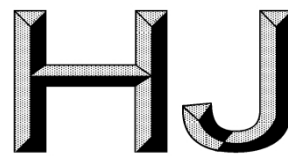


附件 2



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□-202□

固定污染源废气 一氯乙酸等 9 种卤 代乙酸的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of 9 haloacetic acids
including monochloroacetic acid—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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
10 准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处置.....	7
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录） 方法的准确度.....	9

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卤代乙酸的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中卤代乙酸的气相色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

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 一氯乙酸等9种卤代乙酸的测定

气相色谱法

警告：实验中使用的甲基叔丁基醚具有毒性，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卤代乙酸的气相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴一氯乙酸、一溴二氯乙酸、二溴乙酸、一氯二溴乙酸和三溴乙酸等9种卤代乙酸的测定。

当采集固定污染源有组织排放废气，采样体积为10 L（标准状态下干烟气）时，一氯乙酸的方法检出限为0.002 mg/m³，测定下限为0.008 mg/m³；其他8种卤代乙酸的方法检出限均为0.001 mg/m³，测定下限均为0.004 mg/m³。详见附录A。

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

废气中的卤代乙酸经过水溶液后吸附在硅胶吸附管上，用水解吸硅胶上的卤代乙酸。卤代乙酸在强酸性条件下，经甲基叔丁基醚萃取后与硫酸-甲醇溶液发生衍生化反应，生成卤代乙酸甲酯，经气相色谱分离，电子捕获检测器检测。根据保留时间定性，内标法定量。

4 干扰和消除

样品中的其他有机物可能会干扰测定，可在萃取前调节试样的pH值至12以上，用10 ml 正己烷萃取一次，弃去有机相。

5 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。

5.1 甲基叔丁基醚 ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, MTBE) : 色谱纯。

5.2 甲醇 (CH_3OH) : 色谱纯。

5.3 硫酸 (H_2SO_4) : $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。

5.4 氯化钠 (NaCl) : 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。

5.5 碳酸氢钠 (NaHCO_3) 。

5.6 硫酸-甲醇溶液: $\varphi=10\%$ 。

移取 10 ml 硫酸 (5.3) 缓慢滴入预先装有 90 ml 甲醇 (5.2) 的烧杯中, 混匀, 冷却至室温后使用, 临用现配。

5.7 氯化钠溶液: $\rho(\text{NaCl})=250 \text{ g/L}$ 。

称取 25 g 氯化钠 (5.4), 溶于 100 ml 水中, 混匀, 贮存于试剂瓶中。

5.8 饱和碳酸氢钠溶液。

称取大于 10 g 的碳酸氢钠 (5.5), 溶于 100 ml 水中, 混匀, 贮存于试剂瓶中, 保持瓶底有碳酸氢钠结晶析出。

5.9 9 种卤代乙酸标准贮备液: $\rho=1000 \mu\text{g/ml}$ 。

购买市售含有 9 种卤代乙酸的有证标准溶液(一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴一氯乙酸、一溴二氯乙酸、二溴乙酸、一氯二溴乙酸和三溴乙酸), 溶剂为 MTBE (5.1), 参考说明书进行保存。开封后, 在 -10°C 以下密封、避光, 参考的保存时间为 30 d。

5.10 卤代乙酸标准使用液: $\rho=20 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量标准贮备液 (5.9), 用 MTBE (5.1) 稀释, 临用现配。

5.11 内标标准溶液: $\rho=1000 \mu\text{g/ml}$ 。

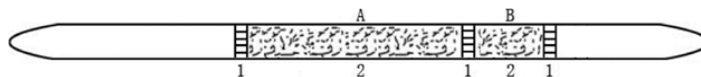
推荐内标物为 1,2,3-三氯丙烷。购买市售有证标准溶液, 溶剂为 MTBE。参考标准溶液证书进行保存。

5.12 内标标准使用液: $\rho=200 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量标准贮备液 (5.9), 用 MTBE (5.1) 稀释, 临用现配。

5.13 硅胶: 粒径 $380 \mu\text{m}\sim 830 \mu\text{m}$ (40 目 \sim 20 目)。

5.14 硅胶吸附管: 长 15 cm, 外径 6 mm, 内径 4 mm 的玻璃管。内装两段硅胶吸附剂, 其中 A 段约 450 mg, B 段约 150 mg。吸附管两端和两段硅胶之间用硅烷化玻璃棉填塞, 装填后两端熔封。或购买市售其他等效吸附管。推荐的吸附管示意图见图 1。



1——硅烷化玻璃棉; 2——硅胶; A——约 450 mg 硅胶; B——约 150 mg 硅胶。

图 1 硅胶吸附管示意图

5.15 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

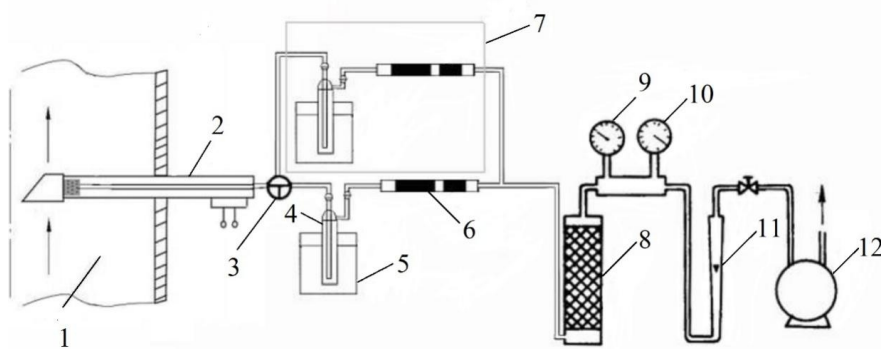
- 6.1 烟气采样器：具有抗负压功能，采样流量 0.2 L/min~1.5 L/min，采样管内衬为氟树脂材质或其他等效材质，具备加热功能，加热温度应在 120 °C 以上。
- 6.2 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。
- 6.3 冷却装置：冰水浴或其他等效装置。
- 6.4 棕色冲击式吸收瓶：75 ml。
- 6.5 气相色谱仪：具分流/不分流进样口和电子捕获检测器（ECD）。
- 6.6 色谱柱：石英毛细管柱，30 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为 14%氰丙基苯基（其中 7%氰丙基 7%苯基）-86%二甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。
- 6.7 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±2 °C。
- 6.8 超声清洗器：功率≥200 W。
- 6.9 样品管：玻璃或聚全氟乙丙烯等材质，10 ml，具塞。
- 6.10 具塞比色管：10 ml，50 ml。
- 6.11 分液漏斗：125 ml，具聚四氟乙烯活塞。
- 6.12 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 固定污染源废气样品

固定污染源废气布点、采样及参数设定应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中的相关规定，采样装置示意图见图 2。



- 1——烟道；2——烟气采样管；3——三通阀；4——冲击式吸收瓶；5——冰水浴；6——硅胶吸附管
7——旁路吸收装置；8——干燥器；9——温度计；10——真空压力表；11——流量计；12——抽气泵。

图 2 采样装置示意图

串联装有 25 ml 水的棕色冲击式吸收瓶（6.4）和硅胶吸附管（5.14），与烟气采样器（6.1）连接。将烟气采样管加热至 120 °C±5 °C，以 0.2 L/min~0.5 L/min 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，切断抽气泵和硅胶吸附管（5.14）之间的气路，抽出烟气采样管，取下硅胶吸附管（5.14）和棕色冲击式吸收瓶（6.4），立即密封，4 °C 以下避光冷藏保存。

7.1.2 现场空白样品

将同批次硅胶吸附管（5.14）和装有 25 ml 水的棕色冲击式吸收瓶（6.4）带至采样现场，打开其两端，不与采样器（6.1）连接，采样开始后封闭，按照与样品保存（7.2）相同条件带回实验室。

7.2 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 7 d 内完成测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 解吸

将硅胶吸附管（5.14）A 段硅胶转入样品管（6.9），加入 5.0 ml 水，室温下超声 10 min，将水转移到 50 ml 具塞比色管（6.10）中，再向样品管（6.9）加入 5.0 ml 水，重复上述步骤，合并两次水溶液定容至 50 ml。得到溶液 A。

B 段硅胶按照与 A 段硅胶相同步骤进行操作，得到溶液 B。

棕色冲击式吸收瓶（6.4）中的水全部移入具塞比色管（6.10），用水清洗后定容至 50 ml，得到溶液 C。

7.3.2 萃取和衍生化

将溶液 A、B 和 C 分别转移至分液漏斗（6.11）中，加入 2.5 ml 硫酸（5.3）和 10.0 g 氯化钠（5.4），振荡至氯化钠完全溶解，加入 5.0 ml MTBE（5.1）振荡萃取 5 min，静置分层后收集下层水相，再加入 5.0 ml MTBE（5.1）进行二次萃取，合并两次萃取液。分别移取 3.0 ml 萃取液至 10 ml 具塞比色管（6.9）中，加入 10 μ l 内标标准溶液（5.12）和 3.0 ml 硫酸-甲醇溶液（5.6），混匀，于 50°C 水浴中衍生（120 \pm 10）min 后冷却至室温，加入 7 ml 氯化钠溶液（5.7），摇匀，移除下层水相（残留水相 < 0.3 ml），缓慢加入 1.0 ml 饱和碳酸氢钠溶液（5.8），振荡并间断放气。移取上层衍生液于 2 ml 棕色进样瓶中待测。

注：当试样浓度超出曲线上限时，应移取适量萃取液定容至 3.0 ml 后进行衍生化反应，并记录稀释倍数。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 实验室空白试样

以同批次硅胶吸附管（5.14）和 25 ml 水按照与试样的制备（7.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

7.4.2 现场空白试样

将现场空白样品（7.1.2）按照与试样的制备（7.3）相同的步骤制备现场空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

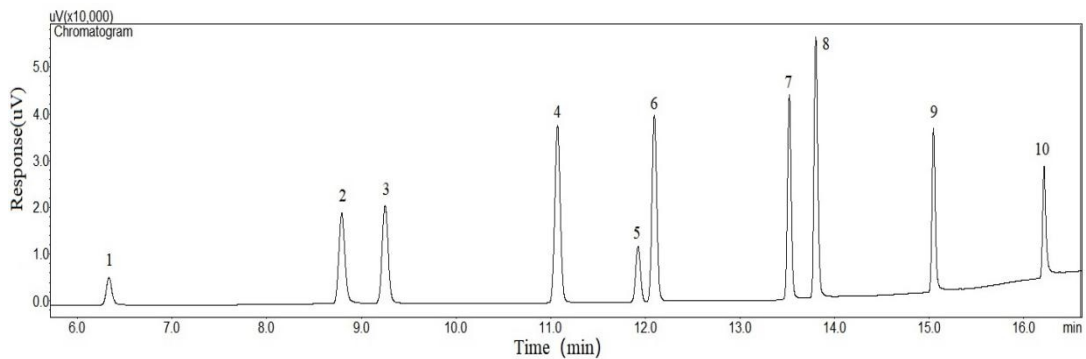
进样口温度：210 °C；进样方式：不分流进样；进样量：1.0 μ l。

柱温：40 °C保持5 min，以5 °C/min升至65 °C，再以10 °C/min升至85 °C，然后以20 °C/min升至205 °C保持5 min。

检测器温度：300 °C；载气：氮气（5.14），流速：2.0 ml/min，尾吹气流速：60 ml/min。

8.2 工作曲线的建立

分别取适量的卤代乙酸标准使用液（5.10）于50 ml水中，制备至少5个点的标准系列（不包括零浓度点），目标化合物的质量分别为0.1 μ g、0.5 μ g、2 μ g、5 μ g和10 μ g（此质量为参考值）。按照样品萃取和衍生化（7.3.2）相同的步骤制备校准系列。按照仪器参考条件（8.1）由低浓度至高浓度依次进行分析测定。以目标化合物的质量为横坐标，以目标化合物与内标物峰面积的比值和内标物质量的乘积为纵坐标，建立工作曲线。在本标准推荐的仪器参考条件下，内标和目标化合物衍生物的参考色谱图见图3。



1——一氯乙酸甲酯；2——一溴乙酸甲酯；3——二氯乙酸甲酯；4——三氯乙酸甲酯；5——1,2,3-三氯丙烷（内标）；6——一溴一氯乙酸甲酯；7——一溴二氯乙酸甲酯；8——二溴乙酸甲酯；9——一氯二溴乙酸甲酯；10——三溴乙酸甲酯。

图3 内标及目标化合物衍生物的参考色谱图

8.3 试样测定

按照与工作曲线的建立（8.2）相同的条件进行试样（7.3）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的条件进行空白试样（7.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 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。

9.2 结果计算

按照公式（1）计算卤代乙酸的质量浓度（ ρ_i ）：

$$\rho_i = \frac{m_A D_A + m_B D_B + m_C D_C}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——固定污染源废气样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

m_A ——由工作曲线计算得到溶液 A 中目标化合物的质量， μg ；

m_B ——由工作曲线计算得到溶液 B 中目标化合物的质量， μg ；

m_C ——由工作曲线计算得到溶液 C 中目标化合物的质量， μg ；

D_A ——溶液 A 稀释倍数；

D_B ——溶液 B 稀释倍数；

D_C ——溶液 C 稀释倍数；

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

9.3 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。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对加标浓度为 $0.050 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $16.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的空白样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 4.9%~12%、0.7%~3.4% 和 3.5%~8.6%；实验室间相对标准偏差分别为 3.3%~7.6%、1.9%~12% 和 4.2%~9.9%；重复性限分别为 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.12 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.23 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $1.8 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 2.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.12 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.35 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $2.9 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 4.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。详见表 B.1。

10.2 正确度

6 家实验室分别对加标浓度为 $0.050 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的实际样品进行 6 次重复测定，加标回收率为 84.0%~116%，加标回收率最终值为 $92.0\% \pm 11.9\% \sim 107\% \pm 8.6\%$ 。详见表 B.2。

11 质量保证和质量控制

- 11.1 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±2.5%以内。
- 11.2 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少测定 1 个实验室空白和 1 个现场空白样品，其测定结果应低于方法检出限。
- 11.3 目标化合物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 1 次工作曲线中间点，其测定结果与该点浓度的相对偏差应在±20%以内，否则应重新建立工作曲线。
- 11.4 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少测定 1 个空白加标样品，空白加标回收率范围应在 60%~120%之间。
- 11.5 硅胶吸附管中 B 段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。

12 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。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标化合物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

中文名称	英文名称	分子式	CAS 号	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
一氯乙酸	Monochloroacetic Acid	CH ₂ ClCOOH	79-11-8	0.002	0.008
一溴乙酸	Monobromoacetic Acid	CH ₂ BrCOOH	79-08-3	0.001	0.004
二氯乙酸	Dichloroacetic Acid	CHCl ₂ COOH	79-43-6	0.001	0.004
三氯乙酸	Trichloroacetic Acid	CCl ₃ COOH	76-03-9	0.001	0.004
一溴一氯乙酸	Bromochloroacetic Acid	CHBrClCOOH	5589-96-8	0.001	0.004
一溴二氯乙酸	Bromodichloroacetic Acid	CBrCl ₂ COOH	71133-14-7	0.001	0.004
二溴乙酸	Dibromoacetic Acid	CHBr ₂ COOH	631-64-1	0.001	0.004
一氯二溴乙酸	Chlorodibromoacetic Acid	CClBr ₂ COOH	5278-95-5	0.001	0.004
三溴乙酸	Tribromoacetic Acid	CBr ₃ COOH	75-96-7	0.001	0.004

附录 B
(资料性附录)
方法的准确度

表 B.1 和 B.2 分别给出了方法的精密度和正确度。

表 B.1 方法的精密度

序号	目标化合物	平均值 (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)
1	一氯乙酸	0.051	2.7~12	4.4	0.012	0.013
		1.07	3.3~6.9	3.9	0.16	0.19
		16.9	3.5~9.8	5.2	2.7	3.5
2	一溴乙酸	0.052	5.7~11	5.9	0.011	0.014
		0.99	2.6~7.2	4.1	0.14	0.17
		16.6	3.2~6.2	7.6	2.2	4.1
3	二氯乙酸	0.051	2.7~10	7.6	0.010	0.014
		0.98	1.3~7.1	12	0.12	0.35
		15.6	3.5~5.6	9.9	2.1	4.7
4	三氯乙酸	0.051	1.7~10	7.2	0.011	0.019
		0.93	3.0~9.7	7.5	0.16	0.25
		16.5	2.5~6.6	8.2	1.8	4.1
5	一溴一氯乙酸	0.050	5.2~8.7	5.3	0.010	0.012
		0.97	3.4~8.5	6.6	0.15	0.22
		16.3	2.6~7.0	7.1	2.4	3.9
6	一溴二氯乙酸	0.049	4.5~10	3.5	0.011	0.011
		1.05	1.9~7.4	6.3	0.15	0.23
		16.9	2.5~5.0	6.3	1.8	3.4
7	二溴乙酸	0.050	5.0~13	5.3	0.011	0.013
		0.98	2.7~9.3	8.8	0.23	0.29
		15.3	3.2~9.4	7.1	2.4	3.7
8	一氯二溴乙酸	0.051	4.0~9.7	3.4	0.012	0.012
		1.11	2.3~4.7	1.9	0.12	0.12
		16.7	1.7~8.2	4.2	2.3	2.8
9	三溴乙酸	0.050	4.9~8.3	3.3	0.018	0.010
		1.04	3.5~7.5	5.2	0.16	0.21
		16.9	3.3~8.2	4.7	2.5	3.2

表 B.2 方法的正确度

序号	目标化合物	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	一氯乙酸	106~117	107±8.6
2	一溴乙酸	98.0~105	100±5.3
3	二氯乙酸	96.0~106	103±7.5
4	三氯乙酸	84.0~98.0	92.0±11.9
5	一溴一氯乙酸	92.0~104	97.0±11.2
6	一溴二氯乙酸	92.0~114	101±17.7
7	二溴乙酸	88.0~102	96.0±10.1
8	一氯二溴乙酸	96.0~110	106±10.6
9	三溴乙酸	96.0~114	101±14.3