

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 68—2001

大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法

Stationary source emission —Determination
of exhauster anilines —Gas chromatography

2001-07-27 发布

2001-11-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

为配合国家大气污染物综合排放标准的贯彻实施，规范大气固定污染源有组织排放和无组织排放中气态苯胺类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了大气固定污染源有组织排放和无组织排放中气态苯胺类化合物的样品采集和样品保存方法，测定苯胺类化合物的气相色谱法分析步骤等。

本标准经文献资料调研，方法研究和方法验证等过程，并在全国范围内征求意见后制定。

本标准由国家环保总局科技标准司提出。

本标准由武汉市环境监测中心站负责起草。

本标准由国家环境保护总局解释。

大气固定污染源 苯胺类的测定

气相色谱法

1 适用范围

1.1 本标准适用于大气固定污染源有组织排放和无组织排放中气态苯胺类的测定。

1.2 方法检出限和线性范围

当采样体积为 12 L，用 1.00 ml 解吸溶剂解吸，取 2 μ l 色谱进样时，方法的检出限见表 1，本方法的线性范围达 10^3 。

表 1 方法检出限

	检出限/(mg/m ³)
苯胺	0.05
<i>N, N</i> -二甲基苯胺	0.05
2, 5-二甲基苯胺	0.08
<i>o</i> -硝基苯胺	0.06
<i>m</i> -硝基苯胺	0.08
<i>p</i> -硝基苯胺	0.2

当所用仪器型号不同或采样体积等改变时，方法的检出限会有所不同。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过本标准的引用而构成本标准的正式条文，本标准出版时，所示版本均为有效。当该引用标准一旦被修订，使用本标准的各方应考虑使用其引用标准最新版本的可能性。

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

GB/T 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

3 定义

苯胺类化合物是指氨 (NH₃) 上的一个或几个氢原子被苯及其衍生物取代后形成的化合物。

本标准中定义的苯胺类化合物是指按本标准指定的采样和分析方法可测定的苯胺、*N, N*-二甲基苯胺、2, 5-二甲基苯胺、*o*-硝基苯胺、*m*-硝基苯胺和 *p*-硝基苯胺等六种物质、测定结果为上述六种组分的浓度之和。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

- 4.1 固定液：OV—225、OV—17（均为色谱纯试剂）。
- 4.2 载体：Chromosorb W HP 80~100 目（或 Chromosorb W AW DMCS 80~100 目）。
- 4.3 柱材质：长 2 m、内径 3 mm 玻璃柱，内壁经硅烷化处理。
- 4.4 载气：氮气，纯度 99.99%，用内装 5A 分子筛的净化管净化。
- 4.5 燃烧气：氢气，纯度 99.9%。
- 4.6 助燃气：空气，经活性炭和硅胶过滤。
- 4.7 二氯甲烷。

4.8 无水乙醇。

4.9 解吸溶剂，5% (V/V) 无水乙醇的二氯甲烷溶液。

取 25.0 ml 无水乙醇 (4.8) 于 500 ml 容量瓶中，加二氯甲烷 (4.7) 稀释至刻度，色谱测定应无干扰峰，在室温下密封保存，备用。

4.10 各种苯胺类化合物 (均为色谱纯或分析纯试剂)。

4.11 硅胶 (层析用)，60~100 目。

在脂肪提取器中用二氯甲烷 (4.7) 回流处理 4 h，滤去二氯甲烷，晾干，在 105℃ 下烘 4 h，在干燥器中冷却备用。

4.12 苯胺类化合物单标贮备液

(1) 苯胺标准贮备液

于 25 ml 容量瓶中加入 10 ml 解吸溶剂 (4.9)，准确称量 (准至 ±0.000 1 g)，然后加入一定量苯胺 (约 0.025 g)，再准确称量 (准至 ±0.000 1 g)，用解吸溶剂 (4.9) 稀释至刻度，摇匀，并计算出每毫升解吸溶剂中苯胺的含量 (此溶液约含苯胺 1 mg/ml)，做为苯胺标准贮备液，于冰箱内 2~5℃ 下避光保存。

(2) *N,N*-二甲基苯胺标准贮备液，配制方法同 4.12 (1)。

(3) 2,5-二甲基苯胺标准贮备液，配制方法同 4.12 (1)。

(4) *o*-硝基苯胺标准贮备液

称取 *o*-硝基苯胺 0.025 g (准确至 ±0.000 1 g)，溶于解吸溶剂中，在容量瓶中定容至 25 ml，摇匀。计算出每毫升解吸溶剂中苯胺的含量 (此溶液约含 *o*-硝基苯胺 1 mg/ml)，做为 *o*-硝基苯胺标准贮备液，于冰箱内 2~5℃ 下避光保存。

(5) *m*-硝基苯胺标准贮备液，配制方法同 4.12 (4)。

(6) *p*-硝基苯胺标准贮备液，配制方法同 4.12 (4)。

4.13 苯胺类化合物混合标准中间使用液

分别移取一定量苯胺类化合物六种标准贮备液 (4.12) 注入 100 ml 容量瓶中，用解吸溶剂 (4.9) 稀释至刻度，摇匀，配成每毫升分别含各苯胺类化合物约 100 μg 的苯胺类化合物混合标准中间使用液，并计算出其准确浓度。

4.14 单标使用溶液

精确移取一定量各标准贮备液 (4.12)，分别注入 25 ml 容量瓶中，用解吸溶剂 (4.9) 稀释至刻度，配成各单标使用溶液。

5 仪器和器材

5.1 气相色谱仪，具氢火焰离子化检测器以及与仪器匹配的记录仪 (或专用数据微处理机)。

5.2 色谱柱

5.2.1 分析柱：长 2 m、内径 3 mm 的玻璃柱 (4.3)，内填固定相；
2.0%OV—225/Chromosorb W HP (80~100 目)。

5.2.2 验证柱：长 2 m、内径 3 mm 的玻璃柱 (4.3)，内填固定相；
2.0%OV—17/Chromosorb W HP (80~100 目)。

5.2.3 色谱柱的老化

将新装填色谱柱的一端接入色谱仪的进样器，另一端与大气相通，载气流速 15 ml/min，柱温初温为 150℃，老化 4 h，以 5℃/min 的升温速度升至 230℃ 后老化 24 h，最后将柱温升至 250℃，继续老化 4 h。

5.3 空气采样器，流量 0~1.0 L/min。

5.4 微量注射器，10 μl。

5.5 5 ml 具塞带刻度离心管。

- 5.6 硅胶吸附管：用玻璃管自制，方法见附录 A。
- 5.7 固定源采样器：参照 GB/T 16157—1996 中 9.3，配置采样仪器。
- 5.7.1 采样管，不锈钢管材采样管。
- 5.7.2 连接管，聚四氟乙烯管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

6 样品的采集、保存和预处理

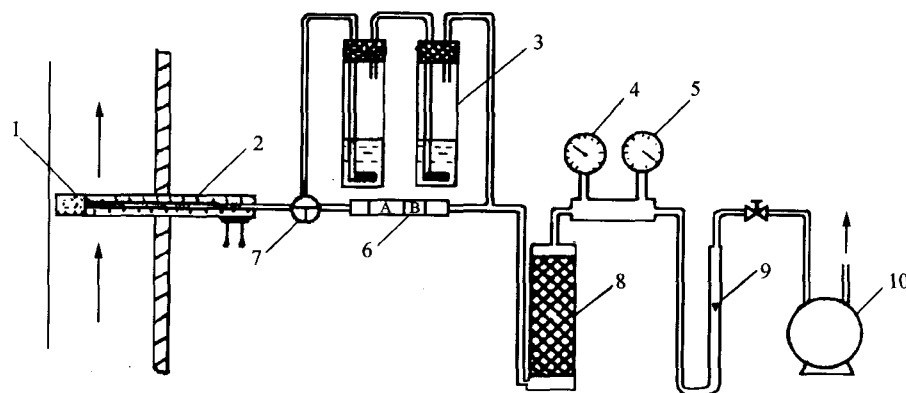
6.1 样品的采集

6.1.1 无组织排气样品

- (1) 布点：按照 GB 16297—1996 中 8.1.2 执行。
- (2) 采样时间和频率：按照 GB 16297—1996 中 8.2.2 执行。
- (3) 采样系统的连接和操作：采样时，将硅胶吸附管 (5.6) 两端打开，用乳胶管连接 B 端与空气采样器 (5.3) 的进气口，另一端垂直向下直通大气，在常温下以 0.2~0.5 L/min 的流速采样，同时记录采样流量、采样时间及采样点的温度和大气压等。

6.1.2 有组织排气样品

- (1) 布点：按照 GB/T 16157—1996 中 9.1 执行。
- (2) 采样时间和频率：按照 GB 16297—1996 中有关要求执行。
- (3) 采样系统的连接和操作：按 GB/T 16157—1996 中 9.3 和 9.4 有关要求进行。系统连接示意图见图 1。



1—烟道 2—加热采样管 3—旁路吸收瓶 4—温度计 5—真空压力表
6—硅胶吸附管 7—三通阀 8—干燥器 9—流量计 10—抽气泵

图 1 采样系统连接示意图

6.2 样品的保存

采样后，立即用聚四氟乙烯塑料帽（或内衬聚四氟乙烯膜的橡皮帽）将硅胶吸附管 (5.6) 两端套封，速送实验室分析。如不能及时分析，则置于 2~5℃ 下避光保存，6 天内有效。

6.3 样品的预处理

将采样后的硅胶吸附管中 A 段硅胶（包括管口的石英玻璃棉）和 B 段硅胶分别移入两支 5 ml 具塞带刻度离心管 (5.5) 中，各准确加入 1.00 ml 解吸溶剂 (4.9)，盖上瓶盖，放置 30 min，在放置过程中轻轻摇动 2~3 次，作为样品解吸溶液，供色谱分析用。

7 样品的色谱分析

7.1 色谱分析条件

- 气相色谱仪，具氢火焰离子化检测器 (5.1)。
- 色谱柱：分析柱 (5.2.1)。

检测器温度：240℃。

进样口温度：240℃。

气体流速：载气（4.3），50 ml/min；

氢气（4.4），50 ml/min；

空气（4.5），500 ml/min。

进样量：2~5 μl。

柱温：同一样品分别在 220℃ 和 120℃ 下恒温分析，柱温操作流程见图 2 所示。

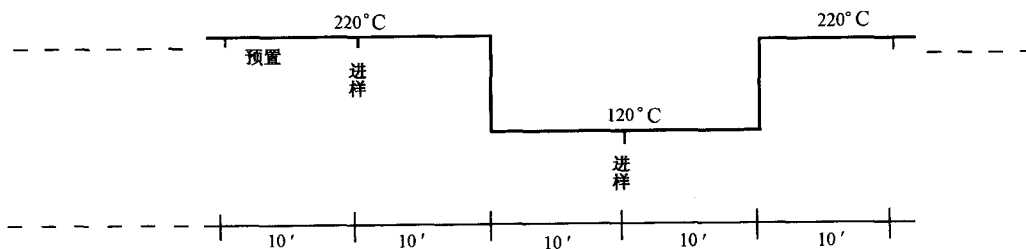


图 2 色谱分析柱温操作示意图

7.2 操作步骤和标准色谱图

用微量注射器（5.4）取待测样品解吸液（6.3）2.0 μl，在柱温 220℃ 色谱分析条件（7.1）下进行分析，得色谱图 3（2）；再取同一样品 2.0 μl 在柱温 120℃ 色谱分析条件（7.1）下进行分析，得色谱图 3（1）。

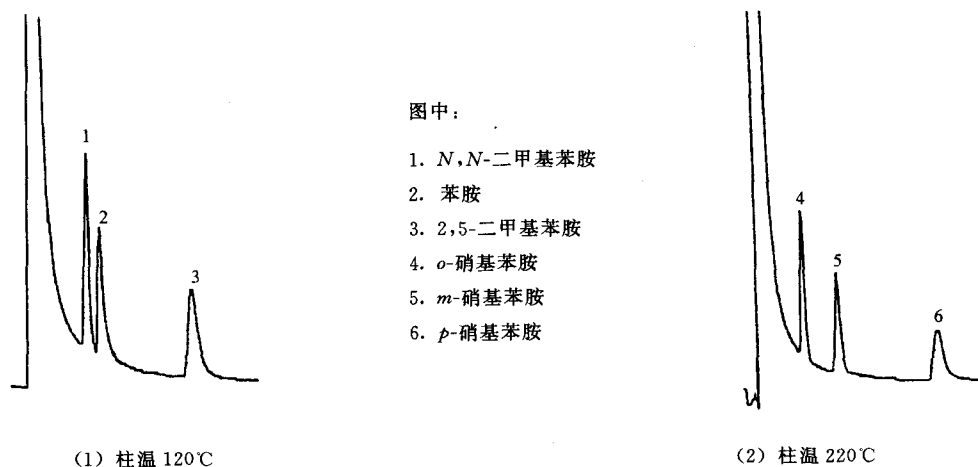


图 3 标准色谱图

7.3 实际样品色谱分析

7.3.1 无组织排气样品

用微量注射器（5.4）取待测样品解吸溶液（6.3）（A 段），在规定色谱及操作条件（7.1）（7.2）下进样分析，每个样品进样 3 次，分别测定苯胺类化合物各组分的色谱峰高、取平均值、作为定量分析计算的依据。

7.3.2 有组织排气样品

同（7.3.1），取待测样品 A 段解吸溶液进行测定，分别测定苯胺类化合物各组分的色谱峰高，取平均值，作为定量分析计算的依据。

注：（1）在测定 A 段的同时，取 B 段按相同的操作步骤进行色谱测定。

（2）当 B 段解吸溶液中苯胺类化合物含量小于或等于 A、B 两段含量之和的 5% 时，两段解吸溶液中苯胺类化合物含量之和即为排气样品中苯胺类化合物各组分的含量；

（3）当 B 段解吸溶液中苯胺类化合物含量大于 A、B 两段含量之和的 5% 时，需重新采样测定。

7.4 定性分析

7.4.1 根据色谱峰的出峰顺序和保留时间对被测组分进行定性分析, 见表 2。

表 2 苯胺类化合物在不同色谱柱上的保留时间值

	分析柱*		验证柱*	
	120℃	220℃	130℃	210℃
苯胺	2.88	—	2.16	—
<i>N,N</i> -二甲基苯胺	2.47	—	2.92	—
2,5-二甲苯胺	5.86	—	4.75	—
<i>o</i> -硝基苯胺	—	2.01	—	2.19
<i>m</i> -硝基苯胺	—	3.13	—	2.95
<i>p</i> -硝基苯胺	—	6.40	—	4.77

注*: 分析柱 (5.2.1)、验证柱 (5.2.2)

7.4.2 验证柱分析

对于较复杂样品还需采用验证柱测定, 即进行双柱定性分析。

- (1) 验证柱 (5.2.2)。
- (2) 色谱分析条件 (同 7.1)。
- (3) 色谱图 (图 4)。

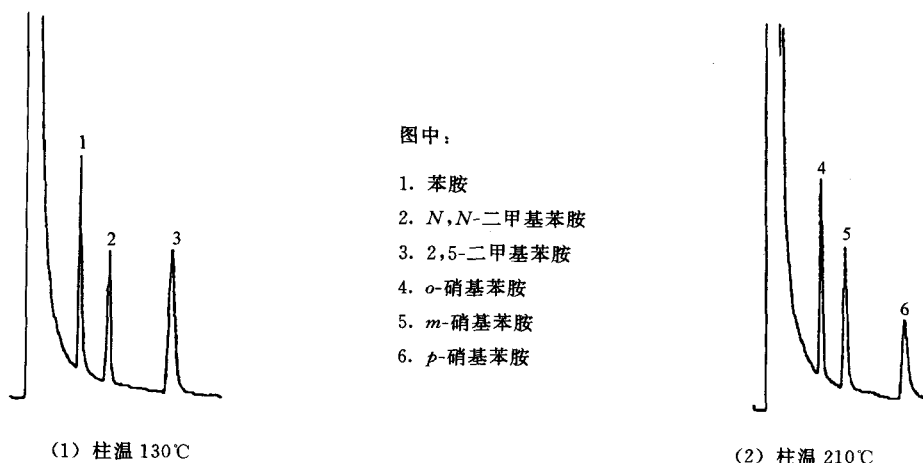


图 4 验证柱标准色谱图

7.5 定量分析

7.5.1 校正曲线法

(1) 校正曲线的绘制

分别移取苯胺类化合物混合标准中间液 (4.13) 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 ml 于 10 ml 容量瓶中, 用解吸溶剂 (4.9) 稀释至刻度, 摇匀。其各组分浓度见表 3。

按色谱分析及操作条件 (7.1) 和 (7.2), 分别进样 2 μ l。每个样品进样 3 次, 分别测定苯胺类化合物六组分的峰高, 取平均值, 绘制六组分的峰高-浓度校正曲线 (或计算六组分的峰高-浓度回归方程)。

表 3 苯胺类化合物标准系列

	0	1	2	3	4	5
混合标准贮备液体积(ml)	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
稀释至 10 ml 后的浓度(mg/L)	0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0

(2) 样品测定

同绘制校正曲线的色谱分析和操作条件,对待测样品解吸溶液进行测定。根据待测样品解吸溶液中苯胺类化合物各组分的峰高在校正曲线上查得其相应的浓度值(或通过峰高-浓度回归方程计算出浓度值),再通过计算换算为待测气体样品中苯胺类化合物各组分的浓度值(mg/m^3)。计算公式见下式(1):

$$c_{\text{气}i} = \frac{c_i \cdot V_e}{V_{\text{nd}}} \times 1000 \quad (1)$$

$c_{\text{气}i}$ ——气样中苯胺类化合物*i*组份的浓度, mg/m^3 ;

c_i ——样品解吸溶液中苯胺类化合物*i*组分的浓度, mg/L ;

V_e ——样品解吸溶液的体积, ml;

V_{nd} ——换算到标准状态下的采样体积, L。

注:每天开机后,在实际样品进样分析前都应绘制校正曲线,每分析3~5个样品,应插入一个校正曲线中浓度适当的标准使用液(4.14)样品,其测定值与原配制值的相对偏差应小于 $\pm 5\%$,否则应重新绘制校正曲线。

7.5.2 单点校正法

当待测样品中各组分浓度变化范围不大,且方法线性好,截距可忽略不计时,常采用单点校正法定量,即配制一个与待测样品解吸溶液中被测组分响应值接近的标准样品定量进样,按下式(2)计算待测气样中苯胺类化合物各组分的浓度值。

$$c_{\text{气}i} = \frac{h_i \cdot c_s \cdot V_e}{h_s \cdot V_{\text{nd}}} \times 1000 \quad (2)$$

式中各参数定义同式(1)。

$c_{\text{气}i}$ ——气样中苯胺类化合物*i*组分的浓度, mg/m^3 ;

c_s ——标准溶液中苯胺类化合物*i*组分的浓度, mg/L ;

h_i ——样品解吸溶液中苯胺类化合物*i*组分的峰高;

h_s ——标准溶液中苯胺类化合物*i*组分的峰高;

V_e ——样品解吸溶液的体积, ml;

V_{nd} ——换算到标准状态下的采样体积, L。

7.6 计算

根据 GB 16297—1996,无组织排放监控点的浓度限值、有组织排放的最高允许排放浓度和最高允许排放速率等三项指标,均指任何1h平均值不得超过的限值。本标准采样时间定为60min。

7.6.1 无组织排放监控点浓度值的计算

计算公式同计算式(1)或计算式(2)。

7.6.2 有组织排放浓度和排放速率的计算

(1) 排放浓度的计算

计算公式同计算式(1)或计算式(2)。

(2) 排放速率的计算

按照 GB/T 16157—1996 中 11.4 计算。

8 结果表示

8.1 定性结果

根据标准色谱图中苯胺、*N,N*-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、*o*-硝基苯胺、*m*-硝基苯胺、*p*-硝基苯胺的保留时间来确定被测样品中的各组分。

8.2 定量结果

根据定义,苯胺类化合物为所测得六种组分的浓度之和,单位为 mg/m^3 ,结果以两位有效数字表示。

8.3 精密度和准确度

三种不同浓度的吸附管统一样品经五个实验室分别测定六次，其精密度和准确度见表4。

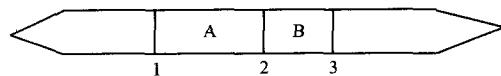
表4 统一样品测定精密度和准确度

		苯 胺			N,N-二甲基苯胺			2,5-二甲基苯胺		
		A 样	B 样	C 样	A 样	B 样	C 样	A 样	B 样	C 样
统一样品配制值(μg)	u	100.0	50.0	10.0	100.0	50.0	10.0	100.0	50.0	10.0
测试总平均值(μg)	\bar{x}	94.7	41.1	9.2	91.5	41.7	6.5	88.2	38.0	8.0
方法相对误差(%)	RE	-5.3	-17.8	-8	-8.5	-16.6	-35	-11.8	-24.0	-20
再现性变异系数(%)	VB	5.7	3.6	4	6.6	6.5	5	4.6	4.5	2
重复性变异系数(%)	CV	2.1	2.7	3	2.2	2.6	5	2.5	2.4	2
		o-硝基苯胺			m-硝基苯胺			p-硝基苯胺		
		A 样	B 样	C 样	A 样	B 样	C 样	A 样	B 样	C 样
统一样品配制值(μg)	u	100.0	50.0	10.0	95.0	47.5	9.5	90.0	45.0	9.0
测试总平均值(μg)	\bar{x}	98.3	49.0	9.7	94.6	43.7	8.6	90.6	40.6	7.9
方法相对误差(%)	RE	-1.7	-2.0	-3	-0.4	-8.0	-9	+0.7	-9.8	-12
再现性变异系数(%)	VB	4.1	4.5	6	4.2	4.3	3	3.3	4.7	6
重复性变异系数(%)	CV	2.6	3.3	3	2.2	3.2	2	2.8	2.7	3

附录 A

硅胶吸附管的制备

取长约 8 cm、内径 4 mm 玻璃管，洗净烘干，每支管内装 60~100 目硅胶 (4.11) 255 mg，内分两段，中间用石英玻璃棉隔开，其 A 段装 150 mg，B 段装 75 mg，两端用石英玻璃棉固定，熔封管口，见图 A1，保存待用。



1/2/3 石英玻璃棉

A/B 150mg/75 mg 60~100 目硅胶

图 A1 硅胶采样管示意图