

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

水质 乙撑硫脲的测定 液相色谱法

Water quality-Determination of Ethylenethiourea-Liquid chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	114
1 适用范围.....	115
2 规范性引用文件.....	115
3 干扰及消除.....	115
4 方法原理.....	115
5 试剂和材料.....	115
6 仪器和设备.....	115
7 样品.....	116
8 分析步骤.....	116
9 结果计算与表示.....	117
10 精密度和准确度.....	117
11 质量保证和质量控制.....	118
12 废物处理.....	118

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，规范水中乙撑硫脲的测定方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、地下水、生活污水和工业废水中乙撑硫脲的高效液相色谱测定方法。

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：青岛市环境监测中心站和中国海洋大学。

本标准主要验证单位：农业部农产品监督检测中心（青岛），山东省环境监测中心站，济南市环境监测中心站，泰安市环境保护监测站，辽宁北方环境检测技术有限公司，青岛中一监测有限公司。

本标准环境保护部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 乙撑硫脲的测定 液相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中乙撑硫脲的液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水中乙撑硫脲的测定。

当进样量为 20.0 μL 时，方法的检出限为 2.8 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 11.2 $\mu\text{g/L}$ 。

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。

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 干扰及消除

当水样可能有共存的有机物在紫外检测器有响应产生干扰时，可以通过改变色谱条件，使乙撑硫脲与干扰物分离。也可以先将水样用正己烷萃取后再进行分析。

4 方法原理

乙撑硫脲水样经 0.45 μm 滤膜过滤，以甲醇/水为流动相，检测波长为 233 nm，用具有紫外检测器的高效液相色谱仪进行测定。以保留时间定性，外标法定量。

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化学试剂，实验用水为不含有机物的蒸馏水或纯水。

5.1 甲醇 (CH_3OH): 液相色谱纯。

5.2 盐酸 (HCl): $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

5.3 乙撑硫脲标准贮备液， $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.0250 g(精度，0.1 mg)乙撑硫脲标准样品用水准确定容至 25 ml，作为乙撑硫脲标准贮备溶液。4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。可以使用市售有证标准物质。

5.4 乙撑硫脲标准使用液， $\rho = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

准确移取适量乙撑硫脲标准贮备液 (5.3) 用水稀释至 10 ml 得到。

5.5 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

准确移取 3.1 ml 盐酸 (5.2) 溶于少量水中，稀释至 1 L 。

5.6 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 4.0 g 氢氧化钠溶于少量水中，稀释至 1 L 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶: 1 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

6.2 高效液相色谱仪：具有可调波长紫外检测器或二极管阵列检测器。

6.3 色谱柱：C₁₈液相色谱柱，250 mm × 4.6 mm i.d, 5 μm。

6.4 微量注射器：10 μl, 50 μl 和 100 μl。

6.5 0.45 μm 有机系针头过滤器。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采样，采集的样品应在 4℃暗处保存，应在 30 d 内分析完毕。

7.2 试样制备

当水样不是中性时，先将水样用盐酸溶液（5.5）或氢氧化钠溶液（5.6）调成中性。然后经 0.45 μm 滤膜过滤后，取试样上机测定。

*注 1 对于高浓度样品，应先将水样用纯水稀释到曲线范围内再进行测定；对于存在有机物干扰的样品，取 10.0 ml 水样，用 2.0 ml 正己烷萃取一次，弃去正己烷相，取水相进行测定。

8 分析步骤

8.1 色谱参考条件

流动相：甲醇，A 相；水，B 相；流速：0.5 mL/min；柱温 30 °C；检测波长为 233 nm；进样量：20 μL。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	10	90
9	10	90
11	100	0
30	100	0

8.2 标准曲线的绘制

取乙撑硫脲标准使用液（5.4），以水为溶剂配制浓度分别为 5、10、50、100、250、500、1000 μg/L 的标准系列溶液。取 20.0 μl 标准系列溶液注入液相色谱仪中，分别记录不同浓度对应的色谱峰面积或峰高，以峰高或峰面积为纵坐标，以目标化合物的浓度为横坐标，建立校准曲线。

8.3 样品的测定

取 20.0 μl 经预处理的试样注入液相色谱仪中，在与标准曲线相同的色谱条件下进行测定。记录色谱峰的保留时间和峰面积（峰高）。

8.4 空白试验

在分析样品的同时，应作空白实验。即用实验用水代替水样，按与样品测定相同步骤进行分析。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

以样品的保留时间和标准溶液中乙撑硫脲的保留时间进行比较来定性。如果目标化合物有检出，同时使用 240nm 作为辅助波长对色谱峰进行确认。当样品中两个波长下的测定结果的比值与标准溶液的比值相同时，可确认为该化合物为目标化合物。

在本标准规定的色谱条件（8.1）下，乙撑硫脲的标准色谱图见图 1。

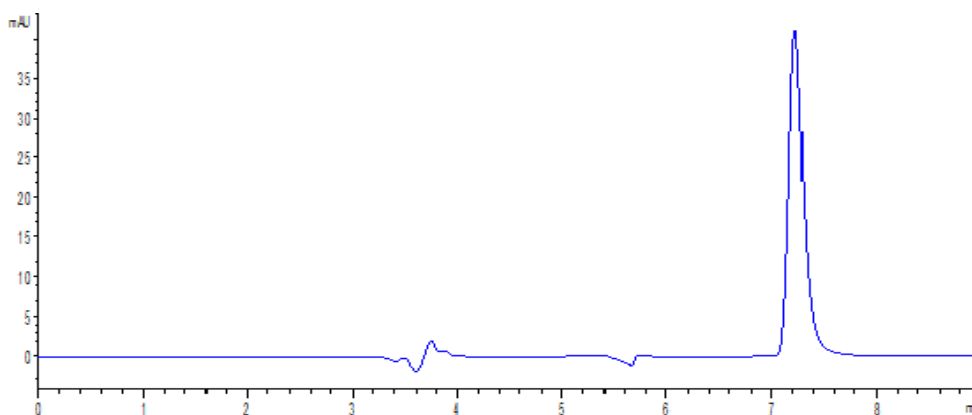


图 1 乙撑硫脲标准溶液色谱图

9.2 定量分析

样品中乙撑硫脲的含量按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \rho_{\text{标}} \quad (1)$$

式中： ρ ——水样中乙撑硫脲的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{\text{标}}$ ——由标准曲线计算所得分析物浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

9.3 结果表示

当样品中乙撑硫脲的含量大于 100 $\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字；当含量小于 100 $\mu\text{g/L}$ 时，小数点后保留一位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$ 的乙撑硫脲标准样品进行了平行 6 次的精密度测试，实验室内相对标准偏差为：3.2%~8.7%、0.8%~3.1%、0.3%~1.1%；实验室间相对标准偏差为：7.9%、5.9%、3.1%；重复性限 r 为：1.7 $\mu\text{g/L}$ 、5.9 $\mu\text{g/L}$ 、16.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：2.6 $\mu\text{g/L}$ 、17.8 $\mu\text{g/L}$ 、72.3 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6 家实验室对地表水分别加标 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 时，乙撑硫脲平均加标回收率范围分别为：80.6%~108%、85.2%~115%、93.1%~107%。生活污水分别加标 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 时，乙撑硫脲平均加标回收率范围分别为：80.9%~112%、87.7%~115%、

95.6%~129%。工业废水分别加标 50.0 μg/L、300 μg/L、500 μg/L 时，乙撑硫脲平均加标回收率范围分别为：83.3%~104%、89.9%~109%、71.1%~102%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品（20 个）至少做一个空白样品，空白中乙撑硫脲浓度应低于检出限。

11.2 初始校准

校准曲线的相关系数 ≥ 0.999 。

11.3 中间浓度检验

样品分析时应进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的校准曲线。

11.4 平行样

每批样品（20 个）应带一个平行样，平行样的相对偏差在 20%以内。

11.5 加标样

每批样品（20 个）应进行一个空白加标样和基体加标样的分析。空白加标样回收率应控制在 80%~120%，基体加标回收率应控制在 70%~130%。

12 废物处理

实验中产生的有机废液应集中保管，委托有资质的单位进行处理。