

# HJ

## 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

2016-06-24 发布

2016-08-01 实施

---

环 境 保 护 部 发 布

# 中华人民共和国环境保护部 公告

2016年 第47号

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，规范环境监测工作，现批准《土壤电导率的测定 电极法》等六项标准为国家环境保护标准，并于发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《土壤 电导率的测定 电极法》（HJ 802—2016）；
- 二、《土壤和沉积物 12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》（HJ 803—2016）；
- 三、《土壤 8种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 804—2016）；
- 四、《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 805—2016）；
- 五、《水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集/气相色谱法》（HJ 806—2016）；
- 六、《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 807—2016）。

以上标准自2016年8月1日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（[kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/)）查询。

特此公告。

环境保护部

2016年6月24日

## 目 次

前 言.....	iv
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.....	5
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。

本标准为首次发布。

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

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

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 ( $\text{CH}_2\text{CHCN}$ )：色谱纯。

5.5 丙烯腈标准中间液： $\rho(\text{CH}_2\text{CHCN}) = 12\ 500 \text{ mg/L}$ 。

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 (CH<sub>2</sub>CHCHO): 色谱纯。

5.8 丙烯醛标准中间液:  $\rho$  (CH<sub>2</sub>CHCHO) = 12 500 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:  $\rho$  (CH<sub>2</sub>CHCHO) = 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 5Å 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, 或其他等效吸附剂。

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、1 000 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；

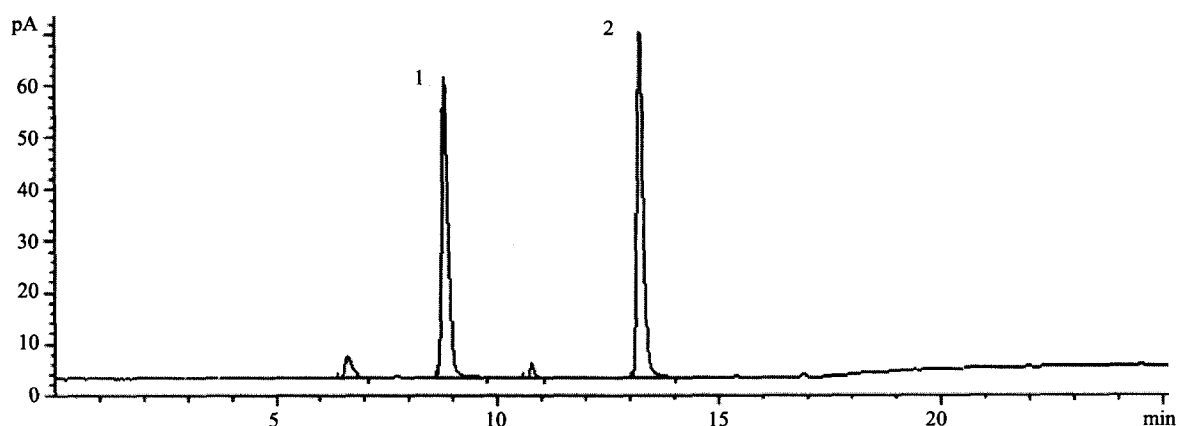
进样口：不分流进样，温度 200℃；

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、丙烯醛的浓度按式 (1) 计算:

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

式中:  $\rho$ ——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：N<sub>2</sub>：8.1 ml/min、H<sub>2</sub>：30 ml/min、空气：300 ml/min。

A.3 标准色谱图

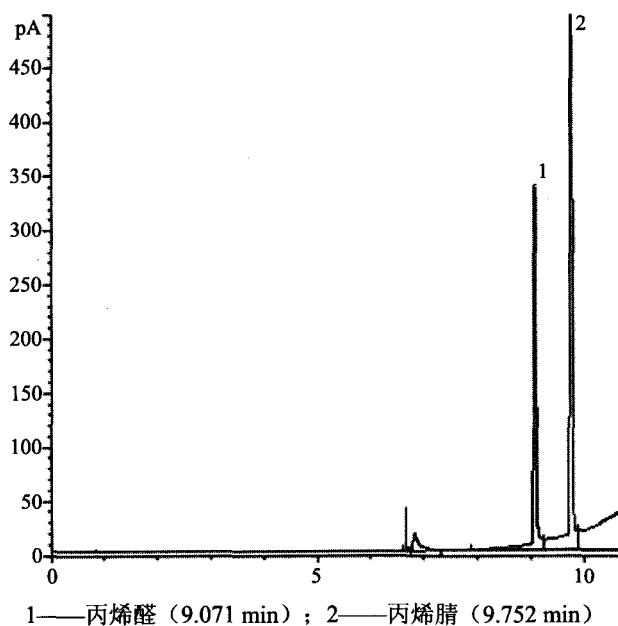


图 1 丙烯腈、丙烯醛标准色谱图