

附件

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 丙烯酸的测定 离子色谱法

Water quality—Determination of acrylic acid—Ion chromatography

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

| | |
|---------------------------|----|
| 前 言..... | ii |
| 1 适用范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 方法原理..... | 1 |
| 4 干扰和消除..... | 1 |
| 5 试剂和材料..... | 2 |
| 6 仪器和设备..... | 3 |
| 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..... | 7 |
| 13 注意事项..... | 7 |
| 附录 A（资料性附录） 丙烯酸参考色谱图..... | 8 |
| 附录 B（资料性附录） 方法准确度..... | 10 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中丙烯酸的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中丙烯酸的离子色谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

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：天津市生态环境监测中心。

本标准验证单位：广州京诚检测技术有限公司、宁夏回族自治区生态环境监测中心、内蒙古自治区环境监测总站、山东省生态环境监测中心、甘肃省环境监测中心站、山东省青岛生态环境监测中心、江苏省环境监测中心、生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、北京中海京诚检测技术有限公司、四川省生态环境监测总站、东利检测（广东）有限公司、中国检验检疫科学研究院综合检测中心。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 丙烯酸的测定 离子色谱法

警告：实验室中使用的丙烯酸具有挥发性、腐蚀性和毒性，试剂配制应在通风橱内进行；操作时应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

本标准规定了测定水中丙烯酸的离子色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中丙烯酸的测定。

当进样体积为 25 μl 时，方法检出限为 0.08 mg/L，测定下限为 0.32 mg/L。

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。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

样品中的丙烯酸随淋洗液进入离子色谱分离柱分离，经抑制型电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4 干扰和消除

4.1 氟离子、甲酸、乙酸和甲磺酸等与丙烯酸保留时间接近的离子可能干扰丙烯酸的测定。若发生色谱峰重叠，可通过降低淋洗液浓度、降低流速、调整柱温或采用梯度淋洗方式实现有效分离。

4.2 硫酸根离子、硝酸根离子、三氯乙酸和乙二酸等保留时间较长，若在分析时间内不能将其洗脱，可能与下一针进样的丙烯酸发生色谱峰重叠，可通过提高淋洗液浓度、增大流速、调整柱温、增加分析时间或采用梯度淋洗方式消除干扰。

4.3 水样中较高浓度的重金属以及过渡金属、氯离子、硫酸根离子、疏水性有机物等会影响色谱分离效果，缩短色谱柱使用寿命，可使用 Na 柱去除样品中的重金属和过渡金属的影响，使用 Ag 柱和 Ba 柱可分别降低样品中氯离子和硫酸根离子的影响，使用 C₁₈ 或同类净化柱可去除疏水性有机物的影响。

5 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,且电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25 °C)的去离子水。

5.1 丙烯酸 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$): 液态纯品, 纯度 $\geq 98\%$ 。

5.2 氢氧化钠 (NaOH)。

5.3 碳酸钠 (Na_2CO_3): 使用前应于 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 置于干燥器内保存。

5.4 碳酸氢钠 (NaHCO_3): 使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

5.5 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

5.6 氢氧化钠淋洗液贮备液: $c(\text{NaOH})=19.3 \text{ mol/L}$ 。

称取 100 g 氢氧化钠 (5.2), 加入 100 ml 水, 搅拌至完全溶解, 于聚乙烯瓶中静置 24 h。密封, 可保存 3 个月。

5.7 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 1.020 g 丙烯酸 (5.1), 溶于少量水中, 转移至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀, 转移至棕色试剂瓶中, $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏可保存 3 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.8 丙烯酸标准使用液: $\rho(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)=50.0 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 5.00 ml 丙烯酸标准贮备液 (5.7) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀, 转移至棕色试剂瓶中, $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏可保存 1 个月。

5.9 淋洗液。

5.9.1 碳酸盐淋洗液 I: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1.8 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=1.7 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.382 g 碳酸钠 (5.3) 和 0.286 g 碳酸氢钠 (5.4), 溶于少量水中, 转移至 2000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

5.9.2 碳酸盐淋洗液 II: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=0.2 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.212 g 碳酸钠 (5.3) 和 0.034 g 碳酸氢钠 (5.4), 溶于少量水中, 转移至 2000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

5.9.3 碳酸盐淋洗液 III: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=7.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=7.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 1.484 g 碳酸钠 (5.3) 和 1.176 g 碳酸氢钠 (5.4), 溶于少量水中, 转移至 2000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

5.9.4 氢氧根淋洗液 I: 由淋洗液自动电解发生器在线生成。淋洗液瓶加氮气 (5.10) 保护, 以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

5.9.5 氢氧根淋洗液 II: $c(\text{NaOH})=50 \text{ mmol/L}$ 。

准确移取 5.20 ml 氢氧化钠淋洗液贮备液 (5.6) 于 2000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀后立即转移至淋洗液瓶中, 可加氮气 (5.10) 保护, 以缓解碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

注: 也可根据仪器及色谱柱使用说明书配制淋洗液。

5.10 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.11 微孔滤膜: 孔径 $0.45 \mu\text{m}$, 醋酸纤维、聚乙烯、聚醚砜、尼龙等材质。

6 仪器和设备

- 6.1 样品瓶：棕色聚乙烯等塑料材质或玻璃材质，容积至少 40 ml。
- 6.2 离子色谱仪：具有电导检测器、抑制器。若使用梯度淋洗，应配有淋洗液在线发生装置或二元以上梯度泵。
- 6.3 色谱柱。
 - 6.3.1 阴离子色谱柱I：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙烯醇等高聚物基质，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于碳酸盐淋洗液。
 - 6.3.2 阴离子色谱柱II：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙基乙烯基苯/二乙烯基苯，具有季铵盐离子交换基团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于氢氧根淋洗液。
- 6.4 注射器：1 ml~10 ml。
- 6.5 水系针式微孔滤膜过滤器：孔径 0.45 μm 。
- 6.6 抽滤装置：配备微孔滤膜（5.11）使用。
- 6.7 离子净化柱：Na 型、Ag 型和 Ba 型，规格 1 g~2.5 g。
- 6.8 疏水性有机物净化柱：C₁₈ 或同类净化柱，规格 1 g~2.5 g。
- 6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

按照HJ/T 91、HJ 91.1和HJ 164的相关规定采集样品。用样品瓶（6.1）至少采集40 ml 样品，样品应注满容器，不留顶部空间。

7.2 样品的运输与保存

采集后的样品应于0℃~10℃冷藏运输和保存，2 d内测定。如无法在此时间内测定，可于塑料瓶中冷冻保存，14 d内完成测定。

7.3 试样的制备

样品经水系针式微孔滤膜过滤器（6.5）或抽滤装置（6.6）过滤后可直接测定。

若存在重金属及过渡金属、氯离子或硫酸根离子等干扰目标物测定，可使用离子净化柱（6.7）净化去除。先用注射器（6.4）抽取10 ml实验用水洗涤离子净化柱（6.7），控制流速在2 ml/min~4 ml/min，静置10 min以上。然后用注射器（6.4）吸取适量样品以2 ml/min~4 ml/min的速度通过净化柱，弃去最初的2 ml流出液后，收集流出液过滤后测定。

若样品中疏水性有机物含量较高，可用疏水性有机物净化柱（6.8）处理。先用注射器（6.4）抽取5 ml甲醇（5.5）洗涤疏水性有机物净化柱（6.8），控制流速在2 ml/min~4 ml/min，再用注射器（6.4）抽取10 ml实验用水以2 ml/min~4 ml/min的速度洗涤，静置10 min以上。用注射器（6.4）吸取适量样品以2 ml/min~4 ml/min的速度通过净化柱，弃去最初的2 ml流出液后，收集流出液过滤后测定。

7.4 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样制备（7.3）相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 离子色谱分析参考条件

8.1.1 碳酸盐等度淋洗条件

阴离子色谱柱I（6.3.1），流速：1.0 ml/min，电导池温度：35 °C，柱温：30 °C，进样体积：25 μl，碳酸盐淋洗液I（5.9.1）。

此参考条件下丙烯酸标准溶液色谱图参见附录A中图A.1。

8.1.2 碳酸盐梯度淋洗条件

阴离子色谱柱I（6.3.1），流速：1.0 ml/min，电导池温度：50 °C，柱温：45 °C，进样体积：25 μl，碳酸盐梯度淋洗条件参见表 1。

此参考条件下丙烯酸标准溶液色谱图参见附录A中图A.2。

表 1 碳酸盐梯度淋洗条件

| 时间/min | 碳酸盐淋洗液II（5.9.2） | 碳酸盐淋洗液III（5.9.3） |
|--------|-----------------|------------------|
| 0 | 100% | 0 |
| 10 | 100% | 0 |
| 14.5 | 0 | 100% |
| 22.0 | 0 | 100% |
| 22.1 | 100% | 0 |
| 30.0 | 100% | 0 |

8.1.3 氢氧根梯度淋洗条件

阴离子色谱柱II（6.3.2），流速：1.0 ml/min，电导池温度：35 °C，柱温：30 °C，进样体积：25 μl，使用淋洗液在线发生装置的梯度淋洗条件参见表 2；使用梯度泵的梯度淋洗条件参见表 3。

此参考条件下丙烯酸标准溶液色谱图参见附录 A 中图 A.3。

表 2 氢氧根梯度淋洗条件（使用淋洗液在线发生装置）

| 时间/min | 氢氧根淋洗液 I（5.9.4） |
|--------|-----------------|
| 0 | 1 mmol/L |
| 13 | 1 mmol/L |
| 13.1 | 30 mmol/L |
| 15.5 | 30 mmol/L |

| | |
|--------|------------------|
| 时间/min | 氢氧根淋洗液 I (5.9.4) |
| 15.6 | 1 mmol/L |
| 20 | 1 mmol/L |

表 3 氢氧根梯度淋洗条件 (使用梯度泵)

| 时间/min | 实验用水 | 氢氧根淋洗液 II (5.9.5) |
|--------|------|-------------------|
| 0 | 98% | 2% |
| 13 | 98% | 2% |
| 13.1 | 40% | 60% |
| 15.5 | 40% | 60% |
| 15.6 | 98% | 2% |
| 20 | 98% | 2% |

8.2 标准曲线的建立

分别准确移取0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml丙烯酸标准使用液 (5.8) 置于6个50 ml容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。配制成质量浓度为0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L的丙烯酸标准系列。按浓度由低到高的顺序依次进样, 以丙烯酸的质量浓度为横坐标, 峰高 (或峰面积) 为纵坐标, 建立标准曲线。

注: 可根据被测样品中丙烯酸的浓度水平确定合适的标准系列浓度范围。

8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立 (8.2) 相同的条件和步骤进行试样 (7.3) 的测定。若试样测定结果超出标准曲线范围, 应稀释后重新测定, 同时记录样品稀释倍数*D*。

8.4 空白试样的测定

按照试样的测定 (8.3) 相同的条件和步骤进行空白试样 (7.4) 的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中丙烯酸的质量浓度按照公式 (1) 进行计算:

$$\rho = \frac{h - h_0 - a}{b} \times D \quad (1)$$

式中: ρ ——样品中丙烯酸的质量浓度, mg/L;

h ——试样中丙烯酸的峰高 (或峰面积);

h_0 ——空白试样中丙烯酸的峰高 (或峰面积);

- a ——回归方程的截距；
- b ——回归方程的斜率，L/mg；
- D ——样品稀释倍数。

9.2 结果表示

测量结果小数点后保留位数与检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

12 个实验室分别对丙烯酸浓度为 0.25 mg/L、5.00 mg/L 和 18.0 mg/L 的统一标准样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~10%，0.16%~2.7%，0%~6.6%；实验室间相对标准偏差分别为 6.2%，3.8%，3.3%；重复性限分别为 0.03 mg/L，0.13 mg/L，0.83 mg/L；再现性限分别为 0.05 mg/L，0.54 mg/L，1.85 mg/L。

12 个实验室分别对丙烯酸加标浓度为 0.50 mg/L、0.50 mg/L 和 5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品以及平均测定浓度范围为 0.17 mg/L~9.70 mg/L 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0.84%~18%，0%~12%，0.10%~5.9%，0%~7.0%。

不同淋洗液体系方法精密度结果详见附录 B 中表 B.1。

10.2 正确度

12 个实验室分别对含丙烯酸浓度为 0.25 mg/L、5.00 mg/L 和 18.0 mg/L 的统一标准样品进行了 6 次重复测定：相对误差分别为-12%~8.0%，-8.6%~5.4%，-7.8%~6.7%；相对误差最终值分别为-2.2%±12%，0.088%±7.6%，0.17%±6.6%。

12 个实验室分别对丙烯酸加标浓度为 0.50 mg/L、0.50 mg/L 和 5.00 mg/L 的地下水样品、地表水样品、生活污水样品以及平均测定浓度范围为 0.17 mg/L~9.70 mg/L，加标浓度范围为 0.25 mg/L~10.0 mg/L 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 86.0%~112%，84.0%~118%，88.4%~111%，82.0%~115%。

不同淋洗液体系方法正确度结果详见附录 B 中表 B.2 和表 B.3。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白实验

每 20 个或每批次样品（少于 20 个），应至少做一个空白试样分析，空白试样测定结果应低于方法检出限。

11.2 标准曲线

标准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），线性相关系数应 ≥ 0.999 。每 20 个或

每批次样品（少于 20 个）应至少分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新建立标准曲线。

11.3 准确度

11.3.1 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定一个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

11.3.2 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定一个基体加标样或有证标准物质，加标回收率应控制在 80%~120%之间，有证标准物质测定值应在其给出的不确定度范围内。

12 废物处置

实验过程中产生的废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处理。

13 注意事项

13.1 使用前处理净化柱净化处理时，若阻力较大，可选用 1 ml~2 ml 小体积注射器，以减小阻力，控制过滤流速。

13.2 为避免色谱柱容量的超载，在分析未知浓度样品时，最好先稀释进样，再根据所得结果选择合适的稀释倍数或进样量以保护色谱柱。

13.3 若色谱峰分离度下降、待测物出峰时间改变或峰形发生变化，原因可能为色谱柱柱效降低，应及时再生或更换。

附录 A
(资料性附录)
丙烯酸参考色谱图

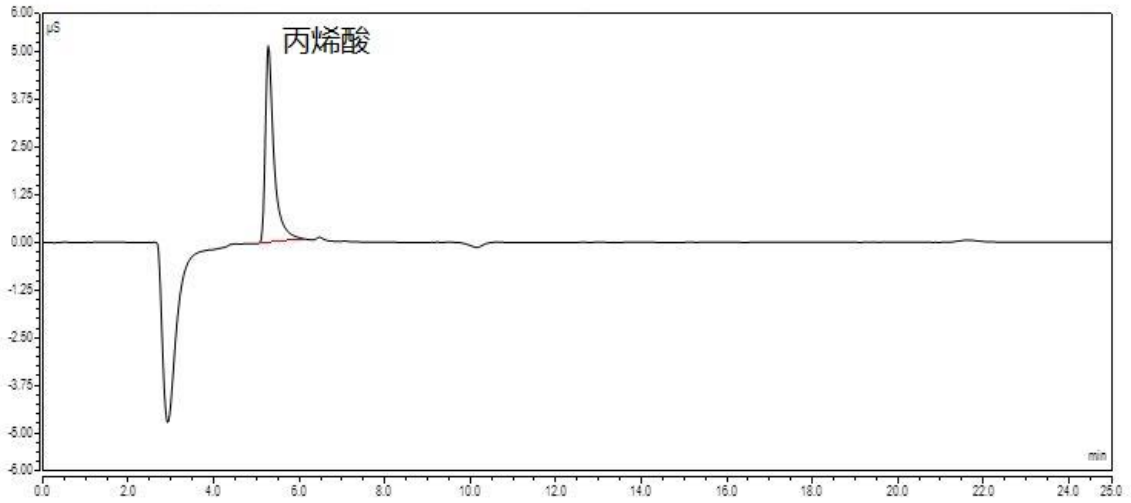


图 A.1 5.00 mg/L 丙烯酸标准溶液离子色谱图 (碳酸盐等度淋洗体系)

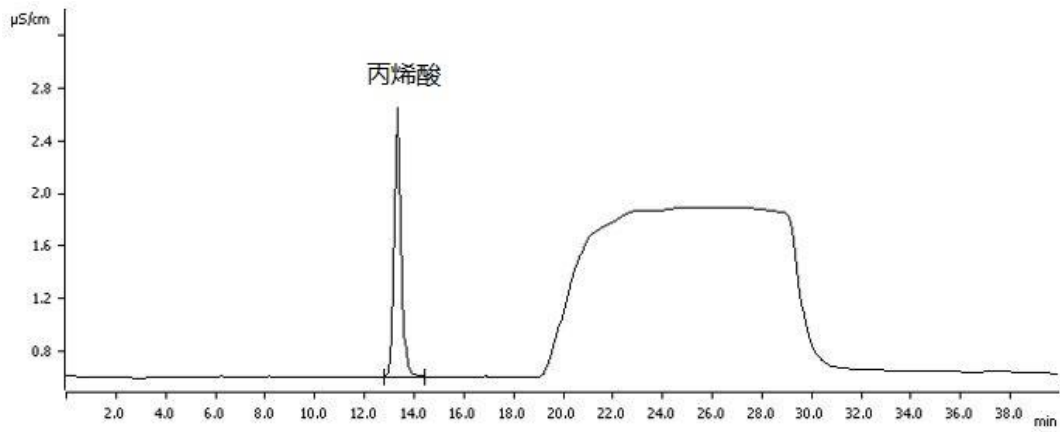


图 A.2 5.00 mg/L 丙烯酸标准溶液离子色谱图 (碳酸盐梯度淋洗体系)

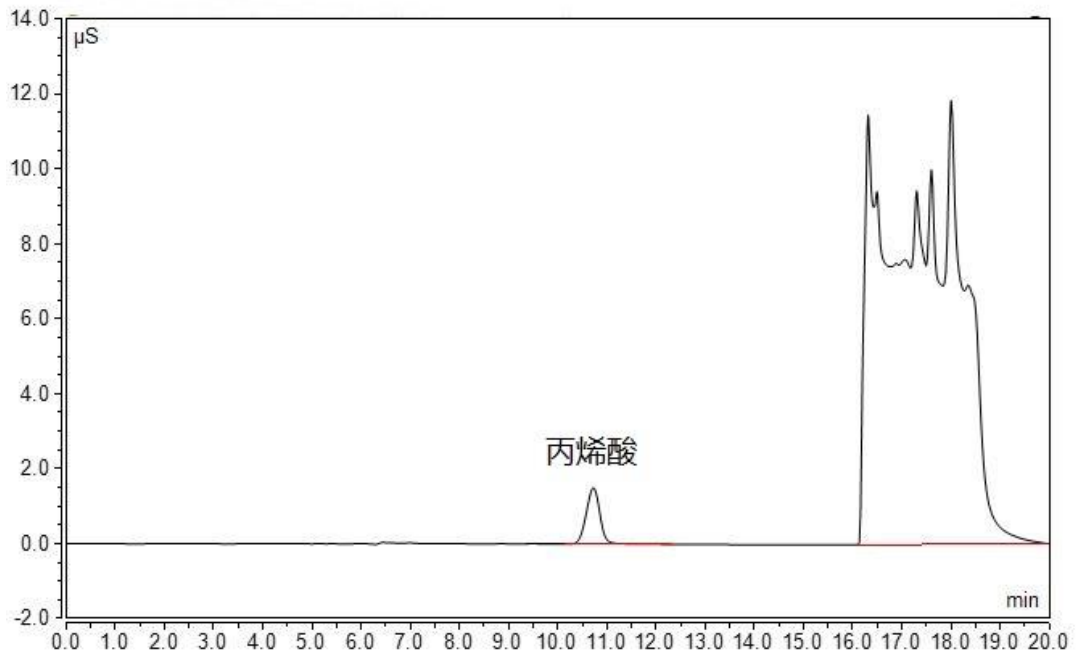


图 A.3 5.00 mg/L 丙烯酸标准溶液离子色谱图（氢氧根梯度淋洗体系）

附 录 B
(资料性附录)
方法准确度

12个实验室使用不同淋洗液体系测定的精密度和正确度结果汇总见表B.1、表B.2和表B.3。

表 B. 1 方法精密度

| 淋洗液类型 | 样品类型 | 浓度 (mg/L) | 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/L) | 再现性限 (mg/L) |
|-----------|--------|-----------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 碳酸盐等度淋洗体系 | 标准样品 | 0.25 | 1.6~10 | 6.4 | 0.04 | 0.06 |
| | | 5.00 | 1.2~2.6 | 4.9 | 0.27 | 0.71 |
| | | 18.0 | 0~6.6 | 4.3 | 1.25 | 2.46 |
| | 地下水加标 | 0.50 | 1.1~18 | / | / | / |
| | 地表水加标 | 0.50 | 0.82~12 | / | / | / |
| | 生活污水加标 | 5.00 | 0.18~5.0 | / | / | / |
| | 工业废水 | 0.19~5.21 | 0.10~7.0 | / | / | / |
| 碳酸盐梯度淋洗体系 | 标准样品 | 0.25 | 2.1~9.5 | 8.8 | 0.04 | 0.07 |
| | | 5.00 | 1.0~2.7 | 1.9 | 0.24 | 0.34 |
| | | 18.0 | 0.28~0.54 | 2.0 | 0.23 | 1.03 |
| | 地下水加标 | 0.50 | 0.84~2.6 | / | / | / |
| | 地表水加标 | 0.50 | 1.2~3.1 | / | / | / |
| | 生活污水加标 | 5.00 | 0.18~5.9 | / | / | / |
| | 工业废水 | 0.17~5.04 | 0~3.1 | / | / | / |
| 氢氧根梯度淋洗体系 | 标准样品 | 0.25 | 0~3.4 | 6.2 | 0.01 | 0.04 |
| | | 5.00 | 0.16~0.80 | 1.9 | 0.05 | 0.28 |
| | | 18.0 | 0~0.91 | 2.8 | 0.21 | 1.43 |
| | 地下水加标 | 0.50 | 0.84~3.1 | / | / | / |
| | 地表水加标 | 0.50 | 0~1.7 | / | / | / |
| | 生活污水加标 | 5.00 | 0.10~0.95 | / | / | / |
| | 工业废水 | 0.40~9.70 | 0~4.3 | / | / | / |

表 B. 2 方法正确度 (标准样品)

| 体系 | 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 相对误差最终值 (%) |
|-----------|-----------|----------|-------------|
| 碳酸盐等度淋洗体系 | 0.25 | -12~4.0 | -1.7±13 |
| | 5.00 | -8.6~5.4 | -1.1±9.6 |
| | 18.0 | -7.8~6.7 | -0.16±8.6 |
| 碳酸盐梯度淋洗体系 | 0.25 | -12~4.0 | -2.7±17 |

| 体系 | 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 相对误差最终值 (%) |
|-----------|-----------|-----------|-------------|
| | 5.00 | -3.2~0.40 | -1.7±3.8 |
| | 18.0 | -0.56~3.3 | 1.6±4.0 |
| 氢氧根梯度淋洗体系 | 0.25 | -8.0~8.0 | -2.7±12 |
| | 5.00 | -1.0~4.4 | 2.4±4.0 |
| | 18.0 | -3.3~3.9 | -0.19±5.6 |

表 B.3 方法正确度 (实际样品)

| 体系 | 样品类型 | 原始浓度 (mg/L) | 加标浓度 (mg/L) | 加标回收率 (%) |
|-----------|--------|-------------|-------------|-----------|
| 碳酸盐等度淋洗体系 | 地下水加标 | ND | 0.50 | 92.0~112 |
| | 地表水加标 | ND | 0.50 | 88.0~118 |
| | 生活污水加标 | ND | 5.00 | 88.4~111 |
| | 工业废水 | 0.19~5.21 | 0.25~6.00 | 82.0~114 |
| 碳酸盐梯度淋洗体系 | 地下水加标 | ND | 0.50 | 86.0~100 |
| | 地表水加标 | ND | 0.50 | 84.0~100 |
| | 生活污水加标 | ND | 5.00 | 91.2~99.0 |
| | 工业废水 | 0.17~5.04 | 0.25~5.00 | 90.0~104 |
| 氢氧根梯度淋洗体系 | 地下水加标 | ND | 0.50 | 86.0~106 |
| | 地表水加标 | ND | 0.50 | 84.0~112 |
| | 生活污水加标 | ND | 5.00 | 89.8~109 |
| | 工业废水 | 0.40~9.70 | 0.40~10.0 | 82.9~115 |

注：“ND”代表样品中丙烯酸含量低于方法检出限。