

附件 3

《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（征求意见稿）》  
编制说明

《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》

标准编制组

二零二三年十二月

项目名称：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

项目统一编号：2016-9

承担单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

编制组主要成员：王晓燕、王伟华、颜焱、白昕、陈莹、张景欣、  
郝桂媛、王雅辉、马倩、石野

环境标准研究所技术负责人：顾闫悦

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析	2
2.1	卤代乙酸对环境的影响	2
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	6
3	国内外相关分析方法研究	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	6
3.2	国内相关分析方法研究	12
3.3	文献资料研究	14
4	标准制订的基本原则和技术路线	14
4.1	标准制订的基本原则	14
4.2	标准制订的技术路线	14
5	方法研究报告	15
5.1	方法研究的目标	15
5.2	方法原理	16
5.3	试剂和材料	16
5.4	仪器和设备	18
5.5	干扰和消除	19
5.6	样品	19
5.7	分析步骤	28
5.8	结果计算与表示	37
5.9	质量保证和质量控制	38
5.10	注意事项	39
6	方法验证	39
6.1	方法验证方案	39
6.2	方法验证过程及结论	39
7	与开题报告的差异说明	41
8	标准实施建议	41
9	标准征求意见稿技术审查情况	41
10	参考文献	41
	附件一	44

# 《固定污染源废气 一氯乙酸等 9 种卤代乙酸的测定 气相相色谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

为规范固定污染源废气中卤代乙酸的监测，配套《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015），2016 年原环境保护部科技标准司下达了制订《固定污染源排气 卤代乙酸的测定 气相相色谱法》的项目计划，项目统一编号为 2016-9，标准编制单位为黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心（原哈尔滨市环境监测中心站，以下简称哈尔滨中心），验证单位为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。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

哈尔滨中心接到标准《固定污染源排气 卤代乙酸的测定 气相相色谱法》的制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准制订工作启动会。

按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的有关要求，标准编制组开始查阅国内外相关文献资料，收集关于固定污染源废气中卤代乙酸的研究现状、分析方法、采样方法及其存在的问题，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究、对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，开展初步实验，于 2017 年 1 月编制完成标准草案和开题论证报告。

#### 1.2.2 召开开题论证会

2017年3月3日，原环境保护部环境监测司组织召开本标准的开题论证会。论证委员质询、讨论后通过了本标准的开题论证，并提出如下意见：1将标准名称改为《固定污染源废气 卤代乙酸的测定 气相相色谱法》；2进一步开展污染源的调研工作，明确污染物的排放特征，细化目标化合物的理化性质和国内外标准方法的关键技术及技术指标；3细化现场采样研究内容；4按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）等相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

#### 1.2.3 组织专家研讨会

标准编制组于2017年5月13日在青岛组织召开专家研讨会，与会专家听取标准编制组的详细汇报，对标准编制组提出的问题进行了详细解答并给出修改意见：进一步细化实验条件，明确污染物的排放特征。会后，标准编制组按照专家意见调整实验方案，修改标准文本和编制说明。

#### 1.2.4 完成征求意见稿初稿

2017年6月~2017年10月，标准编制组依据开题论证会意见和建议，完善标准制订技术路线，制定合理的实验方案，并开展大量实验工作，组织6家实验室进行方法验证并形成标准征求意见稿初稿。

#### 1.2.5 组织第二次专家研讨会

标准编制组于2018年5月4日在北京组织召开专家研讨会，形成以下意见：1 进一步开展污染源的调研工作，明确污染物的排放特征，细化采样方法的依据；2 选择典型污染源进行实验室内验证，补充采样和实验室条件数据；3 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）等相关要求规范标准文本和编制说明文字表述和有效数字保留。标准编制组针对专家提出的问题，对编制说明进行补充和完善。

#### 1.2.6 参加标准推进会，完善标准征求意见稿

为解决之前历史遗留问题，加快标准推进工作，2020年10月26日~28日，生态环境部法规与标准司、生态环境监测司组织召开了2016年及以前立项的在研标准清理论证会，与会专家对本标准的制订给出了中肯建议，并同意标准编制组在规定时间内继续完成本标准的编制工作，同时从不同行业，多角度解决实际样品采样及分析问题。

会后标准编制组立即商定，从多个行业重新寻找实际排放源，最终筛查出排放目标化物的企业信息。在江苏省南京环境监测中心、山东省生态环境监测中心及山东省聊城生态环境监测中心的鼎力支持下，标准编制组于2021年5月份完成实际样品的采集工作，8月份完成标准征求意见稿并提请生态环境部环境标准所审查，经逐步修改完善后提请标准所审查。

#### 1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2023年5月10日，生态环境部环境标准研究所受生态环境部生态环境监测司委托组织召开本标准征求意见稿技术审查会，经质询讨论，形成以下审查意见：1 将标准名称修改为《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》；2 完善采样加热要求，确认其他材质采样管适用性。进一步确认吸附管的要求，完善分析步骤的文字表述；3 完善方法原理中采样部分的表述。质量保证和质量控制章节补充采样器流量校准要求；4 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

通过标准征求意见稿技术审查会后，标准编制组根据技术审查会专家意见对文本和编制说明进行了规范性修改。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 卤代乙酸对环境的影响

#### 2.1.1 卤代乙酸的基本理化性质

卤代乙酸（Haloacetic Acids, HAAs）具有沸点高，易溶于水，可溶于乙醇、乙醚、苯、二硫化碳和氯仿等特性，遇明火、高热可燃，受高热分解产生有毒的腐蚀性烟气，与强氧化剂接触可发生化学反应。遇潮时对大多数金属、橡胶和软木塞有强腐蚀性。本标准测定的卤代乙酸（Haloacetic Acids, HAAs）主要包括一氯乙酸（Monochloroacetic Acid, MCAA）、二氯乙酸（Dichloroacetic Acid, DCAA）、三氯乙酸（Trichloroacetic Acid, TCAA）、一溴乙酸（Monobromoacetic Acid, MBAA）、二溴乙酸（Dibromoacetic Acid, DBAA）、三溴乙酸（Tribromoacetic Acid, TBAA）、一溴一氯乙酸（Bromochloroacetic Acid, BCAA）、一溴二氯乙酸（Bromodichloroacetic Acid, BDCAA）和一氯二溴乙酸（Chlorodibromoacetic Acid, CDBAA）9种化合物，其基本理化性质见表1。

表1 卤代乙酸的理化性质

名称	分子式	CAS号	沸点(℃)	物理性质	化学性质
一氯乙酸 (MCAA)	CH <sub>2</sub> ClCOOH	79-11-8	189	白色或无色潮解性晶体，有刺激性气味。可溶于水、乙醇、苯、氯仿、乙醚等。	遇明火燃烧。可与强氧化剂发生反应。受高热分解产生有毒的腐蚀性气体。遇潮时对大多数金属有强腐蚀性。
一溴乙酸 (MBAA)	CH <sub>2</sub> BrCOOH	79-08-3	208	无色晶体或无色斜方六面晶体。易溶于水、乙醇、乙醚。可溶于丙酮、苯。有强刺激性气味，吸湿性强。	可燃，受高热分解产生有毒的溴化物气体。与强氧化剂发生化学反应。遇潮时对大多数金属有腐蚀性。
二氯乙酸 (DCAA)	CHCl <sub>2</sub> COOH	79-43-6	194	无色液体，有刺鼻气味。溶于水、乙醇、乙醚。	高热可燃并分解产生有毒的腐蚀性气体。与强氧化剂可发生反应。
三氯乙酸 (TCAA)	CCl <sub>3</sub> COOH	76-03-9	197.5	无色结晶，有刺激性气味，易潮解。溶于水、乙醇、乙醚，微溶于四氯化碳。	强酸，与氢氧化钠、碳酸钠一起加热时发生分解。与甲醇、乙醇等能发生酯化作用。
一溴一氯乙酸 (BCAA)	CHBrClCOOH	5589-96-8	212	无色至黄色液体或固体。	能与碱，还原剂，氧化剂发生反应

一溴二氯乙 酸 (BDCAA)	$\text{CBrCl}_2\text{COOH}$	71133-14-7	200.7	固体, 熔点/凝固 点: $69\text{ }^\circ\text{C}\sim 72\text{ }^\circ\text{C}$	同上
二溴乙酸 (DBAA)	$\text{CHBr}_2\text{COOH}$	631-64-1	195	棕灰色晶体	同上
一氯二溴乙 酸 (CDBAA)	$\text{CClBr}_2\text{COOH}$	5278-95-5	$217.7\pm 35.0$	灰白色或米色晶 体	同上
三溴乙酸 (TBAA)	$\text{CBr}_3\text{COOH}$	75-96-7	245	无色有光泽的片 状结晶, 溶于 水、乙醇、乙 醚, 不溶于石油 醚。	不易燃烧。与强氧 化剂可发生反应。 受高热分解产生有 毒的溴化物气体。

### 2.1.2 卤代乙酸对环境的影响

HAAs 作为原料或中间体广泛应用于医药、农药、染料、石油化学、合成树脂和有机合成等行业，被美国环境保护署（Environmental Protection Agency, EPA）定义为潜在的致癌物。DCAA 和 TCAA 是所有 HAAs 中致癌风险最高的化合物，其致癌风险分别是三氯甲烷的 50 倍和 100 倍。研究表明，啮齿类动物吸入或接触 DCAA 会增加肝脏腺瘤和肝癌的发生率；吸入或接触 TCAA 可诱发小鼠肝脏肿瘤。氯代乙酸对人体的危害主要表现为神经中毒、生殖毒性和代谢紊乱。人体吸入高浓度 MCAA 蒸气或皮肤接触其溶液后，可发生抽搐、昏迷、休克、血尿和肾功能衰竭等反应，其酸雾可刺激眼部并导致角膜灼伤，经常接触低浓度 MCAA 蒸气，可引发头痛、头晕现象。溴代乙酸比氯代乙酸具有更强的细胞毒性和遗传毒性。本标准测定的 9 种卤代乙酸的用途及健康危害见表 2。

表 2 卤代乙酸的用途和健康危害

名称	用途	健康危害
一氯乙酸 (MCAA)	在染料、医药、有机合成、树脂、除草剂等行业有广泛应用。	吸入蒸气或皮肤接触其溶液后，造成急性中毒和心、肺、肝、肾及中枢神经损害，重者呈现严重酸中毒。其酸雾可致眼部和角膜灼伤，经常接触低浓度该酸雾，可发生头痛、头晕现象。
一溴乙酸 (MBAA)	用于有机合成。	对粘膜、眼睛和皮肤可产生严重的局部反应，引起眼和皮肤灼伤。动物中毒表现为胃肠炎、黄疸和肌无力。
二氯乙酸 (DCAA)	用于有机合成和药物制造。	对皮肤和眼可产生严重损害，具有强烈的角质剥脱作用。
三氯乙酸 (TCAA)	1.作为选择性除草剂、局部腐蚀剂、收敛剂、消毒剂及医药等生产原料。2.用于有机合成。	对呼吸道有刺激作用，可引起咳嗽、胸痛和中枢神经系统抑制。眼直接接触可造成严重损害，重者可导致失明。皮肤接触可致化学性灼伤。
一溴一氯乙酸 (BCAA)	主要用于科研工作。	对粘膜组织和上呼吸道、眼睛和皮肤可产生严重损害。引起咳嗽，呼吸短促，头痛，恶心。
一溴二氯乙酸 (BDCAA)	同上	对粘膜组织和上呼吸道、眼睛和皮肤可产生严重损害。引起痉挛，发炎和咽喉肿痛。
二溴乙酸(DBAA)	同上	对粘膜组织和上呼吸道、眼睛和皮肤可产生严重损害。引起咳嗽，呼吸短促，头痛，恶心。
一氯二溴乙酸 (CDBAA)	同上	对粘膜组织和上呼吸道、眼睛和皮肤可产生严重损害。引起痉挛，发炎和咽喉肿痛。
三溴乙酸 (TBAA)	主要用于有机合成和精细化工。	对粘膜、上呼吸道、眼睛和皮肤有强烈刺激性。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

我国职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》（GBZ 2.1-2019）<sup>[1]</sup>规定一氯乙酸最高容许浓度为 2 mg/m<sup>3</sup>。《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）<sup>[2]</sup>规定固定污染源废气中氯乙酸的有组织排放限值为 20 mg/m<sup>3</sup>，但缺少相应的分析方法标准与之配套。

卤代乙酸是一类消毒副产物，EPA 规定饮用水中不得检出二氯乙酸，三氯乙酸的含量不得超过 30 μg/L。世界卫生组织规定饮用水中二氯乙酸和三氯乙酸的限值分别为 50 μg/L 和 100 μg/L。我国建设部标准《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）<sup>[3]</sup>中规定城市供水中二氯乙酸和三氯乙酸的总量不能超过 0.06 mg/L。我国卫生部标准《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）<sup>[4]</sup>中规定，生活饮用水中二氯乙酸的限值为 0.05 mg/L，三氯乙酸限值为 0.1 mg/L。

考虑到卤代乙酸对人体和环境具有严重危害，以及我国固定污染源排放标准的监测需求，有必要制定固定污染源废气中卤代乙酸的监测分析方法。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

#### 3.1.1 国外相关标准分析方法的特点及应用

国外关于气中卤代乙酸的测定方法研究相对较少，相关分析方法如下：

（1）美国空气质量规划和标准办公室（Office of Air Quality Planning and Standards, OAQPS）Method 18<sup>[5]</sup>

OAQPS Method 18 采用气相色谱法测定工业废气中的气态有机物，具体目标化合物未列出。该方法指出方法的测定下限与采样方式密切相关。采用直接进样法或气袋法时，方法测定下限通常能达到 1ppm 以下；采用吸附管采样时，主要的干扰是水蒸气，如果样品中的水蒸气浓度达到 3%以上时，吸附能力可能会严重降低。方法指出，可以在吸附管前端连接一个装有水的小型冲击式吸收瓶，并将其置于冰水浴中，这种冷凝装置可以减少水蒸气的干扰。同时，冲击式吸收瓶中的水也需要进行目标化合物分析，其结果与吸附管中目标化合物的结果之和作为最终测定结果。在使用吸附管采样时需要考虑样品采集时的穿透问题，分析吸附管的主要部分和备用部分目标化合物的含量，如果备用部分目标化合物含量超过总量（主要部分和备用部分目标化合物含量之和）的 10%，表明样品已穿透。

（2）美国国家职业安全与卫生研究院（National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH）Method 2008<sup>[6]</sup>

NIOSH Method 2008 适用于室内空气和环境空气中一氯乙酸的测定，该方法使用硅胶吸附管采样，硅胶吸附管：长 7cm，外径 6mm，内径 4mm，内装粒径规格为 20/40 目，装填 100mg 和 50mg 两段硅胶，中间用玻璃棉隔开。在采样前断开硅胶吸附管的两端，快速连接到采样泵上。采样流速为 0.05 L/min~0.2 L/min，采样体积为 1 L~100 L。当以

0.2 L/min 流量采样时，要求硅胶吸附管的压力小于 0.6 kPa。采样泵在采样前需在线校准。采集完毕后迅速密封硅胶吸附管。当采样体积为 3 L 时，曲线范围为 0.3 mg/m<sup>3</sup>~30 mg/m<sup>3</sup>。

该方法采用去离子水解吸硅胶吸附剂上的一氯乙酸，离子色谱法定量分析。具体实验过程为样品用硅胶吸附管采集后，将前半部分硅胶和前端玻璃棉倒入玻璃瓶中，后半部分硅胶和中、后端玻璃棉倒入另一个玻璃瓶中，各加入 2ml 去离子水，立即盖好盖子，室温下超声 30min。将超声后的溶液经 13mm PTFE filter（聚四氟乙烯过滤器）过滤后进行离子色谱分析（样品存在乙酸盐、氯化物、二氯乙酸、三氯乙酸、氟化物和乙醇酸干扰时，可通过离子色谱分离）。样品采集后需避光保存，在 25 °C 下可保存至少 7 d；在 4°C 条件下可保存 32 d。

方法适用性评估结果显示：在温度为 25 °C~27 °C 之间，相对湿度大于 80% 的条件下，测定 18 个一氯乙酸样品的平均回收率，样品浓度范围在 0.35 mg/cm<sup>3</sup>~29 mg/cm<sup>3</sup> 之间，分 3 个浓度水平，每种浓度 6 个样品，其平均回收率可达到 98%。

测定 100 g 吸附剂在不同环境条件下的穿透情况，结果显示：温度 42 °C、湿度 10%~80% 的条件下，以 0.2 L/min 的流速采集浓度为 60 mg/cm<sup>3</sup> 的一氯乙酸样品，采样体积大于 100 L 时发生穿透；温度为 27 °C、湿度 10%~90% 的条件下，以 0.2 L/min 的流速采集浓度为 35 mg/cm<sup>3</sup> 的一氯乙酸样品，采样体积大于 100 L 时发生穿透。

### (3) EPA Method 308<sup>[7]</sup> : Procedure for Determination of Methanol Emission from Stationary Source

EPA Method 308 为固定污染源废气中甲醇的测定方法。当采集固定污染源废气时，在硅胶吸附管前端连接一个装有 20 ml 实验用水的冲击式吸收瓶，吸收瓶以碎冰或冰水冷却，以保证气体离开吸收瓶时的温度在 20 °C 以下。硅胶吸附管前端装有 520 mg 硅胶，后端装有 260 mg 硅胶，如图 1 中所示。为防止倒吸，可在装有水的吸收瓶前再加一个空的吸收瓶作为冷凝阱。冲击式吸收瓶中的甲醇用 GC-FID 分离和测定。硅胶吸附管中的甲醇用含有正丙醇的水溶液解吸，解吸液再用 GC-FID 分离和测定。质量控制要求：1、采样设备应检漏和校准，确保采样体积的精确测量。2、气相色谱仪应校准确保分析的精密度。甲醇和本标准目标化合物都是极性物质，本标准目标化合物同样采用硅胶吸附采集固定污染源中的废气，可参照 EPA Method 308 中的采样装置结构，即硅胶吸附管前端连接一个装有实验用水的冲击式吸收瓶。

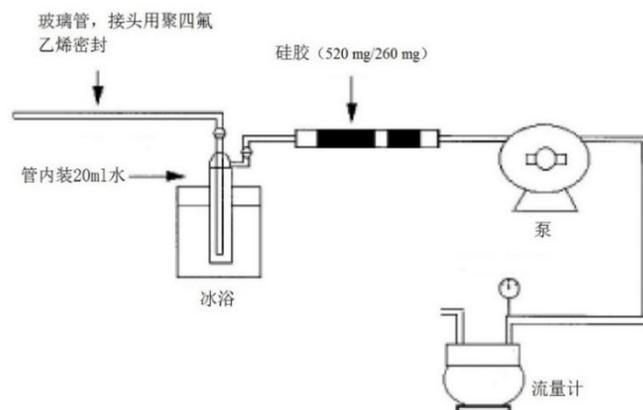


图 1 采样装置示意图

国外关于水中卤代乙酸的检测方法研究颇多，相关分析方法如下：

(1) 美国 EPA 先后共发布了 EPA 552<sup>[8]</sup>、EPA 552.1<sup>[9]</sup>、EPA 552.2<sup>[10]</sup>、EPA 552.3<sup>[11]</sup>和 EPA 6251<sup>[12]</sup>五个分析方法标准，这些方法均采用气相色谱/电子捕获检测器 (GC-ECD) 测定卤代乙酸，主要差别是萃取方法和衍生化条件。

EPA 552 规定了 6 种 HAAs 和 2 种苯酚化合物的测定。方法采用甲基叔丁基醚 (MTBE) 萃取水中的卤代乙酸，然后用重氮甲烷衍生后进行测定。该方法提供了两种前处理方式，一种是量取 100ml 水样先进行萃取，然后依次进行净化、连续萃取、脱水、衍生化等步骤；另一种是量取 30ml 水样，样品仅萃取一次、不进行脱水直接进行衍生化。

EPA 552.1 规定了 6 种 HAAs 及 1 种除草剂的测定方法，方法采用离子交换固-液萃取，将水相中的 HAAs 富集到阴离子交换树脂上，再用硫酸酸化的甲醇和 MTBE 淋洗阴离子交换树脂，简化了洗脱和衍生化步骤，检出限为 0.07  $\mu\text{g/L}$ ~0.32  $\mu\text{g/L}$ ，此法能在一定程度上避免由溶剂浓缩引起的损失。

EPA 552.2 和 EPA 552.3 均规定了 9 种 HAAs 及 1 种除草剂的测定方法，在酸性条件下用 MTBE 萃取，采用酸化的甲醇衍生，GC-ECD 检测。区别在于 EPA 552.2 萃取时加入  $\text{CuSO}_4$ ，衍生试剂用量为 1ml，内标 1,2,3-三氯丙烷在上机之前加入；EPA 552.3 采用甲基叔丁基醚和甲基叔戊基醚两种萃取剂进行萃取，也是采用内标法，不过内标 1,2,3-三氯丙烷加入的方式与 EPA 552.2 不同，该法内标是在萃取前加入到萃取液中，与样品一起进行试样的制备，衍生试剂用量为 3 ml。EPA 552.2 检出限为 0.066  $\mu\text{g/L}$ ~0.820  $\mu\text{g/L}$ ，EPA 552.3 检出限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.200  $\mu\text{g/L}$ 。EPA 552.3 是对 EPA 552.2 的进一步完善，前处理操作条件上更为具体和明确，并优化了色谱条件，缩短了分析时间。

EPA 6251 规定了 6 种 HAAs 及 1 种苯酚化合物的分析方法，样品采集后量取 30ml 水样，在酸性条件下用 MTBE 萃取，样品仅萃取一次，采用重氮甲烷衍生化，GC-ECD 检测；其前处理方法与 EPA 552 取样体积为 30ml 的方法相似，区别在于 EPA 6251 在衍生化之前增加了氮吹过程；采用重氮甲烷作为衍生化试剂的缺点在于重氮甲烷毒性较强且易爆炸，并且不能衍生溴乙酸。

(2) 国际标准化组织及欧洲标准学会、英国标准学会、德国标准化学会的方法 ISO 23631-2006<sup>[13]</sup>规定了水中卤乙酸类化合物的测定，方法中包含了 7 种 (MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA、Dalapon) 目标化合物。取样体积为 200ml，采用 15 ml MTBE 萃取两次，重氮甲烷衍生化，GC-ECD 或 GC-MS 检测。

国外相关环境监测分析方法情况汇总见表 3。表 4 列出各标准方法的检出限。

### 3.1.2 国外相关污染物分析方法的文献报道

固定污染源废气中卤代乙酸的相关文献资料比较匮乏，与其相关的多为工作场所空气中卤代乙酸的测定。1986 年 Mason 等人<sup>[14]</sup>报道了用硅胶吸附空气中的一氯乙酸，水解后离子色谱分析。2012 年 Christopher 等人<sup>[15]</sup>研究了室内空气中 9 种卤代乙酸的测定，目标化合物与本标准一致。方法采用串联的冲击式吸收瓶 (每个吸收瓶中装 100 ml 纯水) 富集空气中的目标化合物，采样流量为 1.0 L/min。吸收瓶中的目标化合物衍生后经顶空固相萃取法富集后气相色谱法分析。2011 年 Kim 等人<sup>[16]</sup>报道了自来水中卤代乙酸的毛细管电

泳分析方法。2018年 Kinani 等人<sup>[17]</sup>利用固相萃取气相色谱质谱法分析了水中 11 种卤代乙酸。卤代乙酸经固相萃取富集后，进行衍生化生成相应的甲酯，最后用 GC-MS 定量。

### 3.1.3 与本方法标准的关系

标准编制组在采样方面主要借鉴了 NIOSH Method 2008 和 EPA 308。参照 Method 2008 采用硅胶作为吸附剂富集卤代乙酸，用水解吸洗脱目标物。但将此方法运用到固定污染源废气采样时，需要考虑废气采样的一些特性，在采样方式上借鉴了 EPA 308，即在吸附管的前端，加上冰水浴冷却的水吸收瓶，起到对废气降温除湿的作用，保证后面硅胶吸附管对目标化合物的富集效率。

表3 国外相关标准分析方法汇总表

序号	标准号	样品类型	样品采集前处理方式	萃取试剂及材料	测定化合物种类	仪器	色谱柱	曲线范围
1	OAQPS 18	工业废气	气袋法、直接进样法、吸附管采集法。	—	气态有机物	GC	—	—
2	NIOSH Method 2008	工作场所空气	硅胶吸附，水解吸。	—	MCAA	IC	—	1 µg~80 µg
3	EPA 308	固定源废气	水吸收和硅胶吸附。	—	甲醇	GC-FID	DB-624, 30 m×0.53 mm×3.0 µm 或等效柱	2 µg/ml~50 µg/ml
4	EPA 552	饮用水	液液萃取；重氮甲烷常温暗处衍生。	15 ml 甲基叔丁基醚 (MTBE)，萃取 2 次；250 ml 分液漏斗。	MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚	GC-ECD	DB-1701, 30 m×0.32 mm×0.25 µm；DB-210 (确认柱), 30 m×0.32 mm×0.50 µm	—
5	EPA 552.1	饮用水	固相萃取；10% 酸化甲醇 50 °C 衍生 1 h。	2.5 ml、1 ml、1 ml MTBE 萃取 3 次；AG-1-X8 阴离子交换树脂。	MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA、Dalapon	GC-ECD	DB-1701, 30 m×0.32 mm×0.25 µm；DB-210 (确认柱), 30 m×0.32 mm×0.50 µm	0.4 µg/L~10 µg/L
6	EPA 552.2	饮用水	液液萃取；10% 酸化甲醇 50 °C 衍生 2 h。	4 ml MTBE，萃取 2 次；250 ml 分液漏斗。	MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA、BDCAA、CDBAA、TBAA、Dalapon	GC-ECD	DB-5.625, 30 m×0.25 mm×0.25 µm；DB-1701 (确认柱), 30 m×0.25 mm×0.25 µm	—
7	EPA552.3	饮用水	液液萃取；10% 酸化甲醇 50 °C 衍生 2 h。	4 ml MTBE 或甲基叔戊基醚 (TAME) 萃取 1 次；60 ml 萃取瓶。	MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA、BDCAA、CDBAA、TBAA、Dalapon	GC-ECD	DB-1701, 30 m×0.25 mm×0.25 µm；DB-5.625 (确认柱), 30 m×0.25 mm×0.25 µm	1.0 µg/L~20 µg/L
8	EPA6251	水	液液萃取；重氮甲烷常温暗处衍生。	3 ml MTBE 萃取 1 次；40 或 60 ml 萃取瓶。	MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA	GC-ECD	DB-1701, 30m×0.25mm×0.25 µm；DB-5.625 (确认柱), 30m×0.25 mm×0.25 µm	0.5 µg/L~30 µg/L；MCAA 为 1.0 µg/L~30 µg/L
9	ES ISO 23631	水	液液萃取；重氮甲烷常温暗处衍生。	15 ml MTBE，萃取 2 次；250 ml 分液漏斗。	MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA、Dalapon	GC-ECD GC-MS	DB-1, 60 m×0.25 mm；0.25 µm；DB-1, 30 m×0.25 mm；1.0 µm	0.5 µg/~10 µg/L

表 4 国外标准分析方法中卤代乙酸检出限汇总表

分 析方法及 取样量 化合物名称	NIOSH Method 2008 (mg/m <sup>3</sup> )	EPA552(μg/L)	EPA552.1(μg/L)	EPA552.2(μg/L)	EPA552.3(μg/L)	EPA6251(μg/L)	ISO 23631 (μg/L)
	3 L	100 ml	100 ml	40 ml	40 ml	—	200 ml
MCAA	0.3	0.052	0.21	0.273	0.17	0.082	0.05
DCAA	—	0.015	0.45	0.242	0.020	0.054	0.05
TCAA	—	0.085	0.07	0.079	0.019	0.054	0.05
MBAA	—	0.0074	0.24	0.204	0.027	0.087	0.05
BCAA	—	0.14	0.10	0.251	0.016	0.04	0.05
DBAA	—	0.015	0.09	0.066	0.012	0.065	—
BDCAA	—	—	—	0.091	0.034	—	—
CDBAA	—	—	—	0.468	0.054	—	—
TBAA	—	—	—	0.820	0.11	—	—

## 3.2 国内相关分析方法研究

### 3.2.1 国内相关分析方法的特点及应用情况

国内尚无固定污染源废气中卤代乙酸的分析方法标准，现有方法标准为《工作场所空气有毒物质测定 第 115 部分：氯乙酸》（GBZ/T 300.115-2017）<sup>[18]</sup>，该方法只用于测定工作场所空气中一氯乙酸的浓度。用硅胶吸附管（300mg/150mg）吸附一氯乙酸，采样泵的流量为 1.0L/min，采样时间不大于 15 min。采样后，立即封闭硅胶吸附管两端，置于清洁容器中运输和保存。室温下，硅胶吸附管至少可保存 15d。以水为溶剂解吸硅胶吸附管中的一氯乙酸后用气相色谱（FID）分析，最低检出浓度为 0.11mg/m<sup>3</sup>，一氯乙酸的解吸效率可达 99.9%，穿透容量为 4.9 mg。

《生活饮用水标准检验方法 第 10 部分：消毒副产物指标》（GB/T 5750.10-2023）<sup>[19]</sup>中规定了生活饮用水中卤乙酸的三种测定方法。液液萃取衍生气相色谱法测定了三种氯乙酸（一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸）。将 1,2-二溴丙烷作为内标加入到萃取溶剂 MTBE 中，在酸性条件下，用此溶剂萃取水样，衍生试剂为硫酸酸化的甲醇溶液。用毛细管柱分离，电子捕获检测器（ECD）测定。若取 25 ml 水样，一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸最低检测质量浓度分别为 5.0 μg/L、2.0 μg/L 和 1.0 μg/L。此方法与 EPA 552.2 基本相同。离子色谱-电导检测法测定了五种卤乙酸（一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸和二溴乙酸）。水中卤乙酸随氢氧化钠体系淋洗液进入阴离子交换分离系统，根据离子交换分离机理，利用各离子在分析柱内的亲和力不同进行分离，经色谱工作站进行数据采集和分离，以保留时间定性，以峰高或峰面积定量。五种目标化合物的最低检测质量浓度分别为 1.9 μg/L、3.7 μg/L、4.4 μg/L、3.0 μg/L 和 8.3 μg/L。高效液相色谱串联质谱法测定了二种氯乙酸（二氯乙酸和三氯乙酸），水中目标化合物经季胺型离子交换柱分离，质谱检测器检测，同位素内标法定量。二氯乙酸和三氯乙酸的最低检出质量浓度分别为 8.1 μg/L 和 10.0 μg/L。

《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 758-2015）<sup>[20]</sup>规定了测定海水、地表水、地下水、生活污水和工业废水中 9 种卤代乙酸的气相色谱法。按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的要求进行样品采集。每批样品至少应采集一个全程序空白。量取 40ml 水样加到分液漏斗中，在酸性条件下用 4ml MTBE 萃取两次，采用酸化的甲醇在 50 °C 热水浴中衍生 120min 后冷却至室温，衍生试剂用量为 3ml，GC-ECD 检测，检出限为 2μg/L。色谱柱为 DB-1701 柱，长 30m，内径 0.32mm，膜厚 0.25μm。校准曲线范围为 10μg/L~200μg/L。采集后的样品应尽快萃取分析，如不能及时分析，样品需 4 °C 冷藏、避光保存，14 d 内萃取，样品萃取衍生液在 4 °C 冷藏保存，不能超过 7 d。

国内相关标准分析方法汇总见表 5。

### 3.2.2 与本方法标准的相关性

本标准主要借鉴了 GBZ/T 300.115-2017，采用硅胶作为吸附剂，水为解吸溶剂。目标化合物转移到水中后，借鉴了 HJ 758-2015 进行样品的制备。

表 5 国内相关标准分析方法汇总表

序号	标准号	样品类型	采集及前处理方式	萃取试剂及材料	测定化合物种类	仪器	色谱柱	检出限	曲线范围
1	GB/T5750.10-2023	饮用水	液液萃取；10%酸化甲醇50℃衍生2h。	4 ml MTBE 或 TAME 萃取 1 次； 50 ml 萃取瓶。	MCAA、DCAA、TCAA	GC-ECD	HP-5, 30 m×0.25 mm×0.25 μm	MCAA: 5.0 μg/L DCAA: 2.0 μg/L TCAA: 1.0 μg/L	TCAA: 6.25 μg/L~50 μg/L DCAA: 12.5 μg/L~100 μg/L MCAA: 25 μg/L~200 μg/L
2	GBZ/T 300.115-2017	工作场所空气	硅胶吸附，水解吸。	—	MCAA	GC-FID	1.5 m×3 mm, FFAP:H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :Chromosorb WAW DMCS = 3:0.5:100	0.11 mg/m <sup>3</sup>	10 μg/ml~80 μg/ml
3	HJ 758-2015	水	液液萃取；10%酸化甲醇50℃衍生2h。	4 ml MTBE 萃取 2 次，125 ml 分液漏斗。	MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA、BDCAA、CDBAA、TBAA	GC-ECD	DB-1701, 30 m×0.32 mm×0.25 μm	2.0 μg/L	10 μg/L~200 μg/L

### 3.3 文献资料研究

#### 3.3.1 文献资料中相关分析方法的研究情况

国内尚无固定污染源废气中卤代乙酸分析方法的文献资料，可以借鉴的多为工作场所空气中测定卤代乙酸的方法，相关的文献资料见表 6。

表 6 国内文献分析方法汇总表

环境介质	文献名称	分析方法简介
工作场所空气	《离子色谱法测定场所空气中 3 种卤代乙酸的方法研究》 <sup>[21]</sup>	用硅胶吸附场所空气中的一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸，样品用纯水解吸后，利用大容量阴离子交换色谱柱分离测定。
作业场所空气	《作业场所空气中氯乙酸的气相色谱测定方法》 <sup>[22]</sup>	空气中一氯乙酸以硅胶吸附管采集，经 FFAP-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - Chromosorb WAW-DMCS 色谱柱分离，氢火焰离子化检测器检测。
工作场所空气	《工作场所空气中氯乙酸的溶剂萃取—衍生化气相色谱法测定》 <sup>[23]</sup>	用硅胶吸附管采集空气中一氯乙酸，用水解吸，乙醇—硫酸衍生化，氯仿萃取后用毛细管柱气相色谱测定。

#### 3.3.2 与本方法标准的关系

表 6 中所列文献均为工作场所中一氯乙酸的测定方法，这些方法均采用硅胶吸附管富集样品，水解吸后测定。本标准主要借鉴了吸附剂的选用和解吸方式的选择，即用硅胶吸附管采集固定污染源废气中的卤代乙酸，再用水解吸后制备样品，进行定量测定。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

本标准的制订应满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）的需求，考虑整个采样过程的可操作性与实现性，样品转移及运输过程的完整性，样品分析过程的准确性与可靠性。

### 4.2 标准制订的技术路线

本标准方法技术路线见图 2。

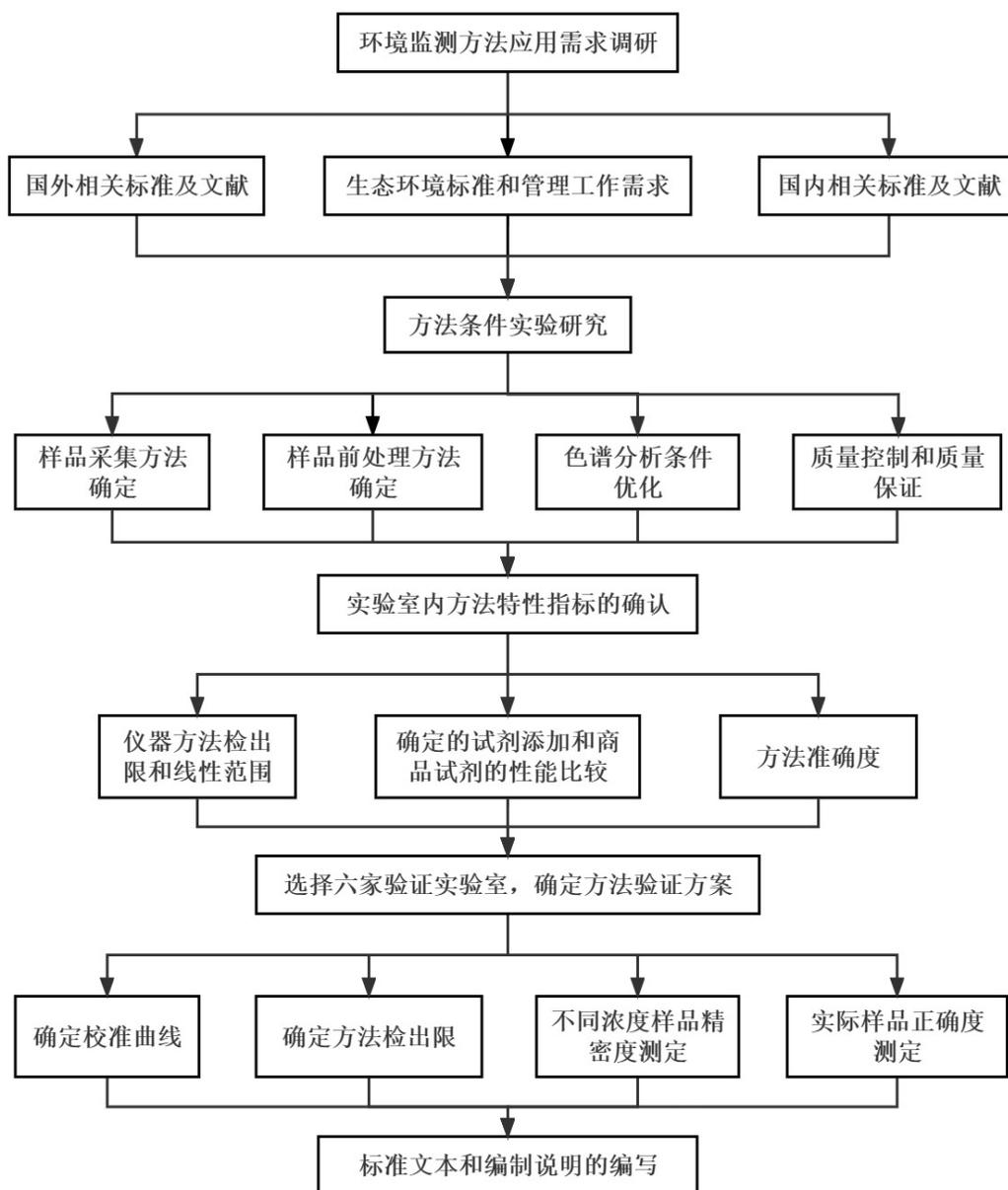


图 2 标准制订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中 9 种卤代乙酸的测定。

为配套 GB 31571-2015，目标化合物应包括一氯乙酸。标准编制组调研发现，除一氯乙酸外，其他卤代乙酸没有排放限值。经过系统实验论证，最终确定了本标准分析的目标化合物为一氯乙酸、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，与水中卤代乙酸分析方法标准（HJ 758-2015）测定的目标化合物一致。

本标准中一氯乙酸的测定下限为 0.008 mg/m<sup>3</sup>，远远低于排放限值，可以满足环境监测的需求。

## 5.2 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。水溶液中的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。

## 5.3 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，实验用水为不含目标化合物的纯水。

### 5.3.1 氯化钠 (NaCl)。

为避免氯化钠带来有机物的干扰，使用前于 400 °C 马弗炉中灼烧 4 h，冷却，放入试剂瓶中密封保存。氯化钠的盐析效应可以在用有机溶剂萃取时提高目标化合物的回收率。

### 5.3.2 碳酸氢钠 (NaHCO<sub>3</sub>)。

用饱和碳酸氢钠溶液洗涤 MTBE 溶液，中和 MTBE 溶液的酸性。

### 5.3.3 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：色谱纯。

### 5.3.4 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)： $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

本标准使用的硫酸是为了调节解吸液的 pH 值，保证萃取效率。

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

称取 25 g 氯化钠，溶于 100 ml 水中，混匀，贮存于试剂瓶中。

### 5.3.6 饱和碳酸氢钠溶液

称取大于 10 g 碳酸氢钠，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。

### 5.3.7 甲基叔丁基醚 (CH<sub>3</sub>OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，缩写 MTBE)：色谱纯。

MTBE 为萃取溶剂，以保证在样品制备中不对目标化合物产生干扰。在对 MTBE 的纯度研究中发现，分析纯的 MTBE 在气相色谱中会产生许多杂峰，对目标化合物的测定产生干扰；而色谱纯的 MTBE 在气相色谱中无杂峰，对目标化合物的测定不产生干扰，具体谱图见图 3。因此，萃取剂所使用的 MTBE 宜采用色谱纯的。

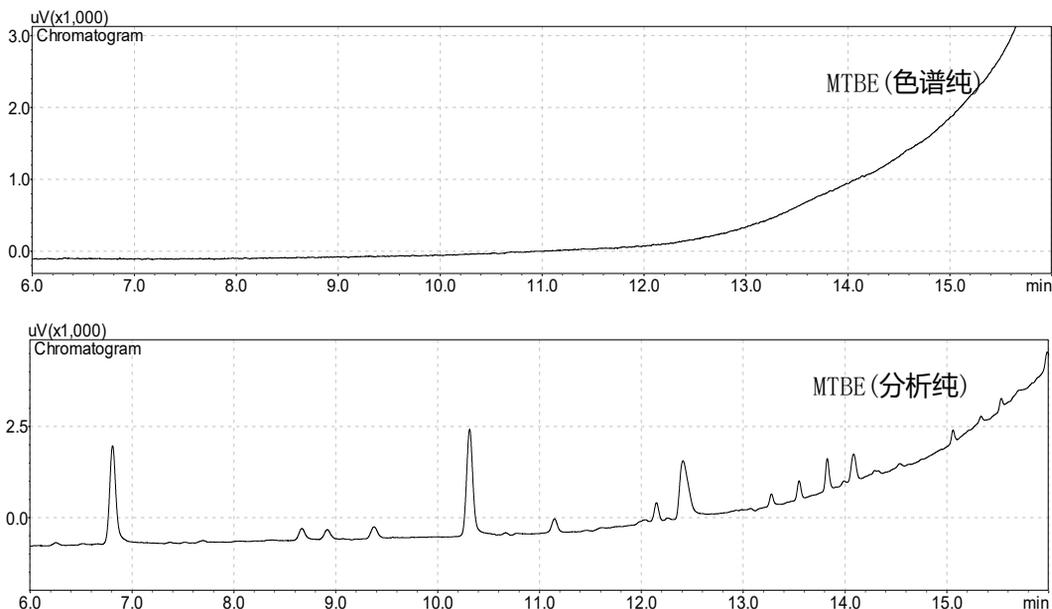


图3 色谱纯 MTBE 和分析纯 MTBE 色谱图比较

5.3.8 硫酸-甲醇溶液： $\rho=10\%$ 。

移取 10ml 硫酸缓慢加入 90ml 甲醇中，待温度冷却至室温后使用。临用现配。采用此溶剂对 9 种卤代乙酸进行衍生化，生成相应的酯类化合物，提高分析灵敏度。

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

推荐 1,2,3-三氯丙烷作为内标物，可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质配制，溶剂为 MTBE。-10 °C 以下密封避光保存，或参考生产商推荐的保存条件。使用时应恢复至室温并摇匀。

对内标溶液进行了稳定性试验，结果如图 4 所示，1,2,3-三氯丙烷性质比较稳定，在 -10 °C 以下密封避光保存条件下，从第 120 天开始呈现下降趋势，180 天的回收率为 94.3%，210 天的回收率为 93.4%，因此本标准建议内标 1,2,3-三氯丙烷开封使用完毕后，立即在 -10 °C 以下密封避光保存，可保存 6 个月。

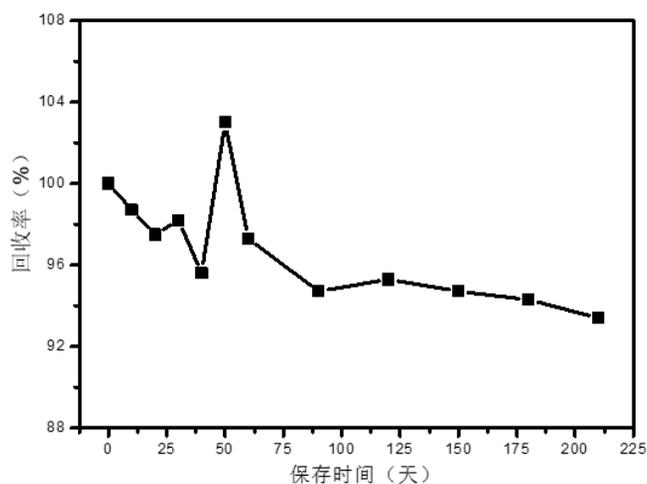


图4 内标溶液的回收率随时间变化的趋势图

5.3.10 内标溶液： $\rho=200 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量标准贮备液（5.3.9），用 MTBE（5.3.7）稀释，临用现配。

### 5.3.11 9种卤代乙酸标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

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（5.3.7）。本标准研究了9种卤代乙酸有证标准溶液，开封后在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下密封避光条件下，其稳定性随时间变化的情况见图5。由图可知，35 d内标准溶液中目标化合物能够稳定存在，无明显变化。从35 d开始，部分目标化合物的回收率呈现下降趋势，在49 d时TBAA的回收率下降至80%。因此，本标准建议9种卤代乙酸标准贮备液开封使用完毕后，立即在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下密封避光保存，可保存30 d。

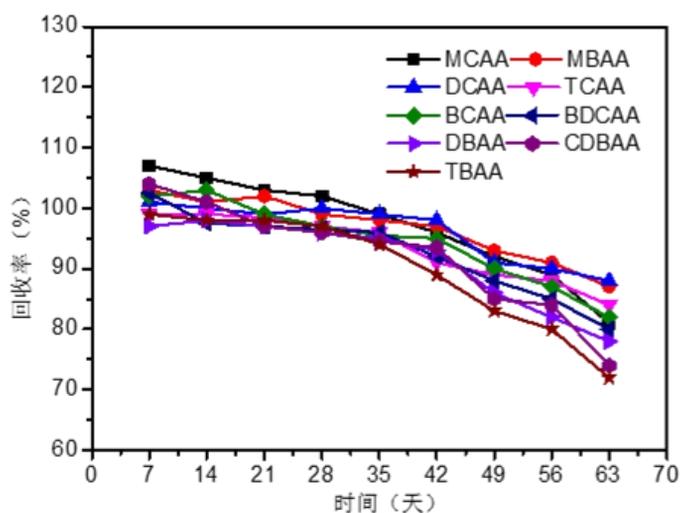


图5 卤代乙酸标准溶液的回收率随时间变化趋势图

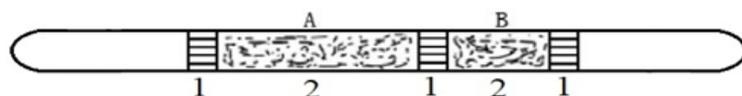
### 5.3.12 9种卤代乙酸标准使用液： $\rho=20\mu\text{g/ml}$ 。

移取适量标准贮备液（5.3.10），用MTBE（5.3.7）稀释，临用现配。

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

### 5.3.14 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堵塞，装填后两端熔封。目前，硅胶吸附管是市场上常见的一种采样管，制作工艺较为成熟，因此可以直接购买市售硅胶吸附管。推荐的吸附管示意图见图6。



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

图6 硅胶吸附管示意图

### 5.3.15 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 5.4 仪器和设备

### 5.4.1 烟气采样器

烟气采样器应具有抗负压功能。采样流量范围 0.2 L/min~1.5 L/min，根据《烟气采样器技术条件》(HJ/T 47-1999)，应对采样器进行流量校准，流量精度应不低于 2.5%。固定污染源废气的烟气采样管外层多为不锈钢或钛合金材质，内衬多为不锈钢、钛合金、聚四氟乙烯（氟树脂材质）或硬质玻璃，而用于采集有机污染物的烟气采样管多为聚四氟乙烯（氟树脂材质）或硬质玻璃等惰性材质。本标准的目标化合物是在有机废气排放口进行采集，且不与聚四氟乙烯（氟树脂材质）或硬质玻璃等发生吸附等作用。并且已发布的《环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法》(HJ 1219-2021)和《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》(HJ 1153-2020)等固定污染源有机污染物方法标准中采样管均采用硬质玻璃或氟树脂材质，因此本标准规定采集目标化合物的采样管内衬应为硬质玻璃或氟树脂材质。连接管应采用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。当固定污染源废气（如烟道气）的温度明显高于环境温度时，应对采样管线加热，加热温度应保持在 120 °C ± 5 °C 范围内，以避免烟气中的水分凝结。

5.4.2 棕色冲击式吸收瓶：75ml，内装 25ml 水。

使用时将棕色冲击式吸收瓶置于冰水浴中，避免烟气温度过高，导致硅胶吸附管吸附效率降低。由于卤代乙酸也能溶于水，因此吸收瓶中的水溶液也参与样品制备过程。也可以采用等效的降温装置，但冷凝过程中产生的水溶液也需进行试样的制备。

5.4.3 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，带电子捕获检测器。

5.4.4 色谱柱：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。

5.4.5 电热恒温水浴锅装置：电热恒温水浴锅或加热性能相当的设备，温度精度 ± 2 °C。

5.4.6 超声清洗器：功率 ≥ 200W。

5.4.7 样品管：玻璃或聚全氟乙丙烯等材质，10 ml，具塞。

5.4.8 具塞比色管：10 ml，50 ml。

5.4.9 分液漏斗：125 ml，具聚四氟乙烯活塞。

5.4.10 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5 干扰和消除

方法 NIOSH Method 2008 中提到的干扰物有乙酸盐、氯化物、氟化物和乙醇酸，但这些干扰物可以通过离子色谱分离。GBZ/T 300.115-2017 中未提到干扰的来源及去除。HJ 758-2015 与本方法测定的目标化合物一致，该方法先调节水样的 pH > 12，用 10 ml 正己烷萃取一次，通过弃去有机相消除样品中有机物的干扰，水相按试样的制备和分析步骤测定。而本标准的干扰物主要是有机物，因此，HJ 758-2015 消除干扰的方法适用于本标准。即将目标化合物用水解吸后调节溶液的 pH > 12，用正己烷萃取一次，弃去有机相。

## 5.6 样品

### 5.6.1 硅胶吸附剂吸附性能评价

吸附剂的选择主要借鉴了 NIOSH Method 2008 和 GBZ/T 300.115-2017，这两个方法均采用硅胶吸附管富集工作场所中的一氯乙酸。但本方法测定的目标化合物是 9 种卤代乙酸，

因此硅胶对其他 8 种目标化合物是否吸附需进行实验论证。将目标化合物标准溶液加入到硅胶吸附管中(450 mg/150 mg)，加标量为 20  $\mu\text{g}$ ，采样流量为 0.5 L/min，分别抽气 20 min、40 min、60 min 和 80 min，计算不同抽气时间的加标回收率，评价硅胶能否作为 9 种卤代乙酸的吸附剂。实验结果见表 7。通过表中数据可以看出，加标后的硅胶吸附管即使连续抽气 80 min，硅胶对目标化合物的吸附也很好，目标化合物的加标回收率可达到 90%以上。因此，确定采用硅胶吸附管富集目标化合物。

表 7 不同抽气时间对硅胶吸附管上目标化合物回收率的影响

目标化合物	不同抽气时间目标化合物回收率 (%)			
	20 min	40 min	60 min	80 min
MCAA	98.8	99.1	98.2	96.1
MBAA	97.3	96.6	97.9	97.8
DCAA	96.1	97.0	95.8	95.9
TCAA	98.4	97.4	98.1	96.2
BCAA	97.9	97.3	98.2	98.1
BDCAA	96.8	97.5	97.2	97.4
DBAA	97.2	96.9	98.5	97.3
CDBAA	96.9	97.5	97.7	96.8
TBAA	97.8	98.8	96.3	96.9

### 5.6.2 目标化合物在硅胶吸附剂上稳定性评价

实验确定了硅胶吸附剂可以有效富集目标化合物，但目标化合物能否在硅胶吸附剂中稳定存在还应进一步验证。标准编制组参照了《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014)，该标准中规定“当选择采样介质时，要求待分析的目标化合物在采样介质中应至少稳定 7d。评价目标化合物在采样介质上稳定性的方法如下：将 3 个浓度水平的目标化合物加到采样介质上，在室温下保存 7d，然后分析加到采样介质当天目标化合物的浓度与保存 7d 后的浓度，目标化合物的回收率应在测定的误差范围内。”标准编制组选取 3 个浓度水平的目标化合物（加标量为 2 $\mu\text{g}$ 、20 $\mu\text{g}$ 、200 $\mu\text{g}$ ）加入到硅胶吸附管上，以此评价目标化合物在硅胶吸附剂上的稳定性，判断硅胶能否作为吸附剂。由图 7 可知，三个浓度水平的目标化合物，保存了 7 d 后的回收率均大于 95%。因此，可以采用硅胶作为吸附剂进行目标化合物的富集。

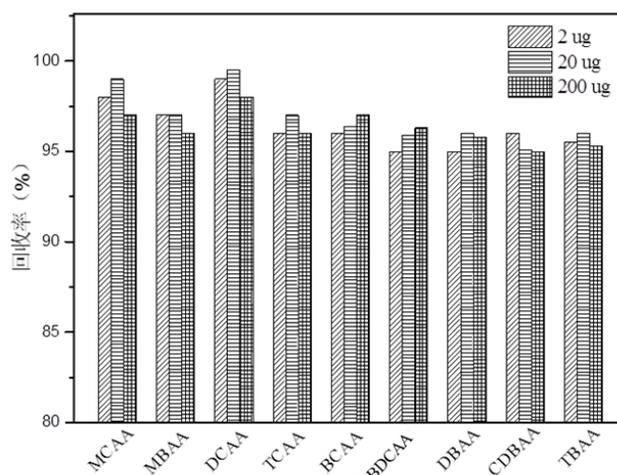


图 7 目标化合物在硅胶吸附管中的稳定性情况

### 5.6.3 目标化合物解吸效率研究

NIOSH Method 2008 和 GBZ/T 300.115-2017 都采用实验用水解吸硅胶上的一氯乙酸。因此，标准编制组首先选用的解吸溶剂为实验用水。取含 9 种目标化合物的标准溶液加入到硅胶吸附管的前端，加标量为 20 $\mu$ g，室温放置 1h 后，将硅胶倒入小瓶中，加入 10ml 实验用水，室温超声 10min 后，将上清液转移至比色管中，再加入 5ml 实验用水，室温超声 10min 后，合并上清液。计算目标化合物的解吸效率，9 种目标化合物的解吸效率均在 93%~106%之间，因此本标准确定采用实验用水解吸目标化合物。具体见图 8。

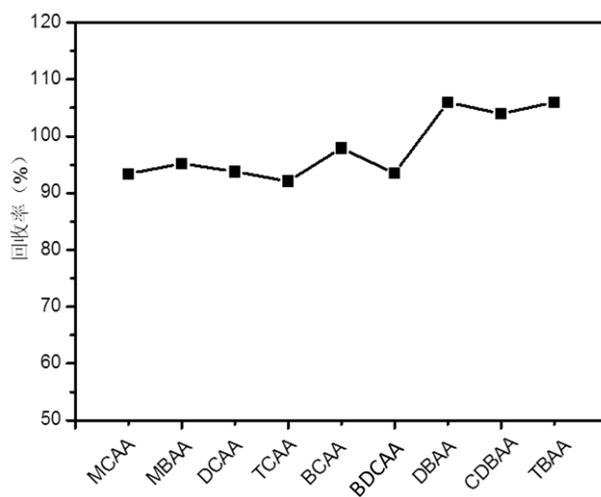


图 8 9 种目标化合物的解吸效率

### 5.6.4 采样流量的选择

确定用硅胶吸附管采集样品后，标准编制组对采样流量进行了优化。根据《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)及修改单的规定，固定污染源排气筒中废气应连续采集 1h，或在 1h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。固定采样时间为 1 h，流量分别为 0.2L/min、0.5L/min、1L/min 和 1.5L/min，测定目标化合物的加标回收率，实验结果见表 8。从表中数据可以看出，当流量在 0.2 L/min~0.5 L/min 的范

围内，目标化合物的加标回收率良好，当流量达到 1.0 L/min 时，一氯乙酸的回收率呈现降低趋势，为了保证采样效率，标准编制组将采用流量确定为 0.2 L/min~0.5 L/min。因固定污染源实际情况复杂，在实际现场监测时，可以根据实际情况选择采用流量或调整采样时间。

表 8 不同流量对目标化合物加标回收率的影响 (%)

目标化合物	流量 (L/min)			
	0.2	0.5	1.0	1.5
MCAA	97.6	96.8	90.3	88.2
MBAA	98.1	97.6	96.2	93.7
DCAA	96.2	98.2	97.3	96.1
TCAA	96.4	96.9	97.4	92.9
BCAA	95.9	96.3	95.5	93.5
BDCAA	98.2	97.4	96.7	92.9
DBAA	97.5	98.1	96.2	94.6
CDBAA	98.4	96.2	96.1	95.1
TBAA	98.2	95.7	95.9	92.8

#### 5.6.5 硅胶吸附管的富集容量和穿透

标准编制组采用在硅胶吸附管（450 mg/150 mg）前端加标的方式评价吸附管的富集容量。具体实验过程为：将 9 种目标化合物标准溶液加到硅胶吸附管前端，使目标化合物的质量分别为 100 μg、200 μg、300 μg、400 μg、500 μg、600 μg 和 700 μg，密封两端。将这些硅胶吸附管放到干燥器中 2 h 后，在流量为 0.5 L/min 的条件下，连续抽气 1 h，通过计算目标化合物在两段硅胶中的质量确定硅胶的富集容量，当加入 600 μg 目标化合物时，硅胶前端和后端中检出目标化合物的质量分别为 561 μg 和 27.1 μg，后端目标化合物的质量占前端的 4.8%；当加入 700 μg 目标化合物时，硅胶前端和后端中检出目标化合物的质量分别为 592 μg 和 81.3 μg，后端目标化合物的质量占前端的 13.7%。因此，确定硅胶吸附管（450 mg/150 mg）在此条件下 9 种目标化合物的富集容量为 600 μg。

#### 5.6.6 等速采样研究

##### (1) 颗粒物研究

为了验证颗粒物中是否存在卤代乙酸，编制组以等速采样的方式模拟颗粒物样品采集，并通过实验对比观察颗粒物中卤代乙酸的富集情况。

实验 1：在玻璃纤维滤筒上加入卤代乙酸混合标准溶液（加标量为 50 μg），将硅胶吸附管串联到烟气采样器上，以 10 L/min 模拟等速采样 60 min，分别测定玻璃纤维滤筒和硅胶吸附管中目标化合物的含量。采样完成后将玻璃纤维滤筒加入 20 ml 实验用水超声 10 min 后将上清液倒入 50 ml 比色管中，再分别用 10 ml 实验用水重复上述步骤 2 次，合并

上清液后定容至 50ml，然后按照 5.6.10 中的样品萃取和衍生化步骤进行试样的制备。硅胶吸附管按照 5.6.10 进行试样的制备。

实验 2：在含有颗粒物的玻璃纤维滤筒上加入卤代乙酸混合标准溶液（加标量为 50  $\mu\text{g}$ ），采样方式和分析方式同实验 1。

结果显示，实验 2 中含有颗粒物的玻璃纤维滤筒中目标化合物的检出含量与实验 1 相近，说明颗粒物对目标物的吸附并不明显。因此，本标准适用于固定污染源废气中气相目标化合物的测定，采用恒流方式采样。

## （2）湿度研究

固定污染源有机废气排放口的湿度对于目标化合物的采样方式是有影响的。如果排放口的湿度较大并且目标化合物主要以酸雾形式存在时，采用恒流采样并不适用于此种情况。针对这种情况，标准编制组调研了工业上有机废气的处理技术及相关行业有机废气排放口的温度及湿度。

在生产末端控制并消除有机物的治理方法，可分为回收技术和销毁技术两大类。回收技术一般包括吸附技术、吸收技术、冷凝技术和膜分离技术，销毁技术一般包括催化燃烧技术、热力焚烧技术、生物技术、等离子体破坏技术和光催化技术。在我国现阶段，吸附技术、催化燃烧技术和生物处理技术应用广泛。

有机废气的吸附处理法就是利用吸附剂吸附气体中挥发性有机化合物蒸发而形成的有机废气。其主体工程包括废气收集、预处理、吸附、吸附剂再生和解吸气体后处理单元。典型的治理工艺有 1) 水蒸气再生-冷凝回收工艺；2) 热气流（空气或惰性气体）再生-冷凝回收工艺；3) 热气流（空气）再生-催化燃烧或高温焚烧工艺；4) 降压解吸再生-液体吸收工艺。吸附技术根据吸附介质的不同材质，一般用于处理碳氢化合物、 $\text{H}_2\text{S}$ 、酸、碱性气体成分等。

催化燃烧技术根据对废气加热方式不同，催化燃烧工艺可以分为常规催化燃烧工艺和蓄热催化燃烧工艺。其原理为借助催化剂可使有机废气在较低的起燃温度条件下，发生无焰燃烧，并氧化分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，同时放出大量热。最后经过热交换后排放。一般用于处理挥发性有机物（VOCs）废气和其他可燃低有害气体。

生物处理技术主要包括生物过滤法和活性污泥法，一般处理过程分为三个阶段：气液转化阶段、生物吸附、吸收阶段和微生物降解阶段。一般用于处理有机类废气。

气体吸收技术是气体混合物中一种或多种组分溶解于选定的液体吸收剂中，或者与吸收剂中的组分发生选择性化学反应，从而将其从气流中分离出来的操作过程。能够用吸收法净化的气态污染物主要包括  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HF}$  和  $\text{NO}_x$  等。

冷凝回收技术就是将蒸汽从气体中冷却凝结成液体，适用于回收蒸汽状态的有害物质。在极高的浓度下直接使用具有意义，通常作为常吸附技术、催化燃烧技术等的手段，以减轻使用这些方法时的负荷。

膜分离有机蒸气回收系统是通过溶解-扩散机理来实现分离的。气体分子与膜接触后，在膜的表面溶解，进而在膜两侧表面就会产生一个浓度梯度，因为不同气体分子通过致密膜的溶解扩散速度有所不同，使得气体分子由膜内向膜另一侧扩散，最后从膜的另一侧表面解吸，最终达到分离目的。膜分离装置设于高压冷凝器之后，缓冲罐前，由于排放气压

压缩机能力不足，只有一部气体经过膜分离装置，其他部分直接进入缓中罐，渗透气返回至低压冷却器前，尾气进入缓冲罐。

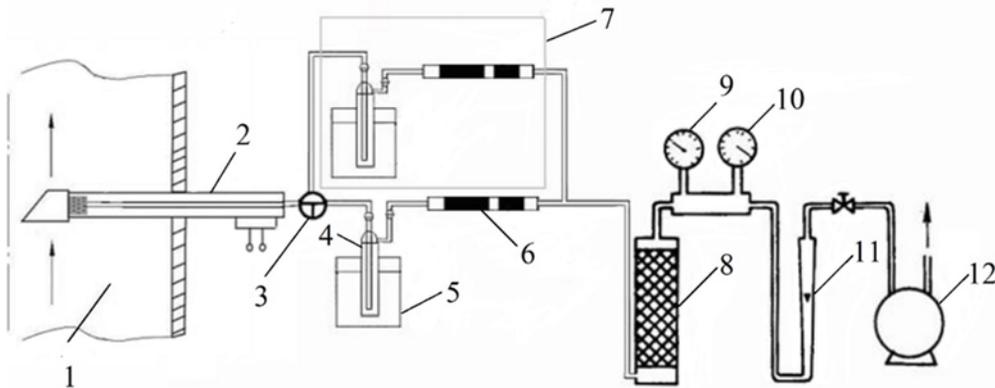
等离子体技术采用高压发生器产生并形成低温等离子体，在平均能量大约在 5eV 的大量电子作用下，使通过净化器的废气成分分子转化成各种活性粒子，与空气中的 O<sub>2</sub> 结合生成 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等低分子无害物质，使废气得到净化。等离子废气处理设备广泛适用于各种低浓度的有机（喷涂、印刷、刷胶、烘烤等）废气处理。一般用于处理易分解及分子结构不稳定的气体。

光催化降解技能原理是光催化剂如 TiO<sub>2</sub> 在紫外线的照射下被激活，使 H<sub>2</sub>O 生成 OH 自由基，然后 OH 自由基将有机污染物氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。用 TiO<sub>2</sub> 催化剂时可选用通常的荧光灯为光源来消除恶臭和十分低浓度的污染物。受催化剂降解功率的影响，光催化氧化法在工业上的运用还待开发。

综上所述，有机废气处理工艺是一个复杂的过程，是一种工艺甚至多种工艺互相结合的过程。通过对各种废气处理工艺原理的分析，卤代乙酸这类污染物通常采用吸附处理技术进行废气的处理，因此废气排放口湿度并不大。标准编制组也对固定污染源废气的温度及湿度进行了调研，调研的企业涉及石油化学、农药制造和化工等行业，废气温度一般在 15 °C~40 °C 之间，废气的含湿量一般在 0.5 %~8 % 范围内，大多数小于 3 %。因此，在固定污染源有机废气排放口不考虑目标化合物以酸雾形式存在。

#### 5.6.7 采样装置

综合章节 5.6.1~5.6.6 及 EPA 308 确定采样装置图，具体见图 9。



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 9 采样装置示意图

#### 5.6.8 样品的保存

卤代乙酸在水溶液中保存条件参考的标准有很多。EPA 552.2 中规定采集的样品应于 4 °C 避光保存，14 d 内分析；萃取衍生液 4 °C 避光保存，7 d 内分析，在 -10 °C 或更低温度下保存时可以保存 14 d。EPA 552.3 中样品采集与保存与 EPA 552.2 基本相同，只是萃取衍生液在 -10 °C 或更低温度下避光可以保存 21 d。EPA 6251 规定采集的样品应于 4 °C 避光保

存, 14 d 内分析, 在-10 °C 可保存 21 d。HJ 758 规定了样品需 4 °C 冷藏, 避光保存, 14d 内萃取, 样品萃取衍生液在 4 °C 保存不能超过 7d。本标准中, 样品采集后的目标化合物一部分存在于冲击式吸收瓶的水溶液中, 另一部分存在于硅胶吸附管中。

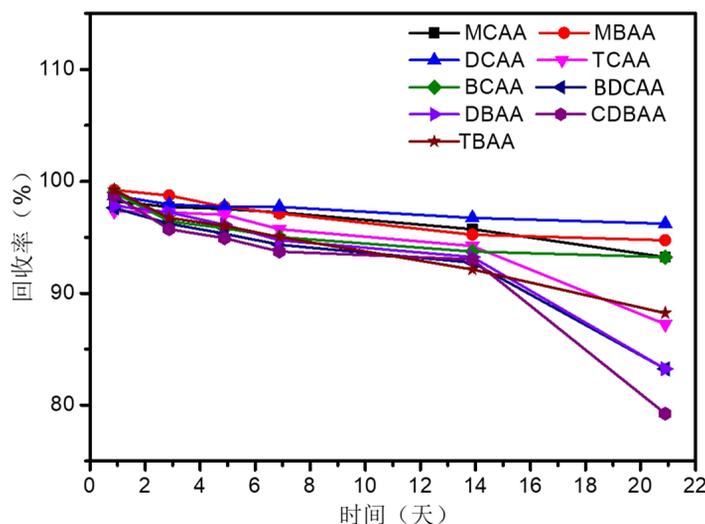


图 10 4 °C 下硅胶吸附管中目标化合物的回收率随时间变化的趋势图

水溶液中的目标化合物保存条件参照 HJ 758, 不再进行实验室验证, 标准编制组对硅胶吸附管中目标化合物的保存条件进行研究。向硅胶中加入目标化合物, 加标量为 20 μg, 在 4 °C 下避光保存, 分析硅胶中目标化合物随时间的变化情况, 具体见图 10。由图中可以看出, 当保存时间为 14 d 时, 目标化合物的回收率依然大于 90%。当保存时间为 21 d 时, BDCAA、DBAA 和 CDBAA 的回收率出现明显下降趋势。综合上述, 本标准规定: 样品采集后于 4°C 以下密封避光冷藏保存, 宜尽快分析; 若不能及时分析, 应在 14 d 内完成试样的制备。制备好的试样应在 7d 内完成测定。

#### 5.6.9 试样制备条件的选择

卤代乙酸进行衍生化处理后会生成相对容易气化的酯。衍生过程: 以 MTBE 或 TAME 为萃取剂, 在酸性条件下加盐强化萃取效率, 使卤代乙酸从水相进入到有机相。萃取液经水浴加热衍生化后, 生成沸点较低的卤代乙酸甲酯 (其沸点在 60 °C~70 °C), 进行气相色谱分析。所以, 试样的制备包括萃取和衍生两个重要过程。这两个前处理过程较复杂, 确定最佳前处理条件对于准确定量卤代乙酸非常重要。标准编制组参考了 EPA 552.3 和 HJ 758, 因 TAME 的价格较高, 标准编制组优先采用 MTBE 进行优化实验, 同时对萃取次数、衍生试剂用量、衍生时间和衍生温度进行了研究, 从而确定出试样制备的最佳方法。

##### (1) 萃取次数的确定

标准编制组参照 HJ 758 选用 MTBE 为萃取剂, 每次萃取振荡时间为 5 min, 静置分层, 对一次萃取和两次萃取的回收率进行比较, 结果见表 9。实验结果表明, MTBE 对 9 种卤代乙酸的萃取效率较高。一次萃取后, 除 MCAA、MBAA 和 DCAA 外, 其他 6 种卤代乙酸的回收率均能达到 90% 以上, 虽然 MTBE 对 MCAA 和 MBAA 的萃取效率较低, 但也

能达到 60%以上。当萃取两次后，总回收率均能达到 95%以上。因此，标准规定采用 MTBE 萃取的次数为两次。

表 9 9 种卤代乙酸萃取效率

回收率 目标化合物	第一次萃取 (%)	第二次萃取 (%)	总回收率 (%)
MCAA	60.6	38.2	98.8
MBAA	65.1	33.4	98.5
DCAA	89.1	12.2	101
TCAA	95.1	3.5	98.6
BCAA	92.9	4.1	97.0
BDCAA	95.9	2.8	98.7
DBAA	95.6	3.3	98.9
CDBAA	94.0	1.7	95.7
TBAA	97.1	3.9	101

### (2) 衍生试剂用量的优化

本标准参考HJ 758，选用10%硫酸-甲醇溶液作为衍生试剂，该试剂配制后易生成硫酸酯，因此需要临用现配。在衍生温度为50℃、衍生时间为2 h的条件下，研究了衍生试剂用量为3 ml、5 ml和10 ml时对目标化合物响应值的影响，具体见图11。实验结果表明，衍生试剂用量分别为3ml和5ml时，目标化合物的响应值没有明显变化，只有CDBAA和TBAA的响应值因为衍生试剂加入量增加而略有提高；当衍生试剂的加入量增加到10ml时，目标化合物的响应值反而下降。综合考虑目标化合物响应值变化及HJ 758中衍生试剂的用量（3 ml），最终选择衍生试剂加入量为3 ml。

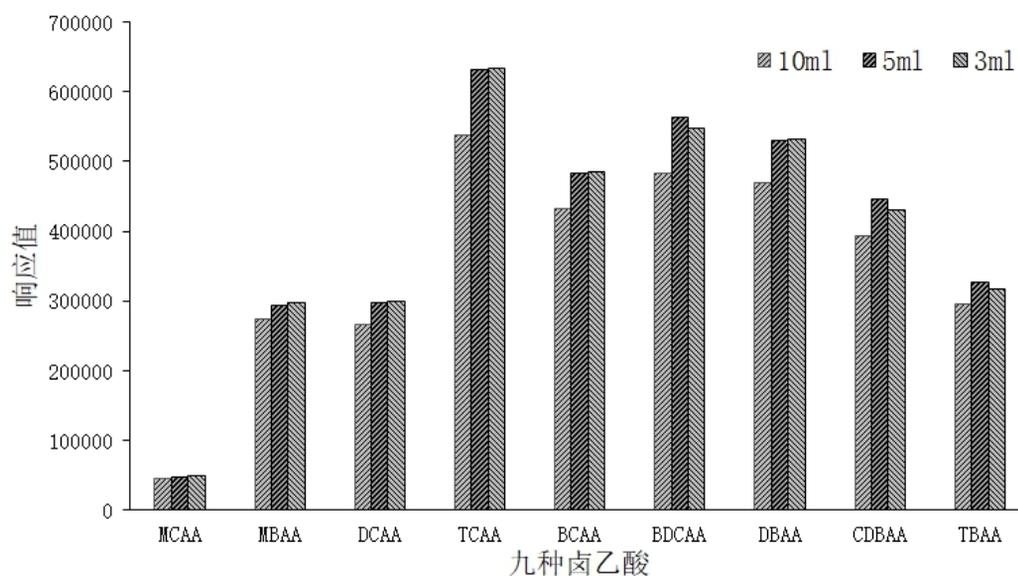


图 11 衍生试剂用量对目标化合物响应值的影响

### (3) 衍生时间的优化

衍生时间对酯化反应起重要作用，衍生时间太短会导致酯化反应不完全。加入 3ml 10%硫酸-甲醇溶液，在 50℃水浴条件下研究衍生时间分别为 1 h、2 h 和 3 h 时，对目标化合物响应值的影响结果见图 12。实验结果表明，衍生时间为 3 h 时，目标化合物的响应值最高，其中 BDCAA、CDBAA 和 TBAA 的响应值随衍生时间的延长变化较大，其余化合物的响应值随衍生时间的变化并不明显。综合 EPA 552.3 和 HJ 758，当衍生时间为 2 h 时，响应值能达到实验要求，最终确定衍生时间为 2 h。

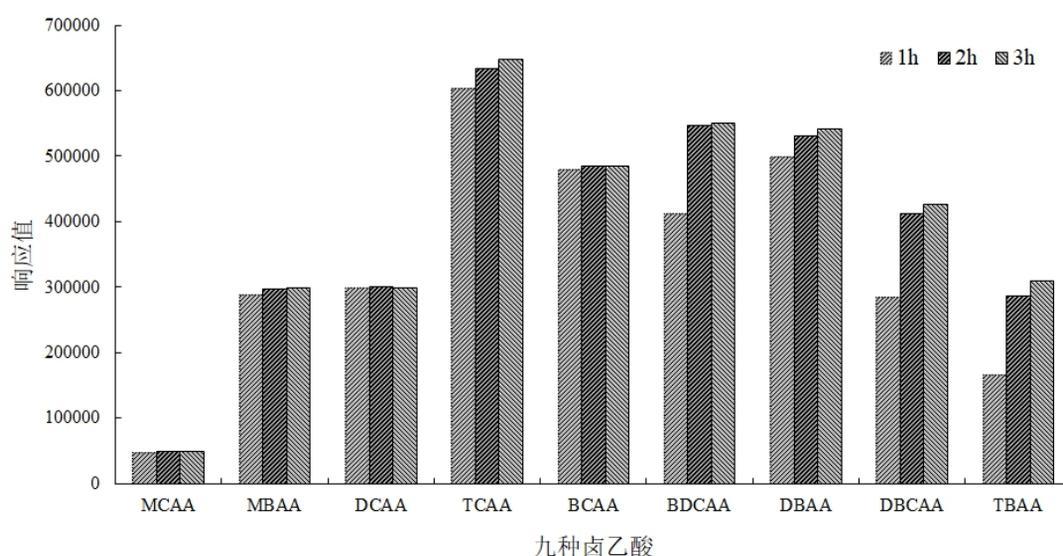


图 12 不同衍生时间对卤代乙酸的影响

#### (4) 衍生温度的优化

衍生温度同样对酯化反应有直接影响，衍生温度过低会导致酯化反应不完全。由于萃取剂 MTBE 沸点为 55.2℃，当水浴温度超过 55℃时，MTBE 会有不同程度的损失，因此研究水浴温度为 40℃和 50℃对测定结果响应值的影响，加入 3 ml 10%硫酸-甲醇溶液，衍生时间 2h，结果见图 13。实验结果表明，9 种卤代乙酸在衍生温度为 50℃时的响应值均高于 40℃的响应值，综合文献相关报道以及 HJ 758 方法，最终确定衍生温度为 50℃。

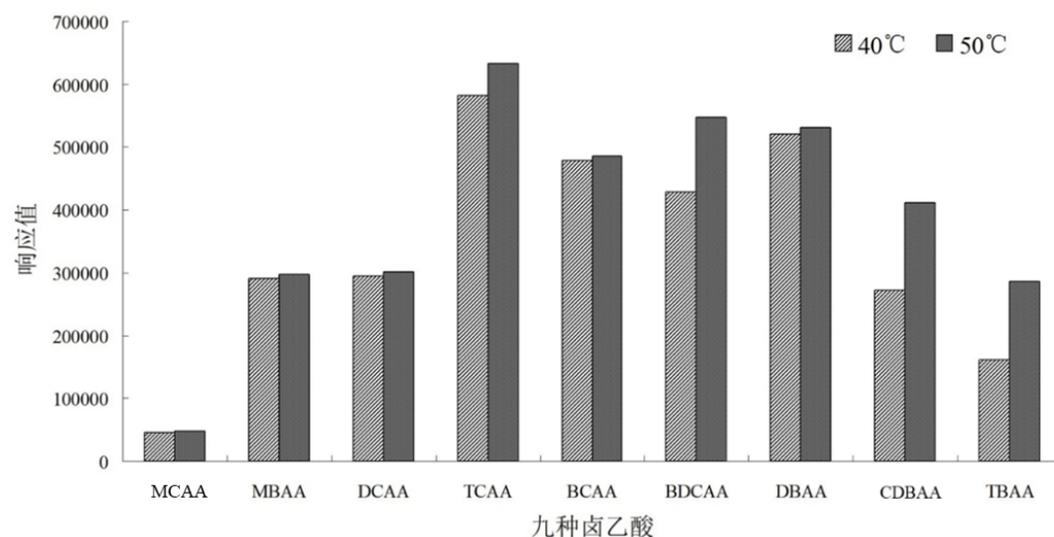


图 13 不同衍生温度对卤代乙酸的影响

#### 5.6.10 试样的制备

##### (1) 解吸

标准编制组参照 NIOSH Method 2008 采样方式在硅胶吸附管前端连接一个冲击式吸收瓶，根据实际情况，棕色冲击式吸收瓶内装实验用水体积以 25 ml 为宜。参照 GBZ/T 300.115-2017 采用实验用水解吸硅胶上的卤代乙酸。

将硅胶吸附管 A 段硅胶转入样品管，加入 5.0 ml 水，室温下超声 10 min，将水转移到 50 ml 具塞比色管中，再向样品管加入 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。

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

##### (2) 萃取和衍生化

标准编制组参照 HJ 758 中样品的制备步骤对溶液 A、B 和 C 进行萃取和衍生化。同时对萃取次数、衍生试剂用量、衍生时间和衍生温度进行了研究，从而确定出试样制备的最佳方法，具体见章节 5.6.9。

将溶液 A、B 和 C 分别转移至分液漏斗中，加入 2.5 ml 硫酸和 10.0 g 氯化钠，振荡至氯化钠完全溶解，加入 5.0 ml MTBE 振荡萃取 5 min，静置分层后收集下层水相，再加入 5.0 ml MTBE 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 具塞比色管中，加入 10  $\mu$ l 内标准溶液和 3.0 ml 硫酸-甲醇溶液，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，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，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。

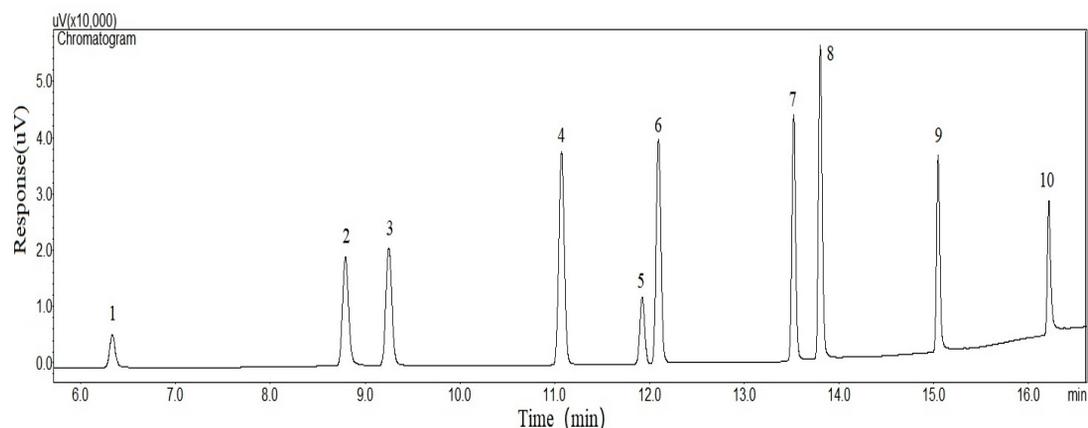
注：当试样浓度超出曲线上限时，应移取适量萃取液定容至 3.0 ml 后进行衍生化反应，并记录稀释倍数。

#### 5.7 分析步骤

##### 5.7.1 色谱柱的选择

美国 EPA 552 和 EPA 552.3 使用的色谱柱是 DB-1701 (30m $\times$ 0.25mm; 0.25 $\mu$ m)，EPA 552.1 使用的是 DB-1701 (30m $\times$ 0.32mm; 0.25 $\mu$ m)，两者仅色谱柱内径不相同。EPA 552.2 使用的色谱柱是 DB-5.625 (等效色谱柱 DB-5, 30 m $\times$ 0.25 mm; 0.25  $\mu$ m) 和 DB-1701 (30 m $\times$ 0.25 mm; 0.25  $\mu$ m)。HJ 758-2015 使用的色谱柱为 DB-1701 (30 m $\times$ 0.32mm; 0.25 $\mu$ m) 和 DB-5 (30m $\times$ 0.32mm; 0.25 $\mu$ m)，综合上述分析，色谱柱的型号主要为 DB-1701 和 DB-5，内径主要为 0.25 mm 和 0.32 mm，标准编制组首先对内径分别为 0.25 mm 和 0.32 mm 的 DB-1701 进行了色谱分析，内径为 0.32 mm 的色谱柱其分离度优于内径为 0.25 mm 的色谱柱，因此色谱柱的内径选择 0.32 mm。又对内径为 0.32 mm

的 DB-1701 和 DB-5 进行了色谱分析效果的比较, 结果见图 14 和图 15。由图可知, 内标及 9 种卤代乙酸在 DB-1701 上的分离效果优于 DB-5, 因此首选色谱柱的型号为 DB-1701 (30m×0.32mm; 0.25μm)。



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。

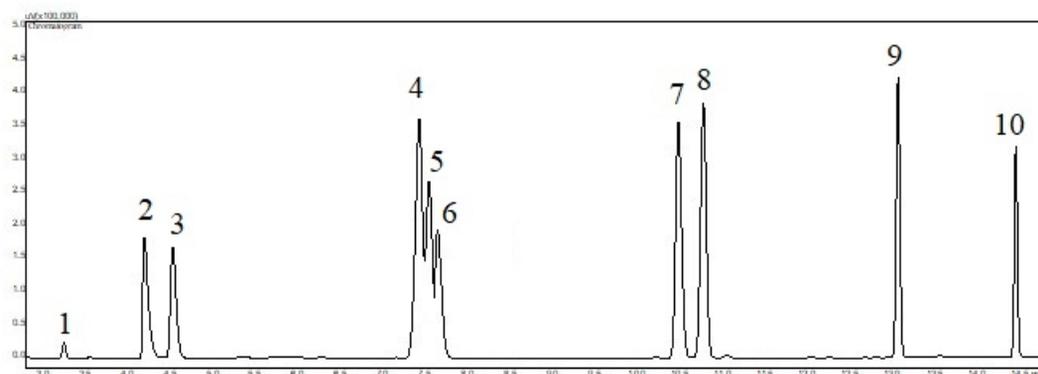
图 14 内标及 9 种 HAAs 在 DB-1701 柱 (30 m×0.32 mm; 0.25 μm) 的色谱图

DB-1701 柱固定相由 14%氰丙基苯基 (其中 7%氰丙基 7%苯基) /86%甲基聚硅氧烷组成, 属于中等极性色谱柱。由图 14 可见, DB-1701 柱中 9 种目标化合物得到较好的分离, 具体仪器分析参数如下:

进样口温度: 210℃; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1.0 μl。

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

检测器温度: 300℃; 载气: 氮气; 载气流速: 2.0 ml/min, 尾吹气流速: 60 ml/min。



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

图 15 内标及 9 种 HAA 在 DB-5 柱 (30 m×0.32 mm; 0.25 μm) 的色谱图

DB-5 柱的固定相为 5% 苯基 95% 二甲基聚硅氧烷。由图 15 可见, DB-5 柱不能对三氯乙酸、一溴一氯乙酸与内标物进行有效地分离。DB-5 柱的分离效果虽不及 DB-1701 柱, 但可对目标化合物进行辅助定性。具体仪器分析参数如下:

进样口温度: 200℃; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1.0 μl。

柱温: 35℃ 保持 5 min, 以 5℃/min 升至 60℃ 保持 2min, 再以 20℃/min 升至 200℃ 保持 5 min。

检测器温度: 260℃; 载气: 氮气; 载气流速: 2.0 ml/min, 尾吹气流速: 60 ml/min。

因此, 最终本标准选择 DB-1701 柱 (30m×0.32mm; 0.25μm), 或使用其他等效色谱柱。

### 5.7.2 气相色谱参考条件的确定

标准编制组参照 HJ 758-2015 和 EPA 552 对进样口温度、程序升温等色谱条件进行优化, 确定最佳色谱参考条件。

#### (1) 进样口温度的选择

研究进样口分别为 180℃、210℃、230℃、260℃ 对卤代乙酸测定的影响结果见图 16。由图可见, 随着进样口温度的升高, 目标化合物的峰面积有不同程度的降低。卤代乙酸酯均具有热不稳定性, 并且会发生脱羧反应转化为相应的卤代烃类, 尤其是含溴的卤代乙酸酯。进样口温度为 210℃ 时, 仪器对 BDCAA、DBAA、TBAA 的响应值相对较高, 当进样口温度继续升高时, 含溴的卤代乙酸酯响应值减低。故本标准选用仪器进样口的温度为 210℃。

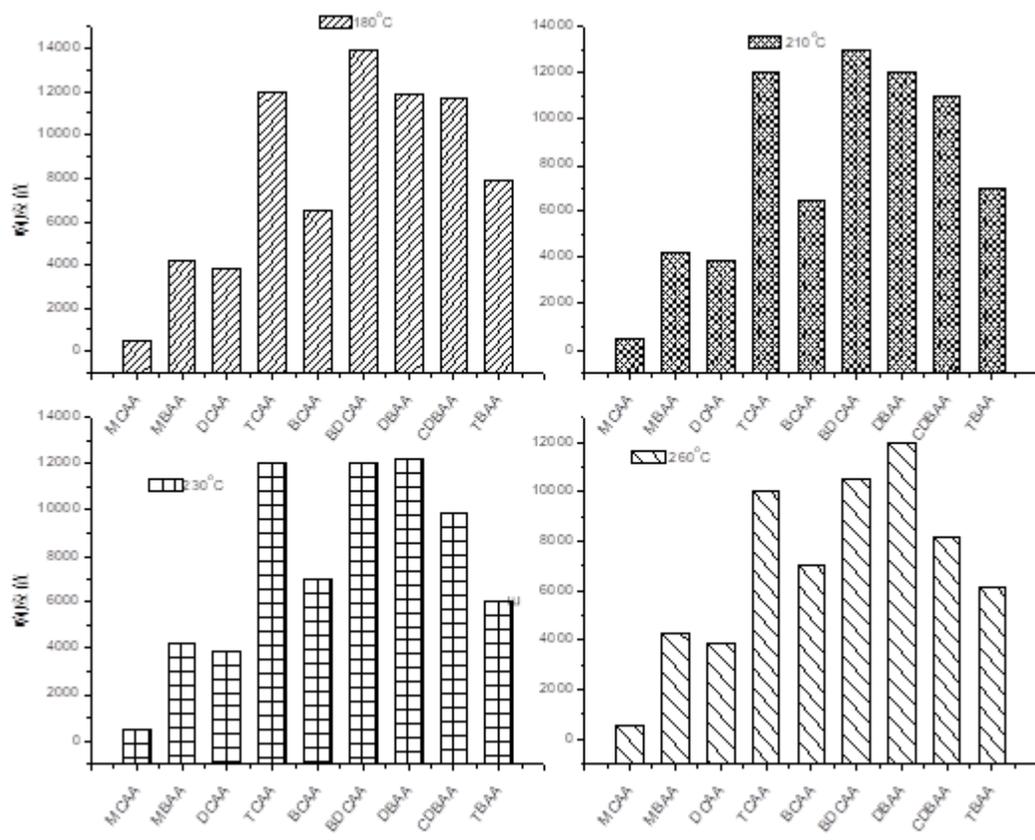


图 16 进样口温度对目标化合物响应值的影响

(2) 程序升温的优化

通过上面的试验选择了色谱柱的类型为 DB-1701 (30m×0.32mm; 0.25μm)，而不同的升温程序对目标化合物的分离效果也不相同，标准编制组采用三种不同气相色谱升温程序方案考察目标化合物分离的情况，具体方案见表 10。

表 10 三种程序升温过程

方法	初始温度	第一阶段升温	第二阶段升温	第三阶段升温	时间 (min)
1	35 °C (10 min)	2.5 °C /min→65 °C (0 min)	10 °C /min→85 °C (0 min)	20 °C /min→210 °C (5 min)	35
2	40 °C (5 min)	2.5 °C /min→65 °C (0 min)	10 °C /min→85 °C (0 min)	20 °C /min→205 °C (5 min)	28
3	40 °C (5 min)	5 °C /min→65 °C (0 min)	10 °C /min→85 °C (0 min)	20 °C /min→205 °C (5 min)	23

方法 1 为 EPA 552.3 推荐使用的程序升温，方法 2 为 HJ 758 推荐使用的程序升温。标准编制组发现，初始温度为 35 °C 和 40 °C 对实验结果没有明显影响，当初始温度为 35 °C 时会导致样品分析时间延长，所以确定初始温度为 40 °C。实验表明，提高第一阶段升温速

率对目标化合物峰的分离没有影响，却可以缩短分析时间，因此确定第一阶段升温速率为 5 °C/min。第二阶段和第三阶段升温参照 HJ 758 中的设定。最终确定本标准的程序升温过程为方法 3，优化后的色谱图见图 14。

### 5.7.3 工作曲线的建立

取一定量的卤代乙酸标准使用液于 50 ml 水中，配制质量分别为 0.1 µg、0.5 µg、2 µg、5 µg 和 10 µg 的标准系列溶液。加入 2.5 ml 硫酸，摇匀后迅速加入 10 g 氯化钠振荡溶解，随后加入 5.0ml MTBE，萃取 5min，静置。收集下层水相，再加入 5.0 ml MTBE 萃取一次，合并两次的萃取液。准确移取 3.0ml 萃取液至 10ml 比色管中，加入 2µl 内标溶液，再加入 3ml 硫酸-甲醇溶液，混匀，于 (50±2) °C 水浴中衍生 (120±10) min 后取出比色管，冷却至室温。加入 7ml 氯化钠溶液，拧紧瓶盖后摇匀，移除下层水相 (残留水相<0.3ml)。缓慢加入 1ml 饱和碳酸氢钠溶液，振荡并间断放气，移取 1.0ml 上层萃取液至 2ml 棕色进样瓶中，待分析。

分别由低到高将不同浓度的标准溶液注入气相色谱仪，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。卤代乙酸的质量与峰面积呈线性关系，其相关系数大于 0.995，线性良好。满足监测分析要求。具体见表 11。

表 11 工作曲线的保留时间及线性系数

化合物名称	保留时间 (min)	相关系数 (r)
MCAA	6.278	0.9980
MBAA	8.738	0.9981
DCAA	9.196	0.9950
TCAA	11.028	0.9951
BCAA	12.055	0.9950
BDCAA	13.494	0.9955
DBAA	13.774	0.9961
CDBAA	15.020	0.9960
TBAA	16.185	0.9968

### 5.7.4 现场空白试样

将同批次硅胶吸附管和装有 25 ml 水的棕色冲击式吸收瓶带至采样现场，打开其两端，不与烟气采样器连接，采样开始后封闭，按照与样品保存相同条件带回实验室。

### 5.7.5 实际样品调研和分析

经调研，以卤代乙酸作为原料、中间体和产品的企业共计80余家。其中，涉及一氯乙酸 (MCAA)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA)、一溴一氯乙酸 (BCAA)、二溴

乙酸（DBAA）、三溴乙酸（TBAA）的生产企业分别为47家、10家、7家、1家、1家及2家。在全国排污许可证管理平台和全国污染源信息共享与管理平台上，可以查询到相关信息的企业有18家，主要涉及石油化学、农药制造和化工等行业。因此，主要对这三个行业开展实际源的现场监测。

2020年受全国疫情的影响，江苏省南京环境监测中心、山东省生态环境监测中心和山东省聊城生态环境监测中心协助完成了当地实际源的采样工作，样品冷藏运回。标准编制组进行了样品加标分析，9种目标化合物的回收率在75.0%~108%范围内。不同类型的实际源样品采集及样品分析进一步验证了方法的适用性，具体见表12。

表12实际样品分析

HAAs 测定 结果	石油化学行业								
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
本底值 ( $\mu\text{g}$ )	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
加标量 ( $\mu\text{g}$ )	200	200	200	200	200	200	200	200	200
测定值 ( $\mu\text{g}$ )	156	162	166	174	168	158	178	166	186
回收率 (%)	78.0	81.0	83.0	87.0	84.0	79.0	89.0	83.0	93.0
HAAs 测定 结果	农药制造行业								
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
本底值 ( $\mu\text{g}$ )	1.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
加标量 ( $\mu\text{g}$ )	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
测定值 ( $\mu\text{g}$ )	1.54	0.49	0.51	0.41	0.47	0.46	0.49	0.54	0.53
回收率 (%)	106	98.0	102	82.0	94.0	92.0	98.0	108	106
HAAs 测定 结果	化工行业								
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
本底值 ( $\mu\text{g}$ )	2.53	1.18	0.452	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
加标量 ( $\mu\text{g}$ )	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
测定值 ( $\mu\text{g}$ )	3.28	1.99	1.29	0.845	0.852	1.08	1.05	0.943	0.962

回收率 (%)	75.0	81.0	83.8	84.5	85.2	108	105	94.3	96.2
------------	------	------	------	------	------	-----	-----	------	------

### 5.7.6 实验室内检出限和测定下限

本标准的检出限参照 HJ 168 的相关规定，因为空白试验中未检出目标化合物，所以连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，加标量分别为 0.02  $\mu\text{g}$  (MCAA)、0.01  $\mu\text{g}$  (MBAA、DCAA) 和 0.005  $\mu\text{g}$  (TCAA、BCAA、BDCAA、DBAA、CDBAA、TBAA)，平行测定 7 次，计算其标准偏差  $S$ 。用公式： $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$  (连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ) 进行计算。其中： $t_{(n-1, 0.99)}$  置信度为 99%、自由度为  $n-1$  时的  $t$  值； $n$  为重复分析的样品数。本标准的测定下限规定为 4 倍 MDL。

标准的方法验证开展时间为 2017 年，根据 HJ 168-2010 附录 A.1.1②空白试验中未检测出目标物质中的相关规定，针对多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。采样体积以 10 L (标准状态) 计，方法的检出限及测定下限见表 13。从表中得出，被分析物样品浓度在 3~5 倍检出限的占 88.9%，100% 被分析物样品浓度在 1~10 倍检出限范围内，符合 HJ 168-2010 的相关规定。

表 13 卤代乙酸的检出限和测定下限

HAAs		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.02	0.01	0.01	0.005	0.005
测定 结果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	3.6	1.3	1.3	0.7	0.8
	2	3.4	1.4	1.3	0.7	0.7
	3	3.4	1.5	1.4	0.6	0.6
	4	3.0	1.4	1.5	0.7	0.7
	5	3.1	1.3	1.2	0.8	0.7
	6	3.2	1.3	1.2	0.7	0.6
	7	3.1	1.6	1.4	0.6	0.6
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		3.3	1.4	1.4	0.7	0.7
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		1	0.3	0.3	0.2	0.2
测定下限( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		2.8	1.2	1.2	0.8	0.8

表 13 卤代乙酸的检出限和测定下限 (续)

HAAs		BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
加标量 (μg)		0.005	0.005	0.005	0.005
测定 结果 (μg/m <sup>3</sup> )	1	0.7	0.8	0.7	0.7
	2	0.6	0.7	0.7	0.6
	3	0.6	0.8	0.7	0.6
	4	0.6	0.8	0.5	0.8
	5	0.5	0.7	0.6	0.7
	6	0.5	0.7	0.6	0.6
	7	0.6	0.8	0.7	0.6
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.6	0.8	0.6	0.7
标准偏差 $S_i$ (μg/m <sup>3</sup> )		0.1	0.1	0.1	0.1
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限(μg/m <sup>3</sup> )		0.1	0.2	0.2	0.2
测定下限(μg/m <sup>3</sup> )		0.4	0.8	0.8	0.8

### 5.7.7 实验室内准确度

#### 5.7.7.1 实验室内精密度

向硅胶吸附管中分别加入 3 种不同浓度的标准溶液，使 9 种卤代乙酸的标准浓度分别为 0.050 mg/m<sup>3</sup>、1.00 mg/m<sup>3</sup>、16.0 mg/m<sup>3</sup>，采样体积以 10 L 计。萃取，衍生化后按照上述方法对三个不同浓度水平的卤代乙酸进行了测定。每个浓度水平的样品制备 6 个，9 种卤代乙酸的相对标准偏差分别为：4.9%~12%，0.7%~3.4%和 3.5%~8.6%。具体结果见表 14。

表 14 卤代乙酸空白加标精密度测定结果

名称	加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )						平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准 偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
MCAA	0.05	0.044	0.053	0.059	0.048	0.052	0.045	0.050	12
	1.00	1.02	1.04	1.02	1.03	1.05	1.02	1.03	1.2
	16.0	13.6	15.5	14.5	17.4	16.3	15.8	15.5	8.6
MBAA	0.05	0.057	0.052	0.051	0.046	0.049	0.053	0.051	7.3
	1.00	1.05	1.05	1.05	1.04	1.06	1.04	1.05	0.7
	16.0	15.6	14.8	15.5	17.6	16.4	15.9	16.0	5.9
DCAA	0.05	0.048	0.056	0.047	0.052	0.059	0.048	0.052	9.5
	1.00	1.03	1.04	1.04	1.03	1.05	1.04	1.04	0.7
	16.0	15.6	14.5	16.8	17.3	16.5	15.7	16.1	6.3
TCAA	0.05	0.046	0.049	0.052	0.051	0.048	0.052	0.050	4.9

名称	加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )						平均值 (mg/m <sup>3</sup> )	相对标准 偏差 RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
	1.00	0.94	0.95	0.95	0.95	0.96	0.95	0.95	0.7
	16.0	16.4	15.64	13.8	14.6	16.3	16.9	15.6	7.6
BCAA	0.05	0.052	0.059	0.047	0.051	0.046	0.047	0.050	9.7
	1.00	1.06	1.08	1.07	1.06	1.09	1.06	1.07	1.2
	16.0	14.6	14.1	15.7	16.3	16.9	15.3	15.5	6.7
BDCAA	0.05	0.054	0.058	0.048	0.049	0.053	0.042	0.051	11
	1.00	0.89	0.93	0.93	0.93	0.95	0.95	0.93	2.4
	16.0	15.7	15.7	14.8	17.4	16.7	16.4	16.1	5.7
DBAA	0.05	0.046	0.052	0.055	0.057	0.051	0.049	0.052	7.7
	1.00	0.89	0.90	0.90	0.90	0.91	0.90	0.90	0.7
	16.0	13.6	14.1	15.3	14.9	13.2	14.1	14.2	5.6
CDBAA	0.05	0.050	0.042	0.049	0.053	0.057	0.056	0.051	11
	1.00	1.02	1.06	1.06	1.07	1.09	1.10	1.07	2.6
	16.0	16.1	15.4	15.9	16.8	17.2	18.1	16.6	5.9
TBAA	0.05	0.044	0.047	0.049	0.052	0.057	0.046	0.049	9.6
	1.00	0.89	0.93	0.94	0.95	0.97	0.98	0.94	3.4
	16.0	15.8	15.8	15.8	16.2	17.2	15.9	16.1	3.5

### 5.7.7.2 实验室内正确度

正确度的确定采用实际样品加标回收率来测定，选取农药企业的有组织排放实际样品，加标量为0.050 mg/m<sup>3</sup>，采样体积以10 L（标准状态）计，具体测定结果见表15。

表 15 实际样品加标测试数据

平行号		实际样品					
		MCAA		MBAA		DCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.103	0.157	ND	0.051	ND	0.050
	2	0.112	0.163	ND	0.048	ND	0.049
	3	0.093	0.163	ND	0.049	ND	0.049
	4	0.096	0.147	ND	0.049	ND	0.049
	5	0.094	0.146	ND	0.050	ND	0.054
	6	0.108	0.152	ND	0.050	ND	0.054
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		0.101	0.154	ND	0.049	ND	0.051
加标量 $\mu$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		107		98.7		102	
平行号		实际样品					

		TCAA		BCAA		BDCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	ND	0.041	ND	0.047	ND	0.047
	2	ND	0.040	ND	0.045	ND	0.043
	3	ND	0.040	ND	0.046	ND	0.045
	4	ND	0.040	ND	0.045	ND	0.041
	5	ND	0.043	ND	0.048	ND	0.048
	6	ND	0.043	ND	0.049	ND	0.048
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.041	ND	0.047	ND	0.046
加标量 $\mu$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		83.0		93.4		91.3	
平行号		实际样品					
		DBAA		CDBAA		TBAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	ND	0.051	ND	0.056	ND	0.055
	2	ND	0.047	ND	0.052	ND	0.048
	3	ND	0.047	ND	0.053	ND	0.053
	4	ND	0.047	ND	0.053	ND	0.052
	5	ND	0.050	ND	0.055	ND	0.052
	6	ND	0.050	ND	0.056	ND	0.055
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.049	ND	0.054	ND	0.053
加标量 $\mu$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		97.4		108		105	

## 5.8 结果计算与表示

### 5.8.1 目标化合物定性

根据目标化合物的保留时间定性。

### 5.8.2 定量结果计算

按照公式 (1) 计算卤代乙酸的质量浓度 ( $\rho_i$ ):

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

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>;

$m_A$  —— 由工作曲线所得溶液 A 中目标化合物的质量,  $\mu\text{g}$ ;

$m_B$  —— 由工作曲线所得溶液 B 中目标化合物的质量,  $\mu\text{g}$ ;

$m_C$  —— 由工作曲线所得溶液 C 中目标化合物的质量,  $\mu\text{g}$ ;

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

$D_A$ ——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。

### 5.8.3 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。

## 5.9 质量保证和质量控制

### 5.9.1 空白

根据 HJ/T 397 和 HJ/T 373 的相关规定，每批次样品应做全程序空白样品，以确定结果的准确性。本标准规定每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）至少测定一个实验室空白和全程序空白样品，其测定结果应低于方法检出限。

### 5.9.2 空白加标

本标准以 9 种目标化合物的空白加标为基础，根据  $\bar{P} \pm 3S_P$  规定方法的空白加标回收率，6 家实验室的方法回收率范围为 60%~120%，本标准规定每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）至少做一个空白加标，空白加标各组分的回收率控制在 60%~120%。

### 5.9.3 校准

本标准 6 家验证数据中卤代乙酸的工作曲线的线性相关系数  $\geq 0.990$ 。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，测定结果与该点浓度的相对误差应在  $\pm 20\%$  之内，否则，应重新建立工作曲线。

### 5.9.4 内标

校准时，内标与工作曲线中间点内标峰面积的变化在 50%~150% 之间。此项条款来源于 EPA552.3，虽然该方法测定的是饮用水中的卤代乙酸类化合物和茅草枯，但是在仪器分析时此标准是可以借鉴的。

### 5.9.5 穿透实验

依据《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》（HJ/T 373-2007）规定：使用吸收瓶或吸附管系统采样时，吸收或吸附装置应尽可能靠近采样管出口，并采用多级吸收或吸附。当末级吸收或吸附检测结果大于吸收或吸附总量 10% 时，应重新设定采样参数进行监测。

本标准规定硅胶吸附管后端目标化合物的含量大于两段总和的 10%，表明吸附管发生穿透现象，应适当减少采样体积重新采样。

### 5.9.6 流量标准

根据《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)中的规定,烟气采样器在使用前应进行气密性检查和流量校准。流量的要求依据《烟气采样器技术条件》(HJ/T 47-1999),其精确度应不低于 2.5%。

## 5.10 注意事项

卤代乙酸能不可逆的吸附到氨基甲酸酯类的材质上(如塑料、橡胶),因此在采样过程中避免使用此类物质,可以用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的橡胶管作为连接管。

# 6 方法验证

## 6.1 方法验证方案

按照 HJ 168-2010 要求,组织 6 家有资质的实验室进行验证,编制方法验证报告。验证单位为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。

a) 方法检出限和测定下限: 6 家实验室以编制组统一寄送的卤代乙酸标准溶液进行空白加标测定。分别将卤代乙酸标准溶液加入到空白硅胶吸附采样管中,加入目标化合物的量分别为 0.02  $\mu\text{g}$  (MCAA)、0.01  $\mu\text{g}$  (MBAA、DCAA) 和 0.005  $\mu\text{g}$  (TCAA、BCAA、BDCAA、DBAA、CDBAA、TBAA),放置 1 h 后,按方法操作步骤及流程进行分析操作,平行测定 7 个加标样,计算其标准偏差  $S$ ,此时检出限  $\text{MDL}=S\times 3.143$ 。

按照 HJ 168 的规定,以 4 倍检出限为方法的测定下限。

b) 方法精密度: 6 家实验室以编制组统一寄送的卤代乙酸标准溶液进行空白加标测定。分别取 3 种不同浓度目标化合物溶液加入到硅胶吸附采样管中,加标浓度分别为 0.050  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、1.00  $\text{mg}/\text{m}^3$  和 16.0  $\text{mg}/\text{m}^3$  (采样体积以 10 L 计),放置 1 h 后,按方法操作步骤及流程进行分析操作,每个浓度平行测定 6 个空白加标样,分别计算样品浓度平均值、标准偏差和相对标准偏差。

c) 方法正确度: 编制组以 0.5 L/min 流量进行实际样品采集,每个样品采集时间为 20 min,共采集 72 个实际样品。将采集的全部样品进行合并,混匀,分样。样品共分为 6 组,每组 12 个,并将制备后的统一样品分别寄送给 6 家实验室进行加标回收率测定。

每家实验室在 12 个样品中任意选取 6 个样品直接进行浓度测定,另外 6 个样品加入卤代乙酸标准溶液进行加标回收率的测定,加标浓度为 0.050  $\text{mg}/\text{m}^3$  (采样体积以 10 L 计)。按照文本中规定的详细步骤进行样品的制备并分析,分别计算样品浓度平均值和加标回收率。

## 6.2 方法验证过程及结论

### 6.2.1 方法验证的主要工作过程

a) 筛选有资质的验证单位。向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液、验证样品和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

b) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

### 6.2.2 方法验证数据的取舍

a) 检出限：考虑到实验室间差异，检出限选取6家实验室测定的结果中的最大值。

b) 以本方法确定的4倍检出限为目标化合物的测定下限。

c) 本课题组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

d) 方法准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

### 6.2.3 方法验证结论

a) 检出限、测定下限：

取6家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，即：当采样体积为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>，经统计，6家实验室被分析物样品浓度在3~5倍检出限的占55.6%~77.8%，100%被分析物样品浓度在1~10倍检出限范围内，符合HJ 168-2010的相关规定。

HJ 168-2020规定各验证实验室确定的方法检出限为：按附录A.1.1方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。HJ 168-2010规定最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。由于本标准的方法验证开展时间为2017年，HJ 168-2020还未正式发布并实施，各验证单位未进行仪器检出限验证，因此本标准取6家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限。

b) 精密度：

6家实验室分别对加标浓度为0.050 mg/m<sup>3</sup>、1.00 mg/m<sup>3</sup>和16.0 mg/m<sup>3</sup>的空白样品进行6次重复测定，采样体积以10 L计。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：0.010 mg/m<sup>3</sup>~0.018 mg/m<sup>3</sup>、0.12 mg/m<sup>3</sup>~0.23 mg/m<sup>3</sup>和1.8 mg/m<sup>3</sup>~2.7 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.010 mg/m<sup>3</sup>~0.019 mg/m<sup>3</sup>、0.12 mg/m<sup>3</sup>~0.35 mg/m<sup>3</sup>和2.9 mg/m<sup>3</sup>~4.8 mg/m<sup>3</sup>。

c) 正确度：

6家实验室对加标浓度为0.050 mg/m<sup>3</sup>的实际样品进行6次重复测定，采样体积以10 L计。加标回收率为84.0%~116%，加标回收率最终值为92.0%±11.9%~107%±8.6%。

## 7 与开题报告的差异说明

本标准原名为《固定污染源排气 卤乙酸的测定 气相色谱法》。2017年3月，开题论证会上，专家建议将标准名称修改为《固定污染源废气 卤代乙酸的测定 气相色谱法》，采用“固定污染源废气”可与现行标准中监测类别表述一致；使用“卤代乙酸”能更准确表述目标化合物的名称。2023年5月10日，征求意见稿技术审查会上，专家建议将标准名称进一步修改为《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》，本标准可测定9种卤代乙酸类化合物，并不包括所有卤代乙酸类化合物，因此将标准名称限定为“一氯乙酸等9种卤代乙酸”。

## 8 标准实施建议

卤代乙酸作为原料或中间体广泛应用于医药、农药、染料、石油化学、合成树脂和有机合成等行业，对人体有潜在的致癌作用。目前，《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）规定废气中一氯乙酸的有组织排放限值为20 mg/m<sup>3</sup>，其他固定源大气污染物排放标准中未见卤代乙酸的限值规定，建议国家修订相关排放标准时，结合行业实际情况，考虑制定卤代乙酸的排放限值，使其在环境监察执法中有据可依。

## 9 标准征求意见稿技术审查情况

10 2023年5月10日，生态环境部环境标准研究所受生态环境部生态环境监测司委托组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会，经质询讨论，形成以下审查意见：1 将标准名称修改为《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》；2 完善采样加热要求，确认其他材质采样管适用性。进一步确认吸附管的要求，完善分析步骤的文字表述；3 完善方法原理中采样部分的表述。质量保证和质量控制章节补充采样器流量校准要求；4 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。通过标准征求意见稿技术审查会后，标准编制组根据技术审查会专家意见，补充了相关内容，并严格按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的要求，对文本和编制说明进行了规范性修改。

## 11 参考文献

- [1] GBZ 2.1-2019. 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素[S]. 北京，人民卫生出版社，2019.
- [2] GB 31571-2015. 石油化学工业污染物排放标准[S]. 北京，中国环境科学出版社，2015.
- [3] CJ/T 206-2005.城市供水水质标准[S]. 北京，中国环境科学出版社，2005.
- [4] GB 5749-2022.生活饮用水卫生标准[S]. 北京，人民卫生出版社，2022.

- [5]Office of Air Quality Planning and Standards (OAQPS), METHOD 18, Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography[S]. 14 January 2019
- [6] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), CHLOROACETIC ACID: METHOD 2008, Issue 2[S]. 15 August 1994.
- [7] EPA Method 308: Procedure for Determination of Methanol Emission from Stationary Sources[S]. 7 October 2020.
- [8] EPA Method 552: Determination of Haloacetic Acid and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture Detection[S]. 1 July 1990.
- [9] EPA Method 552.1: Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Ion-Exchange Liquid-Solid Extraction and GasChromatography with Electron Capture Detection[S]. 1 August 1992.
- [10]EPA Method 552.2: Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Ion-Exchange Liquid-Solid Extraction and GasChromatography with Electron Capture Detection[S]. 1 August 1995.
- [11] EPA Method 552.3 Revision 1.0: Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection[S]. July 2003
- [12] EPA Method 6251: Haloacetic acids and trichlorophenol in Water by Micro Liquid-Liquid Extraction GC Method[S]. 26 March 2020.
- [13] The European Standard EN ISO 23631, Water quality-determination of Dalapon, Trichloroacetic acid and selected haloacetic acids-method using gas chromatography (GC-ECD and/or GC-MS detection) after liquid-liquid extraction and derivatization[S]. 31 March 2006
- [14] Mason D W, Dillon H K, Glaser R A. Sampling and analytical methods for the determination of monochloroacetic acid in air[J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1986, 47(1):14-21.
- [15] Christopher S.A. Sá, Boaventura R A R, Pereira I B. Analysis of haloacetic acids in water and air (aerosols) from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD[J]. Environmental Letters, 2011, 47(4):176-183.
- [16] Kim D H, Choi J O, Kim M, et al. Determination of haloacetic acids in tap water by capillary electrophoresis with direct UV detection[J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2001, 24(1):47-55.
- [17] Kinani A, Olivier J, Roumiguères A, et al. A sensitive and specific solid-phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of 11 haloacetic acids in aqueous samples[J]. European Journal of Mass Spectrometry, 2018:24:375-383.
- [18] GBZ/T 300.115-2017. 工作场所空气有毒物质测定第115部分:氯乙酸[S]. 北京, 人民卫生出版社, 2017.

- [19] GB/T 5750.10-2023. 生活饮用水标准检验方法 第10部分：消毒副产物指标[S]. 北京, 人民卫生出版社, 2023.
- [20] HJ 758-2015. 水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法[S]. 北京, 中国环境科学出版社, 2015.
- [21] 黄卫红, 陈霞, 栾建平. 离子色谱法测定场所空气中 3 种卤代乙酸的方法研究[J]. 工业卫生与职业病, 2013, 39(6):373-375.
- [22] 邵生文, 梁禄. 作业场所空气中氯乙酸的气相色谱测定方法[J]. 工业卫生与职业病, 2000, 26(2):120-121.
- [23] 王勤, 邢燕. 工作场所空气中氯乙酸的溶剂萃取-衍生化气相色谱法测定[J]. 工业卫生与职业病, 2017, 43(1):73-75.

附件一

## 方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

项目负责人及职称：张万峰正高级工程师

通讯地址：哈尔滨市道里区建国街 68 号电话：0451-51019151

报告编写人及职称：颜焱高级工程师

报告日期：2017 年 12 月 4 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

表 1.1-1 参加验证的人员情况登记表

序号	验证单位	验证人员	
		姓名	职务/职称
1	黑龙江省生态环境监测中心	孙越天	工程师
		李经纬	工程师
2	黑龙江省大庆生态环境监测中心	王尚军	高级工程师
		连东	工程师
3	吉林省长春生态环境监测中心	张鹏	助工
		李仁声	助工
4	辽宁省鞍山生态环境监测中心	田靖	教授级高级工程师
		钟岩	工程师
5	黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心	赵永哲	室主任/高级工程师
		程卉	研究员级高级工程师
6	江苏省南京环境监测中心	王美飞	高工
		何青青	助工

表 1.1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
黑龙江省生态环境监测中心	气相色谱仪	岛津 GC-2010	221-47700-34	良好
	色谱柱	DB 1701, 30m, 0.32 $\mu$ m $\times$ 0.25mm	—	良好
黑龙江省大庆生态环境监测中心	气相色谱仪	岛津 GC-2010	C113240011496SA	良好
	色谱柱	DB 1701, 30m, 0.32 $\mu$ m $\times$ 0.25mm	USC132456H	良好
吉林省长春生态环境监测中心	气相色谱仪	岛津 GC-2010	C11314203142	良好
	色谱柱	DB 1701, 30m, 0.32 $\mu$ m $\times$ 0.25mm	—	良好
辽宁省鞍山生态环境监测中心	气相色谱仪	岛津 GC-2010	C11324233054CS	良好
	色谱柱	DB 1701, 30m, 0.32 $\mu$ m $\times$ 0.25mm	USC394421H	良好
黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测	气相色谱仪	Agilent Technologies 7890A GC system	CN 10916019	良好

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
中心	色谱柱	DB1701, 30m, 0.32μm×0.25mm	—	良好
江苏省南京环境 监测中心	气相色谱仪	岛津 GC-2010	J590	良好
	色谱柱	Rtx-1701, 30m×0.32mm×0.25μm	—	良好

表 1.1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲基叔丁基醚	CNW 公司,色谱纯	无	黑龙江省生态环境监测中心
甲醇	Fisher,色谱纯	无	
硫酸	国药集团, 优级纯		
氯化钠	国药集团, 优级纯	使用前于 400 °C 下 加热 4 h	
氢氧化钠	科密欧, 优级纯	无	
碳酸氢钠	科密欧, 优级纯	无	
甲基叔丁基醚	CNW 公司,色谱纯	无	黑龙江省大庆生态环境监测中心
甲醇	Fisher,色谱纯	无	
硫酸	国药集团, 优级纯		
氯化钠	国药集团, 优级纯	使用前于 400 °C 下加 热 4 h	
氢氧化钠	科密欧, 优级纯	无	
碳酸氢钠	科密欧, 优级纯	无	
甲基叔丁基醚	TEDLA 公司,色谱纯	无	吉林省长春生态环境监测中心
甲醇	Fisher,色谱纯	无	
硫酸	国药集团, 优级纯		
氯化钠	国药集团, 优级纯	使用前于 400 °C 下 加热 4 h	
氢氧化钠	科密欧, 优级纯	无	
碳酸氢钠	科密欧, 优级纯	无	
甲基叔丁基醚	CNW 公司,色谱纯	无	辽宁省鞍山生态环境监测中心
甲醇	Fisher,色谱纯	无	
硫酸	国药集团, 优级纯		
氯化钠	国药集团, 优级纯	使用前于 400 °C 下加	

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
		热 4 h	黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心
氢氧化钠	科密欧, 优级纯	无	
碳酸氢钠	科密欧, 优级纯	无	
甲基叔丁基醚	CNW 公司, 色谱纯	无	
甲醇	Fisher, 色谱纯	无	
硫酸	国药集团, 优级纯		
氯化钠	国药集团, 优级纯	使用前于 400 °C 下加热 4 h	
氢氧化钠	科密欧, 优级纯	无	
碳酸氢钠	科密欧, 优级纯	无	
甲基叔丁基醚	CNW 公司, 色谱纯	无	
甲醇	Fisher, 色谱纯	无	
硫酸	国药集团, 优级纯		
氯化钠	国药集团, 优级纯	使用前于 400 °C 下加热 4 h	
氢氧化钠	科密欧, 优级纯	无	
碳酸氢钠	科密欧, 优级纯	无	

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

以编制组统一寄送的标准溶液，配制空白加标样品进行检出限测定。废气采样体积以 10 L 计。

表 1.2-1 黑龙江省生态环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2017 年 10 月 13 日 单位：mg/m<sup>3</sup>，×10<sup>-3</sup>

HAAs		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA
加标量 (µg)		0.02	0.01	0.01	0.005	0.005
测定结果	1	3.8	1.7	1.4	0.6	0.7
	2	3.9	1.7	1.4	0.6	0.7
	3	4.0	1.5	1.2	0.7	0.7
	4	3.4	1.3	1.2	0.7	0.7
	5	3.7	1.8	1.2	0.6	0.6
	6	3.8	1.4	1.3	0.6	0.6
	7	2.9	1.9	1.1	0.6	0.7

平均值 $\bar{x}_i$		3.6	1.6	1.3	0.7	0.7
标准偏差 $S_i$		0.4	0.2	0.1	0.1	0.1
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		2	0.7	0.4	0.2	0.2
测定下限		8	2.8	1.6	0.8	0.8
HAAs		BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA	备注
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.005	0.005	0.005	0.005	
测定结果	1	0.7	0.6	0.8	0.5	
	2	0.8	0.6	0.8	0.7	
	3	0.7	0.5	0.8	0.8	
	4	0.7	0.5	0.8	1.0	
	5	0.5	0.4	0.7	0.6	
	6	0.6	0.4	0.8	0.8	
	7	0.7	0.5	0.7	0.9	
平均值 $\bar{x}_i$		0.7	0.5	0.8	0.7	
标准偏差 $S_i$		0.1	0.1	0.1	0.2	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限		0.2	0.3	0.2	0.5	
测定下限		0.8	1.2	0.8	2.0	

注： $i$  为实验室编号。

表 1.2-2 黑龙江省大庆生态环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

日期：2017年10月16日 单位： $\text{mg}/\text{m}^3, \times 10^{-3}$

HAAs		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.02	0.01	0.01	0.005	0.005
测定结果	1	2.7	1.3	1.3	0.5	0.5
	2	2.5	1.2	1.2	0.5	0.6
	3	2.5	1.4	1.3	0.6	0.6
	4	2.7	1.3	1.2	0.5	0.6
	5	2.9	1.3	1.3	0.6	0.6
	6	2.9	1.5	1.5	0.5	0.7
	7	3.0	1.3	1.4	0.5	0.6
平均值 $\bar{x}_i$		2.7	1.3	1.3	0.6	0.6
标准偏差 $S_i$		0.2	0.1	0.1	0.1	0.1

$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		0.6	0.3	0.3	0.2	0.2
测定下限		2.4	1.2	1.2	0.8	0.8
HAAs		BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA	备注
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.005	0.005	0.005	0.005	
测定结果	1	0.6	0.6	0.7	0.7	
	2	0.6	0.6	0.7	0.6	
	3	0.6	0.7	0.7	0.7	
	4	0.6	0.8	0.9	0.8	
	5	0.6	0.6	0.7	0.7	
	6	0.7	0.6	0.8	0.7	
	7	0.8	0.6	0.6	0.6	
平均值 $\bar{x}_i$		0.6	0.7	0.7	0.7	
标准偏差 $S_i$		0.1	0.1	0.1	0.1	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限		0.3	0.2	0.3	0.2	
测定下限		1.2	0.8	1.2	0.8	

注： $i$  为实验室编号。

表 1.2-3 吉林省长春生态环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2017年10月17日 单位： $\text{mg}/\text{m}^3, \times 10^{-3}$

HAAs		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.02	0.01	0.01	0.005	0.005
测定结果	1	3.3	1.5	1.2	0.7	0.6
	2	3.3	1.3	1.2	0.8	0.6
	3	3.4	1.4	1.2	0.7	0.7
	4	3.1	1.3	1.3	0.8	0.8
	5	2.9	1.7	1.3	0.6	0.7
	6	3.2	1.5	1.4	0.7	0.7
	7	2.6	1.5	1.7	0.8	0.6
平均值 $\bar{x}_i$		3.1	1.4	1.3	0.7	0.7
标准偏差 $S_i$		0.3	0.1	0.2	0.1	0.1
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143

检出限		0.9	0.4	0.5	0.2	0.2
测定下限		3.6	1.6	2.0	0.8	0.8
HAA <sub>s</sub>		BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA	备注
加标量 (μg)		0.005	0.005	0.005	0.005	
测定结果	1	0.8	0.6	0.8	0.6	
	2	0.8	0.6	0.8	0.8	
	3	0.7	0.5	0.7	0.5	
	4	0.7	0.5	0.8	0.7	
	5	0.9	0.6	0.7	0.7	
	6	0.8	0.5	0.6	0.9	
	7	0.8	0.8	0.8	0.6	
平均值 $\bar{x}_i$		0.8	0.6	0.7	0.7	
标准偏差 $S_i$		0.1	0.1	0.1	0.1	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限		0.2	0.3	0.3	0.4	
测定下限		0.8	1.2	1.2	1.6	

注： $i$  为实验室编号。

表 1.2-4 辽宁省鞍山生态环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2017年10月16日 单位： $\text{mg}/\text{m}^3, \times 10^3$

HAA <sub>s</sub>		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA
加标量 (μg)		0.02	0.01	0.01	0.005	0.005
测定结果	1	3.2	2.0	1.8	0.8	0.9
	2	3.4	1.7	1.8	0.9	0.8
	3	3.0	1.8	1.3	0.6	0.7
	4	2.9	1.8	1.3	0.8	0.7
	5	3.5	1.6	1.2	0.9	0.7
	6	3.2	1.8	1.6	0.7	0.6
	7	3.1	1.5	1.3	0.7	0.6
平均值 $\bar{x}_i$		3.2	1.7	1.4	0.8	0.7
标准偏差 $S_i$		0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		0.7	0.5	0.8	0.4	0.3

测定下限		2.8	2.0	3.2	1.6	1.2
HAAs		BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA	备注
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.005	0.005	0.005	0.005	
测定结果	1	0.9	0.7	0.8	0.7	
	2	0.8	0.9	0.7	0.7	
	3	0.8	0.7	0.5	0.8	
	4	0.8	0.7	0.6	0.8	
	5	0.7	0.8	0.5	0.8	
	6	0.8	0.7	0.5	0.7	
	7	0.7	0.7	0.8	0.7	
平均值 $\bar{x}_i$		0.8	0.7	0.6	0.7	
标准偏差 $S_i$		0.1	0.1	0.1	0.1	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限		0.2	0.2	0.5	0.2	
测定下限		0.8	0.8	2.0	0.8	

注： $i$  为实验室编号。

表 1.2-5 黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2017年10月17日 单位： $\text{mg}/\text{m}^3, \times 10^{-3}$

HAAs		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.02	0.01	0.01	0.005	0.005
测定结果	1	3.4	1.9	1.4	0.7	0.6
	2	3.7	1.8	1.6	0.9	0.6
	3	3.8	2.1	1.7	0.8	0.8
	4	3.3	1.8	1.6	0.6	0.7
	5	4.2	1.7	1.9	0.8	0.6
	6	3.9	2.0	1.6	0.8	0.7
	7	3.6	1.6	1.6	0.8	0.7
平均值 $\bar{x}_i$		3.7	1.8	1.6	0.8	0.7
标准偏差 $S_i$		0.3	0.2	0.2	0.1	0.1
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		1	0.5	0.5	0.3	0.3
测定下限		4	2.0	2.0	1.2	1.2

HAAs		BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA	备注
加标量 (μg)		0.005	0.005	0.005	0.005	
测定结果	1	0.6	0.7	0.5	0.5	
	2	0.6	0.8	0.6	0.6	
	3	0.7	0.6	0.7	0.6	
	4	0.6	0.7	0.6	0.6	
	5	0.6	0.8	0.7	0.6	
	6	0.7	0.7	0.6	0.7	
	7	0.8	0.7	0.7	0.6	
平均值 $\bar{x}_i$		0.7	0.7	0.6	0.6	
标准偏差 $S_i$		0.1	0.1	0.1	0.1	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限		0.3	0.2	0.2	0.2	
测定下限		1.2	0.8	0.8	0.8	

注:  $i$  为实验室编号。

表 1.2-6 江苏省南京环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2017年10月16日 单位:  $\text{mg}/\text{m}^3, \times 10^{-3}$

HAAs		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA
加标量 (μg)		0.02	0.01	0.01	0.005	0.005
测定结果	1	2.1	1.2	1.3	0.8	0.7
	2	1.9	1.0	1.1	0.8	0.8
	3	1.8	1.0	1.4	0.8	0.8
	4	1.8	1.3	1.1	0.8	0.7
	5	2.3	1.1	1.1	0.6	0.4
	6	2.1	1.1	1.4	0.7	0.8
	7	2.1	1.2	1.2	0.7	0.6
平均值 $\bar{x}_i$		2.0	1.1	1.2	0.7	0.7
标准偏差 $S_i$		0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		0.6	0.4	0.4	0.3	0.4
测定下限		2.4	1.6	1.6	1.2	2.0
HAAs		BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA	备注
加标量 (μg)		0.005	0.005	0.005	0.005	

测定结果	1	0.7	0.7	0.7	0.5	
	2	0.8	0.8	0.5	0.6	
	3	0.6	0.5	0.6	0.7	
	4	0.8	0.6	0.7	0.6	
	5	0.6	0.6	0.6	0.6	
	6	0.7	0.6	0.6	0.6	
	7	0.7	0.7	0.7	0.6	
平均值 $\bar{x}_i$		0.7	0.7	0.6	0.6	
标准偏差 $S_i$		0.1	0.1	0.1	0.1	
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限		0.2	0.3	0.2	0.2	
测定下限		1.0	1.2	0.8	0.6	

注： $i$  为实验室编号。

### 1.3 方法精密度测试数据

以编制组统一寄送的标准溶液，自行配制浓度为 0.050 mg/m<sup>3</sup>、1.00 mg/m<sup>3</sup>、16.0 mg/m<sup>3</sup> 的空白加标样品进行精密度测定。废气采样体积以 10 L 计。

表 1.3-1 黑龙江省生态环境监测中心方法精密度测试数据表

测试日期：2017 年 10 月 13 日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定结果	1	0.052	1.15	16.2	0.046	1.05	18.7	0.053	1.05	16.5
	2	0.049	1.16	17.3	0.052	1.06	19.0	0.045	1.06	14.8
	3	0.054	1.03	17.5	0.055	0.89	18.5	0.057	1.07	17.1
	4	0.056	0.97	17.7	0.041	0.93	17.4	0.047	1.01	15.7
	5	0.047	1.04	16.3	0.049	1.05	16.3	0.051	1.02	15.1
	6	0.043	1.06	18.4	0.052	1.02	16.8	0.049	1.02	16.4
平均值 $\bar{x}_i$		0.050	1.07	17.2	0.049	1.00	17.8	0.050	1.04	15.9
标准偏差 $S_i$		0.005	0.07	0.8	0.005	0.07	1.1	0.004	0.02	0.9
$RSD_i$ (%)		9.6	6.9	4.9	11	7.2	6.2	8.6	2.4	5.6
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定	1	0.044	1.15	17.1	0.043	0.94	16.2	0.053	0.99	17.9

结果	2	0.045	1.07	16.2	0.048	0.95	15.6	0.055	0.99	17.0
	3	0.044	1.03	17.3	0.048	1.06	17.5	0.048	1.00	17.3
	4	0.051	0.95	16.9	0.053	0.87	16.9	0.046	0.95	16.9
	5	0.042	0.92	17.5	0.055	0.96	14.9	0.051	0.95	18.4
	6	0.041	1.05	16.4	0.052	0.83	14.6	0.052	0.95	18.4
平均值 $\bar{x}_i$		0.044	1.03	16.9	0.050	0.94	16.0	0.051	0.97	17.6
标准偏差 $S_i$		0.004	0.08	0.5	0.004	0.08	1.1	0.003	0.02	0.7
$RSD_i$ (%)		7.9	8.1	3.0	8.7	8.5	7.0	6.5	2.5	3.9
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.045	1.03	16.2	0.050	1.09	16.7	0.044	0.95	16.1
	2	0.041	1.04	15.2	0.046	1.12	17.2	0.052	1.04	17.2
	3	0.046	1.08	17.5	0.051	1.17	18.7	0.051	1.16	16.5
	4	0.047	0.94	16.7	0.048	1.10	17.2	0.047	1.00	17.2
	5	0.051	0.99	15.5	0.051	1.12	18.8	0.048	1.12	18.3
	6	0.051	0.87	14.8	0.047	1.12	16.5	0.055	1.1	16.3
平均值 $\bar{x}_i$		0.047	0.99	16.0	0.049	1.12	17.5	0.050	1.06	16.9
标准偏差 $S_i$		0.004	0.08	1.0	0.002	0.03	1.0	0.004	0.08	0.8
$RSD_i$ (%)		8.1	7.7	6.5	4.4	2.5	5.7	8.0	7.5	4.8

表 1.3-2 黑龙江省大庆生态环境监测中心方法精密度测试数据表

测试日期：2017年10月16日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.046	1.05	17.0	0.051	0.93	14.5	0.046	1.13	13.6
	2	0.051	1.14	14.9	0.053	0.87	14.8	0.048	1.11	13.8
	3	0.048	1.09	15.4	0.048	0.91	14.9	0.049	1.13	14.8
	4	0.046	1.06	15.1	0.046	0.93	15.6	0.051	1.12	13.9
	5	0.052	1.18	16.1	0.052	0.89	15.2	0.056	1.15	15.2
	6	0.049	0.97	16.2	0.045	0.94	16.1	0.053	1.14	13.7

平均值 $\bar{x}_i$		0.049	1.08	15.8	0.049	0.91	15.2	0.051	1.13	14.2
标准偏差 $S_i$		0.003	0.07	0.8	0.003	0.03	0.6	0.004	0.01	0.7
$RSD_i$ (%)		5.1	6.8	5.0	6.7	3.0	3.8	7.2	1.3	4.7
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.043	0.93	16.4	0.053	1.04	16.7	0.042	1.04	17.9
	2	0.041	0.87	14.9	0.051	1.05	16.2	0.046	1.14	17.2
	3	0.045	0.95	14.8	0.049	1.04	17.2	0.052	1.04	16.8
	4	0.043	0.91	14.6	0.054	1.11	16.4	0.051	1.11	17.7
	5	0.045	0.84	14.4	0.056	1.12	17.3	0.045	1.15	17.6
	6	0.048	0.95	16.8	0.056	1.12	16.8	0.049	1.11	16.9
平均值 $\bar{x}_i$		0.047	0.91	15.3	0.053	1.08	16.8	0.048	1.10	17.3
标准偏差 $S_i$		0.004	0.04	1.0	0.003	0.04	0.4	0.004	0.05	0.4
$RSD_i$ (%)		8.7	4.9	6.6	5.2	3.7	2.6	8.1	4.4	2.5
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.057	1.08	14.9	0.051	1.16	17.5	0.042	1.09	18.2
	2	0.057	1.09	14.2	0.046	1.13	17.6	0.048	1.13	18.1
	3	0.053	1.08	14.2	0.057	1.16	16.9	0.051	1.02	17.9
	4	0.054	1.14	15.2	0.052	1.14	17.2	0.051	1.19	16.3
	5	0.051	1.14	14.9	0.044	1.06	17.1	0.045	1.17	17.2
	6	0.051	1.13	15.3	0.049	1.09	17.0	0.045	1.14	18.1
平均值 $\bar{x}_i$		0.054	1.11	14.8	0.050	1.12	17.2	0.047	1.12	17.6
标准偏差 $S_i$		0.003	0.03	0.5	0.005	0.04	0.3	0.004	0.06	0.8
$RSD_i$ (%)		5.0	2.7	3.2	9.3	3.6	1.7	7.7	5.4	4.3

表 1.3-3 吉林省长春生态环境监测中心方法精密度测试数据表

测试日期：2017年10月17日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定	1	0.043	0.86	19.0	0.052	0.97	14.8	0.053	0.82	15.0

结果	2	0.049	0.99	17.6	0.053	0.97	15.8	0.051	0.86	14.2
	3	0.046	1.01	18.7	0.059	0.97	14.2	0.059	0.91	15.7
	4	0.052	1.02	17.2	0.051	1.05	15.5	0.058	0.86	15.4
	5	0.057	1.03	17.3	0.057	1.06	14.5	0.054	0.83	14.6
	6	0.051	1.04	18.5	0.055	1.03	14.9	0.052	0.83	15.1
平均值 $\bar{x}_i$		0.050	0.99	18.1	0.055	1.01	15.0	0.055	0.85	15.0
标准偏差 $S_i$		0.005	0.07	0.8	0.003	0.04	0.6	0.003	0.03	0.5
$RSD_i$ (%)		9.8	6.7	4.2	5.7	4.3	4.0	6.0	3.9	3.5
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.056	0.81	14.1	0.042	0.91	13.9	0.043	1.17	18.4
	2	0.054	0.81	14.9	0.042	0.93	14.3	0.049	1.14	18.7
	3	0.049	0.81	14.5	0.046	0.91	15.1	0.046	1.14	19.1
	4	0.057	0.86	14.2	0.048	0.97	13.7	0.046	1.11	18.5
	5	0.058	0.86	14.3	0.046	0.97	14.2	0.048	1.13	18.1
	6	0.052	0.84	13.9	0.047	0.98	13.5	0.047	1.16	17.7
平均值 $\bar{x}_i$		0.056	0.83	14.3	0.045	0.95	14.1	0.047	1.14	18.4
标准偏差 $S_i$		0.003	0.02	0.4	0.003	0.03	0.6	0.002	0.02	0.5
$RSD_i$ (%)		6.2	3.0	2.5	5.7	3.4	4.0	4.5	1.9	2.6
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.043	0.94	14.2	0.055	1.05	16.6	0.052	0.95	18.6
	2	0.056	0.85	13.6	0.055	1.07	16.9	0.047	1.07	17.1
	3	0.044	0.94	12.9	0.051	1.06	17.2	0.046	1.05	18.2
	4	0.055	0.93	14.5	0.054	1.10	16.1	0.053	1.04	17.6
	5	0.057	0.82	13.7	0.051	1.11	15.7	0.052	1.10	17.3
	6	0.054	0.89	13.3	0.056	1.10	17.1	0.043	0.99	17.8
平均值 $\bar{x}_i$		0.052	0.90	13.7	0.054	1.08	16.6	0.049	1.03	17.8
标准偏差 $S_i$		0.006	0.05	0.6	0.002	0.02	0.6	0.004	0.05	0.6
$RSD_i$ (%)		13	5.7	4.3	4.0	2.3	3.6	8.3	5.3	3.3

表 1.3-4 辽宁省鞍山生态环境监测中心方法精密度测试数据表

测试日期：2017年10月16日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.055	1.11	17.7	0.050	1.02	17.0	0.055	0.87	16.0
	2	0.057	1.12	17.2	0.059	1.03	16.3	0.058	0.88	16.1
	3	0.057	1.10	16.2	0.059	1.02	15.5	0.055	0.88	15.7
	4	0.055	1.04	16.4	0.058	0.99	17.6	0.055	0.93	17.2
	5	0.053	1.05	16.4	0.055	0.86	16.0	0.057	1.02	17.2
	6	0.055	1.05	16.7	0.052	0.91	16.7	0.054	0.84	18.1
平均值 $\bar{x}_i$		0.055	1.08	16.8	0.056	0.97	16.5	0.056	0.90	16.7
标准偏差 $S_i$		0.002	0.04	0.6	0.004	0.07	0.8	0.002	0.06	0.9
$RSD_i$ (%)		2.7	3.3	3.5	6.9	7.2	4.6	2.7	7.1	5.4
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.059	0.92	17.5	0.050	0.95	18.4	0.045	1.04	15.1
	2	0.060	0.93	17.0	0.050	0.96	17.5	0.045	1.06	15.8
	3	0.058	0.92	17.8	0.045	0.95	17.1	0.055	1.15	14.5
	4	0.058	0.89	17.8	0.050	0.84	15.5	0.056	1.01	16.5
	5	0.060	1.01	16.5	0.055	0.89	16.6	0.050	1.12	15.5
	6	0.060	0.89	17.3	0.050	0.97	16.8	0.055	1.02	16.4
平均值 $\bar{x}_i$		0.059	0.93	17.3	0.050	0.93	17.0	0.051	1.07	15.6
标准偏差 $S_i$		0.001	0.04	0.5	0.003	0.05	1.0	0.005	0.06	0.8
$RSD_i$ (%)		1.7	4.8	3.0	6.3	5.5	5.6	10.0	5.3	4.9
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.050	1.02	15.8	0.055	1.16	17.1	0.050	1.01	15.9
	2	0.050	1.05	16.5	0.055	1.17	16.7	0.055	1.02	17.6
	3	0.045	0.97	15.1	0.045	1.15	17.0	0.050	1.00	16.8
	4	0.053	0.93	15.9	0.045	1.05	17.2	0.050	0.94	16.6
	5	0.050	1.12	15.8	0.055	1.10	16.2	0.054	0.98	17.7
	6	0.045	1.04	17.0	0.052	1.09	17.6	0.055	1.04	15.8
平均值 $\bar{x}_i$		0.049	1.02	16.0	0.051	1.12	17.0	0.052	1.00	16.7

标准偏差 $S_i$	0.003	0.07	0.7	0.005	0.05	0.5	0.003	0.03	0.8
$RSD_i$ (%)	6.5	6.5	4.1	9.6	4.2	2.8	4.9	3.5	4.8

表 1.3-5 黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心方法精密度测试数据表

测试日期：2017 年 10 月 17 日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.045	1.17	18.5	0.050	1.02	17.8	0.042	0.93	13.5
	2	0.056	1.11	18.3	0.045	0.99	17.2	0.045	0.88	14.6
	3	0.050	1.10	17.0	0.055	0.96	16.3	0.047	0.82	14.1
	4	0.043	1.04	16.8	0.050	0.99	17.5	0.045	0.84	13.5
	5	0.057	1.05	17.2	0.060	1.03	16.9	0.044	0.92	14.6
	6	0.054	1.08	17.5	0.050	1.02	16.8	0.050	0.87	13.4
平均值 $\bar{x}_i$		0.051	1.09	17.5	0.052	1.00	17.1	0.046	0.88	14.0
标准偏差 $S_i$		0.006	0.05	0.7	0.005	0.03	0.5	0.003	0.04	0.6
$RSD_i$ (%)		12	4.3	4.1	10	2.6	3.2	6.0	4.9	4.0
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.050	1.12	17.9	0.045	0.92	18.8	0.055	0.95	15.4
	2	0.055	0.93	17.4	0.050	0.93	17.8	0.050	1.12	16.1
	3	0.043	1.05	18.2	0.055	0.95	17.5	0.055	1.05	14.6
	4	0.055	0.90	18.2	0.050	0.87	15.8	0.045	0.92	16.8
	5	0.055	0.89	16.8	0.055	0.83	16.7	0.045	1.01	15.8
	6	0.047	0.92	17.6	0.049	0.88	17.1	0.051	1.07	16.5
平均值 $\bar{x}_i$		0.051	0.97	17.7	0.051	0.90	17.3	0.050	1.02	15.9
标准偏差 $S_i$		0.005	0.09	0.5	0.004	0.04	1.0	0.004	0.08	0.8
$RSD_i$ (%)		10	9.7	3.0	7.6	5.0	5.8	9.0	7.4	5.0
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定	1	0.050	0.87	16.2	0.045	1.13	17.4	0.050	1.00	16.2
	2	0.050	0.89	17.0	0.055	1.08	15.0	0.055	1.02	16.9

结果	3	0.046	0.87	15.9	0.045	0.98	14.7	0.045	0.99	15.5
	4	0.050	0.85	16.6	0.055	1.09	15.9	0.050	0.91	16.5
	5	0.055	0.86	16.2	0.055	1.10	16.5	0.051	0.97	18.0
	6	0.045	0.86	17.4	0.050	1.09	14.0	0.050	0.94	16.1
平均值 $\bar{x}_i$		0.049	0.87	16.5	0.051	1.08	15.6	0.050	0.97	16.5
标准偏差 $S_i$		0.004	0.01	0.6	0.005	0.05	1.3	0.003	0.04	0.9
$RSD_i$ (%)		7.2	1.6	3.4	9.7	4.7	8.2	6.4	4.2	5.3

表 1.3-6 江苏省南京环境监测中心方法精密度测试数据表

测试日期：2017 年 10 月 16 日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.055	1.11	17.1	0.055	0.97	18.7	0.043	0.98	17.7
	2	0.057	1.12	16.5	0.047	0.99	18.1	0.045	1.07	17.8
	3	0.051	1.10	16.6	0.052	1.00	18.1	0.049	1.08	17.3
	4	0.055	1.16	17.2	0.050	1.00	18.6	0.045	1.08	18.9
	5	0.048	1.13	15.2	0.053	1.06	17.6	0.053	1.14	19.0
	6	0.052	1.05	13.1	0.045	1.08	16.5	0.055	1.15	17.6
平均值 $\bar{x}_i$		0.053	1.11	16.0	0.050	1.02	17.9	0.048	1.08	18.0
标准偏差 $S_i$		0.003	0.04	1.6	0.004	0.04	0.8	0.005	0.06	0.7
$RSD_i$ (%)		6.2	3.3	9.8	7.5	4.2	4.5	10.0	5.6	4.0
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.051	0.81	16.4	0.055	0.91	16.7	0.045	0.91	16.6
	2	0.052	0.86	16.6	0.047	0.97	17.0	0.050	0.97	17.4
	3	0.055	0.86	17.5	0.045	0.97	16.3	0.045	0.97	16.0
	4	0.045	0.86	16.9	0.055	0.98	15.4	0.055	0.97	16.5
	5	0.044	0.93	18.1	0.052	1.05	15.2	0.045	1.05	17.0
	6	0.048	0.94	17.7	0.048	1.06	16.9	0.048	1.06	16.6
平均值 $\bar{x}_i$		0.049	0.88	17.2	0.050	0.99	16.3	0.048	0.99	16.7
标准偏差 $S_i$		0.004	0.05	0.7	0.004	0.06	0.8	0.004	0.06	0.5

$RSD_i$ (%)		8.7	5.6	4.0	8.5	5.7	4.7	8.3	5.7	2.9
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0	0.05	1.0	16.0
测定 结果	1	0.045	0.94	13.4	0.043	1.06	16.4	0.045	1.05	17.5
	2	0.050	0.83	13.1	0.050	1.10	16.2	0.050	1.04	15.4
	3	0.050	0.99	16.6	0.054	1.11	16.7	0.050	1.10	14.4
	4	0.045	0.93	15.5	0.057	1.10	17.1	0.045	0.99	14.2
	5	0.045	1.08	14.4	0.055	1.19	15.2	0.050	1.16	16.6
	6	0.050	1.05	13.7	0.051	1.18	15.8	0.053	1.12	15.2
平均值 $\bar{x}_i$		0.048	0.97	14.5	0.052	1.12	16.2	0.049	1.08	15.6
标准偏差 $S_i$		0.003	0.09	1.4	0.005	0.05	0.7	0.003	0.06	1.3
$RSD_i$ (%)		5.8	9.3	9.4	9.6	4.5	4.3	6.5	5.7	8.2

#### 1.4 方法正确度测试数据

6家实验室以编制组统一寄送的实际样品进行加标回收率的测定。每个实际样品以0.5 L/min流量进行采集，采集时间为20 min，共采集72个实际样品。采集后所有实际样品进行合并、混匀、分样，以12个实际样品为一组，共分6组，分别寄送至6家实验室。每家实验室分出6个样品直接进行浓度测定，另外6个样品加入卤代乙酸标准溶液进行加标回收率的测定，加标浓度为0.050 mg/m<sup>3</sup>（采样体积以10 L计）。按照文本中规定的详细步骤进行样品的制备，平行测定6个加标样品，对上述测定结果剔除离群值后，分别计算平均值和加标回收率。

表 1.4-1 黑龙江省生态环境监测中心实际样品加标测试数据

测试日期：2017年10月13日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA		MBAA		DCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	0.110	0.172	ND	0.052	ND	0.052
	2	0.111	0.169	ND	0.053	ND	0.052
	3	0.108	0.166	ND	0.055	ND	0.059
	4	0.100	0.164	ND	0.055	ND	0.059
	5	0.099	0.152	ND	0.049	ND	0.050
	6	0.101	0.156	ND	0.050	ND	0.049
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		0.105	0.163	ND	0.052	ND	0.053

加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		116		104		106	
平行号		TCAA		BCAA		BDCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.044	ND	0.052	ND	0.059
	2	ND	0.043	ND	0.052	ND	0.058
	3	ND	0.052	ND	0.057	ND	0.060
	4	ND	0.051	ND	0.055	ND	0.059
	5	ND	0.044	ND	0.048	ND	0.054
	6	ND	0.044	ND	0.048	ND	0.053
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.046	ND	0.052	ND	0.057
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		92.0		104		114	
平行号		DBAA		CDBAA		TBAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.047	ND	0.054	ND	0.079
	2	ND	0.047	ND	0.057	ND	0.061
	3	ND	0.051	ND	0.055	ND	0.057
	4	ND	0.050	ND	0.054	ND	0.047
	5	ND	0.044	ND	0.054	ND	0.055
	6	ND	0.045	ND	0.047	ND	0.042
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.047	ND	0.054	ND	0.057
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		94.0		108		114	

注： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值；

$i$ 为实验室编号。

表 1.4-2 黑龙江省大庆生态环境监测中心实际样品加标测试数据

测试日期：2017年10月13日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号	MCAA		MBAA		DCAA	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品

测定 结果	1	0.064	0.119	ND	0.048	ND	0.049
	2	0.057	0.113	ND	0.047	ND	0.054
	3	0.062	0.117	ND	0.051	ND	0.051
	4	0.059	0.111	ND	0.050	ND	0.046
	5	0.064	0.117	ND	0.046	ND	0.043
	6	0.052	0.104	ND	0.049	ND	0.046
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		0.059	0.112	ND	0.049	ND	0.048
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		106		98.0		96.0	
平行号		TCAA		BCAA		BDCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.047	ND	0.049	ND	0.052
	2	ND	0.048	ND	0.048	ND	0.053
	3	ND	0.046	ND	0.046	ND	0.052
	4	ND	0.053	ND	0.051	ND	0.051
	5	ND	0.052	ND	0.045	ND	0.050
	6	ND	0.047	ND	0.044	ND	0.051
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.049	ND	0.047	ND	0.051
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		98.0		94.0		102	
平行号		DBAA		CDBAA		TBAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.056	ND	0.058	ND	0.050
	2	ND	0.052	ND	0.054	ND	0.051
	3	ND	0.049	ND	0.057	ND	0.050
	4	ND	0.053	ND	0.055	ND	0.047
	5	ND	0.047	ND	0.055	ND	0.049
	6	ND	0.051	ND	0.054	ND	0.045
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.050	ND	0.055	ND	0.048
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		100		110		96.0	

注： $\bar{x}_i$  为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$  为加标样品测试均值；  
 $i$  为实验室编号。

表 1.4-3 吉林省长春生态环境监测中心实际样品加标测试数据

测试日期：2017 年 10 月 17 日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA		MBAA		DCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	0.107	0.162	ND	0.045	ND	0.055
	2	0.117	0.172	ND	0.050	ND	0.053
	3	0.127	0.181	ND	0.051	ND	0.050
	4	0.113	0.163	ND	0.048	ND	0.046
	5	0.108	0.158	ND	0.047	ND	0.051
	6	0.132	0.183	ND	0.053	ND	0.055
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		0.117	0.170	ND	0.049	ND	0.052
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		106		98.0		104	
平行号		TCAA		BCAA		BDCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.043	ND	0.045	ND	0.045
	2	ND	0.042	ND	0.046	ND	0.047
	3	ND	0.041	ND	0.047	ND	0.046
	4	ND	0.043	ND	0.047	ND	0.046
	5	ND	0.042	ND	0.048	ND	0.045
	6	ND	0.043	ND	0.045	ND	0.046
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.042	ND	0.046	ND	0.046
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		84.0		92.0		92.0	
平行号		DBAA		CDBAA		TBAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.050	ND	0.051	ND	0.045
	2	ND	0.049	ND	0.053	ND	0.050
	3	ND	0.051	ND	0.056	ND	0.054
	4	ND	0.047	ND	0.051	ND	0.048

	5	ND	0.046	ND	0.053	ND	0.053
	6	ND	0.048	ND	0.052	ND	0.052
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.049	ND	0.053	ND	0.050
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		98.0		106		100	

注： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值；

$i$ 为实验室编号。

表 1.4-4 辽宁省鞍山生态环境监测中心实际样品加标测试数据

测试日期：2017年10月16日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA		MBAA		DCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	0.084	0.139	ND	0.050	ND	0.050
	2	0.087	0.137	ND	0.048	ND	0.049
	3	0.084	0.135	ND	0.049	ND	0.049
	4	0.081	0.132	ND	0.050	ND	0.054
	5	0.088	0.143	ND	0.053	ND	0.057
	6	0.076	0.133	ND	0.054	ND	0.057
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		0.083	0.136	ND	0.051	ND	0.053
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		106		102		106	
平行号		TCAA		BCAA		BDCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.042	ND	0.045	ND	0.047
	2	ND	0.040	ND	0.043	ND	0.045
	3	ND	0.040	ND	0.045	ND	0.045
	4	ND	0.043	ND	0.049	ND	0.048
	5	ND	0.047	ND	0.053	ND	0.044
	6	ND	0.047	ND	0.053	ND	0.043
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.043	ND	0.048	ND	0.046
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		86.0		96.0		92.0	

		DBAA		CDBAA		TBAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.041	ND	0.053	ND	0.050
	2	ND	0.045	ND	0.052	ND	0.048
	3	ND	0.041	ND	0.053	ND	0.052
	4	ND	0.051	ND	0.056	ND	0.055
	5	ND	0.043	ND	0.060	ND	0.058
	6	ND	0.043	ND	0.054	ND	0.050
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.044	ND	0.055	ND	0.052
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		88.0		110		104	

注： $\bar{x}_i$  为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$  为加标样品测试均值；

$i$  为实验室编号。

表 1.4-5 黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心实际样品加标测试数据

测试日期：2017 年 10 月 17 日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA		MBAA		DCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	0.054	0.105	ND	0.053	ND	0.048
	2	0.062	0.117	ND	0.051	ND	0.055
	3	0.062	0.118	ND	0.052	ND	0.055
	4	0.059	0.112	ND	0.046	ND	0.047
	5	0.064	0.112	ND	0.047	ND	0.046
	6	0.063	0.117	ND	0.049	ND	0.051
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		0.060	0.113	ND	0.049	ND	0.051
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		106		98.0		102	
平行号		TCAA		BCAA		BDCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.043	ND	0.052	ND	0.058
	2	ND	0.052	ND	0.057	ND	0.054
	3	ND	0.051	ND	0.055	ND	0.051

	4	ND	0.044	ND	0.048	ND	0.054
	5	ND	0.044	ND	0.048	ND	0.053
	6	ND	0.046	ND	0.051	ND	0.055
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.047	ND	0.052	ND	0.054
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		94.0		104		108	
平行号		DBAA		CDBAA		TBAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.047	ND	0.052	ND	0.048
	2	ND	0.051	ND	0.049	ND	0.046
	3	ND	0.050	ND	0.047	ND	0.053
	4	ND	0.044	ND	0.047	ND	0.044
	5	ND	0.045	ND	0.049	ND	0.051
	6	ND	0.047	ND	0.043	ND	0.046
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.047	ND	0.048	ND	0.048
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		94.0		96.0		96.0	

注： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值；

$i$ 为实验室编号。

表 1.4-6 江苏省南京环境监测中心实际样品加标测试数据

测试日期：2017年10月16日 单位：mg/m<sup>3</sup>

平行号		MCAA		MBAA		DCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	0.021	0.076	ND	0.050	ND	0.054
	2	0.020	0.071	ND	0.048	ND	0.052
	3	0.018	0.069	ND	0.049	ND	0.051
	4	0.020	0.074	ND	0.053	ND	0.052
	5	0.021	0.075	ND	0.051	ND	0.051
	6	0.019	0.070	ND	0.054	ND	0.054
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		0.020	0.072	ND	0.051	ND	0.052
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	

加标回收率 $P_i$ (%)		104		102		104	
平行号		TCAA		BCAA		BDCAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.046	ND	0.045	ND	0.047
	2	ND	0.051	ND	0.045	ND	0.051
	3	ND	0.045	ND	0.045	ND	0.045
	4	ND	0.048	ND	0.045	ND	0.047
	5	ND	0.053	ND	0.047	ND	0.054
	6	ND	0.048	ND	0.048	ND	0.048
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.049	ND	0.046	ND	0.049
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		98.0		92.0		98.0	
平行号		DBAA		CDBAA		TBAA	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果	1	ND	0.049	ND	0.053	ND	0.048
	2	ND	0.053	ND	0.052	ND	0.046
	3	ND	0.053	ND	0.053	ND	0.052
	4	ND	0.048	ND	0.052	ND	0.045
	5	ND	0.051	ND	0.056	ND	0.052
	6	ND	0.050	ND	0.055	ND	0.047
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		ND	0.051	ND	0.054	ND	0.048
加标量 $\mu$		0.050		0.050		0.050	
加标回收率 $P_i$ (%)		102		108		96.0	

注： $x_i$ 为实际样品测试均值， $y_i$ 为加标样品测试均值；

$i$ 为实验室编号。

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

6家验证单位进行检出限的验证工作，按照方法分析条件平行测定7次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见附表2.1-1。

附表2.1-1 方法检出限、检出下限汇总表 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $\times 10^{-3}$ )

实验室号 物质名称	1	2	3	4	5	6	检出限	测定下限
MCAA	2.0	0.6	0.9	0.7	1.0	0.6	2.0	8
MBAA	0.7	0.3	0.4	0.5	0.5	0.4	0.7	2.8
DCAA	0.4	0.3	0.5	0.8	0.5	0.4	0.8	3.2
TCAA	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	0.4	1.6
BCAA	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4	1.6
BDCAA	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	1.2
DBAA	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	1.2
CDBAA	0.2	0.3	0.3	0.5	0.2	0.2	0.5	2.0
TBAA	0.5	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.5	2.0

结论：取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，当采样体积为 10 L 时，检出限为 0.0003~0.002mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.0012~0.008 mg/m<sup>3</sup>。实际工作中，检出限保留小数点后三位可以满足监测需要，因此，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>。

## 2.2 方法精密度数据汇总

6 家验证单位进行了方法精密度验证工作，对空白加标样品分别加入低、中、高 3 种不同浓度的标准样品进行测定。分析结果见附表 2.2-1。

附表 2.2-1 方法精密度数据汇总表(mg/m<sup>3</sup>)

项目 目标 化合物	浓度	实验 室 1	实验 室 2	实验 室 3	实验 室 4	实验 室 5	实验 室 6	总平 均值	RSD ( % )	重复 性限 r	再现 性限 R
MCAA	0.05	0.050	0.049	0.050	0.055	0.051	0.053	0.051	4.4	0.02	0.02
	1.00	1.07	1.08	0.99	1.08	1.09	1.11	1.07	3.9	0.16	0.19
	16.0	17.2	15.8	18.1	16.8	17.5	16.0	16.9	5.2	2.7	3.5
MBAA	0.05	0.049	0.049	0.055	0.056	0.052	0.05	0.052	5.9	0.01	0.02
	1.00	1.00	0.91	1.01	0.97	1.00	1.02	0.99	4.1	0.14	0.17
	16.0	17.8	15.2	15.0	16.5	17.1	17.9	16.6	7.6	2.2	4.1
DCAA	0.05	0.050	0.051	0.055	0.056	0.046	0.048	0.051	7.6	0.01	0.02
	1.00	1.04	1.13	0.85	0.90	0.88	1.08	0.98	12.0	0.12	0.35
	16.0	15.9	14.2	15.0	16.7	14.0	18.0	15.6	9.9	2.1	4.7
	0.05	0.044	0.047	0.056	0.059	0.051	0.049	0.051	7.2	0.01	0.02

TCAA	1.00	1.03	0.91	0.83	0.93	0.97	0.88	0.93	7.5	0.16	0.25
	16.0	16.9	15.3	14.3	17.3	17.7	17.2	16.5	8.2	1.8	4.1
BCAA	0.05	0.050	0.053	0.045	0.050	0.051	0.050	0.050	5.3	0.01	0.02
	1.00	0.94	1.08	0.95	0.93	0.9	0.99	0.97	6.6	0.15	0.22
	16.0	16.0	16.8	14.1	17.0	17.3	16.3	16.3	7.1	2.4	3.9
BDCAA	0.05	0.051	0.048	0.047	0.051	0.05	0.048	0.049	3.5	0.01	0.01
	1.00	0.97	1.10	1.14	1.07	1.02	0.99	1.05	6.3	0.15	0.23
	16.0	17.6	17.3	18.4	15.6	15.9	16.7	16.9	6.3	1.8	3.4
DBAA	0.05	0.047	0.054	0.052	0.049	0.049	0.048	0.050	5.3	0.01	0.02
	1.00	0.99	1.11	0.90	1.02	0.87	0.97	0.98	8.8	0.23	0.29
	16.0	16.0	14.8	13.7	16.0	16.5	14.5	15.3	7.1	2.4	3.7
CDBAA	0.05	0.049	0.05	0.054	0.051	0.051	0.052	0.051	3.4	0.02	0.02
	1.00	1.12	1.12	1.08	1.12	1.08	1.12	1.11	1.9	0.12	0.12
	16.0	17.5	17.2	16.6	17.0	15.6	16.2	16.7	4.2	2.3	2.8
TBAA	0.05	0.050	0.047	0.049	0.052	0.050	0.049	0.050	3.3	0.02	0.01
	1.00	1.06	1.12	1.03	1.00	0.97	1.08	1.04	5.2	0.16	0.21
	16.0	16.9	17.6	17.8	16.7	16.5	15.6	16.9	4.7	2.5	3.2

结论：6家实验室分别对浓度为0.050 mg/m<sup>3</sup>、1.00 mg/m<sup>3</sup>和16.00 mg/m<sup>3</sup>的空白加标样品进行精密度测定，采样体积以10 L计。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%~12.0%和4.2%~9.9%；重复性限分别为：0.010 mg/m<sup>3</sup>~0.018 mg/m<sup>3</sup>、0.12 mg/m<sup>3</sup>~0.23 mg/m<sup>3</sup>和1.8 mg/m<sup>3</sup>~2.7 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.010 mg/m<sup>3</sup>~0.019 mg/m<sup>3</sup>、0.12 mg/m<sup>3</sup>~0.35 mg/m<sup>3</sup>和2.9 mg/m<sup>3</sup>~4.8 mg/m<sup>3</sup>。

### 2.3 方法正确度数据汇总

6家验证单位进行了实际样品加标回收率验证工作，分析结果见附表2.3-1。

附表 2.3-1 样品加标回收率汇总表

项目 目标化合物	1	2	3	4	5	6	均值 (%)	RSD (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
MCAA	116	106	106	106	106	104	107	4.0	107±8.6
MBAA	104	98	98	102	98	102	100	2.6	100±5.3
DCAA	106	96	104	106	102	104	103	3.6	103±7.5
TCAA	92	98	84	86	94	98	92.0	6.4	92.0±11.9
BCAA	104	94	92	96	104	92	97.0	5.8	97.0±11.2

BDCAA	114	102	92	92	108	98	101	8.7	101±17.7
DBAA	94	100	98	88	94	102	96.0	5.3	96.0±10.1
CDBAA	108	110	106	110	96	108	106	5.0	106±10.6
TBAA	114	96	100	104	96	96	101	7.1	101±14.3

结论：6家实验室分别对实际样品进行了的加标回收率测定，加标回收率为84.0%~116%，加标回收率最终值为92.0%±11.9%~107%±8.6%。

附表 2.3-2 校准控制指标数据汇总表

实验室号	化合物名称	工作曲线相关系数	中间点测定偏差 (%)
1	一氯乙酸	0.9973	11
	一溴乙酸	0.9956	15
	二氯乙酸	0.9984	17
	三氯乙酸	0.9954	8.7
	一溴一氯乙酸	0.9988	11
	一溴二氯乙酸	0.9976	3.6
	二溴乙酸	0.9954	9.3
	一氯二溴乙酸	0.9977	5.8
	三溴乙酸	0.9987	5.8
	1,2,3-三氯丙烷 (内标)	—	11
2	一氯乙酸	0.9995	2.3
	一溴乙酸	0.9975	13
	二氯乙酸	0.9974	11
	三氯乙酸	0.9999	5.0
	一溴一氯乙酸	0.9958	15
	一溴二氯乙酸	0.9961	5.0
	二溴乙酸	0.9961	6.0
	一氯二溴乙酸	0.9990	12
	三溴乙酸	0.9997	7.9
	1,2,3-三氯丙烷 (内标)	—	17
3	一氯乙酸	0.9996	-1.5
	一溴乙酸	0.9990	-2.7
	二氯乙酸	0.9993	-1.6
	三氯乙酸	0.9995	-6.5
	一溴一氯乙酸	0.9992	-0.5
	一溴二氯乙酸	0.9993	-16

实验室号	化合物名称	工作曲线相关系数	中间点测定偏差 (%)
	二溴乙酸	0.9993	-10
	一氯二溴乙酸	0.9991	-13
	三溴乙酸	0.9989	-19
	1,2,3-三氯丙烷 (内标)	—	15
4	一氯乙酸	0.9979	11
	一溴乙酸	0.9974	17
	二氯乙酸	0.9980	17
	三氯乙酸	0.9986	12
	一溴一氯乙酸	0.9989	7.5
	一溴二氯乙酸	0.9988	8.6
	二溴乙酸	0.9994	12
	一氯二溴乙酸	0.9989	3.2
	三溴乙酸	0.9988	6.6
	1,2,3-三氯丙烷 (内标)	—	9.9
5	一氯乙酸	0.9990	-9.7
	一溴乙酸	0.9977	-0.4
	二氯乙酸	0.9988	9.3
	三氯乙酸	0.9958	0.8
	一溴一氯乙酸	0.9956	7.1
	一溴二氯乙酸	0.9957	1.2
	二溴乙酸	0.9970	2.6
	一氯二溴乙酸	0.9954	6.2
	三溴乙酸	0.9956	7.1
	1,2,3-三氯丙烷 (内标)	—	15
6	一氯乙酸	0.9989	0.9
	一溴乙酸	0.9992	11
	二氯乙酸	0.9992	15
	三氯乙酸	0.9994	4.8
	一溴一氯乙酸	0.9989	13
	一溴二氯乙酸	0.9989	3.9
	二溴乙酸	0.9992	7.2
	一氯二溴乙酸	0.9996	3.7
	三溴乙酸	0.9989	1.6

实验室号	化合物名称	工作曲线相关系数	中间点测定偏差 (%)
	1,2,3-三氯丙烷 (内标)	—	8.6

结论：校准时工作曲线的线性相关系数在 0.9954~0.9999 之间，中间点浓度测定偏差为-19%~17%。校准时，内标与工作曲线中间点内标峰面积的变化在 8.6 %~17%之间。