

附件 4

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□-202□

固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯
甲基醚的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of chloromethyl methyl
ether and bis-chloromethyl ether—Gas chromatography method

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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..... | 2 |
| 7 分析步骤..... | 4 |
| 8 结果计算与表示..... | 5 |
| 9 准确度..... | 6 |
| 10 质量保证和质量控制..... | 6 |
| 11 废物处置..... | 7 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源废气中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的气相色谱法。

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。

本标准主要起草单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心。

本标准验证单位：黑龙江省生态环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、吉林省长春生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心和黑龙江省大庆生态环境监测中心。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定

气相色谱法

警告：实验中使用的碱、部分有机试剂及标准溶液等具有强烈的腐蚀性、刺激性和毒性，试剂配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的气相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定。

当采集固定污染源有组织排放废气体积为 10 L（标准状态下干烟气），吸收液体积为 50 ml 时，氯甲基甲醚和二氯甲基醚的检出限均为 0.003 mg/m³，测定下限均为 0.012 mg/m³。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）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/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

固定污染源有组织排放废气中的氯甲基甲醚和二氯甲基醚与吸收液中的 2,4,6-三氯苯酚和乙醇钠发生衍生化反应，生成 2,4,6-三氯苯甲醚类化合物，在碱性条件下用正己烷萃取、浓缩后，经气相色谱分离，电子捕获检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

4.1 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

4.2 乙醇（C₂H₅OH）：色谱纯。

4.3 2,4,6-三氯苯酚（C₆H₃Cl₃O）：纯度≥97.5%。

4.4 乙醇钠（C₂H₅ONa）：优级纯。

4.5 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

4.6 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：使用前于 400 °C 下灼烧 4 h，冷却后密封贮存于磨口玻璃瓶中。

4.7 吸收液。

称取 15.8 g 2,4,6-三氯苯酚 (4.3) 和 5.4 g 乙醇钠 (4.4) 溶于 1 L 乙醇 (4.2)，混匀，贮存于棕色螺口玻璃瓶中，4 °C 以下密封避光冷藏，可保存 30 d。

4.8 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=80 \text{ g/L}$ 。

称取 80 g 氢氧化钠 (4.5)，溶于 1 L 水中，混匀，贮存于螺口聚四氟乙烯瓶中保存。

4.9 标准贮备液： $\rho=2000 \mu\text{g/ml}$ 。

购买市售有证标准溶液，溶剂为正己烷，参考说明书进行保存。开封后，在-10 °C 以下密封、避光，氯甲基甲醚可保存 5 d，二氯甲基醚可保存 30 d。

4.10 标准使用液： $\rho=20 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量标准贮备液 (4.9)，用正己烷 (4.1) 稀释，临用现配。

4.11 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 烟气采样器：具有抗负压功能，采样流量 0.2 L/min~1.5 L/min，采样管内衬为氟树脂材质或其他等效材质，具备加热功能，温度可调节。

5.2 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。

5.3 冷却装置：冰水浴或其他等效装置。

5.4 棕色多孔玻板吸收瓶：75 ml。

5.5 气相色谱仪：具分流/不分流进样口和电子捕获检测器 (ECD)。

5.6 色谱柱：石英毛细管柱，30 m (柱长) \times 0.25 mm (内径) \times 0.25 μm (膜厚)，固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。

5.7 浓缩装置：氮吹浓缩仪或浓缩性能相当的设备。

5.8 电热恒温装置：电热恒温水浴锅或加热性能相当的设备，温度精度 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.9 具塞比色管：100 ml。

5.10 分液漏斗：250 ml，具聚四氟乙烯活塞。

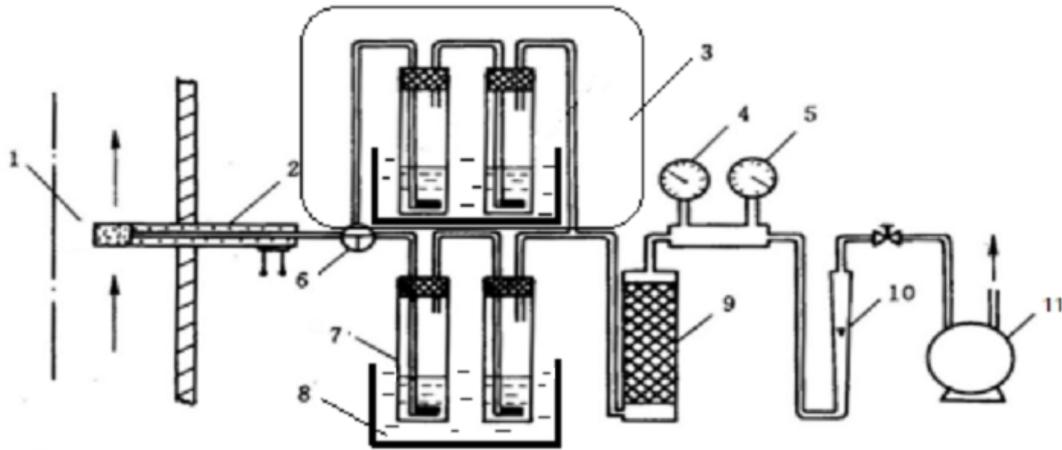
5.11 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 样品

固定污染源废气布点、采样及参数测定应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中的相关规定，采样装置示意图见图 1。



1——烟道；2——带保温装置的烟气采样管；3——旁路吸收装置；4——温度计；5——真空压力表；6——三通阀；7——吸收瓶；8——冷却装置；9——干燥器；10——流量计；11——抽气泵。

图1 采样装置示意图

串联两支各装有 50 ml 吸收液 (4.7) 的棕色多孔玻板吸收瓶 (5.4)，与烟气采样器 (5.1) 连接。按照气态污染物采集方法，以 0.2 L/min~0.5 L/min 的流量，连续采样 1 h，或在 1 h 内等时间间隔采集 3 个~4 个样品。可根据样品浓度，适当确定采样时间。

采样结束后，切断抽气泵和吸收瓶 (5.4) 之间的管路，抽出采样管，取下吸收瓶 (5.4)，立即密封，4 °C 以下避光冷藏保存。

注：若烟气温明显高于环境温度时，采样过程中应对采样管适当加热，加热温度宜与烟气温度相近。

6.1.2 现场空白样品

将装有同批次吸收液 (4.7) 的棕色多孔玻板吸收瓶 (5.4) 带至采样现场，打开其两端，不与采样器 (5.1) 连接，采样开始后封闭。按照与样品保存 (6.2) 相同条件带回实验室。

6.2 样品保存

样品采集后于 4 °C 以下密封避光冷藏保存，应在 14 d 内完成试样的制备，制备好的试样应在 30 d 内完成测定。

6.3 试样的制备

6.3.1 衍生化

第一吸收瓶内样品和第二吸收瓶内样品分别测定。将吸收瓶内样品转移至具塞比色管 (5.9)，用少量吸收液 (4.7) 洗涤吸收瓶 (5.4)，合并于比色管中，再加适量吸收液 (4.7) 定容至 50 ml。将比色管玻璃塞旋松，放入 80 °C 电热恒温装置 (5.8) 中加热，加热高度应高于比色管中样品液面，5 min 后取出，冷却至室温。

6.3.2 萃取

将衍生化后样品全部转移至分液漏斗 (5.10) 中，加入 50 ml 氢氧化钠溶液 (4.8)，混

合均匀，再加入 10 ml 正己烷（4.1），振荡萃取 15 min，充分静置分层，取下层溶液再次加入 10 ml 正己烷（4.1），重复萃取一次，合并两次有机相。

6.3.3 浓缩

有机相经无水硫酸钠（4.6）脱水后置于浓缩装置（5.7）中，浓缩至约 0.5 ml，用正己烷（4.1）定容至 1.0 ml，待测。

注：当试样浓度超出曲线上限时，应将浓缩定容后试样（6.3.3）稀释后再分析，并记录稀释倍数。

6.4 空白试样的制备

6.4.1 实验室空白试样

以同批次吸收液（4.7）代替样品按照与试样的制备（6.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

6.4.2 现场空白试样

将现场空白样品（6.1.2）按照与试样的制备（6.3）相同的步骤制备现场空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

进样口温度：260 °C；进样方式：分流进样，分流比 10:1；进样量：1.0 μ l。

柱温：120 °C 保持 2 min，以 20 °C/min 升温至 270 °C 保持 15 min；载气：氮气（4.11），流速 1.2 ml/min。

检测器温度：300 °C；尾吹气：氮气（4.11），流速 30 ml/min。

7.2 工作曲线的建立

分别向 50 ml 吸收液（4.7）中加入适量的标准使用液（4.10），混合均匀后，按照与试样的制备（6.3）相同步骤制备至少 5 个浓度点的标准系列（不包括零浓度点），目标化合物的浓度分别为 0.100 μ g/ml、0.500 μ g/ml、1.00 μ g/ml、5.00 μ g/ml、10.0 μ g/ml（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（7.1），从低浓度到高浓度依次测定，以标准系列浓度为横坐标，以对应的目标化合物峰面积（峰高）为纵坐标，建立工作曲线。

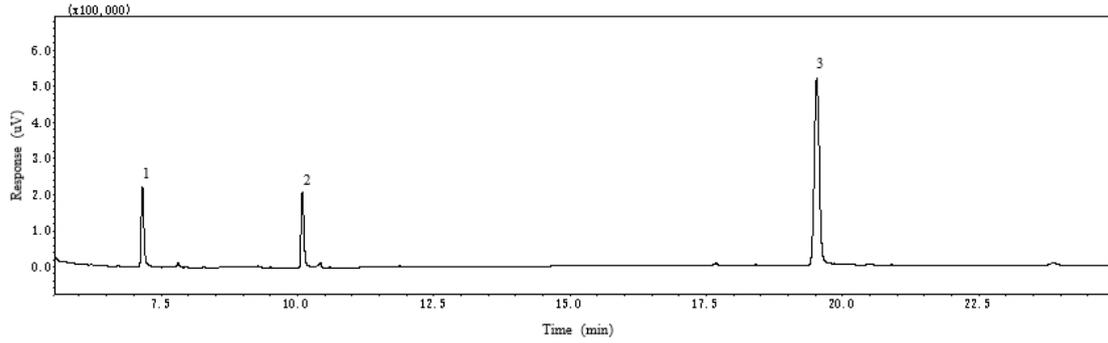
在本标准推荐的仪器参考条件下，氯甲基甲醚和二氯甲基醚衍生物参考色谱图见图 2。

7.3 试样测定

按照与工作曲线的建立（7.2）相同的条件进行试样（6.3）的测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的条件进行空白试样（6.4）的测定。



1——氯甲基甲醚衍生物；2——二氯甲基醚衍生物 1；3——二氯甲基醚衍生物 2。

图 2 氯甲基甲醚和二氯甲基醚衍生物参考色谱图

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定性。

当样品基质复杂时，采用另外一支极性不同的色谱柱进行双柱定性。

8.2 结果计算

样品中目标化合物的浓度（ ρ_i ）按照公式（1）进行计算：

$$\rho_i = \frac{(\rho_1 D_1 + \rho_2 D_2) \times V}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——固定污染源废气中氯甲基甲醚或二氯甲基醚的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——从工作曲线计算得到第一个吸收瓶中目标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

ρ_2 ——从工作曲线计算得到第二个吸收瓶中目标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V ——待测试样体积， ml ；

V_{nd} ——标准状态（101.325 kPa，273.15 K）下干烟气采样体积，L；

D_1 ——第一吸收瓶试样稀释倍数；

D_2 ——第二吸收瓶试样稀释倍数。

注：样品中二氯甲基醚浓度的计算可任意选择其中一个二氯甲基醚衍生物的峰面积（峰高）进行定量分析。

8.3 结果表示

测定结果小数位数与检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

9 准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对加标浓度为 0.010 mg/m^3 、 0.100 mg/m^3 和 1.00 mg/m^3 的空白样品进行6次重复测定。氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为： $8.1\%\sim 16\%$ 、 $6.5\%\sim 8.9\%$ 和 $6.9\%\sim 13\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 8.3% 、 13% 和 9.2% ；重复性限分别为： 0.003 mg/m^3 、 0.019 mg/m^3 和 0.22 mg/m^3 ；再现性限分别为： 0.003 mg/m^3 、 0.032 mg/m^3 和 0.30 mg/m^3 。二氯甲基醚实验室内相对标准偏差分别为： $7.6\%\sim 13\%$ 、 $5.2\%\sim 9.7\%$ 和 $6.2\%\sim 9.9\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 7.8% 、 11% 和 9.1% ；重复性限分别为： 0.002 mg/m^3 、 0.017 mg/m^3 和 0.21 mg/m^3 ；再现性限分别为： 0.003 mg/m^3 、 0.029 mg/m^3 和 0.29 mg/m^3 。

6家实验室分别对加标浓度为 0.010 mg/m^3 、 0.100 mg/m^3 和 1.00 mg/m^3 的石化行业实际样品进行6次重复测定。氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为： $9.7\%\sim 16\%$ 、 $8.0\%\sim 13\%$ 和 $6.8\%\sim 11\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 7.0% 、 10% 和 13% ；重复性限分别为： 0.003 mg/m^3 、 0.023 mg/m^3 和 0.21 mg/m^3 ；再现性限分别为： 0.003 mg/m^3 、 0.031 mg/m^3 和 0.36 mg/m^3 。二氯甲基醚实验室内相对标准偏差分别为： $9.2\%\sim 17\%$ 、 $7.2\%\sim 14\%$ 和 $6.3\%\sim 12\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 8.3% 、 5.3% 和 11% ；重复性限分别为： 0.003 mg/m^3 、 0.022 mg/m^3 和 0.23 mg/m^3 ；再现性限分别为： 0.004 mg/m^3 、 0.023 mg/m^3 和 0.33 mg/m^3 。

9.2 正确度

6家实验室分别对加标浓度为 0.010 mg/m^3 、 0.100 mg/m^3 和 1.00 mg/m^3 的石化行业实际样品进行6次重复测定。氯甲基甲醚加标回收率分别为 $77.5\%\sim 93.2\%$ 、 $75.1\%\sim 93.4\%$ 和 $72.1\%\sim 103\%$ ，加标回收率最终值分别为 $83.9\%\pm 12\%$ 、 $83.0\%\pm 17\%$ 和 $83.4\%\pm 22\%$ 。二氯甲基醚加标回收率分别为 $77.5\%\sim 97.8\%$ 、 $75.4\%\sim 86.0\%$ 和 $73.6\%\sim 98.8\%$ ，加标回收率最终值分别为 $87.1\%\pm 14\%$ 、 $80.0\%\pm 8.5\%$ 和 $82.9\%\pm 18\%$ 。

10 质量保证和质量控制

10.1 采样仪器检查

烟气采样器在使用前应进行气密性和流量检查，流量测试误差应在 $\pm 2.5\%$ 以内。

10.2 空白

每20个样品或每批次（少于20个样品）应至少测定一个实验室空白和一个现场空白样品，空白样品中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

10.3 校准

工作曲线的线性相关系数应 ≥ 0.990 。每20个样品或每批次（少于20个样品）应分析一次工作曲线中间点，其测定结果与标准值间的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立工作曲线。

10.4 空白加标回收率

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应测定一个空白加标样品，空白加标回收率范围应在 50%~120%之间。

10.5 穿透试验

第二支吸收瓶中目标化合物含量应小于目标化合物总量的 10%，否则应重新采集样品。

11 废物处置

实验中产生的废液和废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。
