

ICS 13. 060

Z 16

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL 748—2017

水质 丙烯醛、丙烯腈和乙醛的测定 吹扫捕集-气相色谱法

Water quality—Determination of acrolein, acrylonitrile
and acetaldehyde—Purge and trap-gas chromatography

2017-01-09 发布

2017-04-09 实施

中华人民共和国水利部 发布

中华人民共和国水利部

关于批准发布水利行业标准的公告
(水质 丙烯醛、丙烯腈和乙醛的测定 吹扫捕集-气相色谱法)

2017 年第 3 号

中华人民共和国水利部批准《水质 丙烯醛、丙烯腈和乙醛的测定 吹扫捕集-气相色谱法》(SL 748—2017) 为水利行业标准，现予以公布。

序号	标准名称	标准编号	替代标准号	发布日期	实施日期
1	水质 丙烯醛、丙烯腈和乙醛的测定 吹扫捕集-气相色谱法	SL 748—2017		2017. 1. 9	2017. 4. 9

水利部
2017 年 1 月 9 日

目 次

前言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂与材料	1
5 仪器设备	1
6 样品	2
6.1 样品采集	2
6.2 样品保存	2
7 分析步骤	2
7.1 仪器分析条件	2
7.2 标准曲线绘制	3
7.3 样品测定	3
8 试验数据处理	4
9 质量保证与控制	5
9.1 质量保证	5
9.2 质量控制	5
10 检出限、精密度和准确度	5
10.1 检出限	5
10.2 精密度和准确度	6
附录 A (资料性附录) 检出限、精密度和准确度	7
参考文献	9
图 1 丙烯醛、丙烯腈和乙醛气相色谱图 (柱 1)	3
图 2 丙烯醛、丙烯腈和乙醛气相色谱图 (柱 2)	4
表 A.1 检出限	7
表 A.2 精密度和准确度	7
表 A.3 地表水加标实验结果	7
表 A.4 地下水加标实验结果	7
表 A.5 饮用水加标实验结果	8

前 言

根据水利技术标准制修订计划安排，按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求，编写本标准。

本标准共 10 章和 1 个附录，主要内容有水中丙烯醛、丙烯腈和乙醛测定的方法原理，试剂与材料、仪器设备、样品、分析步骤、试验数据处理、质量保证与控制以及检出限、精密度和准确度等。本标准为全文推荐。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部

本标准主持机构：水利部水文局

本标准解释单位：水利部水文局

本标准主编单位：中国水利水电科学研究院

本标准出版、发行单位：中国水利水电出版社

本标准主要起草人：刘晓茹 赵高峰 李 昆 丁相毅 胡明明 李淑贞 夏 凡

本标准审查会议技术负责人：李青山

本标准体例格式审查人：李志平

本标准在执行过程中，请各单位注意总结经验，积累资料，随时将相关意见和建议反馈给水利部国科司（通信地址：北京市西城区白广路二条 2 号；邮政编码：100053；电话：010 - 63204533；电子邮箱：bzh@mwr.gov.cn），以供今后修订时参考。

水质 丙烯醛、丙烯腈和乙醛的测定

吹扫捕集-气相色谱法

警示：实验中所用标准品、有机溶剂均为有毒有害化合物，操作时应按规定要求使用适当的防护设备（如通风橱、防护服、抗溶剂手套等），减少实验人员对这些化合物的曝露。

1 范围

本标准规定了采用吹扫捕集-气相色谱仪测定水中丙烯醛、丙烯腈和乙醛的方法。

本标准适用于地表水、地下水及饮用水中丙烯醛、丙烯腈和乙醛的测定。当取样量为 10mL 时，检出限分别为：丙烯醛 5.12 $\mu\text{g/L}$ ，丙烯腈 6.04 $\mu\text{g/L}$ ，乙醛 4.97 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

SL 219 水环境监测规范

3 方法原理

水中的丙烯醛、丙烯腈和乙醛经高纯氮气吹扫后吸附于捕集管中，快速加热捕集管，以高纯氮气反吹，被热脱附出来的待测物，经气相色谱（GC）分离后，用氢火焰离子化检测器（FID）进行检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 试剂与材料

4.1 实验用水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。实验用水应无干扰待测物测定的杂质，或杂质含量低于待测物的方法检出限。

4.2 标准贮备液：100mg/L。用分析天平准确称取色谱纯的丙烯醛、丙烯腈和乙醛各 10mg（准确至 0.1mg），分别置于 100mL 容量瓶中，用实验用水（4.1）定容并摇匀，转入带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色样品瓶中，不留顶部空间，4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存，可保存 4 周。或直接购买市售有证的丙烯醛、丙烯腈和乙醛标准物质。

4.3 标准使用液：10mg/L。分别移取丙烯醛、丙烯腈和乙醛标准贮备液（4.2）5.0mL，置于 50mL 容量瓶中，用实验用水（4.1）定容并混匀，配制成待测物混合标准使用液，临用现配。

4.4 抗坏血酸：优级纯。

4.5 盐酸溶液：500mL/L。将一定体积的优级纯浓盐酸加入等体积的实验用水中，用于调节样品 pH 值。

4.6 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.7 高纯氢气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.8 空气：无油压缩空气，经净化管净化。

5 仪器设备

5.1 微量注射器：100 μL 、500 μL 。

5.2 气密性注射器：5mL 或 10mL。

5.3 分析天平：精确至 0.1mg。

5.4 容量瓶：A级，50mL、100mL。

5.5 样品瓶：20mL，具有聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶。

5.6 采样瓶：40mL，具有聚四氟乙烯内衬螺旋盖的玻璃细口瓶。

5.7 吹扫捕集装置：带5mL或10mL吹扫管，捕集管填料一般选用1/3的2,6-二苯吡喃多孔聚合物树脂、1/3硅胶和1/3活性炭均匀混合的吸附剂或其他等效吸附剂。

5.8 气相色谱仪：具毛细柱分流/不分流进样口，程序升温功能，带氢火焰离子化检测器（FID）。

5.9 色谱柱：石英毛细管色谱柱，具体要求如下：

a) 柱1：中极性色谱柱，30m×0.53mm，膜厚3 μ m（6%氰丙基苯基+94%的二甲基聚硅氧烷固定液），或其他等效色谱柱。

b) 柱2：强极性色谱柱，30m×0.53mm，膜厚1 μ m（聚乙二醇固定液），或其他等效色谱柱。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 采样瓶在使用前应用重铬酸钾洗液清洗，再依次用自来水和实验用水（4.1）清洗，在105℃烘1h，放至室温，密封保存。采样器在使用前应依次用洗涤剂、自来水和实验用水清洗，晾干。

6.1.2 经氯化消毒处理的集中供水样品，采样前应向每个采样瓶（5.6）中加入抗坏血酸（4.4），每40mL样品加入25mg抗坏血酸，采集样品至满瓶，应避免溢出，再加入盐酸溶液（4.5），每40mL样品中加入2~3滴盐酸溶液，调节样品的pH值小于2，随即加盖密封。

6.1.3 样品采集应符合SL 219的相关规定，并按如下要求操作：

a) 从水龙头采样：打开水龙头放水至水温及流速稳定，进行采样。

b) 从开放水体采样：用干净的采样器从有代表性的区域中采样，沿瓶壁小心地将样品倒入采样瓶中。

c) 采样过程中应防止产生大量气泡。

6.1.4 每批样品应有一个现场空白。若要向采集的样品中加入抗坏血酸（4.4）和盐酸溶液（4.5），空白样品应按6.1.2的步骤操作。

6.2 样品保存

6.2.1 样品采集后宜在4℃左右避光保存。

6.2.2 采样后1周内应完成样品分析。

7 分析步骤

7.1 仪器分析条件

7.1.1 吹扫捕集条件

吹扫气体为高纯氮气（4.6）；吹扫流速为20mL/min；样品量为10mL（可根据样品浓度调整）；吹扫温度为40℃；吹扫时间为11min；解吸温度为180℃；解吸时间为2min；烘烤温度为220℃；烘烤时间为7min；柱接口温度为200℃。

7.1.2 气相色谱条件

载气为高纯氮气（4.6）；进样口温度为180℃；分流比为1:1；柱流量为2.0mL/min；尾吹气体流量为30mL/min；柱1（5.9）升温程序为40℃保持6min，以10℃/min升温至90℃，再以30℃/min升温至180℃保持3min，柱1为首选的分析柱；柱2（5.9）升温程序为40℃保持6min，

以 10℃/min 升温至 90℃，再以 30℃/min 升温至 120℃，柱 2 作为定性分析的辅助柱；检测器温度为 300℃；氢气流量为 30mL/min；空气流量为 300mL/min。

7.2 标准曲线绘制

7.2.1 标准曲线工作液配制

标准曲线工作液质量浓度及配制步骤如下：

- 配制要求：用标准使用液（4.3）配制至少 5 个浓度的标准曲线工作液，低浓度点宜接近且高于方法检出限的浓度点，推荐的浓度范围为 0~500 $\mu\text{g/L}$ ，浓度范围应包括实际样品中待测物的预计浓度，推荐的标准曲线工作液浓度如下（可根据实际情况加以调整）：① 10 $\mu\text{g/L}$ ；② 20 $\mu\text{g/L}$ ；③ 50 $\mu\text{g/L}$ ；④ 100 $\mu\text{g/L}$ ；⑤ 200 $\mu\text{g/L}$ ；⑥ 500 $\mu\text{g/L}$ 。
- 采用吹扫瓶配制标准曲线工作液的步骤要求：取适量实验用水，用盐酸溶液（4.5）调节 pH 值小于 2，定量注入吹扫瓶中，加盖密封。用微量注射器（5.1）定量吸取标准使用液（4.3），针头刺入吹扫瓶顶盖，注入水溶液中，迅速拔出针头，摇匀，配制成标准曲线工作液，工作液体积与样品进样量一致（5mL 或 10mL）。可通过多级稀释配制标准曲线系列，临用现配。
- 采用容量瓶（5.4）配制标准曲线工作液的步骤要求：取适量实验用水，用盐酸溶液（4.5）调节 pH 值小于 2，注入 50mL 容量瓶（5.4）中，定量移取标准使用液快速加入容量瓶中，定容，将容量瓶垂直振摇 3 次，混合均匀。可通过多级稀释配制标准曲线系列，临用现配。

7.2.2 标准曲线工作液分析

标准曲线工作液与样品的进样量一致，按样品导入步骤，从低浓度向高浓度依次将标准曲线工作液导入吹扫捕集系统中，按吹扫捕集条件（7.1.1）和气相色谱条件（7.1.2）对标准曲线工作液进行分析，气相色谱图见图 1。

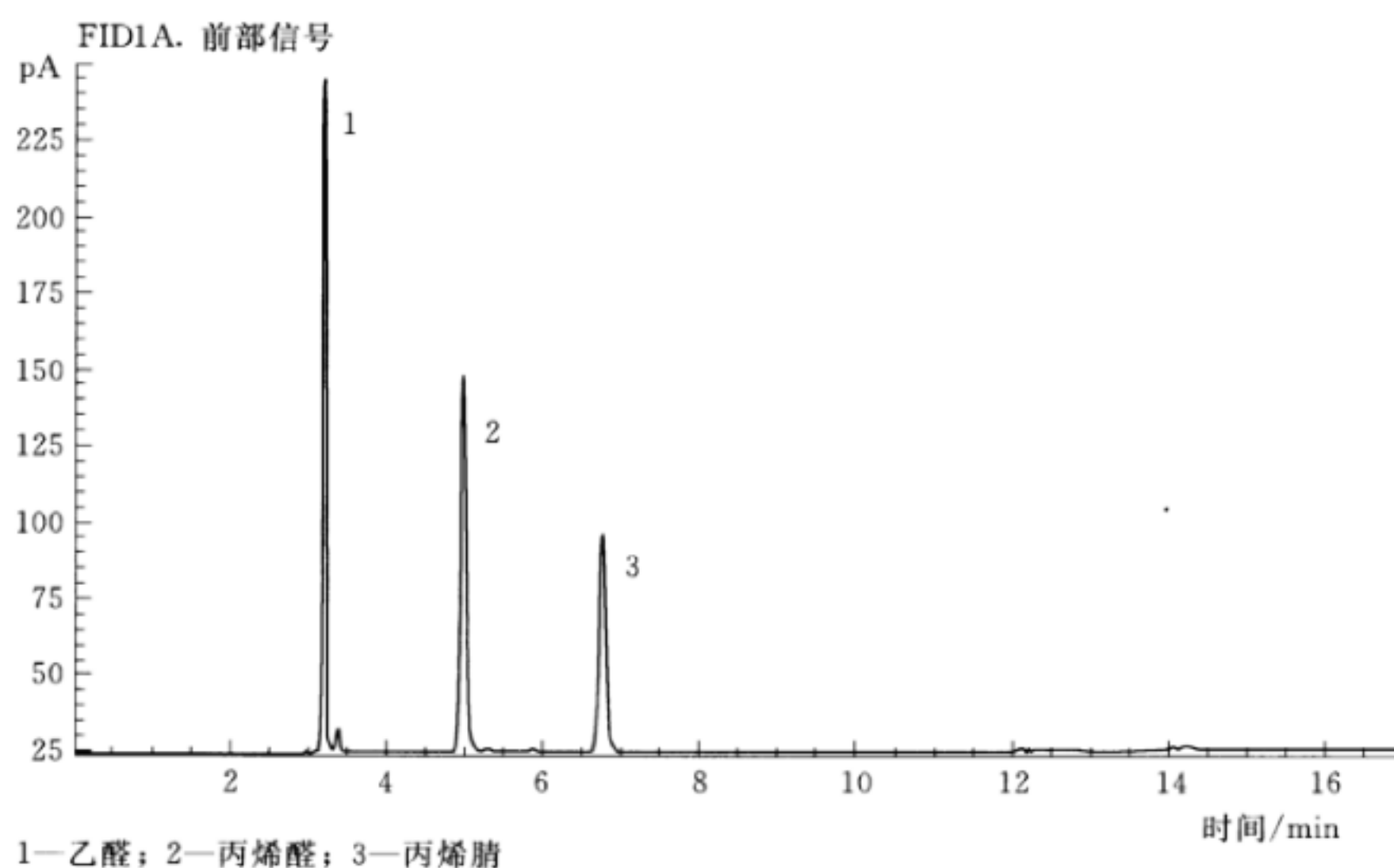


图 1 丙烯醛、丙烯腈和乙醛气相色谱图（柱 1）

7.3 样品测定

7.3.1 首次使用捕集管时，应在 180℃用氮气以 20mL/min 的速度反吹 10 h，排出的气体不宜导入

色谱柱中。每天使用前，应在 180℃ 用氮气反吹 10min，在设定升温程序的色谱条件下，所排出的气体可导入色谱柱中。

7.3.2 向吹扫瓶加入样品之前，将高纯氮气（4.6）以适当流量通入吹扫瓶中进行吹扫，消除检测过程中空气组分对待测物影响。

7.3.3 样品导入分为手动操作和自动操作，其要求如下：

- a) 手动操作：样品放至室温，开启采样瓶，用 10mL 气密注射器抽出略大于 10mL 的样品（若进样量为 5mL，则用 5mL 注射器，可根据样品浓度调整进样量），倒转注射器，排除空气，样品定量为 10mL，随即注入吹扫瓶（或管）中，密封，放入吹扫捕集装置（5.7）中吹扫。
- b) 自动操作：样品放至室温，按自动吹扫捕集仪操作说明进样分析，进样量为 5mL 或 10mL（可根据样品浓度调整进样量）。

7.3.4 吹扫完成后，让吹扫捕集系统处于解吸模式，并将捕集器预热至 180℃，开始解吸，同时开始气相色谱升温程序及收集数据。

7.3.5 按气相色谱条件（7.1.2）对样品进行分析。样品分析包括定性分析和定量分析，要求如下：

- a) 定性分析：根据标准物质各组分的保留时间进行定性分析。柱 1（5.9）为首选的分析柱，实验室方法验证获得的气相色谱图见图 1，柱 2 作为定性分析的辅助柱，实验室方法验证获得的气相色谱图见图 2。
- b) 定量分析：一旦待测物被确认后，采用柱 1 进行定量分析，用外标法定量计算。当样品浓度超出标准曲线线性范围时，将样品稀释至标准曲线线性范围内再测定。

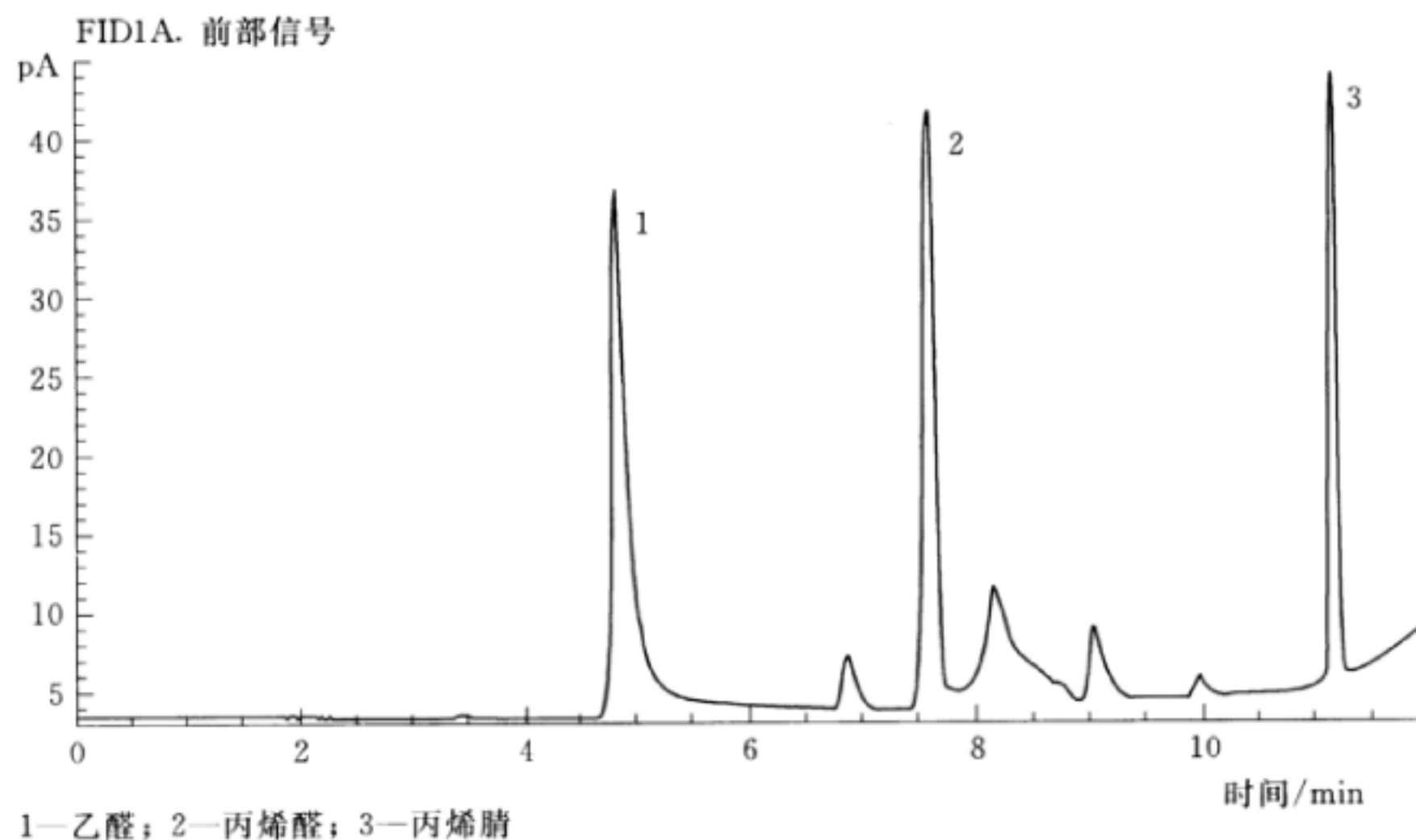


图 2 丙烯醛、丙烯腈和乙醛气相色谱图（柱 2）

8 试验数据处理

绘制标准曲线工作液中各待测物质量浓度对该待测物峰面积或峰高的标准曲线，相关系数 $r \geq 0.995$ 。

由标准曲线直接得到待测物的质量浓度 ρ_1 ，样品中待测物的质量浓度 ρ 按公式（1）计算：

$$\rho = \rho_1 f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ ——样品中待测物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- ρ_1 ——由标准曲线得到的待测物质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- f ——样品稀释倍数。

9 质量保证与控制

9.1 质量保证

9.1.1 试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物会干扰待测物的测定。采用现场空白及实验室试剂空白控制实验过程中的污染。

9.1.2 高、低浓度样品穿插分析时，在高浓度样品分析结束后，应分析一个实验室试剂空白，确认无污染后，再分析下一个样品。

9.2 质量控制

9.2.1 空白实验

实验室质量控制要求在实验室例行检测中进行现场空白、实验室试剂空白及实验室加标空白分析，空白分析应采用平行双样测定。要求如下：

- a) 现场空白：每批样品应有一个现场空白，以确定样品在采集、运输、保存及分析的过程中是否受到沾污。即按样品采集（6.1）的步骤，采用相同的装置和试剂，在采样现场，用实验用水充满采样瓶，密封后随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与样品一致。要求现场空白分析值低于方法检出限。否则应查明污染源并进行消除，重新采样。
- b) 实验室试剂空白：在样品分析之前，应做一个实验室试剂空白，用于检查待测物或其他干扰物质是否在实验室环境、试剂和器皿中存在，实验室是否有能力在所要求的方法检出限内进行准确而精密的测量。即用实验用水代替样品，按照样品分析步骤进行导入和测定，要求实验室试剂空白分析值低于方法检出限，否则，用高纯氮气吹扫样品瓶内部，去除室内空气的干扰，并查明污染源进行消除，重新进行实验室试剂空白测定。
- c) 实验室加标空白：每批样品分析期间应做实验室加标空白，以检查方法是否受控，确保分析的准确性。按标准曲线工作液的操作步骤，向实验用水中加入已知量的待测物，进行测定。如果测定结果达不到应有的回收率，检查整个分析步骤，找出原因，重新进行实验室加标空白测定。

9.2.2 标准曲线校核

分析样品前，选取标准曲线的中间浓度点，进行标准曲线校核，确认标准曲线的适用性，其测定值与浓度值偏差应在 15% 以内，否则应重新绘制标准曲线。

10 检出限、精密度和准确度

10.1 检出限

确定检出限的要求如下：

- a) 制备和分析至少 7 个加标平行空白，其加标浓度 ρ 在标准曲线的低点范围，加标水平是噪声信号的 3~5 倍，按标准曲线工作液的操作步骤分析。检出限（MDL）按公式（2）计算：

$$MDL = St_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- MDL —— 检出限， $\mu\text{g/L}$ ；
 S —— 重复分析的标准偏差， $\mu\text{g/L}$ ；
 $t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ —— 自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 Student's t 值；
 n —— 重复分析的数目。

b) 计算得到的各待测物方法检出限应满足下列条件:

$$\frac{1}{10}\rho < MDL < \rho \dots\dots\dots (3)$$

式中:

MDL —— 检出限, $\mu\text{g/L}$;

ρ —— 加标浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

c) 各待测物方法检出限应满足公式 (3) 的要求, 若不满足, 说明加标浓度不合适, 应重新选择加标浓度, 再进行平行空白实验, 以得到方法检出限。

进样量为 10mL 时, 获得的方法检出限参见附录 A 表 A. 1。

10.2 精密度和准确度

制备和分析 5~7 个加标平行空白样品, 其浓度在标准曲线的中间范围内。计算每个待测物的测定浓度、平均浓度、精密度 (相对标准偏差) 和准确度 (回收率)。

进样量为 10mL 时, 获得的方法准确度和精密度参见附录 A 表 A. 2。

不同水体的加标实验, 包括地表水、地下水和饮用水的加标实验, 进样量为 10mL, 结果参见附录 A 表 A. 3~表 A. 5。

附录 A
(资料性附录)
检出限、精密度和准确度

表 A.1 检出限

组分	加标浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	7次实测平均值/ ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差/ ($\mu\text{g/L}$)	检出限/ ($\mu\text{g/L}$)
乙醛	47.6	48.1	1.58	4.97
丙烯醛	47.6	48.1	1.63	5.12
丙烯腈	47.0	46.3	1.92	6.04

表 A.2 精密度和准确度

加标实验	组分	加标浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	实测值/($\mu\text{g/L}$)							平均值/ ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差/ %	回收率/ %
			1	2	3	4	5	6	7			
1	乙醛	58.6	59.7	62.5	60.4	60.2	58.6	61.0	62.6	60.7	2.38	104
	丙烯醛	62.6	64.3	62.5	66.1	61.6	65.0	62.6	66.0	64.0	2.86	102
	丙烯腈	58.0	59.1	55.2	57.7	54.5	59.1	57.0	59.1	57.4	3.34	98.9
2	乙醛	95.2	98.5	101	92.7	91.5	93.5	102	96.5	96.5	4.25	101
	丙烯醛	95.2	96.7	101	90.8	101	102	90.7	102	97.7	5.20	103
	丙烯腈	94.0	101	102	99.2	100	97.4	98.7	99.2	99.7	1.55	106

表 A.3 地表水加标实验结果

加标实验	待测物	加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	实验室①		实验室②		实验室③		实验室④		实验室⑤	
			相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %
1	乙醛	21.7	9.03	109	9.65	99.1	9.59	108	9.28	108	9.78	109
	丙烯醛	65.0	7.36	88.9	9.66	87.6	7.99	85.5	8.24	87.8	7.64	85.4
	丙烯腈	21.5	6.20	107	8.20	108	6.81	107	7.55	108	6.98	99.9
2	乙醛	217	5.26	105	4.35	109	7.27	108	8.38	109	4.56	109
	丙烯醛	650	3.62	85.5	3.86	85.9	3.36	86.0	4.52	85.3	3.36	86.2
	丙烯腈	219	6.89	103	6.65	109	4.56	108	6.31	107	3.56	104

表 A.4 地下水加标实验结果

加标实验	待测物	加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	实验室①		实验室②		实验室③		实验室④		实验室⑤	
			相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %
1	乙醛	30.4	4.06	92.5	8.14	93.9	6.01	91.4	4.85	94.2	4.72	95.3
	丙烯醛	91.3	7.39	86.0	7.64	87.8	9.23	85.8	8.05	85.7	7.88	86.7
	丙烯腈	30.1	5.44	96.7	4.22	97.8	5.54	96.5	5.83	98.1	5.05	99.2
2	乙醛	217	7.83	99.1	6.53	98.7	6.13	99.6	3.67	99.0	2.35	98.1
	丙烯醛	652	3.99	85.1	4.40	86.8	3.97	86.1	5.65	87.1	4.66	86.8
	丙烯腈	215	7.65	105	4.13	97.9	5.79	105	4.84	98.1	2.22	95.4

表 A.5 饮用水加标实验结果

加标实验	待测物	加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	实验室①		实验室②		实验室③		实验室④		实验室⑤	
			相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %	相对标准 偏差/ %	回收率/ %
1	乙醛	13.0	9.9	111	9.16	109	10.3	109.5	8.46	110	8.73	108
	丙烯醛	39.1	10.0	85.2	6.15	87.0	9.20	88.8	5.09	86.7	8.09	87.7
	丙烯腈	12.9	9.6	86.8	10.0	87.9	9.47	86.6	8.53	85.8	8.67	86.4
2	乙醛	217	3.34	91.9	4.27	92.0	94.1	94.1	5.09	93.9	5.16	92.7
	丙烯醛	652	7.50	85.1	8.56	85.3	87.0	87.0	7.26	86.6	6.06	86.9
	丙烯腈	215	5.34	95.4	7.44	94.0	95.3	95.3	6.60	93.4	6.22	93.3

参 考 文 献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准
 - [2] GB/T 5750—2006 生活饮用水卫生标准检验方法
 - [3] GB/T 11934—1989 水源水中乙醛、丙烯醛卫生检验标准方法
 - [4] SL/Z 390—2007 水环境监测实验室安全技术导则
 - [5] SL 393—2007 吹扫捕集气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中挥发性有机污染物
 - [6] SL 496—2010 顶空气相色谱法 (HS-GC) 测定水中芳香族挥发性有机物
 - [7] HJ/T 73—2001 水质 丙烯腈的测定 气相色谱法
-