

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1391—2024

### 固定污染源废气 9 种卤代乙酸类 化合物的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of 9 haloacetic acids—  
Gas chromatography method

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。

2024-12-25 发布

2025-07-01 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	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	5
10 准确度	6
11 质量保证和质量控制	6
12 废物处置	6
附录 A (规范性附录) 方法的检出限和测定下限	7
附录 B (资料性附录) 方法的准确度	8
附录 C (资料性附录) 内标和目标化合物衍生物在色谱柱 2 上的参考色谱图	10

## 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中 9 种卤代乙酸类化合物的测定方法，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中 9 种卤代乙酸类化合物的气相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准为首次发布。

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 2024 年 12 月 25 日批准。

本标准自 2025 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



# 固定污染源废气 9种卤代乙酸类 化合物的测定 气相色谱法

警告:实验中使用的酸、碱、部分有机试剂及标准溶液等具有强烈的腐蚀性、刺激性和毒性,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9种卤代乙酸类化合物的气相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中一氯乙酸(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种卤代乙酸类化合物的测定。

当采集固定污染源有组织排放废气,采样体积为10 L时,一氯乙酸的方法检出限为0.002 mg/m<sup>3</sup>,测定下限为0.008 mg/m<sup>3</sup>;其他8种卤代乙酸类化合物的方法检出限均为0.001 mg/m<sup>3</sup>,测定下限均为0.004 mg/m<sup>3</sup>。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标准,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准,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 397 固定源废气监测技术规范

## 3 方法原理

废气中的卤代乙酸类化合物经过水溶液后吸附在硅胶吸附管上,水中和硅胶吸附管解吸下来的卤代乙酸类化合物,在强酸性条件下经甲基叔丁基醚萃取,萃取液与硫酸-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,可在萃取前用氢氧化钠溶液(5.10)调节试样的pH值约为12,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(CH<sub>3</sub>OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, MTBE):色谱纯。

5.2 甲醇(CH<sub>3</sub>OH):色谱纯。

5.3 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): $\rho=1.84$  g/mL。

5.4 氯化钠(NaCl):使用前于400℃下灼烧4h,冷却后密封贮存于磨口玻璃瓶中。

5.5 碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)。

5.6 氢氧化钠(NaOH)。

5.7 硫酸-甲醇溶液: $\rho \approx 10\%$ 。

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。

5.8 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。

5.9 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。

5.10 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=40 \text{ g/L}$ 。

称取40 g氢氧化钠(5.6),溶于1 L水中,混匀,贮存于试剂瓶中。

5.11 9种卤代乙酸类化合物标准储备液: $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ 。

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℃以下密封、避光,可保存30 d。

5.12 9种卤代乙酸类化合物标准使用液: $\rho=20 \mu\text{g/mL}$ 。

移取适量标准储备液(5.11),用MTBE(5.1)稀释,临用现配。

5.13 内标溶液: $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ 。

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。

5.14 内标使用液: $\rho=200 \mu\text{g/mL}$ 。

移取适量内标溶液(5.13),用MTBE(5.1)稀释,临用现配。

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

5.16 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,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。

5.17 氮气:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

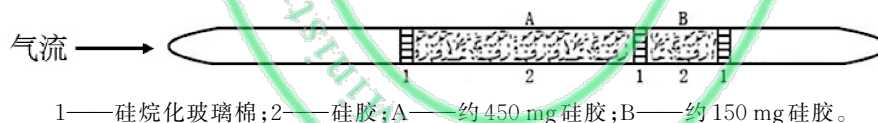


图1 硅胶吸附管示意图

## 6 仪器和设备

6.1 烟气采样器:具有抗负压功能,流量精度 $\pm 2.5\%$ 。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,具备加热和保温功能,温度可调节。连接管为聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管。

6.2 冷却装置:冰水浴或其他等效装置。

6.3 棕色冲击式吸收瓶:50 mL。

6.4 气相色谱仪:具分流/不分流进样口和电子捕获检测器(ECD)。

6.5 色谱柱1:石英毛细管柱,30 m(柱长) $\times$ 0.32 mm(内径) $\times$ 0.25 mm(膜厚),固定相为14%氰丙基

苯基-86%二甲基聚硅氧烷,或其他等效色谱柱。

6.6 色谱柱 2:石英毛细管柱,30 m(柱长) $\times$ 0.32 mm(内径) $\times$ 0.25 mm(膜厚),固定相为5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷,或其他等效色谱柱。

6.7 电热恒温装置:电热恒温水浴锅或其他性能相当的设备,控温精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

6.8 超声清洗器:功率 $\geq 200\text{ W}$ 。

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

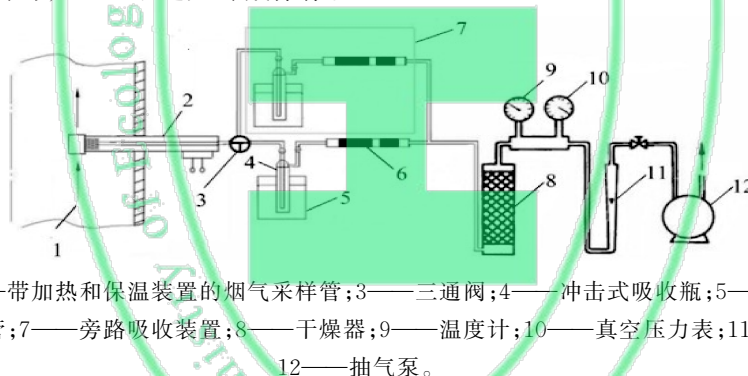
### 7.1 样品采集

#### 7.1.1 固定污染源有组织排放废气样品

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

串联装有 25 mL 实验用水的棕色冲击式吸收瓶(6.3)和硅胶吸附管(5.16),与烟气采样器(6.1)连接。将烟气采样管加热至  $120^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ ,流量 0.5 L/min,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,切断采样管和棕色冲击式吸收瓶(6.3)之间气路,取下硅胶吸附管(5.16)和棕色冲击式吸收瓶(6.3),立即密封,4 $^\circ\text{C}$ 以下避光冷藏保存。



1——烟道;2——带加热和保温装置的烟气采样管;3——三通阀;4——冲击式吸收瓶;5——冷却装置;  
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

#### 7.1.2 现场空白样品

将同批次硅胶吸附管(5.16)和装有 25 mL 实验用水的棕色冲击式吸收瓶(6.3)带至采样现场,打开其两端,不与烟气采样器(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 $^\circ\text{C}$ 以下密封避光冷藏保存,应在 7 d 内完成试样的制备。制备好的试样应在 4 $^\circ\text{C}$ 以下密封避光冷藏保存,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(5.16)A段硅胶转入样品管(6.9),加入5.0 mL实验用水,室温下超声10 min,将解吸液转移到50 mL具塞比色管(6.10)中,再向样品管中(6.9)加入5.0 mL实验用水,重复上述步骤。将棕色冲击式吸收瓶(6.3)中的液体移入此具塞比色管(6.10),定容至50 mL,得到解吸液1。

硅胶吸附管(5.16)B段硅胶按照与A段硅胶相同的步骤进行解吸后,用实验用水定容至50 mL,得到解吸液2。

#### 7.3.2 萃取和衍生化

将解吸液1和解吸液2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)进行第二次萃取,合并两次萃取液。移取3.0 mL萃取液至10 mL具塞比色管(6.10)中,加入10  $\mu$ l内标使用液(5.14)和3.0 mL硫酸-甲醇溶液(5.7),混匀,于50  $^{\circ}$ 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(5.8),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(5.9),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:当试样浓度过高时,移取适量萃取液至10 mL具塞比色管(6.10)中,用MTBE(5.1)定容至3.0 mL后进行后续操作,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(5.16)和25 mL实验用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  $^{\circ}$ C;进样方式:不分流进样;进样量:1.0  $\mu$ L。

柱温:40  $^{\circ}$ C保持2 min,以5  $^{\circ}$ C/min升至65  $^{\circ}$ C保持5 min,再以10  $^{\circ}$ C/min升至85  $^{\circ}$ C保持2 min,最后以20  $^{\circ}$ C/min升至205  $^{\circ}$ C保持5 min。

检测器温度:300  $^{\circ}$ C;载气:氮气(5.17),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类化合物标准使用液(5.12)于50.0 mL实验用水中,制备至少5个点标准系列(不包括零浓度点),目标化合物的质量分别为0.10  $\mu$ g、0.50  $\mu$ g、2.00  $\mu$ g、5.00  $\mu$ g和10.0  $\mu$ g(此为参考质量)。按照样品萃取和衍生化(7.3.2)相同的步骤制备标准系列。按照仪器参考条件(8.1)由低浓度至高浓度依次测定。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

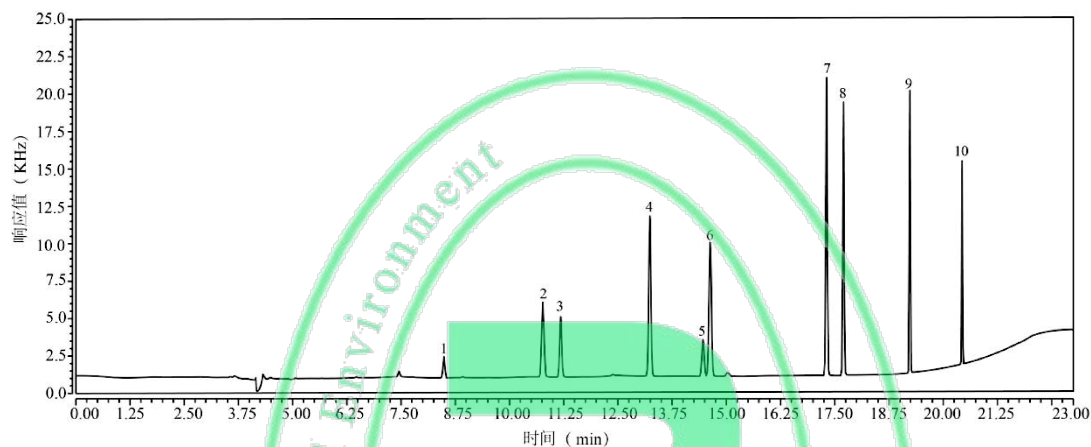
物质质量的乘积为纵坐标,建立工作曲线。在本标准推荐的仪器参考条件下,内标和目标化合物衍生物在色谱柱 1 上的参考色谱图见图 3。

### 8.3 试样的测定

按照与工作曲线建立相同的仪器参考条件(8.1)测定试样(7.3)。

### 8.4 空白试样的测定

按照与试样测定(8.3)相同的仪器条件测定空白试样(7.4)。



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 0.50 µg 内标和目标化合物衍生物参考色谱图(色谱柱 1)

## 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。必要时,可用色谱柱 2 辅助定性,色谱柱 2 中目标化合物衍生物出峰顺序见附录 C。

### 9.2 结果计算

按照公式(1)计算卤代乙酸的质量浓度( $\rho_i$ ):

$$\rho_i = \frac{m_1 D_1 + m_2 D_2}{V_{nd}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\rho_i$  ——固定污染源废气样品中目标化合物的质量浓度,mg/m<sup>3</sup>;

$m_1$  ——由工作曲线计算得到解吸液 1 中目标化合物的质量,µg;

$m_2$  ——由工作曲线计算得到解吸液 2 中目标化合物的质量,µg;

$D_1$  ——解吸液 1 稀释倍数;

$D_2$  ——解吸液 2 稀释倍数;

$V_{nd}$  ——标准状态(101.325 kPa,273.15 K)下干排气采样体积,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 $0.050\text{ mg/m}^3$ 、 $1.00\text{ mg/m}^3$ 和 $16.0\text{ mg/m}^3$ 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 $4.9\%\sim 12\%$ 、 $0.7\%\sim 3.4\%$ 和 $3.5\%\sim 8.6\%$ ;实验室间相对标准偏差分别为 $3.3\%\sim 7.6\%$ 、 $1.9\%\sim 12\%$ 和 $4.2\%\sim 9.9\%$ ;重复性限分别为 $0.01\text{ mg/m}^3\sim 0.02\text{ mg/m}^3$ 、 $0.12\text{ mg/m}^3\sim 0.23\text{ mg/m}^3$ 和 $1.8\text{ mg/m}^3\sim 2.7\text{ mg/m}^3$ ;再现性限分别为 $0.01\text{ mg/m}^3\sim 0.02\text{ mg/m}^3$ 、 $0.12\text{ mg/m}^3\sim 0.35\text{ mg/m}^3$ 和 $2.9\text{ mg/m}^3\sim 4.8\text{ mg/m}^3$ 。详见表B.1。

6家实验室分别对加标浓度为 $0.050\text{ mg/m}^3$ 的非统一实际加标样品进行6次重复测定。实验室内9种目标物化合物的相对标准偏差分别为: $3.0\%\sim 4.7\%$ 、 $3.9\%\sim 5.9\%$ 、 $2.5\%\sim 8.3\%$ 、 $1.9\%\sim 8.7\%$ 、 $2.6\%\sim 9.0\%$ 、 $1.6\%\sim 6.7\%$ 、 $3.9\%\sim 8.5\%$ 、 $3.0\%\sim 6.3\%$ 、 $4.6\%\sim 13.9\%$ 。

### 10.2 正确度

6家实验室分别对加标浓度为 $0.050\text{ mg/m}^3$ 的实际样品进行6次重复测定,加标回收率为 $84.0\%\sim 116\%$ ,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,采样期间流量波动应在 $\pm 10\%$ 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 工作曲线的线性相关系数应 $\geq 0.990$ 。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,其测定结果与标准值的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内,否则应重新建立工作曲线。

11.4 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,分类保管,并做好相应标识,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 <sup>3</sup> )	测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )
一氯乙酸	Monochloroacetic Acid	CH <sub>2</sub> ClCOOH	79-11-8	0.002	0.008
一溴乙酸	Monobromoacetic Acid	CH <sub>2</sub> BrCOOH	79-08-3	0.001	0.004
二氯乙酸	Dichloroacetic Acid	CHCl <sub>2</sub> COOH	79-43-6	0.001	0.004
三氯乙酸	Trichloroacetic Acid	CCl <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> COOH	71133-14-7	0.001	0.004
二溴乙酸	Dibromoacetic Acid	CHBr <sub>2</sub> COOH	631-64-1	0.001	0.004
一氯二溴乙酸	Chlorodibromoacetic Acid	CClBr <sub>2</sub> COOH	5278-95-5	0.001	0.004
三溴乙酸	Tribromoacetic Acid	CBr <sub>3</sub> 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 <sup>3</sup> )	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 <sup>3</sup> )	再现性限 (mg/m <sup>3</sup> )
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 $\bar{P} \pm 2S_p(\%)$
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



附录 C  
(资料性附录)

内标和目标化合物衍生物在色谱柱 2 上的参考色谱图

图 C.1 为内标和目标化合物衍生物在色谱柱 2 上的参考色谱图。

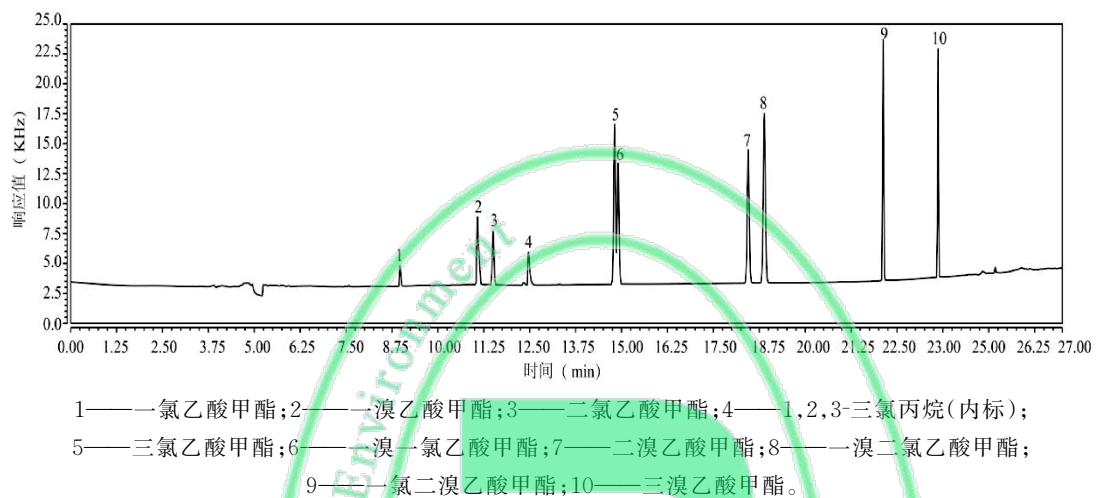


图 C.1 0.50  $\mu\text{g}$  内标和目标化合物衍生物参考色谱图(色谱柱 2)