

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

(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。

2014-03-31发布

2014-07-01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	3
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

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、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 03 月 31 日批准。

本标准自 2014 年 07 月 01 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 100ml 时，本标准的方法检出限为 0.07 μ g/L，测定下限为 0.28 μ g/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，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

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 167ml 浓硫酸，缓慢加入少量水中，稀释至 1L。

5.5 溴化钾（KBr）

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

称取 1.67g 溴酸钾溶于少量水中，稀释至 100ml。

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 15.8g 硫代硫酸钠溶于少量水中，稀释至 100ml。

5.8 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）

于 400 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 4h，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℃ 下灼烧 2h，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≥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，30m×0.32mm，内涂聚乙二醇，膜厚 0.25μm。或其它等效毛细管色谱柱。

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

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 250mm，内径 20mm，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：250ml。

6.10 具塞碘量瓶：250ml。

6.11 微量注射器：10μl、50μl、250μl。

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 250ml 样品，于 2℃~5℃ 下保存，7d 内完成萃取，萃取液可保存 30d。

7.2 试样的制备

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

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

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 30g 无水硫酸钠（5.8），待完全溶解后，加塞静置 10min。

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 250ml 分液漏斗中，用约 2ml 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 25ml 乙酸乙酯（5.1），振荡放气后置于振荡器上剧烈振荡 5min，静置 10min 分层，将有机相移至 100ml 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 10g 硅镁吸附剂(5.9)和 4g 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 150ml 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 270mbar)将上述有机相(7.2.7)萃取液浓缩至 5ml 左右，转移浓缩液至 10ml 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 10.0ml，待测。

7.2.9另取 100.0ml 相同样品置于 250ml 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 100.0ml 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：1.5ml/min；柱箱温度：100℃(4min) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃(5min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240℃(5min)；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 只 250ml 碘量瓶，各加入 100ml 纯水，分别加 0.00 μl ，5.00 μl ，10.0 μl ，25.0 μl ，50.0 μl ，125.0 μl 丙烯酰胺标准使用溶液(4.12)，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

丙烯酰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，不便于丙烯酰胺的准确定性。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 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，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。

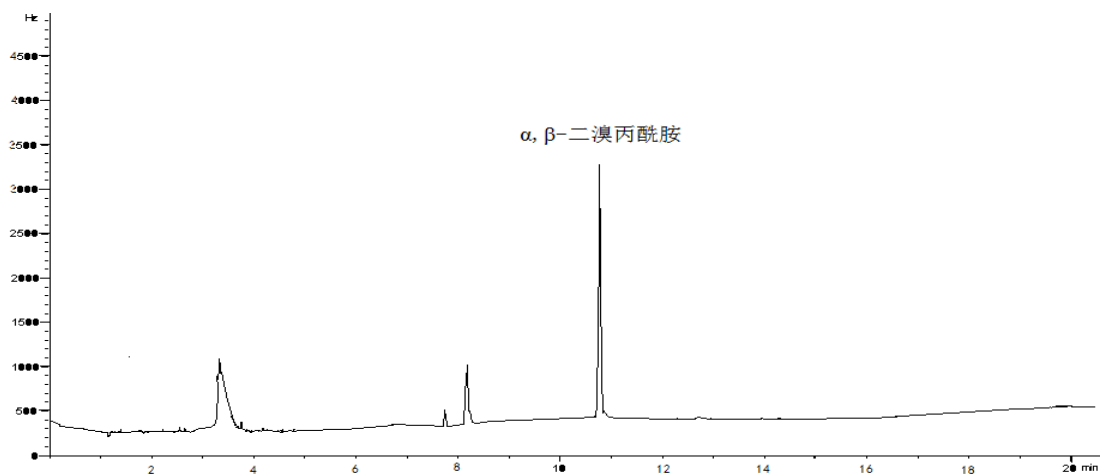


图 1 α,β -二溴丙酰胺标准色谱图（色谱柱 1）

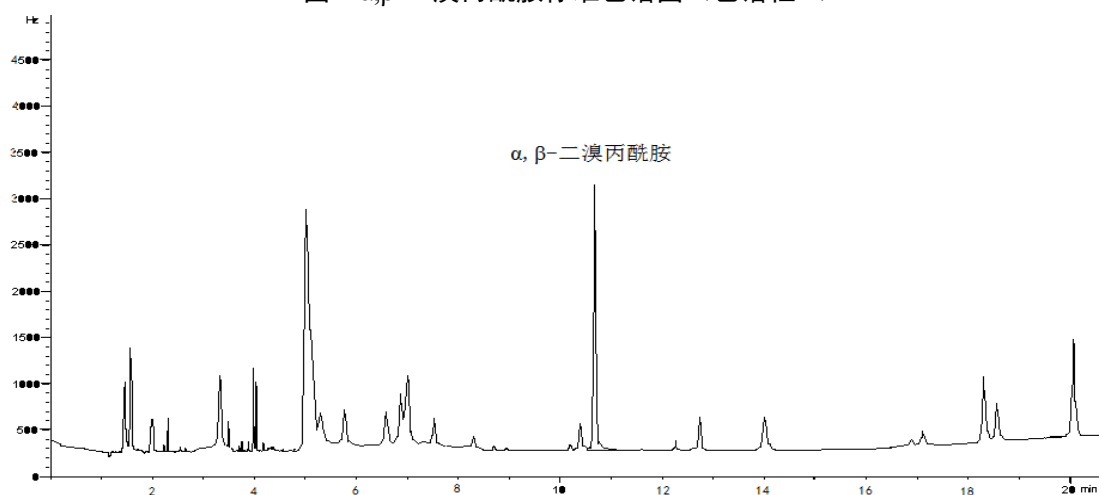


图 2 样品衍生后色谱图（色谱柱 1）

当样品中检出丙烯酰胺时，可用色谱柱 2 进行确认。

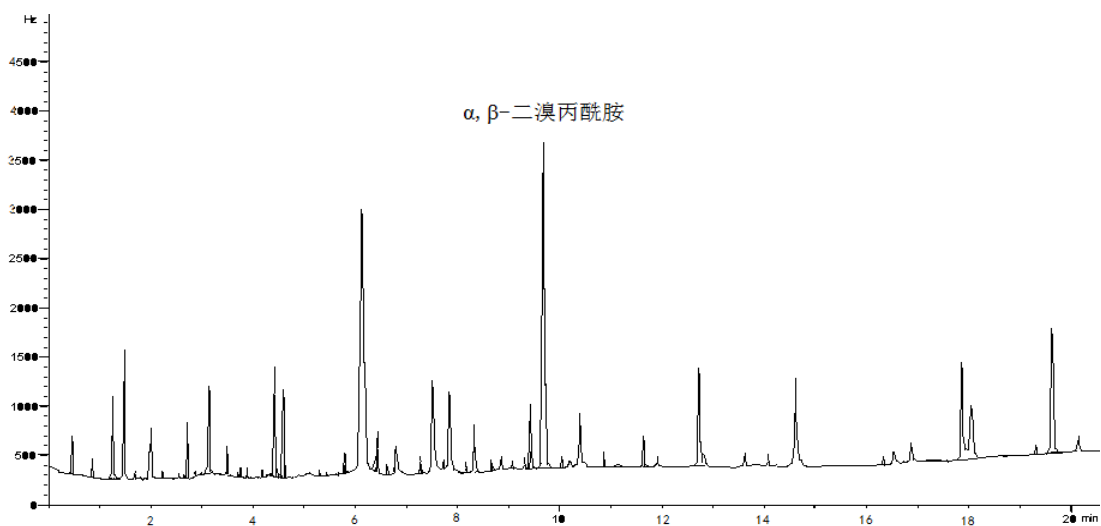


图 3 样品衍生后色谱图（色谱柱 2）

9.2 结果计算

样品中丙烯酰胺的质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)，按照公式 (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定，相对误差分别为 $1.2\% \sim 5.5\%$ 、 $2.2\% \sim 5.8\%$ 、 $-1.6\% \sim 3.2\%$ ；相对误差最终值分别为： $2.76\% \pm 3.3\%$ 、 $3.7\% \pm 3.1\%$ 、 $1.4\% \pm 3.7\%$ 。

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 $0.050\mu\text{g}$ 、 $0.500\mu\text{g}$ 、 $2.00\mu\text{g}$ ，加标回收率分别为： $92.8\% \sim 108\%$ 、 $90.7\% \sim 105\%$ 、 $87.2\% \sim 112\%$ ；加标回收率最终值分别为 $99.9\% \pm 12.3\%$ 、 $100\% \pm 11.1\%$ 、 $100\% \pm 16.4\%$ 。

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 $70\% \sim 130\%$ 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。
