



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法

Stationary source emissions—Determination of monochlorinated
naphthalenes—Gas chromatography-mass spectrometry

（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	3
7 分析步骤	4
8 结果计算与表示	6
9 准确度	7
10 质量保证和质量控制	7
附录 A（资料性附录） 硅胶采样管性能测试方法	9
附录 B（资料性附录） 方法的准确度	10

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一氯萘的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中一氯萘的气相色谱-质谱法。

本标准的附录A和附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

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：生态环境部华南环境科学研究所。

本标准验证单位：中国科学院生态环境研究中心、重庆市生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、四川省天晟源环保股份有限公司、中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司和广州普诺环境检测技术服务有限公司佛山分公司。

本标准生态环境部20□□年□月□日批准。

本标准自20□□年□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 一氯萘的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的溶剂和标准样品溶液等具有毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中一氯萘的气相色谱-质谱法。

本标准适用于固定污染源废气中 1-氯萘和 2-氯萘 2 种一氯萘的测定。

当采样体积为 7.5 L（标准状态），定容体积为 0.50 ml 时，1-氯萘和 2-氯萘的方法检出限均为 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限均为 1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

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 47	烟气采样器技术条件
HJ/T 373	固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范

3 方法原理

固定污染源废气中一氯萘经硅胶采样管富集后，用正己烷解吸，解吸液浓缩后经气相色谱-质谱分离检测，根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时使用符合国家标准和分析纯试剂。

4.1 壬烷（ C_9H_{20} ）：农残级。

4.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

4.3 一氯萘标准贮备液： $\rho=100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

购买市售有证标准溶液，溶剂为壬烷或异辛烷，按照标准溶液证书要求保存。也可使用一氯萘有证标准物质自行配制。

4.4 一氯萘标准使用液 I： $\rho=10.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

移取适量一氯萘标准贮备液（4.3），用壬烷（4.1）稀释，-10℃以下密封、避光，可保存1 a，使用时应恢复至室温并摇匀。

4.5 一氯萘标准使用液 II: $\rho=1.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取适量一氯萘标准使用液 I（4.4），用壬烷（4.1）稀释，-10℃以下密封、避光，可保存1 a，使用时应恢复至室温并摇匀。

4.6 一氯萘标准使用液 III: $\rho=0.1\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取适量一氯萘标准使用液 II（4.5），用壬烷（4.1）稀释，-10℃以下密封、避光，可保存1 a，使用时应恢复至室温并摇匀。

4.7 内标贮备液: $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

内标为氘代萘（Ace- d_{10} ），也可选用其他同位素物质作为内标。购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

4.8 内标使用液: $\rho=1.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取适量内标贮备液（4.7），用壬烷（4.1）稀释，-10℃以下密封、避光，可保存1 a，使用时应恢复至室温并摇匀。

4.9 硅胶：粒径 380 μm ~830 μm （40 目~20 目）。

4.10 硅烷化玻璃棉：使用前在 450℃处理 4 h，密封保存。

4.11 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.12 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 烟气采样器：具有抗负压能力，采样流量 0.2 L/min~1.0 L/min。烟气采样管具备加热和保温功能，加热温度 $\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 的规定。

5.2 硅胶采样管：玻璃材质，长 15 cm，外径 6 mm，内径 4 mm（此为参考尺寸）。硅胶采样管内装有两段硅胶（4.9），A 段 200 mg、B 段 100mg，或者 A 段 300 mg、B 段 150 mg。采样管两端和两段硅胶之间用约 2 mm 硅烷化玻璃棉（4.10）填塞，装填后熔封或用胶帽封口，见示意图 1。也可购买市售其他等效吸附管。硅胶采样管使用前应做性能测试试验，参见附录 A。

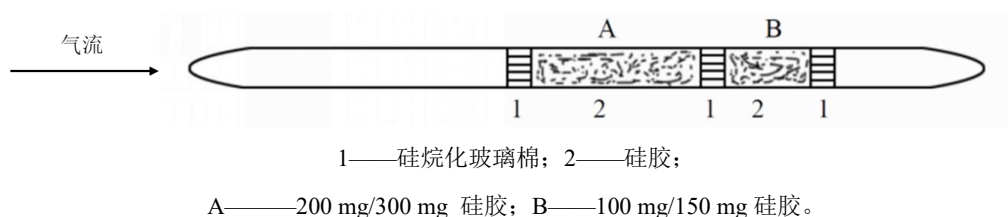


图 1 硅胶采样管示意图

5.3 冷却除湿装置：采用冰水浴或其他等效装置。

5.4 气相色谱-质谱仪：气相色谱具有电子流量控制器和分流/不分流进样口，柱温箱具有程序升温功能。质谱具有 70 eV 电子轰击源（EI），具备选择离子扫描（SIM）等功能。

5.5 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（柱长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25 μm （膜厚），

固定相为 5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷或 1%苯基 99%二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。

5.6 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的浓缩装置。

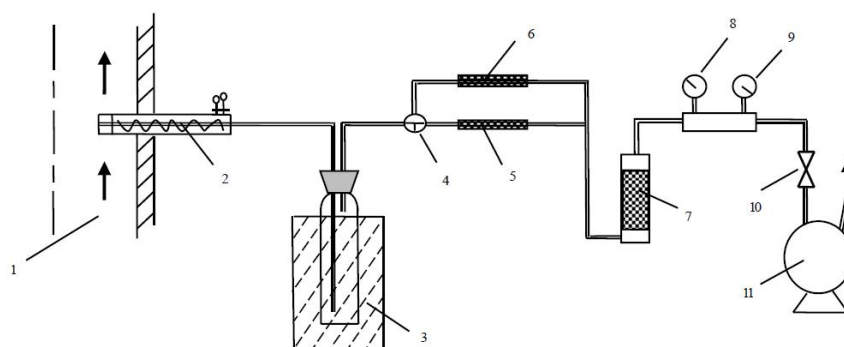
5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 固定污染源废气样品

固定污染源废气布点及采样操作按照 GB/T 16157、HJ/T 373 和 HJ/T 397 相关规定执行。采样装置示意图见图 2。



1——烟道；2——烟气采样管；3——冷却除湿装置；4——三通阀；5——硅胶采样管；6——旁路采样管（采集平行样品）；7——干燥器；8——温度计；9——压力表；10——流量控制器；11——抽气泵。

图 2 固定污染源废气一氯萘采样装置示意图

采样前，除去硅胶采样管（5.2）两端封口，按照图 2 所示将其与烟气采样器（5.1）相连。打开烟气采样器，堵住硅胶采样管进气端，使流量计的示值归零。若流量计示值不能归零，应检查采样系统漏气情况。更换硅胶采样管（5.2）开始采样，将烟气采样管加热到 120 °C，以 0.5 L/min 流量连续采集废气样品不少于 15 min。同时记录采样流量、采样时间、采样系统内气体的温度和气压，以及生产工况等信息。采样结束后，取下硅胶采样管，立即用胶帽密封采样管两端。

注：采样时，可根据样品一氯萘浓度适当调整采样时间。

6.1.2 全程序空白样品

将同一批次的硅胶采样管（5.2）带至采样现场，除去采样管两端封口后立即用胶帽密封，采样结束后按照与样品（6.1.1）相同的条件带回实验室。

6.2 样品保存

样品采集后，应避光密封保存，25 °C 以下保存 7 d，-10 °C 以下保存 40 d。样品解吸液

在 25 °C 以下密封避光保存，30 d 内完成分析。

6.3 试样制备

6.3.1 样品的解吸

6.3.1.1 静置解吸

样品（6.1.1）在解吸前应恢复至室温。将硅胶采样管中的 A 段和 B 段硅胶取出，放入样品瓶中，加入 4 ml 正己烷（4.2）密闭，在室温下解吸 2 h。

6.3.1.2 柱上洗脱

样品（6.1.1）在解吸前应恢复至室温。除去硅胶采样管 A、B 两端的密封胶帽，A 端向上，B 端向下，从 A 端加入 3 ml 正己烷（4.2）解吸目标化合物，收集解吸液。

注1：静置解吸和柱上洗脱可任选其一。

6.3.2 解吸液的浓缩

将解吸液（6.3.1）转移至浓缩瓶中，采用浓缩装置（5.6）浓缩，并用壬烷（4.1）定容至 500 µl，加入 25 µl 内标使用液（4.8），混匀，待测。

注1：浓缩前可加入少许壬烷（4.1），避免样品溶液被蒸干或吹干。

注2：根据样品中预估一氯萘质量浓度的高低，可分取整数比例的解吸液作为分析试样。

6.4 空白试样的制备

6.4.1 全程序空白

将全程序空白样品（6.1.2）按照与试样制备（6.3）相同的步骤制备全程序空白试样。

6.4.2 实验室空白

取同批次的硅胶采样管（5.2）按照与试样制备（6.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱参考条件

升温程序：60 °C 保持 2 min，以 25 °C/min 升至 140 °C，再以 10 °C/min 升至 280 °C，并保持 3 min；进样口温度：280 °C；载气及流速：高纯氦气（4.12），1.0 ml/min；进样量及进样方式：1.0 µl，不分流模式。

7.1.2 质谱参考条件

离子源：EI；离子源温度：250 °C；离子化能量：70 eV；传输线温度：280 °C；扫描方式：选择离子扫描（SIM），各目标化合物定量离子和定性离子见表 1。

表 1 目标化合物和内标物的定量离子、辅助离子及其离子丰度比

序号	中文名称	英文名称	CAS No.	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)	离子丰度比 允许范围
1	1-氯萘	1-chloronaphthalene	90-13-1	162	164	0.27~0.37
2	2-氯萘	2-chloronaphthalene	91-58-7	162	164	0.27~0.37
3	芘- d_{10}	Acenaphthylene- d_{10}	15067-26-2	164	162	——

7.2 校准

7.2.1 标准系列的配制和测定

移取适量的一氯萘标准使用溶液 I（4.4）、一氯萘标准使用液 II（4.5）、一氯萘标准使用液 III（4.6）和内标使用液（4.8），用壬烷（4.1）配制成内标浓度均为 50 ng/ml、目标化合物质量浓度分别为 10 ng/ml、50.0 ng/ml、1000 ng/ml、2000 ng/ml 和 3000 ng/ml 的标准系列（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。

在本标准推荐的仪器参考条件（7.1）下，目标化合物及内标物的总离子色谱图见图 3。

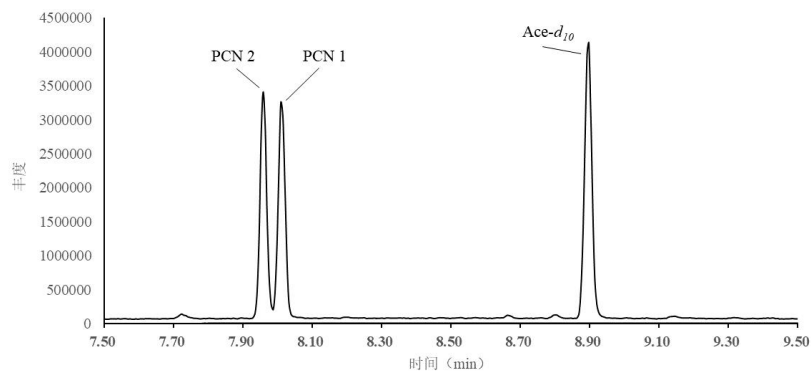


图 3 目标化合物及内标物的总离子色谱图 ($\rho=100$ ng/ml)

7.2.2 相对响应因子的计算

标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子 (RRF_i)，按照公式 (1) 进行计算。

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i}{A_{\text{is}}} \times \frac{m_{\text{is}}}{m_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——标准曲线中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物定量离子的峰面积；

A_{is} ——标准系列中内标物定量离子的峰面积；

m_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的绝对量，ng；

m_{is} ——标准系列中内标物的绝对量，ng。

标准系列中目标化合物的平均相对响应因子 ($\overline{\text{RRF}}$)，按照公式 (2) 进行计算。

$$\overline{\text{RRF}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准曲线中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

7.3 试样测定

按照与标准系列的配制和测定（7.2.1）相同的条件，对固定污染源废气试样（6.3）和空白试样（6.4）进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间、离子质荷比及其丰度比对目标化合物进行定性。样品中目标化合物的保留时间与标准溶液中的保留时间之差应控制在 ± 0.10 min 以内，样品中目标化合物的特征离子丰度比应在离子丰度比的允许范围（表 1）之内。

8.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。定量离子和辅助离子参见附录 C。

试样中目标化合物的质量浓度 ρ_{ix} ，按公式（3）进行计算。

$$m_x = \frac{A_x \times m_{is}}{A_{is} \times \overline{RRF}} \quad (3)$$

式中： m_x ——试样中目标化合物的绝对量，ng；

A_x ——试样中目标化合物定量离子的面积；

A_{is} ——试样中内标物定量离子的面积；

m_{is} ——试样中内标物的绝对量，ng；

$\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子。

8.3 结果计算

固定源废气样品中目标化合物的实测浓度（ $\rho_{\text{实}}$ ）按公式（4）计算：

$$\rho_{\text{实}} = \frac{m_x}{V_{\text{nd}}} \quad (4)$$

式中： $\rho_{\text{实}}$ ——试样中目标化合物的实测浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

m_x ——试样中目标化合物的绝对量，ng；

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

8.4 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

9 准确度

9.1 精密度

6家实验室对1-氯萘和2-氯萘加标浓度为 $2.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一空白加标样品,进行了6次重复性测定:实验室内相对标准偏差分别为2.7%~15%、3.7%~15%、2.3%~23%;实验室间相对标准偏差分别为13%~17%、11%~12%和6.4%~7.3%;重复性限分别为 $0.4\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.6\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $15\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $16\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $43\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $44\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$;再现性限分别为 $1.1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $1.3\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $24\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $27\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $47\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。参见附录B中表B.1。

6家实验室对1-氯萘和2-氯萘加标浓度为 $2.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一实际加标样品,进行了6次重复性测定:实验室内相对标准偏差分别为2.4%~21%、2.7%~18%、3.0%~11%;实验室间相对标准偏差分别为5.5%~6.7%、8.2%~11%和11%~13%;重复性限分别为 $0.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.6\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $11\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $13\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $26\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $28\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$;再现性限分别为 $0.6\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $0.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $16\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $20\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $44\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $53\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。参见附录B表B.2。

9.2 正确度

6家实验室对1-氯萘和2-氯萘加标浓度为 $2.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一空白加标样品,进行了6次重复性测定:加标回收率分别为77.8%~115%、78.7%~112%和97.7%~123%;实验室间加标回收率最终值分别为 $98.8\%\pm 32.0\%$ ~ $103\%\pm 25.5\%$, $100\%\pm 21.5\%$ ~ $100\%\pm 24.1\%$ 和 $108\%\pm 13.9\%$ ~ $111\%\pm 16.2\%$ 。参见附录B中表B.3。

6家实验室对1-氯萘和2-氯萘加标浓度为 $2.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $66.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $133\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的统一实际加标样品,进行了6次重复性测定:加标回收率分别为70.4%~88.9%、71.5%~94.5%和76.7%~112%;实验室间加标回收率最终值分别为 $77.8\%\pm 10.5\%$ ~ $82.1\%\pm 8.7\%$, $79.8\%\pm 17.4\%$ ~ $82.2\%\pm 13.4\%$ 和 $89.6\%\pm 20.2\%$ ~ $93.4\%\pm 25.0\%$ 。参见附录B中表B.4。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准

标准曲线至少5个浓度系列(不含零点),目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$,否则重新测定标准系列并计算相对响应因子。

连续分析时,每24h或每批次(≤ 20 个样品)测定1次标准系列中间点质量浓度的标准溶液,测定结果与标准值的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

10.2 空白实验

每20个样品或每批次(≤ 20 个样品)至少测定1个全程序空白和1个实验室空白,测定结果均应低于方法检出限。

10.3 平行试验

有条件的情况下，每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个样品）测定 1 个平行样，测定结果大于方法测定下限的目标化合物，平行样测定结果的相对偏差的绝对值应 $\leq 30\%$ 。

10.4 穿透率

每批次（ ≤ 20 个样品）开展一次穿透率测试，采样管 B 段目标物含量应低于 A 段的 25%，否则应适当减少采样体积重新采样测定。

附 录 A
(资料性附录)
硅胶采样管性能测试方法

硅胶采样管首次使用时，应开展性能试验，包括空白测试、脱附效率测试和采样加标回收率测试。

A.1 空白测试

选取空白硅胶采样管（5.2），按照实验室空白试验（6.4.2）相同步骤制备和分析。目标化合物测定结果应低于方法检出限。

A.2 脱附效率测试

向硅胶采样管（5.2）A 段上层加入一氯萘标准物质，静置平衡 1h 后，按照试样制备（6.3）相同步骤制备和分析。目标化合物测定值的回收率应不低于 80%。

A.3 采样加标回收率测试

向硅胶采样管（5.2）A 段上层加入一氯萘标准物质，静置平衡 1h 后，采样管连接于采样器上，以 0.5 L/min 流量模拟采集样品至少 15 min。模拟采样结束，按照试样制备（6.3）相同步骤制备和分析。目标化合物测定值的回收率应大于 65%。

附 录 B
(资料性附录)
方法的准确度

方法精密度和正确度汇总数据见表 B.1~B.4。

表 B.1 空白样品加标方法精密度

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1-氯萘	2.7	3.3~15	13	0.6	1.1
	66.7	4.3~14	11	15	24
	133	2.3~22	6.4	43	47
2-氯萘	2.7	2.7~11	17	0.4	1.3
	66.7	3.7~15	12	16	27
	133	2.6~23	7.3	44	50

表 B.2 实际样品加标方法精密度

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1-氯萘	2.7	2.4~21	5.5	0.6	0.7
	66.7	2.9~18	11	13	20
	133	3.0~11	11	26	44
2-氯萘	2.7	2.8~15	6.7	0.5	0.6
	66.7	2.7~14	8.2	11	16
	133	3.7~10	13	28	53

表 B.3 空白样品加标方法正确度

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1-氯萘	2.7	2.8	81.5~115	103±25.5
	66.7	67.0	79.0~109	100±21.5
	133	144	97.7~116	108±13.9
2-氯萘	2.7	2.7	77.8~115	98.8±32.0
	66.7	67.0	78.7~112	100±24.1
	133	148	105~123	111±16.2

表 B. 4 实际样品加标方法正确度

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	原样浓度均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1-氯萘	2.7	N.D.	2.2	77.8~88.9	82.1 $\pm$ 8.7
	66.7	N.D.	53.2	71.5~94.2	79.8 $\pm$ 17.4
	133	N.D.	119	76.7~103	89.6 $\pm$ 20.2
2-氯萘	2.7	N.D.	2.1	70.4~85.2	77.8 $\pm$ 10.5
	66.7	N.D.	54.8	76.2~94.5	82.2 $\pm$ 13.4
	133	N.D.	124	76.7~112	93.4 $\pm$ 25.0