

附件六：

中华人民共和国国家环境保

HJ □□□-20□□

水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集-气相色谱法

Water quality – Determination of Acrylonitrile and Acrolein – Purge and
Trap Gas chromatography

（征求意见稿）

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 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 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水质中丙烯腈、丙烯醛的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中丙烯腈、丙烯醛的吹扫捕集气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：浙江省环境监测中心、江苏省环境监测中心、江苏省镇江市环境监测中心、上海市纺织节能环保中心、上海市嘉定区环境监测站。

本标准环境保护部 20□□年□□月□□日发布。

自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 丙烯腈、丙烯醛的测定 吹扫捕集—气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中丙烯腈、丙烯醛的吹扫捕集气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中丙烯腈、丙烯醛的测定。

当测试的水样体积为 5mL 时，丙烯腈、丙烯醛的检出限为 0.003mg/L，测定下限为 0.012mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 方法原理

氮气或其他惰性气体以一定的流量通过样品进行吹扫，吹扫出来的气体通过装有适当吸附剂的捕集管，进行富集；待吹扫程序完成后，迅速加热捕集管并以氮气反吹，将吸附在捕集管中的丙烯腈、丙烯醛脱附出来，进入气相色谱仪，采用毛细管柱分离，氢火焰离子化检测器检测，以相对保留时间定性，色谱峰面积（峰高）定量。

4 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和蒸馏水。

4.1 丙烯腈标准溶液

市售有证标准品，一般以水为溶剂；或直接购买色谱纯标准品。

4.2 丙烯腈标准贮备液： ρ （CH₂CHCN）=10000mg/L。

称取 100mg 丙烯腈（色谱纯，准确至 0.1mg）于盛有部分蒸馏水的 10ml 容量瓶中，用蒸馏水定容，混匀。该贮备溶液的浓度为 10000mg/L。

4.3 丙烯腈标准使用液： ρ （CH₂CHCN）=100mg/L。

取 100.0 μ L 丙烯腈标准贮备液（4.2）于盛有部分蒸馏水的 10mL 容量瓶中，用蒸馏水定容，混匀。该标准使用液的浓度为 100mg/L。

4.4 丙烯醛标准溶液

市售有证标准品，一般以水为溶剂；或直接购买色谱纯标准品。

4.5 丙烯醛标准贮备液： ρ (CH₂CHCHO) = 10000mg/L。

称取 100mg 丙烯醛（色谱纯，准确至 0.1mg）于盛有部分蒸馏水的 10ml 容量瓶中，用蒸馏水定容，混匀。该贮备溶液的浓度为 10000mg/L。

4.6 丙烯醛标准使用液： ρ (CH₂CHCHO) = 100mg/L。

取 100.0 μ L 丙烯醛标准贮备液（4.5）于盛有部分蒸馏水的 10mL 容量瓶中，用蒸馏水定容，混匀。该标准使用液的浓度为 100mg/L。

注：在丙烯腈、丙烯醛转移过程中，丙烯腈、丙烯醛液体应直接滴落水中，不得和瓶颈接触，动作迅速。

4.7 高纯氮：纯度 99.999%。

4.8 氢气：纯度 99.99%。

5 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

5.1 气相色谱仪

5.1.1 检测器：氢火焰离子化检测器（FID）。

5.1.2 色谱柱：极性毛细柱，60m $\times$ 0.53mm $\times$ 1.0 μ m，或性能相似的色谱柱。

5.1.3 微量注射器：10 μ L、100 μ L、1000 μ L。

5.1.4 色谱数据处理工作站或与仪器相匹配的积分仪。

5.2 吹扫捕集仪

5.2.1 棕色 VOC 配套玻璃管，40mL（或性能相似的管子）。

5.2.2 含有 Tenax 的捕集管。

5.2.3 曝气管：5mL 或 25mL。

5.2.4 容量瓶：10mL。

5.3 一般实验室常用仪器。

6 样品

6.1 样品采集

样品采集参照 HJ/T 91 的相关规定执行。在采样现场应用 10% (V/V) 的盐酸将样品的 pH 值调节到 4~5, 再倒入 40mL 棕色 VOC 管中, 水样应充满整个 VOC 管, 不得留有气泡, 并加盖密封。

6.2 样品保存

将采集好样品立即在现场置于 4℃ 避光保存, 于 1 天内完成分析。

7 分析步骤

7.1 参考色谱分析条件

7.1.1 柱温: 初始温度 40℃, 以每分钟 5℃ 的速率升至 80℃ 保持 8min, 再以每分钟 50℃ 的速率升至 190℃ 保持 7min。

7.1.2 检测器: 温度 250℃。

7.1.3 进样口: 非分流进样, 温度 200℃。

7.1.4 气体流量: N₂: 8.1mL/min, H₂: 30 mL/min, AIR: 300 mL/min。

7.2 吹扫捕集仪条件

样品吹扫温度: 50℃; 吹扫时间: 20min; 脱附时间: 0.5min; 捕集管温度: 190℃。

7.3 工作曲线的绘制

取 7 个加入 40ml 蒸馏水 (pH4~5) 的 VOC 管, 依次加入丙烯腈、丙烯醛标准使用液 (4.3、4.6) 0μL, 2μL, 5μL, 10μL, 20μL, 50μL, 100μL; 使其浓度为 0.000mg/L、0.005mg/L、0.012mg/L、0.025mg/L、0.050mg/L、0.125mg/L、0.250mg/L, 摇匀。准确取 5.0mL 到曝气管进行吹扫, 再经气相色谱分析。以峰面积 (峰高) 为纵坐标, 丙烯腈、丙烯醛的浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

7.4 校准

每次分析前应先使用标准使用液对色谱系统进行校准。标准使用液应现配。

7.5 测定

按工作曲线 (7.3) 相同条件, 准确取 5.0mL 样品到曝气管, 进行样品分析。色谱图见图 1。

7.6 空白试验

按工作曲线（7.3）相同条件，取 5.0mL 蒸馏水到曝气管，进行空白试验。目标化合物不得检出。

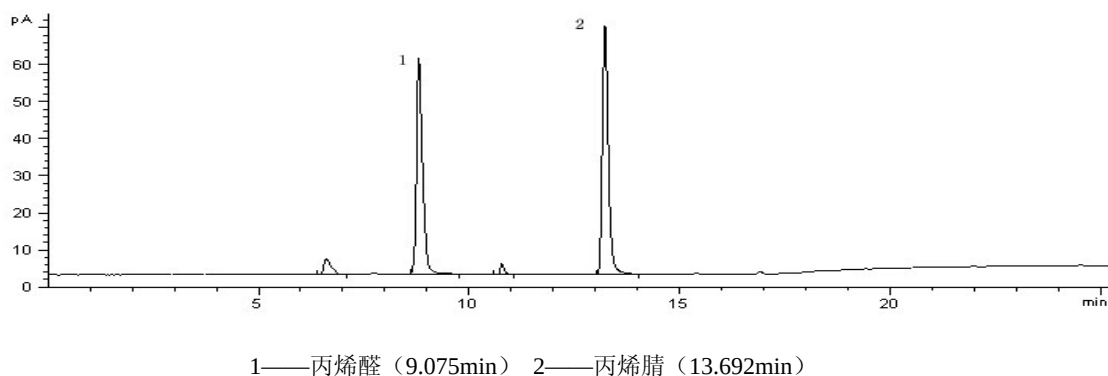


图 1 丙烯醛、丙烯腈标准谱图

8 结果计算与表示

根据测得水样中丙烯腈、丙烯醛的峰面积（峰高），从校准曲线直接计算丙烯腈、丙烯醛的浓度。

水样中丙烯腈、丙烯醛的浓度按下式计算：

$$\rho = \frac{(A-b)}{a}$$

式中： ρ ——水样中丙烯腈、丙烯醛的浓度，mg/L；

A ——测得水样丙烯腈、丙烯醛的峰面积（峰高）；

b ——标准曲线方程的截距；

a ——标准曲线方程的斜率。

9 精密度和准确度

9.1 方法精密度：

五个实验室对含丙烯醛浓度为 0.008 mg/L、0.053 mg/L、0.210 mg/L 的统一样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：5.2%~7.2%，1.8%~7.1%，0.5~5.0%；

实验室间相对标准偏差为别为：6.1%，5.0%，2.8%；

重复性限为：0.001 mg/L，0.01 mg/L，0.02 mg/L；

再现性限为：0.06 mg/L，0.30 mg/L，0.07 mg/L。

五个实验室对含丙烯腈浓度为 0.008 mg/L、0.051 mg/L、0.203 mg/L 的统一样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：6.7%~8.4%，0.3%~10.2%，0.5~7.7%；

实验室间相对标准偏差为别为：7.8%，4.9%，3.5%；

重复性限为：0.001 mg/L，0.01 mg/L，0.02 mg/L；

再现性限为：0.05 mg/L，0.29 mg/L，0.08 mg/L。

9.2 方法准确度：

五个验证实验室对含丙烯醛浓度为 0.210 mg/L 的统一样品进行测定：

相对误差分别为：-5.9%~1.2%；

相对误差最终值：-2.8%±6.0%。

五个验证实验室对含丙烯腈浓度为 0.203 mg/L 的统一样品进行测定：

相对误差分别为：-7.0%~1.3%；

相对误差最终值：-3.8%±9.0%。

五个验证实验室对实际样品进行加标回收测定，丙烯醛加标量为 0.053 mg/L。

加标回收率为：81.8%~109.0%；

加标回收率最终值为：95.4%±20%。

五个实验室对实际样品进行加标回收测定，丙烯腈加标量为 0.051 mg/L。

加标回收率为：93.2%~120.8%；

加标回收率最终值为：102.8%±21%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每分析一批（20 个）样品应有一个全程空白。所有空白测试结果应低于方法检出限。

10.2 加标样

10.2.1 每分析一批（20 个）样品应有一个空白加标样；组分回收率在 70%~120%之间；

10.2.2 每分析一批（20 个）样品应有一个样品加标样，组分回收率在 70%~120%之间。

10.3 平行样

每分析一批（20 个）样品应有一个平行样，平行样品误差在 10%以内。

10.4 校准

10.4.1 每次分析样品前用标线中间点浓度的标准溶液作常规校准试验。校准点测定值的相对误差应在 10%以内，初始校准曲线方可使用。否则查找原因，采取措施；如果采取措施后不能找到问题根源，应重新绘制校准曲线。

10.4.2 每间隔 20 个样品或 1 个批次(此批次小于 20 个样品)应用标准溶液校准，以便重新校正保留时间及窗口。
