

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 34—2026

代替HJ/T 34—1999, HJ/T 36—1999

固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气袋采样/气相色谱法

Stationary source emission—Determination of vinyl chloride and acrolein—Bags sampling/gas chromatography

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2026-01-20发布

2026-08-01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 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	4
10 准确度	5
11 质量保证和质量控制	6
12 注意事项	6
附录A (资料性附录) 方法的准确度	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，规范固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中氯乙烯和丙烯醛的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中氯乙烯和丙烯醛的气袋采样/气相色谱法。

本标准修订了《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》(HJ/T 34-1999) 和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》(HJ/T 36-1999)。本次修订的主要内容如下：

- 标准名称变更为《固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气袋采样/气相色谱法》；
- 增加了警告；
- 完善了适用范围、试剂和材料、仪器和设备、样品采集、样品保存、结果计算与表示、质量保证和质量控制；
- 删除了说明。

自本标准实施之日起，《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》(HJ/T 34-1999) 和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》(HJ/T 36-1999) 废止。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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：山东省生态环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、江苏康达检测技术股份有限公司、浙江省生态环境监测中心、中国测试技术研究院化学研究所、山东省济南生态环境监测中心、山东省潍坊生态环境监测中心（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）。

本标准生态环境部 2026年1月20日批准。

本标准自 2026年8月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定

气袋采样/气相色谱法

警告：实验中使用的标准物质为易挥发的有毒有害化学品，应在通风条件下使用，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入。

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和无组织排放监控点空气中氯乙烯和丙烯醛的气袋采样/气相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中氯乙烯和丙烯醛的测定。

当进样体积为 1.0 mL 时，氯乙烯和丙烯醛的方法检出限分别为 0.07 mg/m^3 和 0.08 mg/m^3 ，测定下限分别为 0.28 mg/m^3 和 0.32 mg/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。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 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

3 方法原理

固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中的氯乙烯和丙烯醛经气袋采集，直接进样，气相色谱分离，氢火焰离子化检测器（FID）检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

复杂基质样品必要时可采用极性不同的色谱柱或使用气相色谱/质谱（GC/MS）定性确认。

5 试剂和材料

5.1 氯乙烯（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ）标准气体：气体的摩尔分数为 $100 \mu\text{mol/mol}$ ，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa 。可根据实际工作需要，购买适当浓度的有证标准气体。

5.2 丙烯醛（ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ）标准气体：气体的摩尔分数为 $100 \mu\text{mol/mol}$ ，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa 。可根据实际工作需要，购买适当浓度的有证标准气体。

5.3 气袋：符合 HJ 732 的相关规定，气袋本体宜为聚氟乙烯（Polyvinyl fluoride, PVF）、聚乙烯醇复合物（Polyvinyl alcohol, PVA）或其他等效材质。

5.4 氮气：纯度≥99.999%。

5.5 氢气：纯度≥99.99%。

5.6 空气：经变色硅胶除湿和脱烃管除烃，或经 5 \AA 分子筛净化的无油压缩空气。

6 仪器和设备

6.1 采样管线：符合 HJ 732 的相关规定，采样管应具备加热和保温功能，加热温度不低于 120℃，可显示可调节；采样管前端加装内置聚四氟乙烯滤膜或去活玻璃纤维棉的颗粒物过滤器。

6.2 真空负压系统：符合 HJ 732 的相关规定。

6.3 除湿装置：采用自然空气冷却的气液分离器，亦可采用具备低温制冷功能的除湿装置，材质为石英玻璃或其他等效材质。

6.4 稀释采样法采样系统：符合 HJ 732 的相关规定。

6.5 气袋保存容器：具有一定的机械强度，便于避光保存和运输样品。

6.6 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口，配备 FID 检测器，可配备定量环进样装置。

6.7 色谱柱：规格为 30 m（长）×0.53 mm（内径）×1.0 μm （膜厚），固定液为 100% 聚乙二醇，或其他等效色谱柱。

6.8 配气装置：市售稀释配气装置，稀释倍数不低于 1 000 倍，管路需经惰性化处理。

6.9 样品加热装置：能将气袋样品均匀加热到设定温度值的加热装置，温度控制精度为±5℃。加热装置宜具备可视观察孔。

6.10 注射器：1 mL，具有良好气密性，全玻璃材质。

6.11 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 固定污染源有组织排放废气样品

固定污染源有组织排放废气按照 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 732 的相关规定采样。
采样时，开启加热采样管电源，将采样管线（6.1）加热并保持在 120℃±5℃（有防爆安全要求的除外）。将气袋（5.3）与真空负压系统（6.2）连接，启动抽气泵，待气袋充满后关闭抽气泵。采样气袋须用样品气清洗至少 3 次。结束采样后，取出气袋密封，将气袋放入保存容器（6.5），直至样品分析时取出。

注：当废气中水分含量在 15%（体积百分数）及以上时，氯乙烯采样应在真空负压系统（6.2）前串联除湿装置（6.3）进行直接采样，丙烯醛采样应在真空负压系统（6.2）前串联稀释采样法采样系统（6.4）进行稀释采样。

7.1.2 无组织排放监控点空气样品

无组织排放监控点空气按照 HJ/T 55 的相关规定采样。

采样时，将气袋（5.3）与真空负压系统（6.2）连接，启动抽气泵，待气袋充满后关闭抽气泵。采样气袋须用样品气清洗至少 3 次。结束采样后，取出气袋密封，将气袋放入保存容器（6.5），直至样品分析时取出。

7.1.3 运输空白样品

取样品采集同批次的1个空白气袋(5.3),在实验室内用氮气(5.4)注满带至采样现场,随同批次样品运回实验室。

7.2 样品保存

样品采集后须避光保存,氯乙烯和丙烯醛应分别在72 h和48 h内完成分析。

7.3 试样的制备

在样品分析之前,应观察样品气袋内壁,如有液滴凝结现象,则将气袋放入样品加热装置(6.9)中加热,加热温度80°C~100°C,确认液滴凝结现象消除后,迅速取出气袋取样分析;如无液滴凝结现象,则在室温状态下直接进样。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 运输空白试样的制备

将运输空白样品(7.1.3),按照与试样的制备(7.3)相同的操作步骤制备运输空白试样。

7.4.2 实验室空白试样的制备

将氮气(5.4)充满气袋(5.3),按照与试样的制备(7.3)相同的操作步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

进样口温度:160°C;柱温:40°C,保持10 min;FID温度:210°C。载气:氮气(5.4),柱流量5.0 mL/min;分流比:5:1;燃烧气:氢气(5.5),流量40 mL/min;助燃气:空气(5.6),流量400 mL/min;尾吹气:氮气(5.4),流量40 mL/min。进样量:1.0 mL。

8.2 校准

8.2.1 校准曲线的建立

将标准气体(5.1和/或5.2)用配气装置(6.8)根据需要配制成低浓度标准系列0.10 μmol/mol、0.20 μmol/mol、0.50 μmol/mol、0.80 μmol/mol和1.00 μmol/mol(此为参考浓度),或高浓度标准系列1.00 μmol/mol、2.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol、8.00 μmol/mol和10.0 μmol/mol(此为参考浓度),分别注入1 L气袋(5.3)中。用注射器(6.10)分别从气袋取样1.0 mL,按照仪器参考条件(8.1),从低浓度到高浓度依次进样,也可通过定量环进样。以目标化合物的摩尔分数为横坐标,对应的色谱峰面积为纵坐标,绘制校准曲线。

8.2.2 标准色谱图

在本标准仪器参考条件(8.1)下,10.0 μmol/mol氯乙烯和丙烯醛标准气体的色谱图见图1。

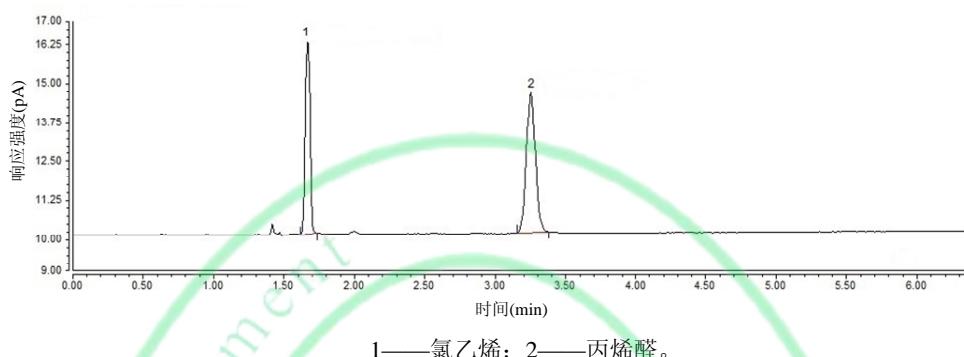


图1 氯乙烯和丙烯醛标准样品参考色谱图 ($x=10.0 \mu\text{mol/mol}$)

8.3 试样的测定

按照与绘制校准曲线相同的条件(8.1), 测定试样(7.3)。

8.4 空白试样的测定

按照与试样的测定(8.3)相同的条件, 测定空白试样(7.4)。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

以待测物保留时间与标准物质的保留时间相比较进行定性分析。

样品分析前, 确定保留时间范围为 $t \pm 3S$ 。 t 为初始校准时各浓度水平目标化合物的保留时间均值, S 为初始校准时各浓度水平目标化合物保留时间的标准偏差。样品分析时, 目标化合物应在保留时间范围 $t \pm 3S$ 内出峰。

9.2 结果计算

固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物质量浓度按照公式(1)计算。

$$r_i = \frac{c_i \times M_i \times D}{22.4} \quad (1)$$

式中: r_i ——样品中目标化合物的质量浓度, mg/m^3 ;

c_i ——由校准曲线所得目标化合物的摩尔分数, $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

M_i ——目标化合物的摩尔质量, g/mol ;

D ——稀释倍数;

22.4 ——标准状态(101.325 kPa , 273.15 K)下气体摩尔体积, L/mol 。

当样品加热后进样时, 按照公式(2)计算。

$$r_i = \frac{c_i \times M_i \times D}{22.4 \times (1 - j_{sw})} \quad (2)$$

式中: j_{sw} ——排气中水分含量(体积分数)。

无组织排放监控点空气样品中目标化合物质量浓度按照公式(3)计算。

$$r_i = \frac{c_i \times M_i}{22.4} \quad (3)$$

式中： r_i ——样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；
 c_i ——由校准曲线所得目标化合物的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；
 M_i ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；
22.4——标准状态（101.325 kPa, 273.15 K）下气体摩尔体积， L/mol 。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对氯乙烯浓度为 $1.40 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $5.58 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $22.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 空白气体加标样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 $0\% \sim 7.0\%$ 、 $0.4\% \sim 7.7\%$ 和 $0\% \sim 4.5\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为 3.1% 、 2.9% 和 1.6% ，重复性限分别为 $0.13 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.66 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $1.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.17 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.76 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $1.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；6 家实验室分别对丙烯醛浓度为 $1.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $5.01 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $20.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 空白气体加标样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 $2.1\% \sim 4.6\%$ 、 $1.2\% \sim 4.4\%$ 和 $1.1\% \sim 6.7\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为 4.3% 、 4.7% 和 3.3% ；重复性限分别为 $0.12 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.39 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $1.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.18 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.72 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $2.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

6 家实验室对氯乙烯浓度为 $1.40 \text{ mg}/\text{m}^3$ 有组织排放废气加标样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为 $1.8\% \sim 8.3\%$ ，实验室间相对标准偏差为 4.3% ，重复性限和再现性限分别为 $0.20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.24 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；6 家实验室对丙烯醛浓度为 $1.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ 有组织排放废气加标样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为 $2.6\% \sim 7.7\%$ ，实验室间相对标准偏差为 6.0% ，重复性限和再现性限分别为 $0.17 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

详见附录 A 中表 A.1。

10.2 正确度

6 家实验室分别对氯乙烯浓度为 $1.40 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $5.58 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $22.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 空白气体加标样品进行了 6 次重复测定，回收率范围分别为： $98.2\% \sim 103\%$ 、 $94.4\% \sim 103\%$ 和 $97.1\% \sim 101\%$ ，加标回收率最终值分别为 $101\% \pm 3.8\%$ 、 $99.9\% \pm 2.9\%$ 和 $99.4\% \pm 3.0\%$ ；6 家实验室分别对丙烯醛浓度为 $1.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $5.01 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $20.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 空白气体加标样品进行了 6 次重复测定，回收率范围分别为： $93.0\% \sim 105\%$ 、 $88.8\% \sim 101\%$ 和 $92.1\% \sim 99.9\%$ ；加标回收率最终值分别为 $99.2\% \pm 8.4\%$ 、 $95.7\% \pm 9.1\%$ 和 $96.7\% \pm 6.7\%$ 。

6 家实验室对氯乙烯浓度为 $1.40 \text{ mg}/\text{m}^3$ 有组织排放废气加标样品进行了 6 次重复测定，其样品回收率范围为 $92.7\% \sim 105\%$ ，加标回收率最终值为 $97.7\% \pm 8.5\%$ ；6 家实验室对丙烯醛浓度为 $1.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ 有组织排放废气加标样品进行了 6 次重复测定，其样品回收率范围为 $90.4\% \sim 102\%$ ，加标回收率最终值为 $95.0\% \pm 8.6\%$ 。

详见附录 A 中表 A.2。

11 质量保证和质量控制

- 11.1 每测定 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品）应至少分析一个实验室空白和运输空白样品，空白样品中目标化合物浓度应低于方法检出限。
- 11.2 目标化合物校准曲线的线性相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制校准曲线。
- 11.3 每测定 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品），应用校准曲线的中间浓度点进行 1 次连续校准，目标化合物的测定结果与校准曲线相应浓度点的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。否则，应重新绘制校准曲线。

12 注意事项

- 12.1 样品采集应优先使用新气袋。如需重复使用采样气袋，必须在采样前按照HJ 732的要求进行空白实验。如果浓度低于方法检出限，可继续使用该气袋，否则必须弃用。
- 12.2 配气装置在使用期间应对校准曲线各浓度点进行定期校准。

附录 A
(资料性附录)
方法的准确度

方法的重复性限和再现性限等精密度数据见表 A.1, 加标回收率等正确度数据见表 A.2。

表 A.1 方法的精密度

化合物名称	样品	加标浓度 (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 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
氯乙烯	空白气体加标	1.40	0~7.0	3.1	0.13	0.17
		5.58	0.4~7.7	2.9	0.66	0.76
		22.3	0~4.5	1.6	1.4	1.6
	废气加标	1.40	1.8~8.3	4.3	0.20	0.24
丙烯醛	空白气体加标	1.25	2.1~4.6	4.3	0.12	0.18
		5.01	1.2~4.4	4.7	0.39	0.72
		20.0	1.1~6.7	3.3	1.7	2.4
	废气加标	1.25	2.6~7.7	6.0	0.17	0.25

表 A.2 方法的正确度

化合物名称	样品	加标浓度 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} + 2S_{\bar{P}}$ (%)
氯乙烯	空白气体加标	1.40	101	2.0	101±3.8
		5.58	99.9	2.9	99.9±5.8
		22.3	99.4	1.5	99.4±3.0
	废气加标	1.40	97.7	4.2	97.7±8.5
丙烯醛	空白气体加标	1.25	99.2	4.2	99.2±8.4
		5.01	95.7	4.6	95.7±9.1
		20.0	96.7	3.4	96.7±6.7
	废气加标	1.25	95.0	4.3	95.0±8.6