

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法

Soil and Sediment-Determination of Acrolein、Acrylonitrile、Acetonitrile
- Gas Chromatography-FID Method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
警告.....	1
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.....	5
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	7
12 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈的气相色谱-氢火焰检测器法。

本标准为首次发布。

本标准附录 A 为资料性附录。

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：宁波市环境监测中心。

本标准验证单位：浙江舟山海洋生态环境监测站、台州市环境监测中心站、杭州市环境监测中心站、嘉兴市环境保护监测站、湖州市环境保护监测中心站和金华市环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定

气相色谱-氢火焰检测器法

警告：试验中所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制时应在通风良好的环境中进行；操作时应按规定佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈的气相色谱—氢火焰检测器法。本标准适用于土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定。

当取样量为 2.0g 时，丙烯醛的检出限为 0.33mg/kg，测定下限为 1.32mg/kg；丙烯腈的检出限为 0.25mg/kg，测定下限为 1.00 mg/kg；乙腈的检出限为 0.30mg/kg，测定下限为 1.20mg/kg。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分 样品采集储存与运输
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范

3 方法原理

密封在顶空瓶中的被测样品，加热一定时间后，样品中所含的丙烯醛、丙烯腈、乙腈挥发至上部空间，并在气液两相中达到动态平衡。取一定量的顶空瓶中气相气体注入带有氢火焰检测器的气相色谱仪中进行分离和测定，保留时间定性，外标法定量。

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化学试剂，实验用水为空白试剂水（4.1）。

4.1 空白试剂水

通过亚沸蒸馏器制备的蒸馏水或通过超纯水制备仪制得的不含有机物水。使用前需经过空白试验检验，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现，或其中的目标化合物浓度低于方法检出限。

4.2 氯化钠（NaCl）：优级纯

在 400℃ 下烘 4 h，以除去可能的干扰物质，冷却后贮于磨口玻璃瓶内密封保存。

4.3 甲醇（CH₃OH）：农残级。

4.4 磷酸（H₃PO₄）：优级纯。

4.5 基体改性剂

量取 500ml 空白试剂水（4.1），滴加几滴磷酸（4.4）调节 pH≤2，称取 180g 氯化钠（4.2），

溶解并混匀。于 4℃下保存。

4.6 丙烯醛、丙烯腈、乙腈标准溶液： $\rho = 2000\text{mg/L}$

以甲醇为溶剂，用标准物质制备，或直接购买市售有证标准溶液。标准溶液在 4℃以下避光保存。使用前将该溶液恢复至室温。

4.7 石英砂 (SiO_2): 20~50 目。

4.8 高纯氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.9 高纯氢气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.10 高纯空气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 采样器: 土壤采样器选用不锈钢材质, 内径 1cm, 长度 20cm, 或使用与样品瓶口径适合一次性塑料注射器; 沉积物采样器采用抓斗式或锥式采泥器。

5.2 采样瓶: 棕色磨口玻璃瓶, 250ml。

5.3 气相色谱仪: 具毛细管分流/不分流进样口, 可程序升温 and 氢火焰检测器。

5.4 毛细管柱: 30m \times 0.53mm \times 1.0 μm (聚乙二醇固定液), 也可使用其他等效毛细柱。

5.5 顶空进样仪: 带 22ml 顶空瓶、密封垫 (硅橡胶内衬聚四氟乙烯) 和密封瓶盖。

5.6 超纯水制备仪或亚沸蒸馏器。

5.7 棕色玻璃进样瓶: 2 ml, 具聚四氟乙烯衬垫和螺旋盖。

5.8 振荡器。

5.9 天平: 架盘天平, 精度为 0.1 g。

5.10 顶空瓶压盖器。

5.11 微量注射器: 10 μl 、50 μl 、100 μl 。

5.12 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 采集与保存

6.1.1 样品的采集

参照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存, 参照 GB 17378.3 的相关规定进行沉积物样品的采集和保存。根据现场情况判断样品浓度高低, 在采样记录和采样瓶上作标记。所有样品均应采集至少 2 个平行样于顶空瓶中, 并采集一份样品于采样瓶用于水分测定和高浓度样品的测定。

将已知皮重的 22ml 顶空瓶带到现场, 在取样前预先向瓶中注入 10.0ml 基体改性剂(4.5), 用采样器采集约 2g 的样品于顶空瓶中, 立即密封, 置于冷藏箱内, 带回实验室, 样品应轻轻的放入样品瓶中, 防止易挥发的目标化合物挥发。采集的土壤或沉积物样品, 轻轻的放入采样瓶中, 不留空间, 迅速密封。并另外采集一份样品于 250 ml 样品瓶, 用于测定高含量样品中的目标化合物和样品含水率。

注 1: 样品采集时切勿搅动土壤及沉积物, 以免造成土壤及沉积物中有机物的挥发。

注 2: 若使用一次性塑料注射器采集样品, 针筒部分的直径应能够伸入 22ml 顶空瓶的颈部。注射器针

筒末端部分在采样之前应切断。一个注射器只能采集一份样品。

6.1.2 样品的保存

样品采集后应冷藏运输，送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析，样品应在无有机物干扰的 4℃ 以下环境中密封保存，保存期限不超过 48h。

6.2 试样的制备

6.2.1 低浓度样品

取出装有样品的顶空瓶，待恢复至室温后称重，扣除已知顶空瓶的皮重和基体改性剂的重量，即为样品重量。在振荡器上振荡 10 min，待测。

6.2.2 高浓度样品

取出装有高浓度测定样品的样品瓶，使其恢复到室温，从中取出适量样品。准确称取 2.0 g 样品置于 22ml 顶空瓶中，迅速加入 10 ml 甲醇（4.3），密封，在振荡器上振摇 10 min。静置沉降后，移取约 1 ml 甲醇提取液（必要时，可先离心后取上清液）至 2 ml 棕色玻璃瓶中。该提取液可在 4℃±2℃ 暗处保存，保存期为 7 d。

在分析之前将甲醇提取液恢复到室温后，向空的顶空瓶中加入 2.0 g 石英砂（4.7）、10 ml 基体改性剂（4.5）和 10~100 μl 甲醇提取液。密封，振荡 10 min，待测。

注 1：若甲醇提取液中目标化合物浓度较高，可通过加入甲醇进行适当稀释。

注 2：若用高浓度测定方法测得的浓度值过低或未检出，应采用低含量方法重新分析样品。

6.3 空白试样的制备

6.3.1 低浓度试剂空白

称 2.0 g 石英砂（4.7）放入顶空瓶内，再加入 10 ml 基体改性剂（4.5），迅速密封，振荡 10 min，待测。

6.3.2 高浓度试剂空白

称 2.0 g 石英砂（5.7）放入顶空瓶内，并移取 10 ml 基体改性剂（4.5）于顶空瓶中，再加入 10~100 μl 甲醇（与高浓度试样制备加入量一致），迅速密封，振荡 10 min，待测。

6.4 水分的测定

取出冷藏保存用于水分测定的样品，恢复至室温后，按照 HJ613 测定样品含水率。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

不同型号气相色谱仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作。本标准规定了仪器参考条件。

7.1.1 顶空仪参考条件

加热平衡温度：75℃。加热平衡时间：30 min。取样针温度：105℃。传输线温度：150℃。传输线类型：经过去活处理，内径为 0.32 mm 的石英毛细管柱。压力化平衡时间：2min。进样时间：0.10 min。拨针时间：0.20 min。顶空瓶压力：8 psi。

7.1.2 气相色谱参考条件

载气：氮气，恒流，流速为 4.5 ml/min。

进样口温度：150℃。

进样方式：分流进样，分流比 5:1。

色谱柱升温程序：初始温度 40℃，保持 5min，然后以 5℃/min 升至 60℃，再以 30℃/min 升至 150℃，保持至最后一个杂峰出完。

检测器温度：250℃；氢气流量：40 ml/min；空气流量：450 ml/min；尾吹气：30 ml/min。

7.2 校准

7.2.1 绘制校准曲线

向 6 支 22 ml 顶空瓶中分别加入 2.0 g 石英砂、10.0 ml 基体改性剂（4.5）和适量的标准溶液（4.6），配制 6 个不同浓度的标准系列，目标化合物的含量，见表 1。按照仪器参考条件（7.1），从低至高浓度依次进样分析，以峰面积或峰高为纵坐标，目标化合物含量（ μg ）为横坐标，绘制校准曲线。目标化合物的标准色谱图见图 1。

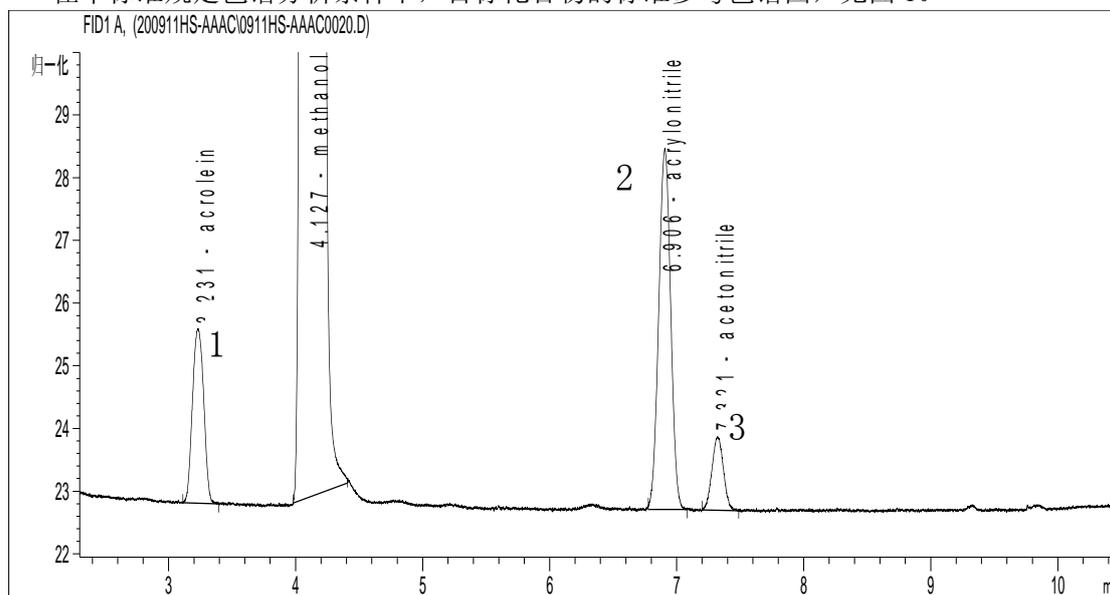
表 1 标准系列目标化合物的含量

单位： μg

序号	化合物名称	1	2	3	4	5	6
1	丙烯醛	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	80.0
2	丙烯腈	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	80.0
3	乙腈	2.0	4.0	10.0	20.0	40.0	80.0

7.2.2 标准色谱图

在本标准规定色谱分析条件下，目标化合物的标准参考色谱图，见图 1。



1-丙烯醛；2-丙烯腈；3-乙腈

图 1 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的标准参考色谱图

7.3 测定

取出制备好的试样（6.2），恢复到室温后置于顶空进样器上，按照仪器参考条件（7.1）进行测定。

7.4 空白试验

取出制备好的空白试样（6.3），恢复到室温后置于顶空进样器上，按照仪器参考条件（7.1）

进行测定。同步分析一个实验室空白样品。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

8.1.1 低含量待测样品中挥发性有机物的含量 (mg/kg)，按照公式 (1) 进行计算。

$$\omega = \frac{m_1}{m \times (1 - w)} \quad (1)$$

式中：

ω ——目标化合物浓度，mg/kg；

m_1 ——校准曲线上查得目标化合物的含量， μg ；

m ——样品量，g；

w ——样品的含水率，%。

8.1.2 高含量待测样品中挥发性有机物的含量 (mg/kg)，按照公式 (2) 进行计算。

$$\omega = \frac{m_1 \times V_c \times K}{m \times (1 - w) \times V_s} \quad (2)$$

式中：

ω ——目标化合物浓度，mg/kg；

m_1 ——校准曲线上查得目标化合物的含量， μg ；

V_c ——提取样品加入的甲醇量，ml；

m ——样品量，g；

V_s ——用于顶空测定的甲醇提取液量，ml；

w ——样品的含水率，%；

K ——提取液的稀释倍数。

注：若样品含水率大于10%时，提取液体积 V_c 应为甲醇与样品中水的体积之和；若样品含水率小于等于10%，提取液体积 V_c 为10 ml。

8.2 结果表示

8.2.1 测定结果小于 1.0 mg/kg 时，保留小数点后 3 位；测定结果大于 1.0 mg/kg 时，保留 3 位有效数字。

8.2.2 取 2 个平行样品的均值报出结果。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对目标化合物浓度为 1.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 的土壤统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：2.0%~10.0%，2.5%~8.9%；实验室间相对标准偏差范围分别为：6.6%~10.7%，6.8%~10.0%；重复性限范围分别为：0.12 mg/kg~0.18 mg/kg，0.73 mg/kg~0.84 mg/kg；再现性限范围分别为：0.18 mg/kg~0.28 mg/kg，0.90mg/kg~1.34mg/kg。

六家实验室分别对目标化合物浓度为 1.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 的沉积物统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：2.0%~10.6%，2.3%~8.8%；实验室间相对标准偏差范围分别为：4.7%~10.6%，6.1%~10.4%；重复性限范围分别为：0.15 mg/kg~0.18 mg/kg，0.12

mg/kg~0.26 mg/kg; 再现性限范围分别为: 0.60 mg/kg~0.72 mg/kg, 0.79mg/kg~1.26mg/kg。

10.2 准确度

六家实验室分别对浓度为 1.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 的土壤加标样品进行了测定, 加标回收率分别为: 79.5%~103%和 81.9%~108%之间。

六家实验室分别对浓度为 1.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 的沉积物加标样品进行了测定, 加标回收率分别为: 72.5%~99.0%和 73.6%~101%之间。

方法的精密度和准确度结果参见附录 A。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准曲线

样品测试前需绘制含不少于 5 个浓度点的校准曲线, 相关系数应 ≥ 0.995 , 若不能满足要求, 需重新绘制校准曲线。

10.2 连续校准

每个工作日应进行曲线连续校准, 分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液, 其测定结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$, 目标化合物的保留时间应在保留时间窗内, 否则在分析样品前应重新绘制校准曲线。

10.3 定性

样品分析前, 应建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。t 为初次校准时各浓度级别目标化合物的保留时间均值, S 为初次校准时各浓度级别目标化合物的保留时间的标准偏差。样品分析时, 待测物应在保留时间窗内出峰。

10.4 空白试验

每批样品应至少测定一个运输空白和一个全程序空白样品。若怀疑样品受到污染, 则需分析该空白样品, 其测定结果不应有目标化合物的检出, 否则需查找原因, 采取措施排除污染后重新采集样品分析。样品分析时应同步测定一个实验室空白, 也不得有目标化合物检出。

10.5 样品测定

超过校准曲线的上限的化合物一定要减少样品取样量重新分析, 两个结果都要报出, 减少称样量后的样品浓度要大于曲线第三点浓度。最小样品取重量不能低于 0.5g, 否则需用高浓度方法分析。

10.6 平行样测定

每个样品均应测定平行双样, 若样品中含有目标化合物, 则平行样品测定值的相对偏差应在 20%以内; 若样品中不含有目标化合物, 则须分析 1 个以上基体加标样品, 加标浓度为规定限值或检测下限。

10.7 加标回收率

每批样品至少分析 10%的加标回收样品, 加标浓度为原样浓度的 0.5~2 倍, 加标样品中目标化合物的回收率应在 70% ~ 120%之间。

11 废物处理

本实验过程中产生的有毒废物应集中保存，委托相关单位进行处理。

12 注意事项

12.1 为了防止通过采样工具污染，采样工具在使用前要用甲醇（农残级）、纯净水充分洗净。采样时要注意及时更换采样工具或充分清洗采样工具以防止污染。

12.2 在样品的保存和运输过程中，要防止外界的各种污染，样品应放在密封、避光的玻璃容器中贮存。

12.3 在分析过程中用到的器具、材料、试剂等须事先分析，确认其不含对分析测定结果有干扰的物质。必要时可采用甲醇清洗，尽可能在空白中除去干扰物质。

12.4 在分析完高含量样品后，应分析一个或多个空白试验样品检查交叉污染。

附录 A
(资料性附录)

方法的精密度和准确度

附表A给出了方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度指标。

附表 A 方法的精密度和准确度

化合物名称	含量水平 (mg/kg)	重复性限 (mg/kg)		再现性限 (mg/kg)		实验室内相对标准偏差 (%)		实验室间相对标准偏差 (%)		加标回收率最终值 (%)	
		土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物
丙烯醛	1.00	0.18	0.17	0.28	0.26	4.3~8.5	4.4~8.3	10.7	10.6	90.3±16.6	86.1±19.7
	5.00	0.84	0.72	1.34	1.26	3.6~8.9	3.0~8.8	10.0	10.4	93.5±13.1	85.0±20.1
丙烯腈	1.00	0.16	0.15	0.19	0.20	2.0~10.0	2.0~10.6	7.4	7.9	93.4±15.0	90.5±11.7
	5.00	0.73	0.60	1.15	1.05	2.8~7.4	2.3~6.9	8.5	8.2	95.8±15.4	91.5±15.8
乙腈	1.00	0.18	0.18	0.18	0.12	2.9~8.3	4.3~9.3	6.6	4.7	97.0±7.6	90.5±8.8
	5.00	0.76	0.64	0.90	0.79	2.5~8.6	3.2~5.9	6.8	6.1	98.6±11.6	93.2±10.3