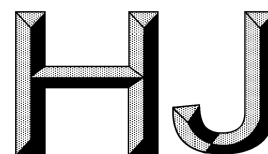


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 乙腈的测定
吹扫捕集/气相色谱法

Water quality- Determination of acetonitrile- Purge and trap gas
chromatography

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	i
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	5
附录 A （资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	7

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，规范水中乙腈的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中乙腈的直接进样和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：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站、天津市环境监测中心、江苏省环境监测中心和苏州市环境监测中心站。

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。

水质 乙腈的测定 吹扫捕集/气相色谱法

警告：本方法所使用的乙腈标准样品对人体健康有害，操作时应佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中乙腈的直接进样和吹扫捕集气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中乙腈的测定。

当采用 NPD 直接进样法水样体积为 1.0 μl 时，检出限为 0.04 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L。当采用 FID 吹扫捕集法水样体积为 5.0 ml 时，乙腈的检出限为 0.2 mg/L，测定下限为 0.8 mg/L。当采用 NPD 吹扫捕集法水样体积为 5.0 ml 时，乙腈的检出限为 0.009 mg/L，测定下限为 0.036 mg/L。

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。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

直接注射法：乙腈样品过滤后直接注射进入气相色谱仪，经毛细柱分离，NPD 检测器检测，以相对保留时间定性，色谱峰面积（峰高）定量。

吹扫捕集法：用氮气对样品进行吹扫，吹扫出来的目标物通过捕集管富集，然后迅速加热捕集管，将吸附在捕集管中的乙腈脱附出来，进入气相色谱仪，经毛细柱分离，FID 或 NPD 检测器检测，以相对保留时间定性，色谱峰面积（峰高）定量。

4 干扰和消除

用此方法测定水质乙腈时，二氯乙烯、一氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、二氯丙烯、三氯乙烯、三氯丙烷、三氯乙烷、三氯甲烷、四氯乙烯、四氯乙烷、二溴乙烷、溴氯甲烷、二溴甲烷、三溴甲烷、四氯化碳、一溴甲烷、一氯甲烷、一氯乙烷、一氯乙烯、丙酮、二硫化碳、一碘甲烷、甲醇、乙醇、丙烯腈、丙烯醛、甲醛、乙醛等有机物对测定不干扰。

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纯水。使用前必须经过空白试验检验，确认在目标化合物的保留时间窗内没有干扰色谱峰出现。

5.1. 乙腈标准储备液： $C(\text{CH}_3\text{CN}) \approx 1.00 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 。

市售有证标准品，一般以水为溶剂；或用色谱纯标准品配制，可先称重盛有部分纯水的 10ml 容量瓶，而后滴入数滴色谱纯的乙腈 100 mg（精确到 0.1 mg），称重。用纯水定容、混匀，其浓度约为 $1.00 \times 10^4 \text{ mg/L}$ （精确到 10 mg/L），作为乙腈标准储备液。储备液储存在具聚

四氟乙烯螺旋瓶盖的瓶中，在 20-25℃时能够稳定 3 个月。

5.2. 乙腈标准使用液： $C(CH_3CN)=100\text{ mg/L}$ 。

移取一定体积的乙腈标准储备液至盛有部分纯水的 100 ml 容量瓶中，用纯水定容，混匀，得到 100 mg/L 的乙腈标准使用液。该标准使用液现用现配。

5.3. 高纯氮：纯度 99.999%。

5.4. 氢气：纯度 99.99%。

6 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。含有痕量铬的玻璃器皿会因为铬与乙腈生成络合物而影响测定，应选择无铬的采样和分析用容器。

6.1 吹扫捕集装置：吹扫装置能直接连接到色谱部分，应带有 5 ml 的吹扫管。捕集管一般选用 1/3Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其它等效吸附剂。

6.2 气相色谱仪：具毛细柱分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制。配备 FID 或 NPD 检测器。

6.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱， $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}$ ，固定相为聚乙二醇（PEG-20M），或性能相似的色谱柱。

6.4 气密性注射器：5 ml。

6.5 微量注射器：5 μl 、10 μl 、50 μl 、100 μl 、500 μl 、1000 μl 。

6.6 采样瓶：具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的 40 ml 棕色宽口采样瓶。

6.7 棕色玻璃瓶：1 ml 和 2 ml，具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

6.8 天平：万分之一天平。

6.9 容量瓶：A 级，10 ml 和 100 ml。

7 样品

7.1 样品采集

样品采集参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定执行。所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白。

采集样品时，应使水样在样品瓶中溢流而不留空间。

7.2 样品保存

水样采集后应立即放入 4℃左右冷藏箱内，送回实验室应尽快分析，如不能及时分析，可在 4℃左右冰箱中保存，样品存放区域无有机物干扰，7 天内完成样品分析。

8 分析步骤

8.1 参考分析条件

8.1.1 直接进样法分析条件

参考色谱条件：

进样体积：1.0 μl ；

进样口：不分流，温度 220 ℃；

柱温：恒温 50 ℃；

分析时间：15 min；

柱流量：恒流 7.0 ml/min（氮气）；

NPD 检测器：温度 330 ℃，氢气 3.5 ml/min，空气 80 ml/min。

注：如果有干扰，应适当延长分析时间，直至污染物流出，不对下一个样品造成影响。

8.1.2 吹扫捕集法分析条件

参考吹扫捕集条件：取 5 ml 水样进行吹扫，吹扫时间 11 min，吹扫温度 35 ℃，解吸温度 190 ℃，解吸时间 2 min，烘烤温度 220 ℃，烘烤时间 7 min，吹扫气体为高纯氮气，吹扫流速 40 ml/min。

参考色谱条件：

进样口：分流比 7:1，温度 200 ℃；柱温：采用 FID 恒温 60 ℃，采用 NPD 恒温 100 ℃；分析时间：采用 FID 检测 10 min，采用 NPD 检测 8 min；柱流量：恒流 2.0 ml/min（氮气）；FID 检测器：温度 230 ℃，氢气 40 ml/min，空气 400 ml/min；NPD 检测器：温度 330 ℃，氢气 3.5 ml/min，空气 60 ml/min。

8.1.3 标准曲线的绘制

NPD 直接进样法：取 6 个 100 ml 容量瓶，依次用乙腈标准使用液 (5.3) 配制成浓度为 0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 mg/L 的 6 个标准系列。准确取 1.0 μl 经气相色谱分析，以峰面积（峰高）为纵坐标，乙腈的浓度为横坐标，绘制标准曲线。

FID 吹扫捕集法：取 5 个 40ml 的棕色 VOC 管，依次用乙腈标准使用液 (5.3) 配制成浓度为 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mg/L 的 5 个标准系列。准确取 5.0 ml 到吹扫管进行吹扫，再经气相色谱分析。以峰面积（峰高）为纵坐标，乙腈的浓度为横坐标，绘制标准曲线。

NPD 吹扫捕集法：取 5 个 40ml 的棕色 VOC 管，依次用乙腈标准使用液 (5.3) 配制成浓度为 0.025、0.050、0.100、0.200、0.500 mg/L 的 5 个标准系列。准确取 5.0 ml 到吹扫管进行吹扫，再经气相色谱分析。以峰面积（峰高）为纵坐标，乙腈的浓度为横坐标，绘制标准曲线。乙腈标准色谱图见图 1。

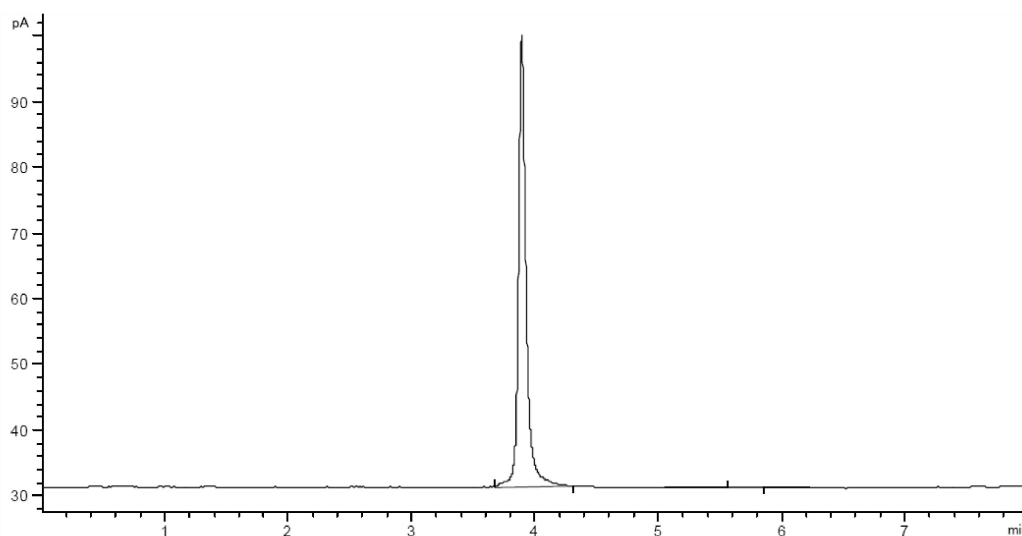


图1 乙腈标准谱图（NPD吹扫捕集法）

8.2 测定

8.2.1 直接进样法

水样经 0.45 μm 滤膜过滤后按 8.1.1 条件直接进样进行色谱测定。

8.2.2 吹扫捕集法

按8.1.2条件进行测定。

8.2.3 空白试验

按标准曲线8.1.3相同条件，取相应体积实验用水进行空白试验，目标化合物不得检出。

9 结果计算与表示

9.1 乙腈的定性分析

根据样品中目标物与标准系列中乙腈的保留时间，对目标物进行定性。

样品分析前，建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。t 为初次校准时，各浓度级别乙腈的保留时间均值，S 为初次校准时各浓度级别乙腈保留时间的标准偏差。样品分析时，目标物应在保留时间窗内出峰。

9.2 乙腈的定量分析

水样中乙腈经定性鉴别后，根据测得的峰面积（峰高），从校准曲线直接计算乙腈的浓度。水样中乙腈的浓度按下式计算：

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

式中：ρ——水样中乙腈的浓度，mg/L；

A——测得水样中乙腈的峰面积（峰高）；

b——标准曲线方程的截距；

a——标准曲线方程的斜率。

9.3 结果表示

采用NPD检测器直接进样法，当测定结果小于1 mg/L时，保留小数点后2位；当测定结果大于等于1 mg/L时，保留3位有效数字。

采用FID检测器吹扫捕集法，当测定结果小于10 mg/L时，保留小数点后1位；当测定结果大于等于10 mg/L时，保留3位有效数字。

采用NPD检测器吹扫捕集法，当测定结果小于1 mg/L时，保留小数点后3位；当测定结果大于等于1 mg/L时，保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 方法精密度

NPD直接进样法：

六个实验室对含乙腈浓度为0.10 mg/L、5.00 mg/L、9.00 mg/L的统一样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：4.3%~9.3%，1.9%~6.3%，0.8%~5.0%；

实验室间相对标准偏差为别为：2.8%，2.3%，0.5%；

重复性限为：0.02 mg/L，0.53 mg/L，0.67 mg/L；

再现性限为：0.02 mg/L，0.58 mg/L，0.62 mg/L。

FID吹扫捕集法:

六个实验室对含乙腈浓度为0.5 mg/L、2.5 mg/L、4.5 mg/L的统一样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 2.3%~5.7%, 1.7%~4.9%, 2.5%~3.8%;

实验室间相对标准偏差为别为: 1.7%, 1.9%, 1.2%;

重复性限为: 0.1 mg/L, 0.3 mg/L, 0.4 mg/L;

再现性限为: 0.1 mg/L, 0.3 mg/L, 0.4 mg/L。

NPD吹扫捕集法:

六个实验室对含乙腈浓度为0.025 mg/L、0.250 mg/L、0.450 mg/L的统一样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 5.8%~8.1%, 3.9%~5.7%, 2.4%~3.9%;

实验室间相对标准偏差为别为: 2.3%, 1.5%, 2.2%;

重复性限为: 0.005 mg/L, 0.034 mg/L, 0.039 mg/L;

再现性限为: 0.005 mg/L, 0.033 mg/L, 0.045 mg/L。

10.2 方法准确度

NPD直接进样法:

六个验证实验室对含乙腈低、中、高浓度的统一实际样品进行加标量分别为0.20、3.00、8.00 mg/L的加标分析测定:

加标回收率分别为: 96.5%~108.0%, 92.7%~103.7%, 96.0%~102.8%;

加标回收率最终值: 101.8%±8.6%, 98.3%±8.8%, 99.6%±6.0%。

FID吹扫捕集法:

六个验证实验室对含乙腈低、中、高浓度的统一实际样品进行加标量分别为1.5、2.0、4.5 mg/L的加标分析测定:

加标回收率分别为: 94.0%~105.3%, 96.5%~107.5%, 96.0%~101.6%;

加标回收率最终值: 97.8%±8.2%, 101.8%±9.0%, 99.8%±4.2%。

NPD吹扫捕集法:

六个验证实验室对含乙腈低、中、高浓度的统一实际样品进行加标量分别为0.025、0.150、0.450 mg/L的加标分析测定:

加标回收率分别为: 94.0%~106.8%, 94.7%~108.0%, 96.2%~103.1%;

加标回收率最终值: 100.5%±12.2%, 104.1%±9.8%, 100.3%±6.2%。

精密度和准确度汇总数据详见附录A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每分析一批样品应有一个全程序空白。所有空白测试结果应低于方法检出限。

11.2 加标样

每分析一批(20个)样品应有一个空白加标样, 组分回收率在85%~115%之间; 每分析一批(20个)样品应有一个样品加标样, 组分回收率在85%~115%之间。

11.3 平行样

平行样品相对偏差在15%以内。

11.4校准

每间隔20个样品或1个批次(此批次小于20个样品)应分析一个校准曲线中间浓度标准样品，其测定值与浓度值偏差应在15%以内。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表 A.1 六家实验室测定的精密度

分析方法	测定次数	总均值 (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 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
直接进样法	6	0.10	4.3~9.3	2.8	0.02	0.02
	6	4.91	1.9~6.3	2.3	0.53	0.58
	6	8.88	0.8~5.0	0.5	0.67	0.62
FID 吹扫捕集法	6	0.5	2.3~5.7	1.7	0.1	0.1
	6	2.4	1.7~4.9	1.9	0.3	0.3
	6	4.5	2.5~3.8	1.2	0.4	0.4
NPD 吹扫捕集法	6	0.025	5.8~8.1	2.3	0.005	0.005
	6	0.244	3.9~5.7	1.5	0.034	0.033
	6	0.445	2.4~3.9	2.2	0.039	0.045

表 A.2 六家实验室测定的准确度

分析方法	测定次数	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
直接进样法	6	0.20	96.5 ~ 108.0	101.8	4.3	101.8±8.6
	6	3.00	92.7 ~ 103.7	98.3	4.4	98.3±8.8
	6	8.00	96.0 ~ 102.8	99.6	3.0	99.6±6.0
FID 吹扫捕集法	6	1.5	94.0 ~ 105.3	97.8	4.1	97.8±8.2
	6	2.0	96.5 ~ 107.5	101.8	4.5	101.8±9.0
	6	4.5	96.0 ~ 101.6	99.8	2.1	99.8±4.2
NPD 吹扫捕集法	6	0.025	94.0 ~ 106.8	100.5	6.1	100.5±12.2
	6	0.150	94.7 ~ 108.0	104.1	4.9	104.1±9.8
	6	0.450	96.2 ~ 103.1	100.3	3.1	100.3±6.2