

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1316—2023

固定污染源废气 丙烯酸和甲基丙烯酸的测定 高效液相色谱法

Stationary source emission—Determination of acrylic acid and methacrylic acid—High performance liquid chromatography

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-11-27 发布

2024-06-01 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.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	5
10 准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处置.....	8
13 注意事项.....	8
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	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高效液相色谱法。

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。

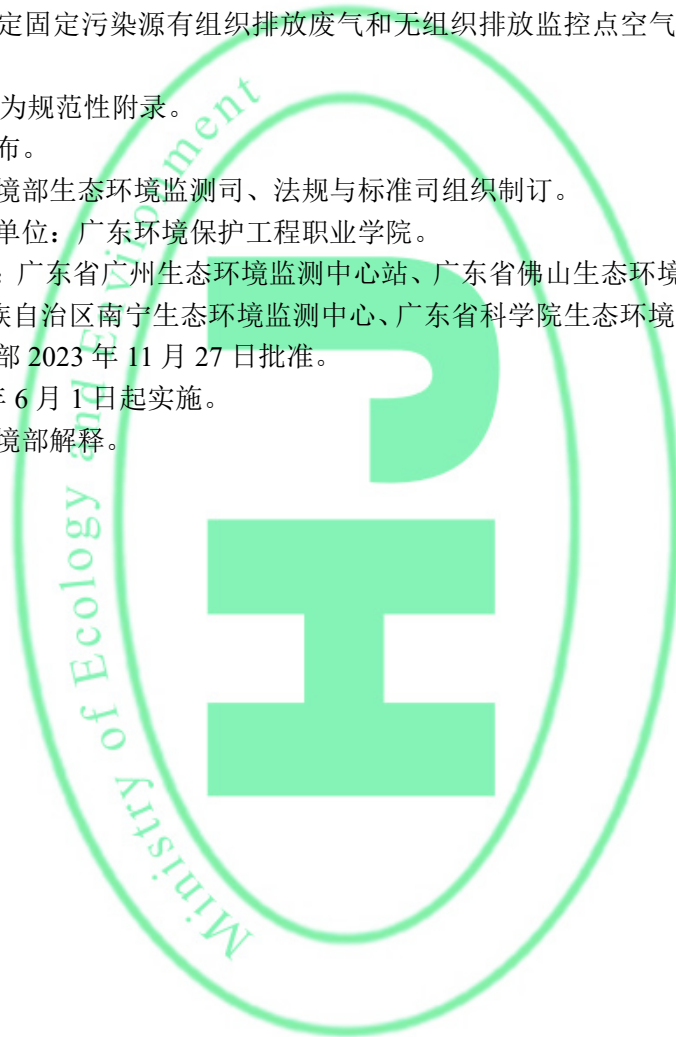
本标准主要起草单位：广东环境保护工程职业学院。

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 2023 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2024 年 6 月 1 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

高效液相色谱法

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内操作，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高效液相色谱法。

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。

进样体积为 10 μl 时，丙烯酸和甲基丙烯酸的最低检出浓度分别为 0.011 mg/L、0.017 mg/L。固定污染源有组织排放废气采样体积为 30 L（标准状态下的干排气），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。无组织排放监控点空气采样体积为 30 L（标准状态下的干排气），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 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ/T 375	环境空气采样器技术要求及检测方法
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范

3 方法原理

气体样品中的丙烯酸和甲基丙烯酸经水吸收后，用配备紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液相色谱仪分离检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

4.1 颗粒态的丙烯酸盐和甲基丙烯酸盐会干扰测定，采样时使用滤膜去除。

4.2 甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸甲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实现有效分离。

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，实验用水为新制备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）溶于适量水后，全量转入 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，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。

5.9 滤膜：聚四氟乙烯或石英材质，对 0.3 μm 的标准粒子捕集效率不低于 99%。

5.10 微孔滤膜：0.45 μm ，亲水性聚丙烯、醋酸纤维素、混合纤维素或其他等效材质。

6 仪器和设备

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

6.2 烟尘采样器：采样流量 5 L/min~50 L/min，采样管具备加热和保温功能，加热温度 $\geq 120\text{ }^\circ\text{C}$ ，并具备流量可控的分流装置，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 48 规定。

6.3 空气采样器：采样流量 0.1 L/min~1.0 L/min，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 375 规定。

6.4 高效液相色谱仪：配备紫外检测器或二极管阵列检测器。

6.5 色谱柱：填料为粒径 5 μm ，柱长 250 mm，内径 4.6 mm 的 C_{18} 反相色谱柱，或其他适用 pH 值 ≤ 2 流动相的等效色谱柱。

6.6 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与滤膜（5.9）匹配。

6.7 吸收管 I：100 ml 棕色多孔玻板吸收管，吸收管阻力应符合 GB/T 16157 的要求。

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

6.9 温控装置：采用冰水浴或控制温度精度在 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 以内的其他装置。

6.10 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管。

6.11 冷藏箱：密封性良好，可保持内部温度4℃以下。

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

固定污染源有组织排放废气布点、采样按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行，采样装置示意图见图 1 和图 2。

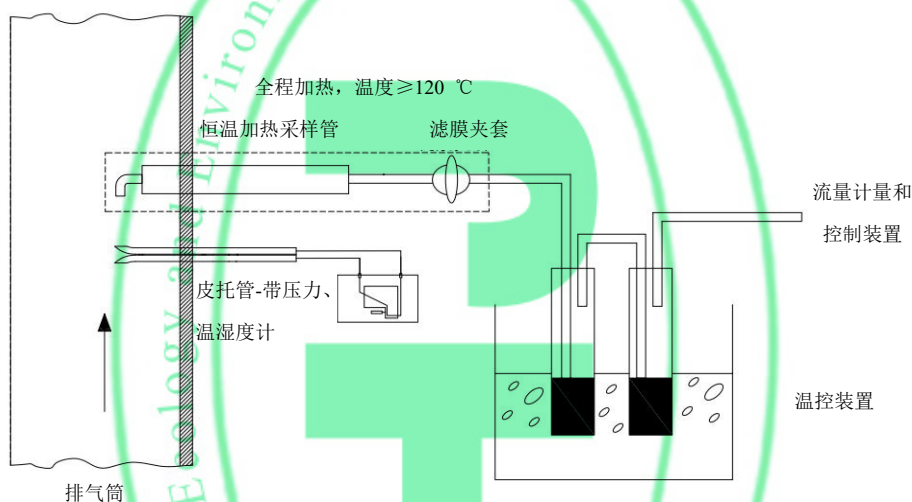


图 1 固定污染源有组织排放废气采样装置示意图

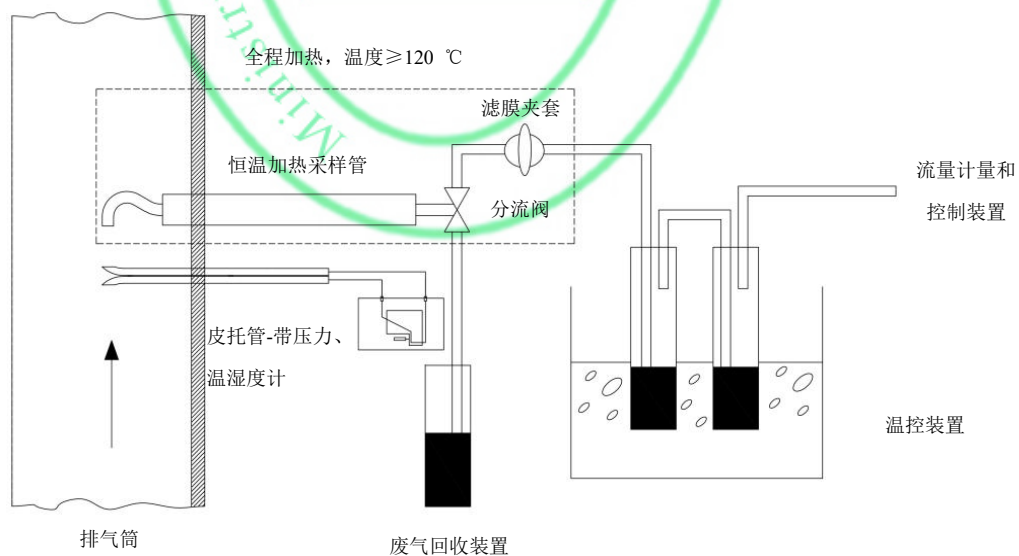


图 2 固定污染源有组织排放废气采样装置示意图（含湿量大时）

采样时，将滤膜（5.9）置于滤膜夹（6.6）内，串联2支装有50 ml水为吸收液的多孔玻板吸收管 I（6.7）置于温控装置（6.9）中，用连接管（6.10）连接至烟气采样器（6.1），将采样管加热至 ≥ 120 °C，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：环境温度较低或含湿量较大情况下采样时，为避免废气中水分在连接管中冷凝，从采样管到吸收管之间的连接管应保温，连接管线较长时应加热，管长应尽可能短。

注2：固定污染源有组织排放废气含湿量大（烟气含湿量 $> 20\%$ ）时，布点和采样应符合GB/T 16157和HJ/T 397中有关颗粒物采集方法的规定，采样装置见图2。采样时，将滤膜（5.9）置于滤膜夹（6.6）内，串联2支装有50 ml水为吸收液的多孔玻板吸收管 I（6.7）置于温控装置（6.9）中，用连接管（6.10）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 °C，通过分流阀将气体流量控制在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。

注3：当环境温度 > 30 °C或 < 10 °C时，应将温控装置控制在10 °C~30 °C，以促进气体吸收或防止气体冷凝。

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1支装有10 ml水为吸收液的多孔玻板吸收管 II（6.8），用连接管（6.10）连接至空气采样器（6.3），以0.2 L/min~0.5 L/min的流量，连续采集1 h。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

每批样品至少带1套全程序空白样品。将同批次内装50 ml水为吸收液的2支多孔玻板吸收管 I（6.7）或同批次内装10 ml水为吸收液的1支多孔玻板吸收管 II（6.8）带至采样现场，打开其两端，不与采样器连接，打后后立即密封，采样结束后按照与样品相同的条件带回实验室。

7.2 样品的保存

样品采集后，用连接管（6.10）封闭多孔玻板吸收管进气口和出气口，直立置于冷藏箱（6.11）内，于4 °C以下冷藏、避光保存，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溶液分别移入2支50 ml具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管内壁，洗液并入比色管，用水定容至50 ml标线，摇匀。用微孔滤膜（5.10）过滤，弃去2 ml初始滤液，收集滤液至样品瓶中，待测。

注：若样品溶液转移后试样体积超过50 ml，应准确记录实际试样体积，按实际试样体积参与计算。

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溶液移入10 ml具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管内壁，洗液并入比色管，用水定容至10 ml标线，摇匀。用微孔滤膜（5.10）过滤，弃去2 ml初始滤液，收集滤液至样品瓶中，待测。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 全程序空白试样的制备

将全程序空白样品（7.1.3），按照试样的制备（7.3）相同步骤制备全程序空白试样。

7.4.2 实验室空白试样的制备

以同批次的实验用水代替样品，按照试样的制备（7.3）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）； $V_{\text{流动相 A}}:V_{\text{流动相 B}}=8:92$ ；流速：1.5 ml/min；检测波长：200 nm；进样体积：10 μl ；柱温：35 $^{\circ}\text{C}$ 。

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 个非零浓度点的标准系列，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。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）相同的条件测定试样（7.3）。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。

8.4 空白试样的测定

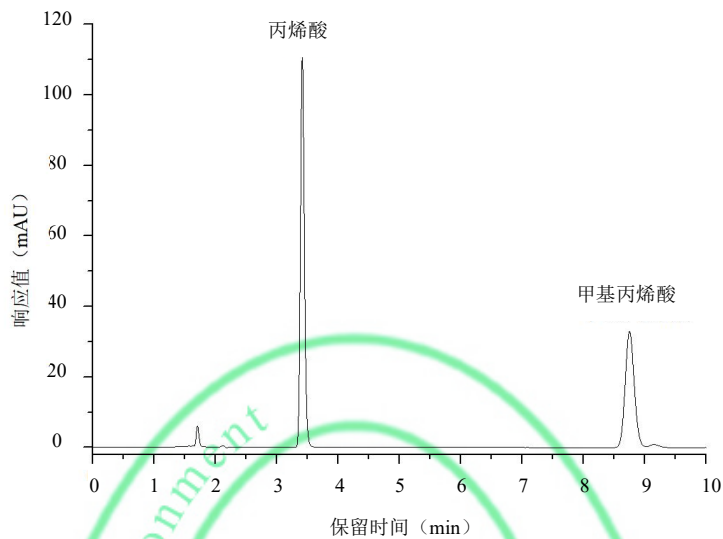
按照与试样的测定（8.3）相同的条件测定空白试样（7.4）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

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-质谱法确认目标化合物。

在本标准规定的仪器参考条件（8.1）下，目标化合物的标准溶液色谱图见图 3。

图3 丙烯酸和甲基丙烯酸标准溶液参考色谱图（ $\rho=10.0$ mg/L）

9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度按照公式（1）计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_{1i}V_1D_1 + \rho_{2i}V_2D_2}{V} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物*i*的质量浓度， mg/m^3 ；
 ρ_{1i} ——第1支比色管试样中目标化合物*i*的质量浓度， mg/L ；
 V_1 ——第1支比色管试样定容体积， ml ；
 D_1 ——第1支比色管试样稀释倍数；
 ρ_{2i} ——第2支比色管试样中目标化合物*i*的质量浓度， mg/L ；
 V_2 ——第2支比色管试样定容体积， ml ；
 D_2 ——第2支比色管试样稀释倍数；
 V ——根据相关排放标准采用相应状态下的采样体积， L 。

9.3 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 $1.00 \mu\text{g}$ 、 $15.0 \mu\text{g}$ 、 $150 \mu\text{g}$ 的气态样品（相当于质量浓度分别为 $0.033 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.500 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $5.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的无组织排放监控点空气样品）重复测定6次：丙烯酸实验室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 $0.004 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.039 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.40 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.007 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.049 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、

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的气态样品（相当于质量浓度分别为0.033 mg/m³、0.500 mg/m³、5.00 mg/m³的无组织排放监控点空气样品）重复测定6次：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液态样品，加标量为6.00 μg的无组织排放监控点空气统一液态样品重复测定6次：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

每批次样品应至少测定1套全程序空白和1个实验室空白，空白样品测定结果应低于方法检出限。否则，应查找原因或重新采样。

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，应查找原因或重新建立标准曲线。

11.3 穿透试验

采集固定污染源有组织排放废气时，应做串联管穿透试验。串联的第2支吸收管穿透率应≤20%，即第2支管吸收量不高于样品总量的20%。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。

$$P_i = \frac{\rho_{2i} V_2 D_2}{\rho_{1i} V_1 D_1 + \rho_{2i} V_2 D_2} \times 100 \quad (2)$$

式中： P_i ——第2支吸收管目标化合物*i*的穿透率，%；

ρ_{2i} ——第2支比色管试样中目标化合物*i*的质量浓度，mg/L；

V_2 ——第2支比色管试样定容体积，ml；

D_2 ——第2支比色管试样稀释倍数；

ρ_{1i} ——第1支比色管试样中目标化合物*i*的质量浓度，mg/L；

V_1 ——第1支比色管试样定容体积，ml；

D_1 ——第1支比色管试样稀释倍数。

12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

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，固定污染源有组织排放废气以采样体积 30 L（标准状态下的干排气），试样定容体积 50 ml 计，无组织排放监控点空气以采样体积 30 L（标准状态下的干排气），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