

水质 丙烯醛、丙烯腈和乙醛的测定 顶空/
气相色谱法

Water quality — Determination of acrolein, acrylonitrile and acetaldehyde

— Headspace/gas chromatography

地方标准信息服务平台

2024 - 12 - 30 发布

2025 - 07 - 01 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消	1
6 试剂和耗材	1
7 仪器和设备	2
8 样品	2
9 分析步骤	3
10 结果计算与表示	4
11 准确度	5
12 质量保证和质量控制	5
13 废物处理	6
14 注意事项	6
附录 A (资料性) 辅助定性色谱参考条件	7
附录 B (资料性) 方法准确度	8
参考文献	11

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江西省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：江西省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：龚娴、邓维、陈芬、张吴、刘忠马、左嘉、高明、王一迪、刘燕红、左燕君、白浩男、刘晖、钟震、余智峰、陈军平。

地方标准信息服务平台

水质 丙烯醛、丙烯腈和乙醛的测定 顶空/气相色谱法

1 范围

本文件规定了测定水中丙烯醛、丙烯腈和乙醛的顶空/气相色谱法。

本文件适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中丙烯醛、丙烯腈和乙醛的测定。当取样体积为10.0 mL，顶空进样量为1.0 mL时，丙烯醛、丙烯腈的方法检出限为0.02 mg/L，测定下限为0.08 mg/L；乙醛的方法检出限为0.01 mg/L，测定下限为0.04 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

将样品置于密闭的顶空瓶中，在一定的温度和压力下，顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发，产生蒸气压，在气液两相达到热力学动态平衡。在一定的浓度范围内，待测物在气相中的浓度与水相中的浓度成正比。定量抽取气相部分用气相色谱分离，氢火焰离子化检测器检测。以保留时间定性，采用外标法，以峰高或峰面积定量。

5 干扰和消

在本文件规定的色谱和顶空条件下，未见有明显的干扰物质。若对定性结果有疑问，可再使用另一根色谱柱辅助定性（双柱定性）。辅助定性的柱特征和色谱图可参见附录 A。

6 试剂和耗材

6.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为符合 GB/T 6682 的二级水，且经检验目标化合物低于方法检出限，方可作为实验用水。可通过加热煮沸或通入高纯氮气吹扫去除目标化合物干扰。

- 6.2 甲醇(CH₃OH): 色谱纯。
- 6.3 磷酸(H₃PO₄): $\rho=1.87$ g/mL, 纯度不小于 85%。
- 6.4 抗坏血酸(C₆H₈O₆)。
- 6.5 氯化钠(NaCl): 使用前在 500 °C~550 °C 灼烧 2 h, 冷却至室温, 于干燥器中保存备用。
- 6.6 磷酸溶液(1+9): 将 100 mL 磷酸(6.3)慢慢加入到 900 mL 实验用水中, 摇匀。
- 6.7 丙烯腈(CH₂CHCN)标准贮备液: $\rho=1000$ mg/L~5000 mg/L。市售有证标准物质, 按照说明书要求保存。
- 6.8 丙烯腈(CH₂CHCN)标准使用液: $\rho=20.0$ mg/L。移取适量丙烯腈标准贮备液(6.7), 用实验用水稀释至该浓度, 临用现配。
- 6.9 丙烯醛(CH₂CHCHO)标准贮备液: $\rho=1000$ mg/L~5000 mg/L。市售有证标准物质, 按照说明书要求保存。
- 6.10 丙烯醛(CH₂CHCHO)标准使用液: $\rho=20.0$ mg/L。移取适量丙烯醛标准贮备液(6.9), 用实验用水稀释至该浓度, 临用现配。
- 6.11 乙醛(CH₃CHO)标准贮备液: $\rho=1000$ mg/L~5000 mg/L。市售有证标准物质, 按照说明书要求保存。
- 6.12 乙醛(CH₃CHO)标准使用液: $\rho=20.0$ mg/L。移取适量乙醛标准贮备液(6.11), 用实验用水稀释至该浓度, 临用现配。
- 6.13 载气: 氮气, 纯度大于或等于 99.999%。
- 6.14 燃气: 氢气, 纯度大于或等于 99.999%。
- 6.15 助燃气: 无油压缩空气, 经 5Å 分子筛净化。

7 仪器和设备

- 7.1 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)。
- 7.2 顶空进样器: 温度控制精度为 ± 1 °C。
- 7.3 色谱柱: 规格为 30 m(柱长) \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μ m(膜厚), 100%聚乙二醇固定相毛细管柱, 或其他等效毛细管柱。
- 7.4 样品瓶: 40 mL 棕色螺口玻璃瓶, 具聚四氟乙烯内衬的硅橡胶垫, 或其他同类采样瓶。
- 7.5 顶空瓶: 22 mL 螺旋口或钳口顶空瓶, 密封盖具聚四氟乙烯硅橡胶垫。
- 7.6 移液管: 1 mL、5 mL、10 mL。
- 7.7 玻璃微量注射器: 10 μ L、50 μ L、100 μ L。
- 7.8 马弗炉。
- 7.9 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集

- 8.1.1 样品的采集参照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 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(7.4)采集样品。采样前, 须加入 0.3 g 抗坏血酸(6.4)于样品瓶(7.4)

中；采集样品时，应使水样在样品瓶中溢流且不留液上空间，再加入数滴磷酸溶液（6.6）固定，使样品的 pH 值为 4~5，拧紧瓶盖。所有样品应采集平行双样。

8.1.2 全程序空白：用样品瓶（7.4）装满实验用水带至采样现场，采样时将实验用水转移至另一个已加入 0.3g 同批次抗坏血酸（6.4）的样品瓶（7.4）中，加入数滴磷酸溶液（6.6）固定，使其 pH 值为 4~5，拧紧瓶盖，随样品一起保存并运输至实验室。每批样品至少应采集一个全程序空白。

8.2 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。样品存放区域应无挥发性有机物干扰，样品测定前应将样品恢复至室温。

8.3 试样制备

向已预先加入 3 g 氯化钠（6.5）的顶空瓶（7.5）中加入 10.00 mL 样品，立即加盖密封，摇匀，待测。

8.4 实验室空白试样制备

用实验用水代替样品，按照与试样制备（8.3）相同的步骤进行实验室空白试样制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度：80℃；加热平衡时间：60 min；进样阀温度：100℃；传输线温度：120℃；进样体积：1.0 mL。其余参数参照仪器使用说明书。

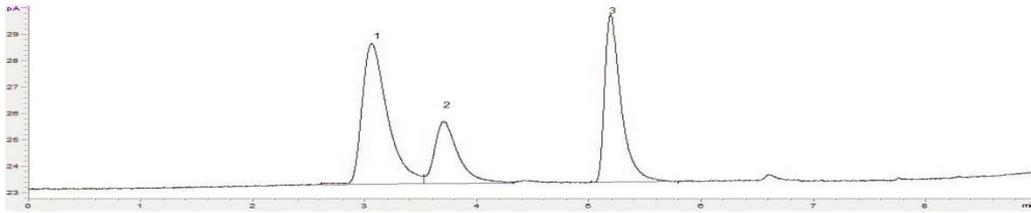
9.1.2 气相色谱参考条件

柱温：初始温度 40℃，以每分钟 5℃ 的速率升至 60℃，再以每分钟 10℃ 的速率升至 90℃，再以每分钟 20℃ 的速率升至 120℃；进样口：分流进样，分流比 1:1，温度 180℃；气体流量：高纯氮气流量为 10.2 mL/min（其中色谱柱氮气（6.13）流量 2.0 mL/min），氢气（6.14）流量为 40 mL/min，空气（6.15）流量为 400 mL/min；检测器：温度 250℃。

9.2 工作曲线的绘制

9.2.1 分别向已预先加入 3 g 氯化钠（6.5）的 8 个顶空瓶（7.5）中依次准确加入 10.00 mL、9.85 mL、9.70 mL、9.40 mL、8.50 mL、7.00 mL、5.50 mL 和 4.00 mL 实验用水，用移液管（7.6）分别移取 0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 的丙烯腈标准使用液（6.8）、丙烯醛标准使用液（6.10）和乙醛标准使用液（6.12），配制目标化合物质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L 的混合标准系列（此为参考浓度，可选取能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个非零浓度点），立即密闭顶空瓶，轻振摇匀，按照仪器参考条件（9.1），从低浓度到高浓度依次测定。以丙烯腈、丙烯醛、乙醛的质量浓度为横坐标，对应的色谱峰峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制工作曲线。

9.2.2 在文件规定的测定条件下，水中丙烯醛、丙烯腈和乙醛的标准参考色谱图见图 1。



标引序号说明:

1-乙醛(3.069min);

2-2-丙烯醛(3.711min);

3-3-丙烯腈(5.190min)。

图1 乙醛、丙烯醛、丙烯腈标准色谱图(0.50 mg/L)

9.3 试样的测定

按照与工作曲线的绘制(9.2)相同的仪器参考条件(9.1),进行试样(8.3)的测定。

注:若样品浓度超过工作曲线的最高浓度点,需从未开封的样品瓶中重新取样,稀释后重新进行试样(8.3)的测定。

9.4 实验室空白试样的测定

按照与工作曲线的绘制(9.2)相同的仪器参考条件(9.1)和试样的测定(9.3),进行实验室空白试样(8.4)的测定。

10 结果计算与表示

10.1 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定性。样品测定前,建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。 t 为初次校准时各浓度级别丙烯醛、丙烯腈和乙醛的保留时间均值, S 为初次校准时各浓度级别丙烯醛、丙烯腈和乙醛保留时间的标准偏差。样品测定时,目标物应在保留时间窗内出峰。当在色谱柱(7.3)上有检出,但不能确认时,可用另一根极性不同的色谱柱做辅助定性。

10.2 结果计算

水样中丙烯醛、丙烯腈和乙醛的浓度按公式(1)计算:

$$\rho = \frac{(A-a)}{b} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——水样中丙烯腈、丙烯醛、乙醛的质量浓度, mg/L;

A ——测得水样中丙烯腈、丙烯醛、乙醛的峰面积(或峰高);

a ——工作曲线方程的截距;

b ——工作曲线方程的斜率;

f ——稀释倍数。

10.3 结果表示

当测定结果小于1 mg/L时，保留至小数点后2位；当测定结果大于或等于1 mg/L时，保留3位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

11.1.1 6家实验室对乙醛浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L和3.00 mg/L的统一加标样品分别进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.7%~18.7%，1.0%~13.0%，1.1%~8.3%；实验室间相对标准偏差分别为5.6%~8.7%，5.1%~6.9%，5.3%~6.3%；重复性限为0.05 mg/L，0.17 mg/L~0.21 mg/L，0.39 mg/L~0.44 mg/L；再现性限为0.05 mg/L~0.06 mg/L，0.21 mg/L~0.24 mg/L，0.39 mg/L~0.61 mg/L。

11.1.2 6家实验室对丙烯醛浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L和3.00 mg/L的统一加标样品分别进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.3%~18.9%，1.7%~14.0%，1.2%~10.1%；实验室间相对标准偏差分别为4.3%~10.6%，4.4%~10.7%，5.7%~10.3%；重复性限为0.04 mg/L~0.06 mg/L，0.14 mg/L~0.23 mg/L，0.35 mg/L~0.50 mg/L；再现性限为0.04 mg/L~0.07 mg/L，0.24 mg/L~0.33 mg/L，0.65 mg/L~0.87 mg/L。

11.1.3 6家实验室对丙烯腈浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L和3.00 mg/L的统一加标样品分别进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.3%~16.9%，1.4%~14.9%，1.6%~10.9%；实验室间相对标准偏差分别为6.5%~7.5%，8.2%~10.9%，4.9%~10.1%；重复性限为0.04 mg/L~0.05 mg/L，0.19 mg/L~0.22 mg/L，0.37 mg/L~0.47 mg/L；再现性限为0.04 mg/L~0.06 mg/L，0.20 mg/L~0.35 mg/L，0.37 mg/L~0.91 mg/L。

11.1.4 精密度结果参见附录B中表B.1。

11.2 正确度

11.2.1 6家实验室对乙醛不同类型样品进行加标测定，加标回收率分别为90.0%~115%，95.3%~115%，89.8%~108%，加标回收率最终值分别为99.1%±15.2%~104%±12.6%，100%±10.4%~105%±9.8%，95.6%±9.6%~101%±10.2%。

11.2.2 6家实验室对丙烯醛不同类型样品进行加标测定，加标回收率分别为80.0%~110%，82.0%~111%，78.3%~107%，加标回收率最终值分别为95.0%±19.2%~100%±11.2%，97.8%±19.2%~103%±14.2%，93.4%±17.6%~99.2%±11.6%。

11.2.3 6家实验室对丙烯腈不同类型样品进行加标测定，加标回收率分别为87.5%~110%，88.7%~117%，82.3%~106%，加标回收率最终值分别为97.3%±13.2%~100%±11.4%，96.8%±19.2%~101%±13.6%，92.9%±11.6%~98.5%±8.4%。

11.2.4 正确度结果参见附录B中表B.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 用线性拟合曲线进行校准，其相关系数应大于或等于0.990，否则须重新绘制工作曲线。

12.2 全程序空白的测定结果应低于方法检出限。

12.3 每20个样品或每批次(少于20个样品/批)应至少测定1个实验室空白试样，目标化合物的测定结果应低于方法检出限。

12.4 每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)应至少测定 1 个基体加标样品,其加标回收率应在 70%~125%之间。

12.5 每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)应至少测定 1 个平行样,平行样品相对偏差应控制在 $\pm 20\%$ 以内。

12.6 每批次样品测定前,须用工作曲线中间浓度点进行校准试验,其测定结果与工作曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内,否则需重新绘制工作曲线。

13 废物处理

实验中产生的废物应集中收集,分类保存,并做好相应的标识,依法处置。

14 注意事项

14.1 采样工具在使用前用实验用水充分洗净,晾干备用,并注意防止交叉污染。

14.2 在样品的保存和运输过程中,要避免沾污,样品应密闭、避光、冷藏贮存。

14.3 测定过程中使用的器具、材料、试剂应事先确认是否含有对目标物测定有干扰的物质。器具、材料可采用实验用水清洗,尽可能除去干扰物质。

14.4 高含量样品测定后,应测定实验室空白试样,直到其目标化合物的测试结果低于方法检出限时,才能进行后续测定。

14.5 实验中使用的标准溶液和有机溶剂具有一定的毒性和挥发性,试剂配制和样品前处理应在通风橱内操作;操作时应按要求佩戴防护器具,避免接触皮肤和衣物。

地方标准信息服务平台

附录 A
(资料性)
辅助定性色谱参考条件

A.1 色谱柱

规格为 30 m(柱长)×0.25 mm(内径)×1.4 μm(膜厚), 6%腈丙苯基+94%二甲基聚硅氧烷固定相毛细管柱, 或其他等效毛细管柱。

A.2 辅助色谱参考条件

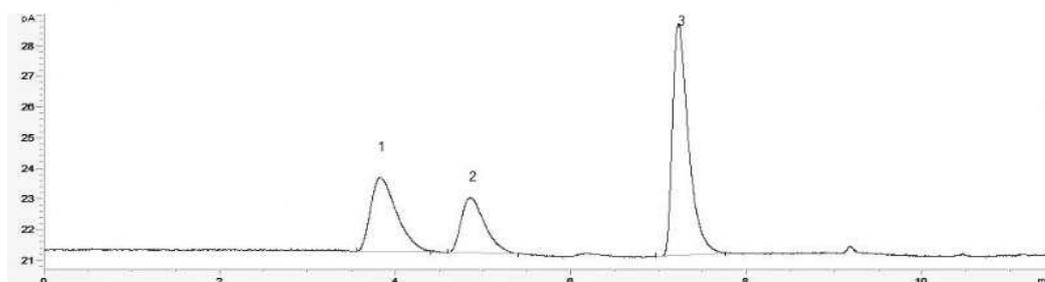
A.2.1 柱温: 初始温度 40 °C, 以每分钟 5 °C 的速率升至 60 °C, 再以每分钟 10 °C 的速率升至 90 °C, 再以每分钟 20 °C 的速率升至 120 °C。

A.2.2 检测器: 温度 250 °C。

A.2.3 进样口: 分流进样, 分流比 1:1, 温度 180 °C。

A.2.4 气体流量: N₂:2.0 mL/min、H₂:40 mL/min、空气: 400 mL/min。

A.3 标准色谱图



标引序号说明:

1——乙醛(3.841min);

2——丙烯醛(4.865min);

3——丙烯腈(7.225min)。

图 A.1 乙醛、丙烯醛、丙烯腈标准色谱图(0.50 mg/L)

附 录 B
(资料性)
方法准确度

表 B.1 和表 B.2 分别给出了样品乙醛、丙烯醛和丙烯腈测定方法的精密度和正确度。

表 B.1 方法精密度

序号	化合物名称	样品含量 (mg/L)	样品类型	实测含量 (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 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
1	乙醛	0.20	地表水	0.21	1.7~18.7	5.6	0.05	0.05
			地下水	0.20	3.1~16.1	7.3	0.05	0.05
			工业废水	0.20	4.8~12.8	8.7	0.05	0.06
			生活污水	0.20	5.5~12.5	6.1	0.05	0.05
		1.00	地表水	1.05	2.3~11.9	5.1	0.18	0.23
			地下水	1.03	1.0~9.2	6.3	0.17	0.24
			工业废水	1.03	1.2~11.6	6.9	0.21	0.21
			生活污水	1.00	1.8~13.0	5.7	0.20	0.24
		3.00	地表水	3.03	2.5~8.3	5.6	0.42	0.61
			地下水	2.86	1.1~7.8	5.4	0.44	0.59
			工业废水	2.95	1.6~7.6	5.3	0.43	0.43
			生活污水	2.90	1.2~6.9	6.3	0.39	0.39
2	丙烯醛	0.20	地表水	0.20	2.3~12.1	5.0	0.04	0.04
			地下水	0.20	3.4~18.9	4.3	0.05	0.05
			工业废水	0.20	3.8~18.9	6.3	0.06	0.06
			生活污水	0.19	4.6~17.2	10.6	0.05	0.07
		1.00	地表水	1.03	3.0~6.5	7.5	0.14	0.25
			地下水	1.01	3.8~14.0	4.4	0.23	0.24
			工业废水	0.98	1.9~11.5	9.7	0.20	0.32
			生活污水	0.98	1.7~7.7	10.7	0.17	0.33
		3.00	地表水	2.98	2.0~8.8	6.3	0.42	0.65
			地下水	2.86	2.0~9.4	5.7	0.50	0.65
			工业废水	2.87	2.1~10.1	8.1	0.49	0.79
			生活污水	2.80	1.2~6.9	10.3	0.35	0.87

表 B.1 方法精密度 (续)

序号	化合物名称	样品含量 (mg/L)	样品类型	实测含量 (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 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
3	丙烯腈	0.20	地表水	0.20	1.9~16.0	6.5	0.04	0.04
			地下水	0.20	1.3~11.8	6.7	0.04	0.05
			工业废水	0.20	2.8~16.9	6.9	0.05	0.06
			生活污水	0.20	4.4~10.0	7.5	0.04	0.04
		1.00	地表水	1.01	1.5~14.9	8.2	0.21	0.21
			地下水	1.02	1.4~13.2	8.8	0.20	0.20
			工业废水	0.98	1.8~11.7	10.6	0.22	0.35
			生活污水	0.97	1.7~10.5	10.9	0.19	0.34
		3.00	地表水	2.94	1.6~7.5	4.9	0.37	0.37
			地下水	2.89	2.0~7.2	5.1	0.44	0.58
			工业废水	2.79	1.8~10.9	7.4	0.53	0.53
			生活污水	2.85	2.1~9.1	10.1	0.47	0.91

表 B.2 方法正确度 (实际样品加标回收率)

序号	化合物名称	样品含量 (mg/L)	样品类型	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$2S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	乙醛	0.20	地表水	98.3~115	104	6.3	104±12.6
			地下水	93.5~115	100	6.9	100±13.8
			工业废水	90.0~115	99.1	7.6	99.1±15.2
			生活污水	95.8~110	101	4.7	101±9.4
		1.00	地表水	93.5~115	100	6.9	100±13.8
			地下水	96.7~115	103	5.9	103±11.8
			工业废水	96.8~115	102	6.2	102±12.4
			生活污水	95.3~111	100	5.2	100±10.4
		3.00	地表水	95.1~108	101	5.1	101±10.2
			地下水	89.8~105	95.6	4.8	95.6±9.6
			工业废水	93.7~107	98.3	4.2	98.3±8.4
			生活污水	90.8~106	97.5	5.3	97.5±10.6

表 B.2 方法正确度（实际样品加标回收率）（续）

序号	化合物名称	样品含量 (mg/L)	样品类型	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$2S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
2	丙烯醛	0.20	地表水	95.8~105	99.4	3.9	99.4±7.8
			地下水	94.2~105	97.7	3.8	97.7±7.6
			工业废水	90.8~110	100	5.6	100±11.2
			生活污水	80.0~106	95.0	9.6	95.0±19.2
		1.00	地表水	95.5~111	103	7.1	103±14.2
			地下水	97.7~110	101	4.1	101±8.2
			工业废水	86.0~111	98.0	8.6	98.0±17.2
			生活污水	82.0~109	97.8	9.6	97.8±19.2
		3.00	地表水	92.8~107	99.2	5.8	99.2±11.6
			地下水	88.3~104	95.1	4.9	95.1±9.8
			工业废水	82.3~106	95.7	7.1	95.7±14.2
			生活污水	78.3~104	93.4	8.8	93.4±17.6
3	丙烯腈	0.20	地表水	95.0~110	100	5.7	100±11.4
			地下水	90.0~110	99.5	5.9	99.5±11.8
			工业废水	89.0~110	97.3	6.6	97.3±13.2
			生活污水	87.5~110	98.6	7.0	98.6±14.0
		1.00	地表水	93.7~115	101	6.8	101±13.6
			地下水	91.7~117	99.9	8.2	99.9±16.4
			工业废水	88.7~116	97.6	9.4	97.6±18.8
			生活污水	89.0~116	96.8	9.6	96.8±19.2
		3.00	地表水	92.3~105	98.5	4.2	98.5±8.4
			地下水	90.0~105	96.3	4.5	96.3±9.0
			工业废水	86.0~105	92.9	5.8	92.9±11.6
			生活污水	82.3~106	95.0	8.8	95.0±17.6
注：“ \bar{P} ”表示验证实验室加标回收率均值，“ $S_{\bar{P}}$ ”表示验证实验室加标回收率的标准偏差。							

参 考 文 献

- [1] HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
-

地方标准信息服务平台