

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 679-2013

土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法

Soil and sediment-Determination of acrolein, acrylonitrile, acetonitrile

Headspace-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。

2013-11-21发布

2014-02-01实施

环 境 保 护 部

发布

目 次

前 言.....	II
警告.....	1
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	7
12 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	8

前 言

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，规范土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈的顶空-气相色谱法。

本标准为首次发布。

本标准附录 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：宁波市环境监测中心。

本标准验证单位：浙江舟山海洋生态环境监测站、台州市环境监测中心站、杭州市环境监测中心站、嘉兴市环境保护监测站、湖州市环境保护监测中心站和金华市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2013 年 11 月 21 日批准。

本标准自 2014 年 2 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定

顶空-气相色谱法

警告：试验中所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制时应在通风良好的环境中进行；操作时应按规定佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈的顶空-气相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定。

当取样量为 2.0g 时，丙烯醛的检出限为 0.4mg/kg，测定下限为 1.6mg/kg；丙烯腈的检出限为 0.3mg/kg，测定下限为 1.2mg/kg；乙腈的检出限为 0.3mg/kg，测定下限为 1.2mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分 样品采集储存与运输
GB 17378.5	海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 方法原理

密封在顶空瓶中的样品，在一定温度条件下，样品中所含的丙烯醛、丙烯腈、乙腈挥发至上部空间，并在气液固三相中达到热力学动态平衡。取一定量的顶空瓶中气相气体注入带有氢火焰检测器的气相色谱仪中进行分离和测定。以保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 实验用水

新制备的不含有机物的去离子水或蒸馏水。使用前需经过空白检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.2 氯化钠 (NaCl)：优级纯。在 400℃ 下烘 4 h，以除去可能的干扰物质，冷却后贮于磨口玻璃瓶内密封保存。

4.3 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯级。使用前需进行检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.4 磷酸 (H₃PO₄)：优级纯。

4.5 基体改性剂

量取 500ml 实验用水 (4.1)，滴加几滴磷酸 (4.4) 调节 pH ≤ 2，再加入 180g 氯化钠 (4.2)，溶解并混匀。在无有机物干扰的环境中 4℃ 以下密封保存。保存期为 6 个月。

4.6 甲醇中丙烯醛、丙烯腈、乙腈标准溶液：ρ=2000mg/L

以甲醇为溶剂，用丙烯醛、丙烯腈、乙腈标准物质制备，或直接购买市售有证标准溶液。标准溶液在-18℃以下避光保存。使用前将该溶液恢复至室温，并摇匀。开封后用密实瓶避光保存，在1个月内使用有效。

4.7 石英砂（SiO₂）：20~50目。使用前需进行检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.8 载气：氮气，纯度≥99.999%。

4.9 燃烧气：氢气，纯度≥99.99%。

4.10 助燃气：空气，需脱水、脱有机物。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具毛细管分流/不分流进样口，可程序升温，带氢火焰离子化检测器。

5.2 毛细管色谱柱：30m（长）×0.53mm（内径）×1.0μm（膜厚），聚乙二醇固定液或其他等效毛细柱。

5.3 顶空进样器：带顶空瓶、密封垫（硅橡胶内衬聚四氟乙烯）和密封瓶盖。顶空瓶、瓶盖如需重复使用，应先用清洁剂清洗，再依次经自来水、蒸馏水冲洗，在105℃下烘干后密封保存备用。

5.4 往复式振荡器：振荡频率150次/min，可固定顶空瓶。

5.5 超纯水制备仪或亚沸蒸馏器。

5.6 天平：精度为0.01g。

5.7 微量注射器：10μl、50μl、100μl。

5.8 采样器：土壤采样器选用不锈钢材质，内径1cm，长度20cm，或使用与样品瓶口径匹配的一次性塑料注射器；沉积物采样器采用抓斗式或锥式采泥器。

5.9 便携式冷藏箱：容积20L，温度4℃以下。

5.10 棕色密实瓶：2ml，具聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。

5.11 样品瓶：具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的40ml棕色广口玻璃瓶（或大于40ml其他规格的玻璃瓶）。

5.12 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 采集与保存

6.1.1 样品采集

按照HJ/T 166的相关规定进行土壤样品的采集和保存，按照GB 17378.3的相关规定进行沉积物样品的采集和保存。样品采集工具使用前应经过净化处理。可在采样现场使用便携式挥发性有机物测定仪器对样品进行浓度高低的初筛。所有样品均应至少采集3份平行样品。

样品应尽快采集到样品瓶（5.11）中并填满，快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封样品瓶。置于便携式冷藏箱内，带回实验室。

注1：样品采集时切勿搅动土壤及沉积物，以免造成土壤及沉积物中有机物的挥发。采集的土壤或沉积物样品，要轻缓的放入采样瓶中，不留空间，迅速密封。

6.1.2 样品保存

样品送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析，样品应在无有机物干扰的4℃以下环境中密封保存。丙烯醛的保存期限不超过2d，乙腈和丙烯腈的保存期限不超过5d。

6.2 试样制备

6.2.1 低含量样品

取出样品瓶，待恢复至室温后，称取2g样品于顶空瓶中，迅速加入10ml基体改性剂(4.5)，立即密封，在振荡器上以150次/min的频率振荡10min，待测。

6.2.2 高含量样品

如果现场初步筛选挥发性有机物为高含量或低含量测定结果大于300mg/kg时应视为高含量试样。高含量试样制备如下：另取一个未启封的样品，恢复到室温后，称取2g样品置于顶空瓶中，迅速加入10ml甲醇(4.3)，密封，在振荡器上振摇10min。静置沉降后，移取1-2ml甲醇提取液（必要时，可先离心后取上清液）至2ml棕色玻璃瓶中。该提取液在4℃暗处保存，丙烯醛保存期为2d，若只测乙腈和丙烯腈，则可保存7d。

在分析之前将甲醇提取液恢复到室温后，向空的顶空瓶中加入2g石英砂(4.7)、10ml基体改性剂(4.5)和10~200μl的甲醇提取液，立即密封，在振荡器上以150次/min的频率振荡10min，待测。

注2：若甲醇提取液中目标化合物浓度较高，可用甲醇进行适当稀释。

6.3 空白试样制备

6.3.1 低含量空白试样

以2g石英砂(4.7)代替样品，按照6.2.1步骤制备低含量空白试样。

6.3.2 高含量空白试样

以2g石英砂(4.7)代替样品，按照6.2.2步骤制备高含量空白试样。

6.4 样品干物质含量和水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照HJ 613执行，沉积物样品含水率的测定按照GB17378.5执行。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

不同型号顶空进样器、气相色谱仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作，本标准推荐仪器参考条件如下：

7.1.1 顶空仪参考条件

加热平衡温度：75℃；加热平衡时间：30min；取样针温度：105℃；传输线温度：150℃；传输线类型：经过去活处理，内径为0.32mm的石英毛细管柱；压力化平衡时间：2min；进样时间：0.10min；拔针时间：0.2min；顶空瓶压力：8psi。

7.1.2 气相色谱参考条件

程序升温：40℃（保持5min） $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 60℃ $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150℃（保持5min）；

进样口温度：150℃；载气：氮气，恒流，流速为4.5ml/min；进样方式：分流进样，分流比5:1；检测器温度：250℃；氢气流量：40ml/min；空气流量：450ml/min；尾吹气：30ml/min。

7.2 校准

7.2.1 绘制校准曲线

向 6 支 22 ml 顶空瓶中分别加入 2 g 石英砂 (4.7)、10 ml 基体改性剂 (4.5) 和适量的标准溶液 (4.6)，配制 5 个不同浓度的标准系列，目标化合物的含量见表 1。按照仪器参考条件 (7.1)，从低至高浓度依次进样分析，以峰面积或峰高为纵坐标，目标化合物含量 (μg) 为横坐标，绘制校准曲线。目标化合物的标准色谱图见图 1。

表 1 标准系列目标化合物的含量 单位: μg

序号	化合物名称	1	2	3	4	5
1	丙烯醛	2.0	5.0	20.0	40.0	80.0
2	丙烯腈	2.0	5.0	20.0	40.0	80.0
3	乙腈	2.0	5.0	20.0	40.0	80.0

7.2.2 标准色谱图

在本标准规定色谱分析条件下，目标化合物的标准参考色谱图，见图 1。

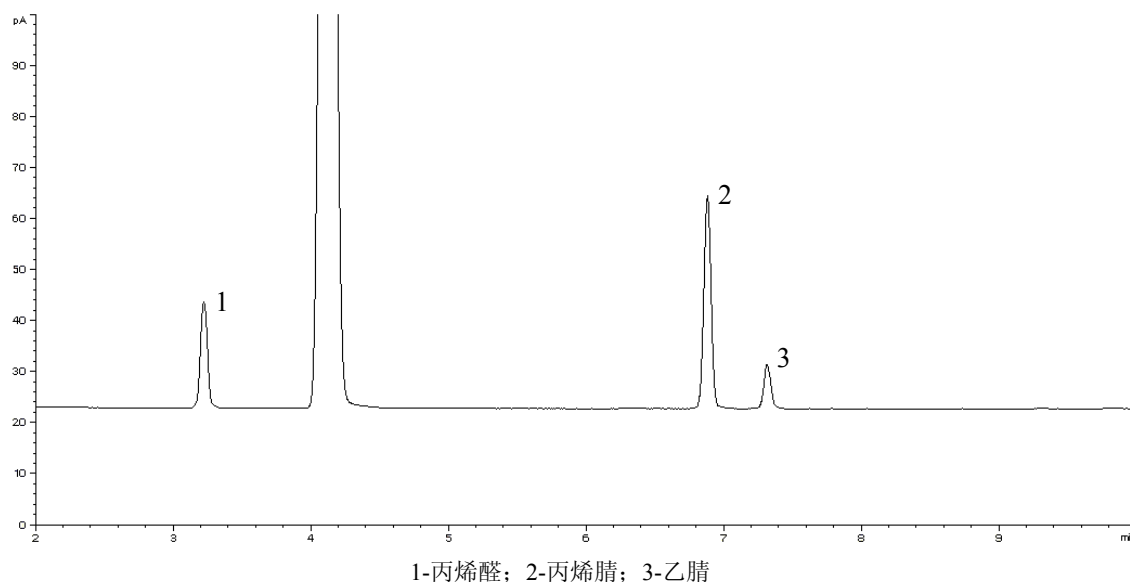


图 1 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的标准参考色谱图

7.3 测定

将制备好的试样 (6.2) 置于顶空进样器的样品盘上，按照仪器参考条件 (7.1) 进行测定。

7.4 空白试验

将制备好的空白试样 (6.3) 置于顶空进样器上，按照仪器参考条件 (7.1) 进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

8.1.1 低含量土壤样品结果计算

低含量土壤样品中目标化合物的含量 (mg/kg)，按照公式 (1) 进行计算。

$$\omega = \frac{m_1}{m \times W_{dm}} \quad (1)$$

式中：

- ω ——目标化合物浓度，mg/kg；
- m_I ——校准曲线上查得目标化合物的含量， μg ；
- m ——样品量（湿重），g；
- w_{dm} ——样品的干物质含量，%。

8.1.2 高含量土壤样品结果计算

高含量土壤样品中目标化合物的含量（mg/kg），按照公式（2）进行计算。

$$\omega = \frac{m_I \times V_c \times K}{m \times w_{dm} \times V_s} \quad (2)$$

式中：

- ω ——目标化合物浓度，mg/kg；
- m_I ——校准曲线上查得目标化合物的含量， μg ；
- V_c ——提取样品加入的甲醇量，ml；
- m ——样品量（湿重），g；
- V_s ——用于顶空测定的甲醇提取液量，ml；
- w_{dm} ——样品的干物质含量，%；
- K ——提取液的稀释倍数。

8.1.3 低含量沉积物样品结果计算

低含量沉积物样品中目标化合物的含量（mg/kg），按照公式（3）进行计算。

$$\omega = \frac{m_I}{m \times (1 - w)} \quad (3)$$

式中：

- ω ——目标化合物浓度，mg/kg；
- m_I ——校准曲线上查得目标化合物的含量， μg ；
- m ——样品量（湿重），g；
- w ——样品的含水率，%；

8.1.4 高含量沉积物样品结果计算

高含量沉积物样品中目标化合物的含量（mg/kg），按照公式（4）进行计算。

$$\omega = \frac{m_I \times V_c \times K}{m \times V_s \times (1 - w)} \quad (4)$$

式中：

- ω ——目标化合物浓度，mg/kg；
- m_I ——校准曲线上查得目标化合物的含量， μg ；
- V_c ——提取样品加入的甲醇量，ml；
- m ——样品量（湿重），g；
- V_s ——用于顶空测定的甲醇提取液量，ml；
- w ——样品的含水率，%；
- K ——提取液的稀释倍数。

注4：若土壤和沉积物样品含水率大于10%时，提取液体积Vc应为甲醇与样品中水的体积之和；若样品含水率小于等于10%，提取液体积Vc为10 ml。

8.2 结果表示

8.2.1 测定结果小于 10.0 mg/kg 时，保留小数点后 1 位；测定结果大于等于 10.0 mg/kg 时，保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

9.1.1 土壤

六家实验室分别对加标量为 1.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 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：2.0%~10.3%，2.4%~9.0%；实验室间相对标准偏差范围分别为 6.1%~9.8%，4.8%~10.7%；重复性限范围分别为：0.17 mg/kg~0.18 mg/kg，0.77 mg/kg~0.82 mg/kg；再现性限范围分别为：0.16 mg/kg~0.25 mg/kg，0.77mg/kg~1.20mg/kg。

9.1.2 沉积物

六家实验室分别对加标量为 1.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 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：2.9%~10.3%，2.3%~8.6%；实验室间相对标准偏差范围分别为：4.8%~10.7%，5.5%~10.8%；重复性限范围分别为：0.16 mg/kg~0.18 mg/kg，0.63mg/kg~0.72 mg/kg；再现性限范围分别为：0.12 mg/kg~0.26mg/kg，0.72mg/kg~1.30mg/kg。

9.2 准确度

9.2.1 土壤

六家实验室分别对加标量为 1.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 的统一样品进行了测定，加标回收率范围分别为：74.5%~115%，80.0%~113%。

9.2.2 沉积物

六家实验室分别对加标量为 1.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 的统一样品进行了测定，加标回收率范围分别为：70.0%~108%，67.3%~105%。

方法的精密度和准确度结果参见附录 A。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准曲线

每批样品分析之前应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。连续分析时，每隔 24h 分析一个中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线中间点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，目标化合物的保留时间应在保留时间窗内，否则应重新绘制校准曲线和分析样品。

10.2 定性

样品以保留时间定性。必要时采用双柱或气质联机方法定性。

样品分析前，应建立保留时间窗口 $t \pm 3s$ 。t 为初次校准时各浓度标准物质保留时间的平均值，s 为初次校准时各标准物质保留时间的标准偏差。当样品分析时，目标化合物保留时间应在保留时间窗口内。

10.3 空白试验

每批样品应至少测定一个实验室空白和全程序空白，目标化合物浓度应低于方法检出限。

10.4 样品测定

超过校准曲线上限 4 倍以内的样品可减少样品取样量重新分析，两个结果都要报出，减少取样量后的样品浓度要大于曲线中间点浓度。最小样品取样量不能低于 0.5g，否则需用高浓度方法分析。

10.5 平行样测定

每批样品应分析 20%的的平行样品，若样品中含有目标化合物，则平行样品测定值的相对偏差应在 25%以内。

10.6 加标回收率

每批样品至少分析 10%的加标平行样品，加标平行样品测定值的相对偏差应在 25%以内。

11 废物处理

实验过程中产生的有毒废物应集中保存，委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 采样工具在使用前依次用甲醇、纯净水充分洗净，晾干备用。在采集其它样品时，要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染。

12.2 在样品的保存和运输过程中，要避免沾污，样品应放在密闭、避光的冷藏箱（5.9）中冷藏贮存。

12.3 测试过程中使用的器具、材料、试剂应事先分析确认其是否含有对目标物测定有干扰的物质。器具、材料可采用甲醇清洗，尽可能除去干扰物质。

12.4 高含量样品分析后，应分析空白样品，直到空白样品中目标化合物的浓度小于检出限时，才可以进行后续分析。

附录 A
(资料性附录)

方法的精密度和准确度

附表A给出了方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度指标。

附表 A 方法的精密度和准确度

化合物名称	含量水平 (mg/kg)	重复性限 (mg/kg)		再现性限 (mg/kg)		实验室内相对标准偏差 (%)		实验室间相对标准偏差 (%)		加标回收率最终值 (%)	
		土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物
丙烯醛	1.0	0.18	0.17	0.28	0.26	4.3~8.5	4.4~8.3	10.7	10.6	90.3±16.6	86.1±19.7
	5.0	0.84	0.72	1.34	1.26	3.6~8.9	3.0~8.8	10.0	10.4	93.5±13.1	85.0±20.1
丙烯腈	1.0	0.16	0.15	0.19	0.20	2.0~10.0	2.0~10.6	7.4	7.9	93.4±15.0	90.5±11.7
	5.0	0.73	0.60	1.15	1.05	2.8~7.4	2.3~6.9	8.5	8.2	95.8±15.4	91.5±15.8
乙腈	1.0	0.18	0.18	0.18	0.12	2.9~8.3	4.3~9.3	6.6	4.7	97.0±7.6	90.5±8.8
	5.0	0.76	0.64	0.90	0.79	2.5~8.6	3.2~5.9	6.8	6.1	98.6±11.6	93.2±10.3