

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 806-2016

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

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-06-24 发布

2016-08-01 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 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.....	3
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.....	4
12 废物处理.....	5
附录 A（资料性附录）辅助定性色谱参考条件.....	6

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，规范水中丙烯腈和丙烯醛的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中丙烯腈和丙烯醛的吹扫捕集/气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 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：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、镇江市环境监测中心站、上海纺织节能环保中心、上海市嘉定区环境监测站、上海市青浦区环境监测站。

本标准环境保护部 2016 年 6 月 24 日批准。

本标准自 2016 年 8 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 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和丙烯醛的吹扫捕集/气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、海水、工业废水和生活污水中丙烯腈和丙烯醛的测定。

当取样体积为 5 ml 时，丙烯腈和丙烯醛的检出限均为 0.003 mg/L，测定下限均为 0.012 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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部：样品采集、贮存与运输

3 方法原理

样品中的目标化合物经高纯氮气（或其他惰性气体）吹扫后吸附于捕集管中，迅速加热捕集管并以高纯氮气（或其他惰性气体）反吹，被热脱附出来的组分经气相色谱柱分离后，用氢火焰离子化检测器检测。以保留时间定性，色谱峰面积（峰高）定量。

4 干扰和消除

在优化后的色谱和吹扫条件下未见有明显的干扰物质，若对定性结果有疑问，可采用 GC/MS 或双柱定性。辅助定性的柱特征和色谱参考条件见附录 A。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

5.1 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.87 \text{ g/ml}$ 。

5.2 磷酸溶液：1+9 (V/V)，用磷酸（5.1）配制。

5.3 抗坏血酸。

5.4 丙烯腈（ CH_2CHCN ）：色谱纯。

5.5 丙烯腈标准中间液： $\rho(\text{CH}_2\text{CHCN}) = 12500 \text{ mg/L}$ 。

于 20℃ 室温下用丙烯腈（5.4）配制。移取适量实验用水于 10 ml 容量瓶，置于天平上称重；并小心滴入数滴丙烯腈（5.4）至增重约 125 mg（精确至 0.1 mg），再次称重；根据两次称重质量之差确定丙烯腈的准确加入质量。用实验用水定容至标线，摇匀，计算丙烯腈标准中间液的准确浓度（精确至 10 mg/L）。转入带聚四氟乙烯螺旋瓶盖的棕色试剂瓶中，混匀，临用现配。亦可购买市售有证标准物质。

5.6 丙烯腈标准使用液： $\rho(\text{CH}_2\text{CHCN}) = 125 \text{ mg/L}$ 。

移取 1.00 ml 丙烯腈标准中间液（5.5）于盛有适量实验用水的 100 ml 容量瓶中，用实验用水稀释定容至刻度，混匀，临用现配。

5.7 丙烯醛（CH₂CHCHO）：色谱纯。

5.8 丙烯醛标准中间液： ρ （CH₂CHCHO）=12500 mg/L。

于 20℃ 室温下用丙烯醛（5.7）配制。移取适量实验用水于 10 ml 容量瓶，置于天平上称重；并小心滴入数滴丙烯醛（5.7）至增重约 125 mg（精确至 0.1 mg），再次称重；根据两次称重质量之差确定丙烯醛的准确加入质量。用实验用水定容至标线，摇匀，计算丙烯醛标准中间液的准确浓度（精确至 10 mg/L）。转入带聚四氟乙烯螺旋瓶盖的棕色试剂瓶中，混匀，临用现配。亦可购买市售有证标准物质。

5.9 丙烯醛标准使用液： ρ （CH₂CHCHO）=125 mg/L。

取 1.00 ml 丙烯醛标准中间液（5.8）于盛有部分实验用水的 100 ml 容量瓶中，用实验用水定容至刻度，混匀，临用现配。

5.10 载气：氮气，纯度 99.999%。

5.11 燃气：氢气，纯度 99.99%。

5.12 助燃气：无油压缩空气，经 5A⁰ 分子筛净化。

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。

6.1 气相色谱仪：具毛细柱分流/不分流进样口，可程序升温，配备氢火焰离子化检测器（FID）。

6.2 吹扫捕集装置：带有 5 ml 或 25 ml 的吹扫管，捕集管一般选用 100%Tenax 吸附剂，或其它等效吸附剂。

6.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱，60 m×0.53 mm，膜厚 1.0 μm（100%聚乙二醇固定相），或其他等效色谱柱。

6.4 样品瓶：40 ml 棕色玻璃样品瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

6.5 吹扫管：5 ml 或 25 ml。

6.6 容量瓶：A 级，10 ml、50 ml、100 ml。

6.7 微量注射器：10 μl、100 μl、1000 μl。

6.8 气密性注射器：5 ml 或 25 ml（吹扫捕集仪专用，用于手动进样）。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

样品的采集参照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 GB 17378.3 的相关规定执行。用具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的 40 ml 棕色玻璃样品瓶（6.4）采集样品。采样前，须加入 0.3 g 抗坏血酸（5.3）于样品瓶（6.4）中；采集样品时，应使水样在样品瓶中溢流而不留气泡，再加入数滴磷酸溶液（5.2）固定，使样品的 pH 值为 4~5，拧紧瓶盖。每份样品应采集平行双样，每批样品应至少带一个全程序空白。

全程序空白：将加入 0.3 g 同批次抗坏血酸（5.3）的样品瓶（6.4）带至采样现场，用同

批次实验用水装满样品瓶，加入等体积的磷酸溶液（5.2）固定，使其 pH 值为 4~5，拧紧瓶盖，与样品一起带回实验室。

7.2 样品的运输和保存

样品采集后应于 4℃ 以下冷藏、避光、密封保存和运输。若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存，于 5 d 内完成分析。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集参考条件

吹扫温度为 50℃；吹扫时间为 20 min；解析温度为 190℃；解析时间为 0.5 min；烘烤温度为 210℃；烘烤时间为 10 min。吹扫气体为高纯氮气，吹扫流速为 30 ml/min。其余参数参照仪器使用说明书。

8.1.2 气相色谱参考条件

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

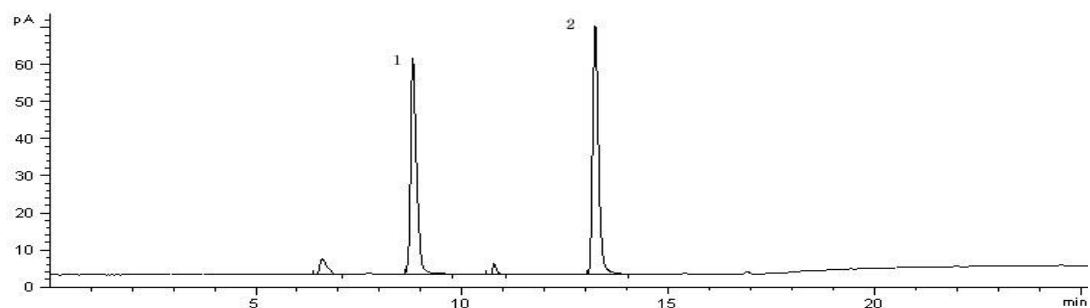
进样口：不分流进样，温度 200℃；

气体流量：高纯氮气为 8.1 ml/min，氢气为 30 ml/min，空气为 300 ml/min；

检测器：温度 250℃。

8.2 工作曲线的绘制

用微量注射器（6.7）分别移取 0 μl、2 μl、5 μl、10 μl、20 μl、50 μl、100 μl 的丙烯腈标准使用液（5.6）和丙烯醛标准使用液（5.9），快速加入盛有适量实验用水的一组 50 ml 容量瓶中，并定容至刻度，摇匀。配制成目标化合物质量浓度分别为 0.000 mg/L、0.005 mg/L、0.013 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.125 mg/L、0.250 mg/L 的混合标准系列。准确移取 5.0 ml 标准系列至吹扫管，按照仪器参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次测定。以丙烯腈、丙烯醛的浓度为横坐标，对应的色谱峰峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制工作曲线。丙烯腈、丙烯醛标准色谱图见图 1。



1——丙烯醛（9.075min） 2——丙烯腈（13.692min）

图 1 丙烯腈、丙烯醛标准色谱图

8.3 样品的测定

移取 5.00 ml 采集的样品 (7.1), 按照与绘制工作曲线相同的仪器参考条件 (8.1) 和步骤 (8.2) 进行测定。

8.4 空白试验

按照与绘制工作曲线相同的仪器参考条件 (8.1) 和步骤 (8.2), 移取 5.00 ml 实验用水进行空白试验。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

水样中丙烯腈、丙烯醛的浓度按公式 (1) 计算:

$$\rho = \frac{(A - a)}{b} \quad (1)$$

式中: ρ —— 水样中丙烯腈、丙烯醛的质量浓度, mg/L;

A —— 测得水样中丙烯腈、丙烯醛的峰面积 (或峰高);

a —— 标准曲线方程的截距;

b —— 标准曲线方程的斜率。

9.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/L 时, 保留小数点后三位; 当测定结果大于或等于 1 mg/L 时, 保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对含丙烯腈浓度为 0.008 mg/L、0.051 mg/L 和 0.203 mg/L 的统一样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为 6.7%~8.4%、0.3%~10.4%和 0.4%~7.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 10.4%、4.9%和 2.8%; 重复性限分别为 0.002 mg/L、0.009 mg/L 和 0.02 mg/L; 再现性限分别为 0.002 mg/L、0.01 mg/L 和 0.03 mg/L。

6 家实验室分别对含丙烯醛浓度为 0.008 mg/L、0.053 mg/L 和 0.210 mg/L 的统一样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为 5.0%~9.3%、1.9%~7.2%和 0.4%~6.0%; 实验室间相对标准偏差分别为 6.3%、5.3%和 4.7%; 重复性限分别为 0.001 mg/L、0.009 mg/L 和 0.02 mg/L; 再现性限分别为 0.002 mg/L、0.011 mg/L 和 0.03 mg/L。

10.2 准确度

6 家实验室分别对丙烯腈实际样品进行加标回收测定。加标回收率为 97.5%~126%; 加标回收率最终值为 107%±20.8%。

6 家实验室分别对丙烯醛实际样品进行加标回收测定, 加标回收率为 86.8%~121%; 加标回收率最终值为 99.6%±23.6%。

11 质量保证和质量控制

11.1 用线性拟合曲线进行校准, 其相关系数应大于或等于 0.999, 否则须重新绘制工作曲线。

11.2 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应做一个全程空白和实验室空白，空白中丙烯腈和丙烯醛的测试结果应低于方法检出限。

11.3 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少分析一个空白加标样和一个样品加标样。空白加标样丙烯腈和丙烯醛的加标回收率应在 85.0%~115%；实际样品加标样丙烯腈的加标回收率应在 86.2%~128%范围内，丙烯醛的加标回收率应在 76.0%~123%范围内。

11.4 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少分析一个平行样，平行样品相对偏差应控制在 20%以内。

11.5 每批次样品分析前，须用工作曲线中间浓度点的标准使用液进行校准试验，标准使用液应临用现配；其测定结果与工作曲线该点浓度的相对误差应在 15%以内。否则，须重新绘制工作曲线。

12 废物处理

实验中产生的废液和废物应集中收集和保管，做好相应标识，委托有资质的单位处理。

附录 A
(资料性附录)
辅助定性色谱参考条件

A.1 色谱柱

毛细管色谱柱，30 m×0.53 mm、40 μm 膜厚（100%苯乙烯-二乙烯基苯聚合物柱），或性能相似的色谱柱。

A.2 辅助色谱参考条件

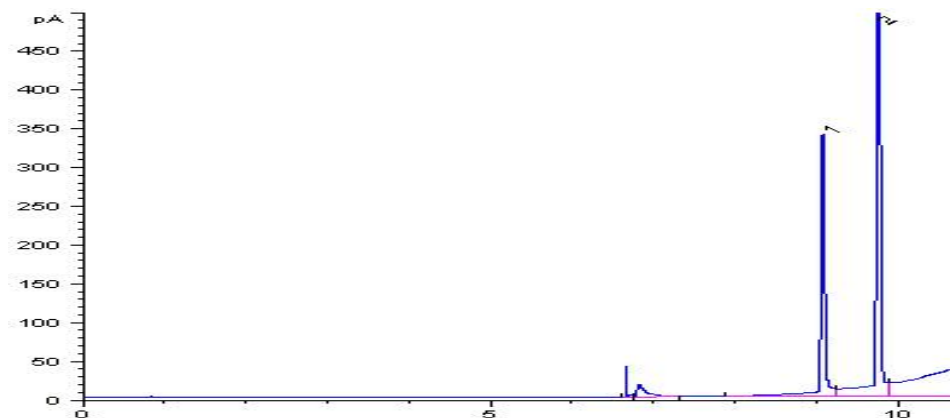
A.2.1 柱温：初始温度40℃，保持3 min，以每分钟10℃的速率升至180℃保持2 min，再以每分钟50℃的速率升至190℃保持3 min。

A.2.2 检测器：温度250℃。

A.2.3 进样口：不分流进样，温度200℃。

A.2.4 气体流量：N₂：8.1 ml/min、H₂：30 ml/min、空气：300 ml/min。

A.3 标准色谱图



1——丙烯醛（9.071 min） 2——丙烯腈（9.752 min）

图1 丙烯腈、丙烯醛标准色谱图