

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 697—2014

水质 丙烯酰胺的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of acrylamide—Gas chromatography method

2014-03-31 发布

2014-07-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2014 年 第 24 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《水质 松节油的测定 气相色谱法》等 4 项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 松节油的测定 气相色谱法》(HJ 696—2014)。
- 二、《水质 丙烯酰胺的测定 气相色谱法》(HJ 697—2014)。
- 三、《水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法》(HJ 698—2014)。
- 四、《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 699—2014)。

以上标准自 2014 年 7 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 (bz.mep.gov.cn) 查询。

特此公告。

环境保护部
2014 年 3 月 31 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.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处理.....	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，规范水中丙烯酰胺的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中丙烯酰胺的气相色谱法。

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：泰州市环境监测中心站。

本标准方法验证单位：江苏省环境监测中心、无锡市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、常州市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站和泰州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2014 年 3 月 31 日批准。

本标准自 2014 年 7 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 丙烯酰胺的测定 气相色谱法

警告：本方法所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制过程应在通风柜中进行；应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定水中丙烯酰胺的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中丙烯酰胺的测定。

当样品量为 100 ml 时，本标准的方法检出限为 0.07 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.28 $\mu\text{g/L}$ 。

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

3 方法原理

在 pH 为 1~2 条件下，丙烯酰胺与新生溴发生加成反应，生成 α,β -二溴丙酰胺。用乙酸乙酯萃取 α,β -二溴丙酰胺，萃取液经无水硫酸钠干燥、浓缩、定容后，用带有电子捕获检测器的气相色谱仪进行分离和检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

电子捕获检测器由于其高灵敏度，易因杂质峰较多而产生干扰，当目标化合物有检出时，应用色谱柱 2 辅助定性确认以消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

5.1 乙酸乙酯：农残级。

5.2 丙烯酰胺标准溶液 ($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$)： $\rho=100\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇。

5.3 α,β -二溴丙酰胺标准溶液： $\rho=100\text{ mg/L}$ ，溶剂为乙酸乙酯。

5.4 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)\approx 3\text{ mol/L}$ 。

取约 167 ml 浓硫酸，缓慢加入少量水中，稀释至 1 L。

5.5 溴化钾 (KBr)。

5.6 溴酸钾溶液： $c(\text{KBrO}_3)=0.1\text{ mol/L}$ 。

称取 1.67 g 溴酸钾溶于少量水中，稀释至 100 ml。

HJ 697—2014

5.7 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 15.8 g 硫代硫酸钠溶于少量水中, 稀释至 100 ml。

5.8 无水硫酸钠 (Na_2SO_4):

于 400°C 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.9 硅镁吸附剂:

60~100 目, 在 300°C 下灼烧 2 h, 自然冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

5.10 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪: 具电子捕获检测器。

6.2 色谱柱 1: 石英毛细管柱, 30 m×0.32 mm, 内涂聚乙二醇, 膜厚 0.25 μm 。或其他等效毛细管色谱柱。

6.3 色谱柱 2: 石英毛细管柱, 30 m×0.32 mm, 内涂 35% 苯基-甲基聚硅氧烷, 膜厚 0.25 μm 。或其他等效毛细管色谱柱。

6.4 浓缩装置: 旋转蒸发装置, 也可使用 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

6.5 振荡器。

6.6 磁力搅拌器 (带磁力搅拌子)。

6.7 干燥柱: 长 250 mm, 内径 20 mm, 玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。在柱的下端, 放入少量玻璃毛或玻璃纤维滤纸。或采用其他类型的干燥设备。

6.8 万分之一电子天平。

6.9 分液漏斗: 250 ml。

6.10 具塞碘量瓶: 250 ml。

6.11 微量注射器: 10 μl 、50 μl 、250 μl 。

6.12 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。

用洁净的磨口玻璃瓶或具特氟龙材质隔垫的棕色螺纹口玻璃瓶采集 250 ml 样品, 于 2~5°C 下保存, 7 d 内完成萃取, 萃取液可保存 30 d。

7.2 试样的制备

7.2.1 量取 100.0 ml 样品置于 250 ml 碘量瓶中, 加入 6.0 ml 硫酸溶液 (5.4), 混匀, 2~5°C 下放置 30 min。

7.2.2 取出碘量瓶, 加入 15.0 g 溴化钾 (5.5), 溶解后加入 10 ml 溴酸钾溶液 (5.6) 混匀, 2~5°C 下放置 2 h。

7.2.3 取出碘量瓶, 边振荡边逐滴加入硫代硫酸钠溶液 (5.7), 直至溶液变成无色为止。

7.2.4 向碘量瓶中加入磁力搅拌子, 在磁力搅拌器剧烈搅拌下缓慢加入 30 g 无水硫酸钠 (5.8), 待完全溶解后, 加塞静置 10 min。

注 1: 在加入无水硫酸钠过程中, 不能使无水硫酸钠结块。

7.2.5 转移上述试液至 250 ml 分液漏斗中, 用约 2 ml 水淋洗碘量瓶, 淋洗液一并转移至分液漏斗中,

重复淋洗 2 次。

7.2.6 向分液漏斗中加入 25 ml 乙酸乙酯 (5.1), 振荡放气后置于振荡器上剧烈振荡 5 min, 静置 10 min 分层, 将有机相移至 100 ml 烧杯中。再重复萃取 2 次。

7.2.7 净化和干燥: 在干燥柱 (6.7) 中先后加入 10 g 硅镁吸附剂 (5.9) 和 4 g 无水硫酸钠 (5.8)。用少量乙酸乙酯浸润干燥柱, 用加压或振动方式排出气泡。当乙酸乙酯液面接近干燥柱填料时, 加入有机相 (7.2.6), 收集有机相于 150 ml 浓缩瓶中, 并用少量乙酸乙酯 (5.1) 洗涤烧杯, 过干燥柱, 重复 1~2 次, 再用少量乙酸乙酯洗涤干燥柱 2~3 次, 收集所有有机相至浓缩瓶中。

7.2.8 使用旋转蒸发仪 (参考条件: 水浴温度为 50℃, 真空度为 27.0 kPa) 将上述有机相 (7.2.7) 萃取液浓缩至 5 ml 左右, 转移浓缩液至 10 ml 容量瓶中, 用少量乙酸乙酯 (5.1) 洗涤浓缩瓶 2~3 次, 一并转入容量瓶中, 再用乙酸乙酯定容至 10.0 ml, 待测。

7.2.9 另取 100.0 ml 相同样品置于 250 ml 分液漏斗中, 按照 7.2.6 至 7.2.8 操作步骤直接进行萃取、浓缩和定容。

注 2: 本步骤用于测定样品中可能含有的 α, β -二溴丙酰胺相当于丙烯酰胺的含量。

7.3 空白试样的制备

量取 100.0 ml 蒸馏水代替样品, 按照试样的制备 (7.2) 相同操作步骤, 制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 推荐的色谱分析条件

进样口温度: 225℃; 分流进样, 分流比 10:1; 色谱柱流速: 1.5 ml/min; 柱箱温度: 100℃ (4 min) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃ (5 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240℃ (5 min); 检测器温度: 280℃; 进样体积: 1.0 μl 。

8.2 绘制工作曲线

每次分析样品时, 均应使用丙烯酰胺标准溶液 (5.2) 绘制工作曲线。取 6 个 250 ml 碘量瓶, 各加入 100 ml 纯水, 分别加入 0.00 μl , 5.00 μl , 10.0 μl , 25.0 μl , 50.0 μl , 125.0 μl 丙烯酰胺标准溶液 (5.2), 配制成丙烯酰胺质量浓度分别为 0.00 $\mu\text{g}/\text{L}$, 0.50 $\mu\text{g}/\text{L}$, 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$, 2.50 $\mu\text{g}/\text{L}$, 5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$, 12.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准系列。按照试样的制备步骤 (7.2) 进行处理, 按推荐的色谱条件 (8.1) 进行测定, 以标准溶液系列的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$) 为横坐标, 对应的色谱峰响应值 (峰面积/峰高) 为纵坐标, 绘制工作曲线。

8.3 样品的测定

取 1.0 μl 待测试样 (7.2) 注入气相色谱仪中, 按推荐的色谱条件进行测定, 记录色谱峰的保留时间和峰面积 (或峰高)。

8.4 空白试验

在分析样品的同时, 应做空白试验。取 1.0 μl 空白试样 (7.3) 注入气相色谱仪中, 按推荐的色谱条件进行测定, 记录色谱峰的保留时间和峰面积 (或峰高)。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

丙烯酸胺与溴发生加成反应生成 α,β -二溴丙酰胺的过程中, 产生其他溴化产物, 在用电子捕获检测器检测时有杂质峰干扰, 不便于丙烯酸胺的准确定性。取适量的 α,β -二溴丙酰胺标准溶液 (5.3), 用乙酸乙酯稀释至 $20 \mu\text{g/L}$, 按推荐的色谱条件 (8.1) 进行分析, 根据保留时间定性, 见图 1、图 2。

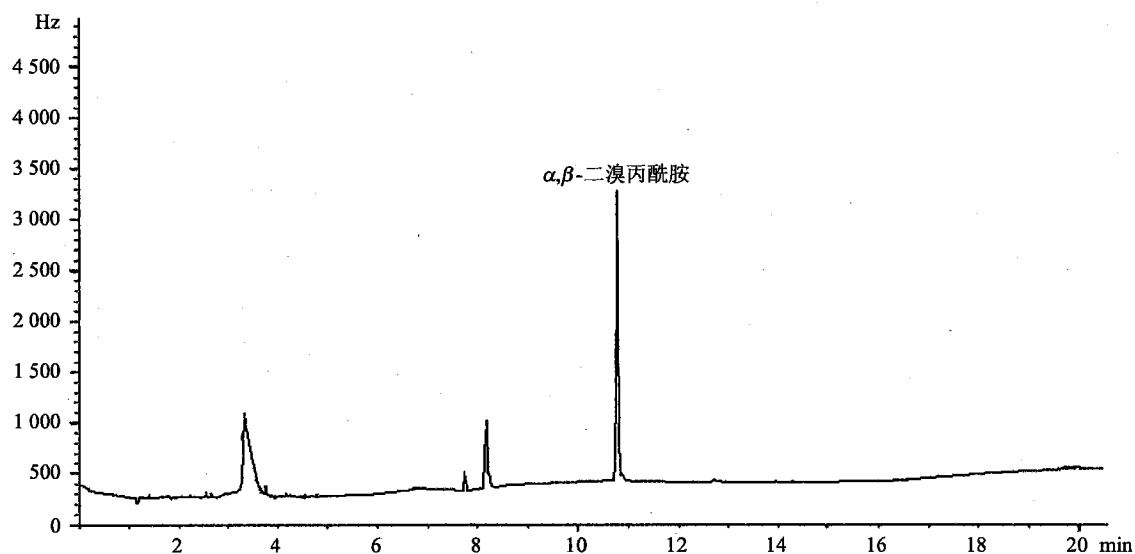
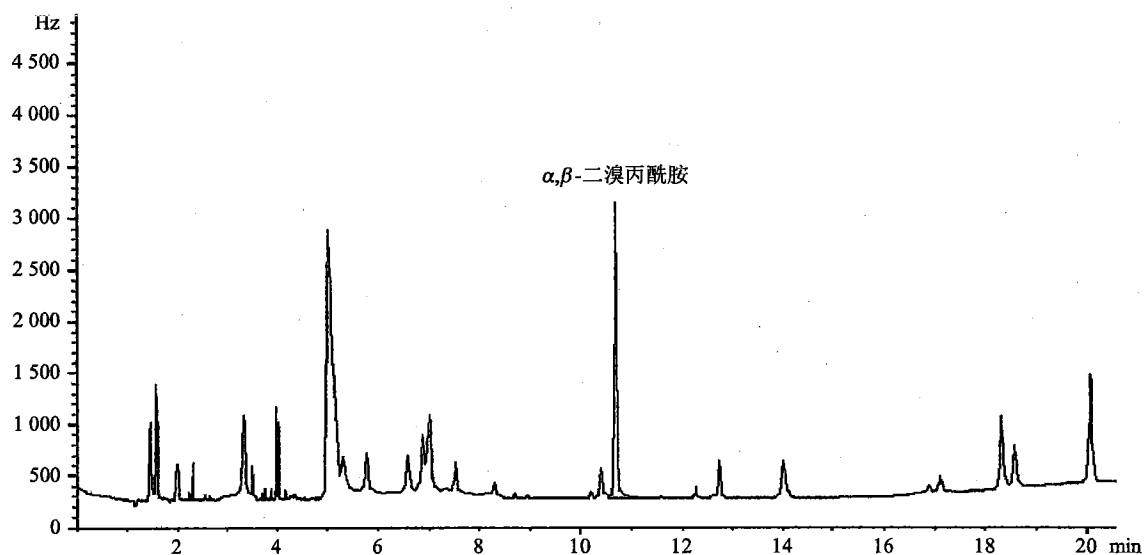
图 1 α,β -二溴丙酰胺标准色谱图 (色谱柱 1)

图 2 样品衍生后色谱图 (色谱柱 1)

当样品中检出丙烯酸胺时, 可用色谱柱 2 进行确认, 见图 3。

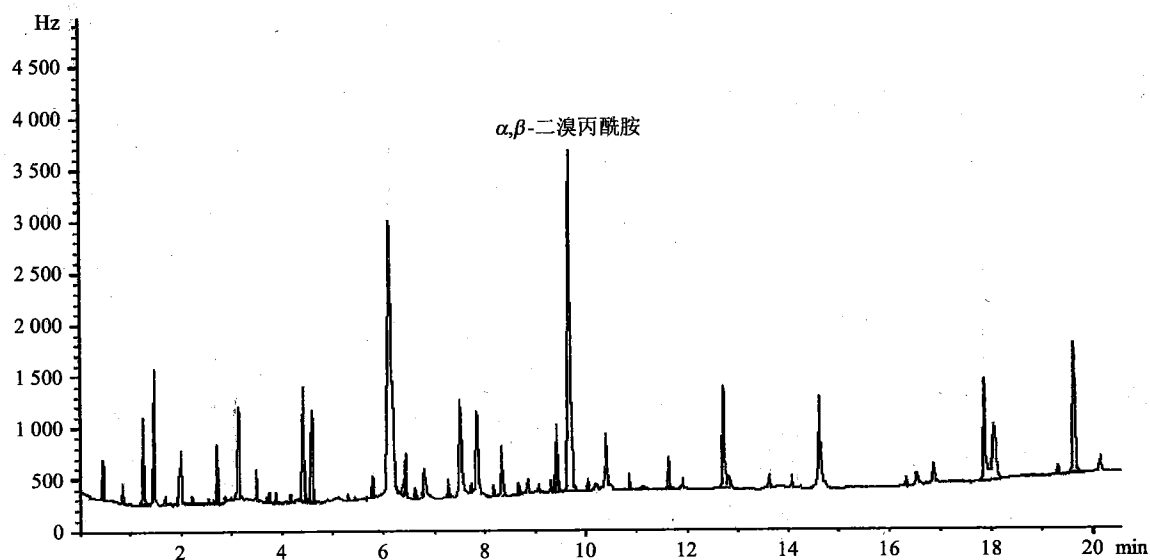


图3 样品衍生后色谱图（色谱柱2）

9.2 结果计算

样品中丙烯酰胺的质量浓度，按照式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 - \rho_2}{V_1} \times V_2 \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中丙烯酰胺的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——从工作曲线上查得的试样（7.2.8）中 α,β -二溴丙酰胺相当于丙烯酰胺的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_2 ——从工作曲线上查得的试样（7.2.9）中 α,β -二溴丙酰胺相当于丙烯酰胺的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——水样体积，ml；

V_2 ——试样体积，ml。

9.3 结果表示

当测定结果 $\geq 1.00 \mu\text{g/L}$ 时，应保留三位有效数字；测定结果 $< 1.00 \mu\text{g/L}$ 时，结果保留至小数点后两位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对丙烯酰胺质量浓度为 $0.50 \mu\text{g/L}$ 、 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $8.00 \mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 $1.7\% \sim 6.8\%$ 、 $1.6\% \sim 3.1\%$ 、 $1.2\% \sim 2.0\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 5.6% 、 2.8% 、 1.0% ；重复性限分别为 $0.06 \mu\text{g/L}$ 、 $0.14 \mu\text{g/L}$ 、 $0.32 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.10 \mu\text{g/L}$ 、 $0.21 \mu\text{g/L}$ 、 $0.37 \mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6家实验室分别对丙烯酰胺质量浓度为 $0.50 \mu\text{g/L}$ 、 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $8.00 \mu\text{g/L}$ 的统一标准物质进行了测

HJ 697—2014

定，相对误差分别为 1.2%~5.5%、2.2%~5.8%、-1.6%~3.2%；相对误差最终值分别为 2.76%±3.3%、3.7%±3.1%，1.4%±3.7%。

6 家实验室分别对地表水、生活污水、工业废水进行了加标测定，加标量分别为 0.050 μg、0.500 μg、2.00 μg，加标回收率分别为 92.8%~108%、90.7%~105%、87.2%~112%；加标回收率最终值分别为 99.9%±12.3%、100%±11.1%、100%±16.4%。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品，应至少做一个实验室空白，空白值应低于方法检出限，否则应查明原因。

11.2 工作曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制工作曲线。

11.3 连续校准：每测定 20 个样品应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 20\%$ 。否则，需重新绘制校准曲线。

11.4 每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ ；当测定结果大于 10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.5 每批样品应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 70%~130%之间。

12 废物处理

实验产生的有机废物应集中保管，委托有资质的单位进行处理。

中华人民共和国国家环境保护标准
水质 丙烯酰胺的测定 气相色谱法
HJ 697—2014

*

中国环境出版社出版发行
(100062 北京市东城区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2014年6月第1版 开本 880×1230 1/16

2014年6月第1次印刷 印张 1

字数 30千字

统一书号: 135111·332

定价: 16.00元

*



135111332