

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 788-2016

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

(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。

2016-03-29发布

2016-05-01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 干扰及消除	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	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理	5
13 注意事项	6
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：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 2016 年 3 月 29 日批准。

本标准自 2016 年 5 月 1 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：实验中所使用的乙腈对人体健康有害，标准溶液配制过程应在通风橱内进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，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。

当采用氢火焰离子化检测器，取样体积为 5.0 ml 时，乙腈的检出限为 0.1 mg/L，测定下限为 0.4 mg/L。当采用氮磷检测器，取样体积为 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

样品中的乙腈经高纯氮气吹扫后吸附于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氮气反吹，被热脱附出来的乙腈经气相色谱分离后，用氢火焰离子化检测器或氮磷检测器检测。以保留时间定性，外标法定量。

4 干扰及消除

用本方法测定水中乙腈时，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、二溴氯甲烷、二溴氯丙烷、二氯二氟甲烷、三氯氟甲烷、丙酮、丁酮、己酮、二硫化碳、一碘甲烷、苯、甲苯、氯苯、溴苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、异丙苯、正丙苯、二氯苯、三氯苯、氯甲苯、三甲苯、丁基苯、异丙基甲苯、六氯丁二烯、萘、乙酸乙烯酯、氯乙基乙烯基醚、甲基戊酮、甲醇、乙醇、丙烯腈、丙烯醛、甲醛、乙醛等有机物对测定不会产生干扰。若有其它物质干扰，可采用不同极性的辅助色谱柱定性。

5 试剂和材料

5.1 实验用水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

使用前须经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物检测浓度低于方法检出限。

5.2 乙腈 (CH₃CN): 色谱纯。

5.3 乙腈标准贮备液: $\rho(\text{CH}_3\text{CN}) \approx 1 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 。

于 20℃ 室温下用乙腈 (5.2) 配制。移取适量实验用水 (5.1) 于 10 ml 容量瓶, 置于天平上称重; 并小心滴入数滴乙腈 (5.2) 至增重约 100 mg (精确至 0.1 mg), 再次称重; 根据两次称重质量之差确定乙腈的准确加入质量。用实验用水 (5.1) 定容至标线, 摇匀, 计算标准贮备液的准确浓度 (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, 于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月。亦可直接购买市售有证标准物质 (以水为溶剂)。

5.4 乙腈标准使用液 I: $\rho(\text{CH}_3\text{CN}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

依次移取适量实验用水 (5.1) 和一定体积的乙腈标准贮备液 (5.3) 于 100 ml 容量瓶, 用实验用水 (5.1) 定容至标线, 摇匀。临用现配。

5.5 乙腈标准使用液 II: $\rho(\text{CH}_3\text{CN}) = 1.0 \text{ mg/L}$ 。

依次移取适量实验用水 (5.1) 和 1.0 ml 乙腈标准使用液 I (5.4) 于 100 ml 容量瓶, 用实验用水 (5.1) 定容至标线, 摇匀。临用现配。

5.6 高纯氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.7 氢气: 纯度 $\geq 99.95\%$ 。

5.8 空气: 经变色硅胶除湿和脱烃管除烃的空气, 或经 5 Å 分子筛净化的无油压缩空气。

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, 配备氢火焰离子化检测器 (FID) 或氮磷检测器 (NPD)。

6.2 吹扫捕集装置: 带有 5 ml 吹扫管, 捕集管一般选用 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其它等效吸附剂。

6.3 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, 30 m × 0.32 mm, 膜厚 1.0 μm (聚乙二醇-20M 固定液), 或其它等效色谱柱。

6.4 气密性注射器: 5 ml。

6.5 试剂瓶: 带聚四氟乙烯螺旋瓶盖的 10 ml 棕色试剂瓶。

6.6 采样瓶: 带聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的 40 ml 棕色宽口采样瓶。

6.7 天平: 万分之一天平。

6.8 容量瓶: A 级, 10 ml 和 100 ml。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定执行。用带聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的 40 ml 棕色宽口采样瓶 (6.6) 采集样品, 采集的样品应充满采样瓶并加盖密封。每批次样品应至少带一个全程序空白 (以同批次实验用水代替样品)。

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，保存期限不超过 6 d。样品存放区域应无有机物干扰。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集

吹扫温度为 35 ℃；吹扫时间为 11 min；解吸温度为 190 ℃；解吸时间为 2 min；烘烤温度为 220 ℃；烘烤时间为 7 min；吹扫气体为高纯氮气，吹扫流速为 40 ml/min。

8.1.2 氢火焰离子化检测器气相色谱

进样口温度为 200 ℃；采用分流进样，分流比为 7:1；柱箱温度为 60 ℃；柱流量为 2.0 ml/min；检测器温度为 230 ℃，氢气流量为 40 ml/min，空气流量为 400 ml/min。

8.1.3 氮磷检测器气相色谱

进样口温度为 200 ℃；采用分流进样，分流比为 7:1；柱箱温度为 100 ℃；柱流量为 2.0 ml/min；检测器温度为 330 ℃，氢气流量为 3.5 ml/min，空气流量为 60 ml/min。

8.2 工作曲线的绘制

8.2.1 氢火焰离子化检测器

移取适量实验用水 (5.1) 于 5 个 100 ml 棕色容量瓶，分别准确加入 0.5 ml、1.0 ml、2.0 ml、3.0 ml、5.0 ml 乙腈标准使用液 I (5.4)，用实验用水定容至标线，摇匀。配制成乙腈质量浓度分别为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L 的标准系列。由低浓度到高浓度依次移取 5.00 ml 标准系列至吹扫管，按照仪器参考条件 (8.1) 进行测定。以标准系列的浓度 (mg/L) 为横坐标，以对应的色谱峰峰面积 (或峰高) 为纵坐标，建立工作曲线。

8.2.2 氮磷检测器

移取适量实验用水 (5.1) 于 5 个 100 ml 棕色容量瓶，分别准确加入 2.5 ml、5.0 ml、10.0 ml、20.0 ml、50.0 ml 乙腈标准使用液 II (5.5)，用实验用水定容至标线，摇匀。配制成乙腈质量浓度分别为 0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L 的标准系列。由低浓度到高浓度依次移取 5.00 ml 标准系列至吹扫管，按照仪器参考条件 (8.1) 进行测定。以标准系列的浓度 (mg/L) 为横坐标，以对应的色谱峰峰面积 (或峰高) 为纵坐标，建立工作曲线。

8.3 标准参考色谱图

在本标准给出的仪器参考条件 (8.1) 下，乙腈标准气相色谱图见图 1 和图 2：

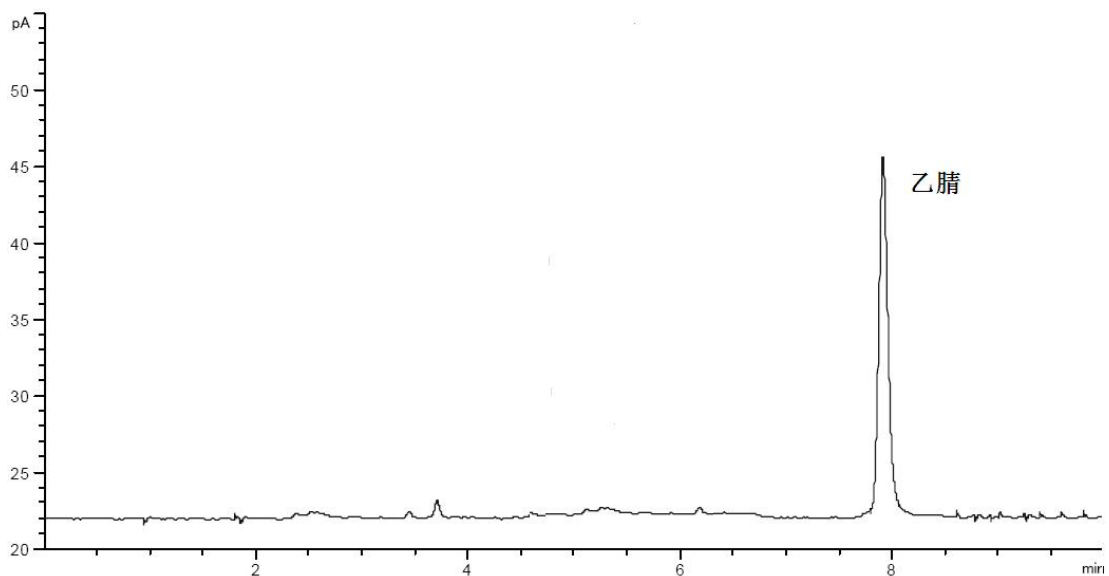


图1 乙腈标准色谱图（氢火焰离子化检测器）

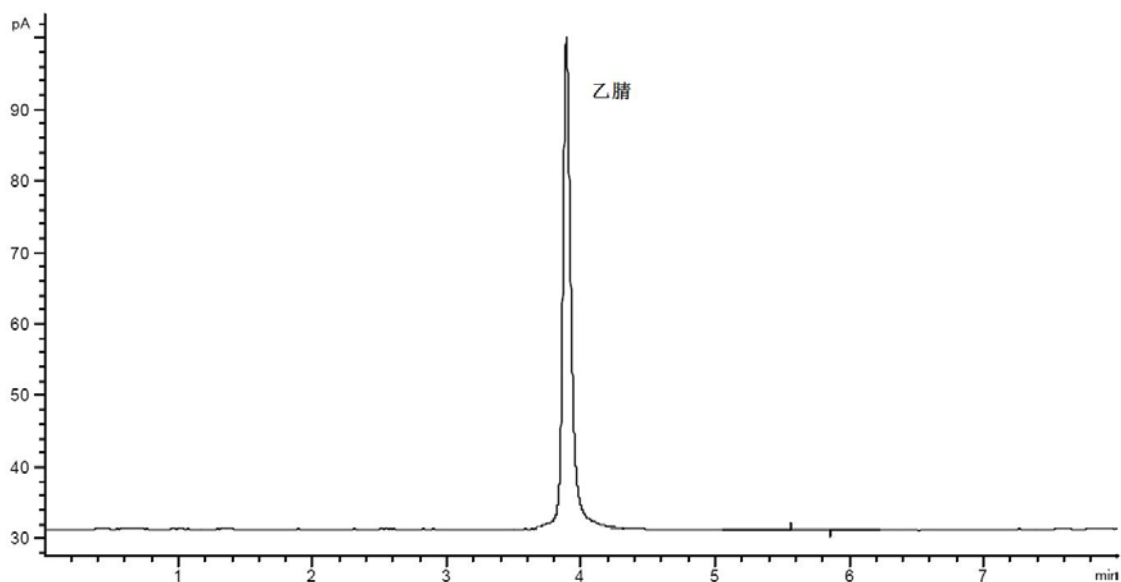


图2 乙腈标准色谱图（氮磷检测器）

8.4 样品的测定

移取5.00 ml采集的样品，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。

8.5 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），移取相应体积实验用水（5.1）进行空白试验。

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目标物的保留时间，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

9.2.1 结果计算

由工作曲线直接得到乙腈的浓度 ρ_1 ，水样中乙腈的浓度 ρ 按公式 (1) 计算：

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中乙腈的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——由工作曲线得到的乙腈浓度，mg/L；

f ——样品稀释倍数。

9.2.2 结果表示

采用氢火焰离子化检测器，当测定结果小于10 mg/L时，保留小数点后一位；当测定结果大于或等于10 mg/L时，保留三位有效数字。

采用氮磷检测器，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

精密度和准确度数据详见附录A。

11 质量保证和质量控制

11.1 校准

每批样品应绘制工作曲线，相关系数应 ≥ 0.995 。否则应查找原因重新绘制工作曲线。

每20个样品或每批次（少于20个样品）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与工作曲线该点浓度的相对误差应 $\leq \pm 15\%$ 。否则，须重新绘制工作曲线。

11.2 空白试验

每20个样品或每批次（少于20个样品）应至少分析一个实验室空白和一个全程序空白。空白中乙腈的测定结果应低于方法检出限。

11.3 加标样品

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，加标回收率应在85%~115%范围内。

11.4 平行样

每10个样品或每批次（少于10个样品）应至少分析一个平行样品，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 15\%$ 。

12 废物处理

实验中产生的乙腈废液应集中收集和保管，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 在测定水中乙腈时，优先选用氮磷检测器。

13.2 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。应选用无铬的采样和分析用容器。

13.3 为避免氮磷检测器铷珠潮解，应一周开机运行一次，使氮磷检测器升温。

13.4 若发现基线不稳或有其它干扰时，需要升温老化色谱柱。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表A.1、表A.2分别给出了方法的精密度和准确度。

表 A.1 方法的精密度

分析方法	样品	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)
FID 吹扫捕集法	空白加标	6	0.5	2.3~5.7	1.7	0.1	0.1
		6	2.4	1.8~4.9	1.9	0.3	0.3
		6	4.5	2.5~3.8	1.2	0.4	0.4
	地表水 加标	6	0.5	4.2~5.5	7.8	0.1	0.1
		6	2.5	2.2~3.9	3.4	0.2	0.3
	废水	6	0.7~0.9	4.6~7.3	/	/	/
		6	1.7~2.2	3.1~6.7	/	/	/
		6	3.6~4.7	2.9~4.2	/	/	/
	NPD 吹扫捕集法	空白加标	6	0.025	5.8~8.1	2.3	0.005
6			0.244	3.9~5.7	1.5	0.034	0.032
6			0.445	2.4~3.9	2.2	0.039	0.044
地表水 加标		6	0.025	3.6~7.4	5.0	0.004	0.005
		6	0.247	3.0~5.0	4.2	0.027	0.038
废水		6	0.017~0.021	7.8~13	/	/	/
		6	0.094~0.182	5.5~11	/	/	/
		6	0.415~0.440	2.5~5.7	/	/	/

表 A.2 方法的准确度

分析方法	样品	测定次数	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
FID 吹扫捕集法	空白加标	6	0.5	97.0~101	99.7	1.7	99.7±3.4
		6	2.5	94.0~99.2	97.5	1.8	97.5±3.6
		6	4.5	99.6~103	101	1.2	101±2.4
	地表水	6	0.5	91.4~101	98.9	7.7	98.9±15.4
		6	2.5	96.0~104	99.5	3.3	99.5±6.6
	废水	6	1.5	94.1~105	97.9	4.1	97.9±8.2
		6	2.0	96.5~108	102	4.5	102±9.0
		6	4.5	96.0~102	99.8	2.1	99.8±4.2
	NPD 吹扫捕集法	空白加标	6	0.025	97.2~103	100	2.3
6			0.250	95.2~99.6	97.7	1.4	97.7±2.8
6			0.450	97.3~103	98.8	2.1	98.8±4.2
地表水		6	0.025	91.6~105	98.5	4.9	98.5±9.8
		6	0.250	95.2~106	98.9	4.1	98.9±8.2
废水		6	0.025	92.8~109	100	6.5	100±13.0
		6	0.150	94.7~108	104	4.8	104±9.6
		6	0.450	96.2~103	100	3.1	100±6.2