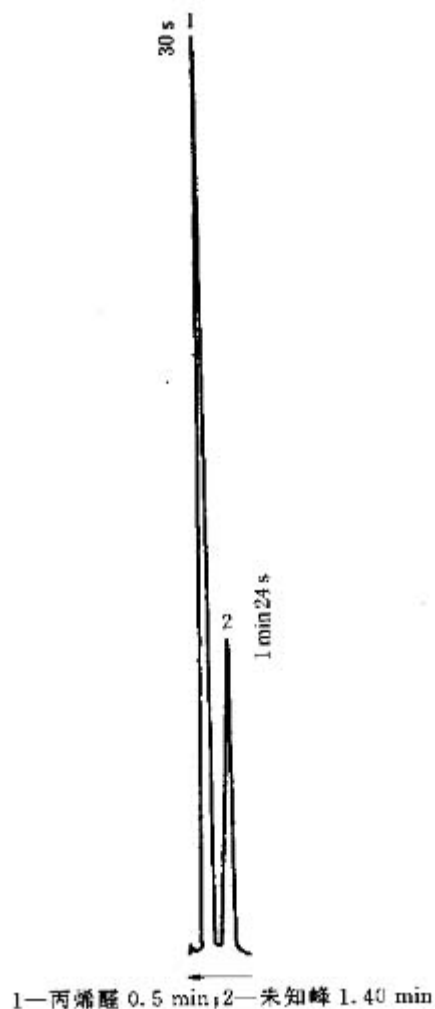
汽化器温度：150

载气流量： N_2 40mL/min。

氢气流量： H_2 80mL/min。

空气流量：700mL/min。

9.2.5 标准色谱图



9.3 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 50mL/min 的条件下老化处理 24h 后使用。

10 参考文献

10.1 中国标准出版社编，中国环境保护标准汇编：废气废水废渣分析方法，pp.322~328,中国标准出版社，北京，2000 (HJ/T 36-1999)

10.2 GB 16297-1996 大气污染物综合排放标准

10.3 GB/T 16157-1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

附录

无组织排放监控点设置方法

1 由于无组织排放的实际情况是多种多样的,故本附录仅对无组织排放监控点的设置进行原则性指导,实际监测时应根据情况因地制宜设置监控点。

2 单位周界监控点的设置方法。当方法规定监控点设于单位周界时,监控点按下述原则和方法设置。

2.1 下列各点为必须遵循的原则

2.1.1 监控点一般应设于周界外 10m 范围内,但若现场条件不允许(例如周界延和岸分布),可将监控点移至周界内侧。

2.1.2 监控点应设于周界浓度最高点。

2.1.3 若经估算预测,无组织排放的最大落地浓度区域超出 10m 范围之外,将监控点设置在该区域之内。

2.1.4 为了确定浓度的最高点,实际监控点最多可设置 4 个。

2.1.5 设点高度范围为 1.5m 至 15m。

2.2 下述设点方案仅为示意,供实际监测时参考。

2.2.1 当具有明显风向和风速时,可参考附录图 1 设点。

2.2.2 当无明显风向和风速时,可根据情况于可能的浓度最高处设置 4 个点。

2.3 由 4 个监控点分别测得的结果,以其中的浓度最高点计值。

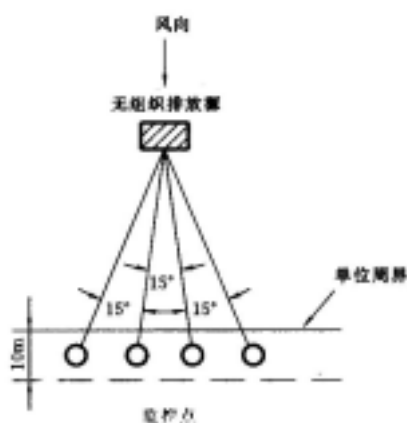


图 C1

附录图 1

3 在排放源上、下风向分别设置参照点和监控点的方法。

3.1 下列各点为必须遵循的原则

3.1.1 于无组织排放源的上风向设参照点,下风向设监控点。

3.1.2 监控点应设于排放源下风向的浓度最高点,不受单位周界的限制。

3.1.3 为了确定浓度最高点,监控点最多可设 4 个。

3.1.4 参照点应以不受被测无组织排放源影响,可以代表监控点的背景浓度为原则。参照点只设 1 个。

3.1.5 监控点和参照点距无组织排放源最近不应小于 2m。

3.2 下述设点方案仅为示意,供实际监测时参考。

3.2.1 当具有明显风向和风速时,可参考附录图 2 设点。

3.3 按上述参考方案的监测结果,以 4 个监控点中的浓度最高点测值与参照点浓度之差计值。

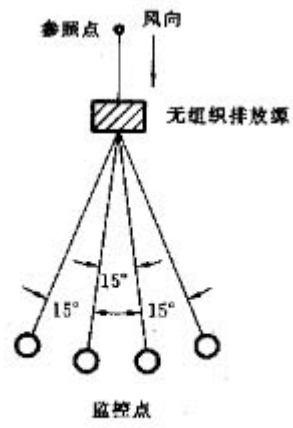


图 C2

附录图 2