

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

固定污染源废气 丙烯酸和甲基丙烯酸 酸的测定 液相色谱法

Stationary source emission—Determination of acrylic acid and
methacrylic acid—Liquid chromatography

(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.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
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 废物处置.....	6
13 注意事项.....	7
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	8

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丙烯酸和甲基丙烯酸的测定方法，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丙烯酸和甲基丙烯酸的液相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录。

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：广东环境保护工程职业学院。

本标准验证单位：广东省广州生态环境监测中心站、广东省佛山生态环境监测站、广东省东莞生态环境监测站、广西壮族自治区南宁生态环境监测中心、广东省科学院生态环境与土壤研究所、广西大学。

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 丙烯酸和甲基丙烯酸的测定

液相色谱法

警告：实验中使用的试剂具有挥发性、腐蚀性和毒性，试剂配制过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道和接触皮肤、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和无组织排放监控点空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的液相色谱法。

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丙烯酸和甲基丙烯酸的测定。

当固定污染源有组织排放废气采样体积为 30 L（标准状态干烟气），试样定容体积为 50 ml 时，丙烯酸和甲基丙烯酸的方法检出限分别为 0.02 mg/m³、0.03 mg/m³，测定下限分别为 0.08 mg/m³、0.12 mg/m³。当无组织排放监控点空气采样体积为 30 L（标准状态），试样定容体积为 10 ml 时，丙烯酸和甲基丙烯酸的方法检出限分别为 0.004 mg/m³、0.006 mg/m³，测定下限分别为 0.016 mg/m³、0.024 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 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 397 固定污染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和无组织排放监控点空气中的丙烯酸和甲基丙烯酸经水吸收后，用配备紫外或二极管阵列检测器的液相色谱仪分离检测，以保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等与目标化合物出峰时间相近的化合物可

能干扰测定，若出现峰重叠，可通过改变流动相比比例或更换色谱柱进行有效分离。

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 乙腈 (CH_3CN)：液相色谱纯。

5.2 磷酸 (H_3PO_4)： $\rho=1.69\text{ g/ml}$ ， $w\geq 85.0\%$ ，优级纯。

5.3 丙烯酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$)： $w\geq 99.0\%$ 。

5.4 甲基丙烯酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$)： $w\geq 99.0\%$ 。

5.5 磷酸溶液。

移取 0.10 ml 磷酸 (5.2) 于 1 L 容量瓶，用水稀释并定容至标线，混匀。

5.6 丙烯酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.100 g (精确至 $\pm 0.0001\text{ g}$) 丙烯酸 (5.3) 溶于适量水中，全量转入 100 ml 容量瓶，用水定容至标线，混匀。于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月，使用时应恢复至室温并摇匀。亦可购买市售有证标准物质，其保存条件参照产品说明。

5.7 甲基丙烯酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.100 g (精确至 $\pm 0.0001\text{ g}$) 甲基丙烯酸 (5.4) 溶于适量水中，全量转入 100 ml 容量瓶，用水定容至标线，混匀。于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月，使用时应恢复至室温，并摇匀。亦可购买市售有证标准物质，其保存条件参照产品说明。

5.8 混合标准使用液： $\rho=20\text{ mg/L}$ 。

准确移取 2.00 ml 丙烯酸标准贮备液 (5.6) 和 2.00 ml 甲基丙烯酸标准贮备液 (5.7) 于 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月，使用时应恢复至室温，并摇匀。

6 仪器和设备

6.1 烟气采样器：流量 0.2 L/min~1.0 L/min，采样管具备加热和保温功能，加热温度 $\geq 120\text{ °C}$ ，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 规定。

6.2 烟尘采样器：流量 5 L/min~50 L/min，采样管具备加热和保温功能 (含分流阀)，加热温度 $\geq 120\text{ °C}$ ，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 48 规定。

6.3 空气采样器：流量 0.1 L/min~1.0 L/min，精度 $\leq 0.01\text{ L/min}$ 。

6.4 液相色谱仪：配备紫外检测器或二极管阵列检测器。

6.5 色谱柱：填料粒径为 5 μm ，柱长 250 mm，内径 4.6 mm 的 C_{18} 反相色谱柱，或其他适用于酸性条件的等效色谱柱。

6.6 吸收管 I： $\geq 100\text{ ml}$ 棕色多孔玻板吸收管，吸收管阻力应符合 GB/T 16157 的要求。

6.7 吸收管 II：25 ml 棕色多孔玻板吸收管，吸收管阻力应符合 HJ/T 194 的要求。

6.8 冷却装置：采用冰水浴或控制温度精度不超过 5 °C 的其他装置。

6.9 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管。

- 6.10 冷藏箱：密封性良好，可保持内部温度10℃以下。
- 6.11 水系微孔滤膜：孔径 $\leq 0.45\ \mu\text{m}$ 。
- 6.12 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采样

固定污染源废气布点、采样按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行。采样时，将装有 50.0 ml 水为吸收液的多孔玻板吸收管 I (6.6) 置于冷却装置 (6.8) 中，用连接管 (6.9) 连接至烟气采样器 (6.1)，将采样管加热至 120℃，以 0.5 L/min~1.0 L/min 的流量，连续采集 1 h。若样品中目标化合物浓度或其他有机物含量较高，可适当缩短采样时间，在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。采样前后流量校准相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

注1：在环境温度较低或含湿量较大情况下采样，为避免废气中水分在连接管中冷凝，从采样管到吸收瓶之间的连接管要进行保温，连接管线较长时要进行加热，管长应尽可能短。

注2：固定污染源有组织排放废气湿度较大时，布点和采样应符合 GB/T 16157 中有关颗粒物采样的相关规定。采样时，将装有 50 ml 水为吸收液的多孔玻板吸收管 I (6.6) 置于冷却装置 (6.8) 中，连接至烟尘采样器 (6.2)，按照颗粒物等速采样方法采集目标化合物。采样时将采样管加热至 120℃，通过分流阀将采样气体流量控制在 0.5 L/min~1.0 L/min，连续采集 1 h。若样品中目标化合物浓度或其他有机物含量较高，可适当缩短采样时间，在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。

7.1.2 无组织排放监控点空气采样

无组织排放监控点空气布点、采样按照 HJ/T 55 的相关规定执行。采样时，将装有 10.0 ml 水为吸收液的多孔玻板吸收管 II (6.7)，用连接管 (6.9) 连接至空气采样器 (6.3)，以 0.2 L/min~0.5 L/min 的流量采集 60 min。采样前后流量校准相对误差应在 $\pm 5\%$ 以内。

7.1.3 全程序空白

每次采样时应至少采集 1 个全程序空白样品。将同批次内装 50.0 ml 水为吸收液的多孔玻板吸收管 I (6.6) 或同批次内装 10.0 ml 水为吸收液的多孔玻板吸收管 II (6.7) 带至采样现场，打开其两端，不与采样器连接，1 min 后封闭。按照样品保存和运输 (7.2) 相同的条件带回实验室。

7.2 样品保存和运输

样品采集后，用连接管 (6.9) 封闭多孔玻板吸收管进气口和出气口，直立置于冷藏箱 (6.10) 内保存和运输。样品可以在 10℃ 以下冷藏、避光和密封保存 2 d。若不能及时测定，样品应置于 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存，5 d 内完成分析。

7.3 试样的制备

7.3.1 固定污染源有组织排放废气试样的制备

将固定污染源有组织排放废气样品吸收液移入 50 ml 具塞比色管中，用少量水洗涤吸收瓶内壁，洗液并入比色管，用水定容至 50 ml 标线，摇匀。用水系微孔滤膜（6.11）过滤，弃去 2 ml 初始滤液，收集滤液至样品瓶中，待测。

注：若废气含湿量较高，吸收液转移定容后试样体积超过 50 ml，应准确计量实际试样定容体积，按实际试样定容体积参与计算。

7.3.2 无组织排放监控点空气试样的制备

将无组织排放监控点空气样品吸收液移入 10 ml 具塞比色管中，用少量水洗涤吸收瓶内壁，洗液并入比色管，用水定容至 10 ml 标线，摇匀。用水系微孔滤膜（6.11）过滤，弃去 2 ml 初始滤液，收集滤液至样品瓶中，待测。

7.3.3 全程序空白试样的制备

将全程序空白样品（7.1.3）按照与固定污染源有组织排放废气样品试样的制备（7.3.1）或无组织排放监控点空气样品试样的制备（7.3.2）相同步骤制备全程序空白试样。

7.3.4 实验室空白试样的制备

以同批次和相同体积的实验用水代替样品，按照与固定污染源有组织排放废气样品试样的制备（7.3.1）或无组织排放监控点空气样品试样的制备（7.3.2）相同步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

流动相 A：乙腈（5.1），流动相 B：磷酸溶液（5.5）；流动相 A:流动相 B=8:92（体积比）；流速：1.5 ml/min；检测波长：200 nm；进样体积：10 μ l；柱温：35 $^{\circ}$ C。

8.2 标准曲线的建立

分别取适量混合标准使用液（5.8），用水稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，目标化合物的质量浓度分别为 0.10 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L（此质量浓度为参考浓度）。按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进样，记录峰面积（或峰高）。以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度为横坐标，对应的峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的条件对试样（7.3）进行测定。当试样中目标化合物的质量浓度超出标准曲线范围时，应用水稀释后重新测定，同时记录稀释倍数 D 。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性。必要时,可采用扫描紫外吸收光谱等方法进行辅助定性,也可采用高效液相色谱-质谱法对目标化合物进行确认。

在本标准规定的仪器参考条件(8.1)下,目标化合物的标准色谱图见图1。

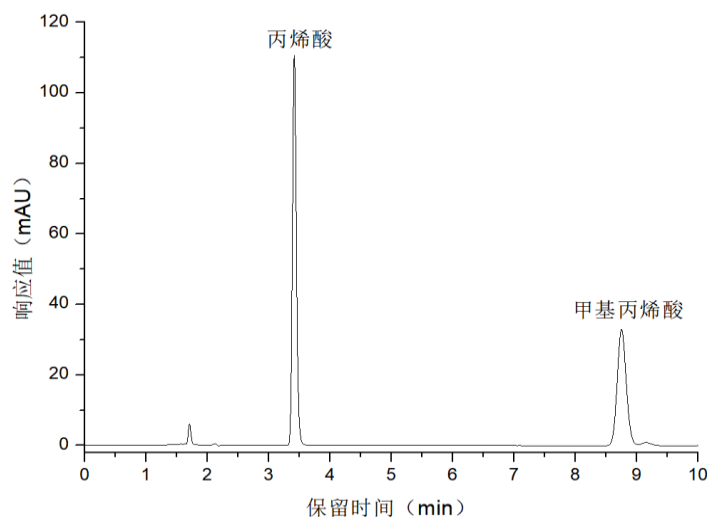


图1 丙烯酸和甲基丙烯酸标准色谱图 ($\rho=10.0\text{ mg/L}$)

9.2 结果计算

根据目标化合物标准样品色谱图的保留时间定性,外标法定量。样品中目标化合物的质量浓度按照公式(1)计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1 \times D}{V} \quad (1)$$

式中: ρ ——样品中目标化合物的质量浓度, mg/m^3 ;

ρ_1 ——试样中目标化合物的质量浓度, mg/L ;

V_1 ——试样定容体积, ml ;

D ——试样稀释倍数;

V ——采样体积, L , 根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积。

9.2 结果表示

测定结果最多保留3位有效数字,小数点后位数的保留与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对空白加标量为1.00 μg、15.0 μg、150 μg的样品进行了6次重复测定，相当于模拟无组织排放监控点空气浓度为0.033 mg/m³、0.500 mg/m³、5.00 mg/m³采样后测定：

丙烯酸实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~5.0%、1.7%~3.9%、1.3%~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为：6.6%、2.8%、2.1%；重复性限分别为0.004 mg/m³、0.039 mg/m³、0.40 mg/m³；再现性限分别为：0.007 mg/m³、0.049 mg/m³、0.47 mg/m³。甲基丙烯酸实验室内相对标准偏差分别为：0.8%~5.8%、1.8%~3.5%、1.7%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为：4.4%、3.8%、2.8%；重复性限分别为：0.004 mg/m³、0.039 mg/m³、0.41 mg/m³；再现性限分别为0.005 mg/m³、0.060 mg/m³、0.53 mg/m³。

10.2 正确度

6家实验室分别对空白加标量为1.00 μg、15.0 μg、150 μg的样品进行了6次重复测定，相当于模拟无组织排放监控点空气浓度为0.033 mg/m³、0.500 mg/m³、5.00 mg/m³采样后测定：

丙烯酸加标回收率分别为：87.9%~106%、90.9%~97.5%、94.6%~100%；加标回收率最终值分别为：97.0%±12.6%、93.9%±5.0%、96.4%±4.0%。甲基丙烯酸加标回收率分别为：87.9%~100%、89.8%~97.8%、94.2%~101%；加标回收率最终值分别为：95.5%±8.4%、93.8%±7.2%、96.4%±5.4%。

6家实验室分别对加标量为60.0 μg的有组织排放废气统一实际样品，加标量为6.00 μg的无组织排放监控点空气统一实际样品进行了6次重复测定：丙烯酸加标回收率分别为：86.8%~106%、82.0%~95.0%；加标回收率最终值分别为：95.6%±13.6%、88.7%±10.0%。甲基丙烯酸加标回收率分别为：87.5%~97.3%、89.5%~95.5%；加标回收率最终值分别为：93.2%±7.6%、91.4%±4.6%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批次（≤20个）样品应至少分析1个全程序空白和1个实验室空白，空白样品测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

标准曲线的相关系数应≥0.999。连续分析时，每24 h应分析测定1个标准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±10%以内。否则，应重新建立标准曲线。

11.3 穿透试验

当固定污染源有组织排放废气中目标化合物浓度或其他有机物含量较高时，应做串联管穿透试验。即串联2支吸收管采样，穿透率应≤10%，第2支管吸收量应小于等于样品总量的10%。否则应调整流量或采样时间，重新采样。按照公式（2）计算吸收管的穿透率。

$$P = \frac{\rho_2 V_2}{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2} \times 100 \quad (2)$$

式中： P ——吸收管的穿透率，%；

ρ_2 ——第 2 支吸收管试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V_2 ——第 2 支吸收管试样定容体积，ml；

ρ_1 ——第 1 支吸收管试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V_1 ——第 1 支吸收管试样定容体积，ml。

12 废物处置

实验中产生的废液应分类收集，置于密闭容器中集中保存，粘贴明显标识，依法委托有资质的单位处理。

13 注意事项

采样过程中，应观察流量和吸收液的波动，如发生吸收液溢出等异常情况，应停止采样，调整流量或采样时间，重新采样。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表A.1给出了本方法中目标化合物的方法检出限和测定下限，以固定污染源有组织排放废气采样体积30 L（标准状态干烟气），试样定容体积50 ml，无组织排放监控点空气采样体积30 L（标准状态），试样定容体积10 ml计。

表 A. 1 方法检出限和测定下限

序号	目标化合物 中文名称	目标化合物 英文名称	CAS No.	固定污染源有组织排放废气		无组织排放监控点空气	
				检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	丙烯酸	Acrylic Acid	79-10-7	0.02	0.08	0.004	0.016
2	甲基丙烯酸	Methacrylic Acid	79-41-4	0.03	0.12	0.006	0.024