

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 895-2017

水质 甲醇和丙酮的测定 顶空/气相色谱法

Water quality—Determination of methanol and acetone

—Headspace gas chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-21 发布

2018-02-01 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.....	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.....	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》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中甲醇和丙酮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中甲醇和丙酮的顶空/气相色谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：泰州市环境监测中心站、苏州市环境监测中心、南京市环境监测中心站、大连市环境监测中心、济南市环境监测中心和上海市环境监测中心。

本标准环境保护部 2017 年 12 月 21 日批准。

本标准自 2018 年 2 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 甲醇和丙酮的测定 顶空/气相色谱法

警告：实验中使用的甲醇和丙酮等化学药品对人体健康有害，溶液配制和样品预处理过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中甲醇和丙酮的顶空/气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中甲醇和丙酮的测定。

当取样体积为 10 ml 时，甲醇的方法检出限为 0.2 mg/L，测定下限为 0.8 mg/L；丙酮的方法检出限为 0.02 mg/L，测定下限为 0.08 mg/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、贮存与运输

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

在一定的温度条件下，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后，气相中的挥发性有机物经气相色谱分离，用氢火焰离子化检测器进行检测。以色谱保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

采用聚乙二醇固定相的色谱柱分离时，当样品中乙酸乙酯浓度高于 25 mg/L 时对甲醇产生干扰，乙酸甲酯会对丙酮产生干扰，可改用固定相为 6%氰丙基苯+94%二甲基硅氧烷的色谱柱分离，必要时采用气相色谱-质谱法进行定性确认。

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。

5.1 实验用水。

二次蒸馏水或纯水设备制备的水。实验用水中目标化合物浓度须低于方法检出限，否则应进行预处理，可通过加热煮沸 15 min 后加盖冷却，或者通入惰性气体进行吹扫的方式去除实验用水中的甲醇和丙酮干扰。

5.2 盐酸（HCl）： $\rho=1.19$ g/ml。

5.3 盐酸溶液：1+1。

量取 100 ml 盐酸 (5.2), 加入到 100 ml 实验用水 (5.1) 中混匀。

5.4 氯化钠 (NaCl): 优级纯。

在 400 °C 下加热 2 h, 除去可能吸附于表面的有机物, 冷却后于干净的试剂瓶中保存。

5.5 抗坏血酸 (C₆H₈O₆)。

5.6 甲醇 (CH₃OH): 农残级。

5.7 丙酮 (CH₃COCH₃): 农残级。

5.8 甲醇和丙酮标准使用液 I: $\rho(\text{CH}_3\text{OH}) \approx 3 \times 10^4 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \approx 3 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 。

移取适量实验用水 (5.1) 于 100 ml 容量瓶, 置于天平上称重。小心滴入数滴甲醇 (5.6) 至增重约 3.0 g (精确至 0.1 mg), 再次称重, 根据两次称重质量之差计算甲醇的准确加入质量。继续小心滴入数滴丙酮 (5.7) 至增重约 0.3 g (精确至 0.1 mg), 再次称重, 根据最后两次称重质量之差计算丙酮的准确加入质量。用实验用水 (5.1) 定容至标线, 摇匀, 计算甲醇和丙酮标准使用液 I 的准确浓度 (精确至 1 mg/L)。临用现配。

5.9 甲醇和丙酮标准使用液 II: $\rho(\text{CH}_3\text{OH}) \approx 300 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \approx 30 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 1.00 ml 甲醇和丙酮标准使用液 I (5.8) 于 100 ml 容量瓶中, 用实验用水 (5.1) 定容, 摇匀。

5.10 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.11 氢气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.12 空气: 无油压缩空气, 经 5Å 分子筛净化。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪: 具氢火焰离子化检测器 (FID), 具分流/不分流进样口, 柱箱可程序升温。

6.2 自动顶空进样器: 加热温度范围控制在室温至 250 °C 之间, 温度控制精度: ± 1 °C。

6.3 色谱柱 I: 石英毛细管色谱柱, 30 m (长) \times 530 μm (内径) \times 1.0 μm (膜厚), 固定相为聚乙二醇, 或其它等效毛细管柱。

6.4 色谱柱 II: 石英毛细管色谱柱, 30 m (长) \times 530 μm (内径) \times 3.0 μm (膜厚), 固定相为 6% 氰丙基苯 + 94% 二甲基硅氧烷, 或其它等效毛细管柱。

6.5 分析天平: 感量为 0.0001 g。

6.6 顶空瓶: 22 ml 玻璃顶空瓶, 具密封垫 (聚四氟乙烯/硅橡胶或聚四氟乙烯/丁基橡胶材料)、密封盖 (螺旋盖或一次性压盖), 也可使用与自动顶空进样器 (6.2) 配套的玻璃顶空瓶。

6.7 微量注射器: 5 μl , 10 μl , 25 μl , 100 μl , 250 μl , 1.0 ml 的注射针。

6.8 采样瓶: 40 ml 棕色玻璃瓶, 具硅橡胶-聚四氟乙烯内衬螺旋盖。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

按照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 GB 17378.3 的相关规定进行样品的采集。

采集样品时，不得用样品进行荡洗，应使样品在采样瓶（6.8）中溢流且不留空间，取样时应尽量避免或减少样品在空气中的暴露。所有样品均采集平行双样。若样品中含有余氯，采样前，应向采样瓶中加入 25 mg（精确至 0.001 g）抗坏血酸（5.5）。若样品中余氯含量超过 5 mg/L，应按比例增加抗坏血酸的加入量，余氯含量每增加 5 mg/L，则应多加入 25 mg（精确至 0.001g）抗坏血酸。

同时将实验室用水装于密闭的玻璃瓶中，带至采样现场，按上述步骤采集全程序空白样品，每批样品应带一个全程序空白。

7.2 样品保存

样品采集后，应立即加入适量盐酸溶液（5.3），使样品 $\text{pH} \leq 2$ ，拧紧瓶塞，贴上标签，立即放入冷藏箱中于 4 °C 以下冷藏运输。样品运回实验室后，应于 4 °C 以下冷藏、避光和密封保存，14 d 内完成分析测定。样品存放区域应无挥发性有机物干扰。

注：若样品加入盐酸溶液后有气泡产生，须重新采样，重新采集的样品不加盐酸溶液保存，样品标签上须注明未酸化，于 24 h 内完成分析测定。

7.3 试样制备

将样品恢复至室温后，准确移取 10.0 ml 样品于预先加入 3.0 g 氯化钠（5.4）的顶空瓶（6.6）中，立即加盖密封，摇匀待测。

注：当实际样品浓度超出工作曲线范围时，可适当降低样品取样量并定容至 10.0 ml 后测定。

7.4 空白试样制备

以实验用水（5.1）代替样品，按照试样制备（7.3）相同操作步骤，制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 顶空进样参考条件

加热平衡温度：80 °C；加热平衡时间：30 min；取样针温度：100 °C；传输线温度：110 °C；进样体积：1.0 ml。

8.1.2 气相色谱参考分析条件

程序升温：初始柱温 50 °C 保持 6 min，以 5 °C/min 升到 100 °C 保持 2 min，再以 5 °C/min 升到 200 °C 保持 5 min；进样口温度：200 °C；分流比为 3:1；载气：氮气（5.10），流量：5.0 ml/min；检测器温度：280 °C；燃气：氢气（5.11），流量 30 ml/min；助燃气：空气（5.12），流量 300 ml/min。

8.2 工作曲线的建立

取顶空瓶（6.6）7 个，分别加入 3.0 g 氯化钠（5.4），准确移取 10.00 ml 实验用水至各项空瓶，再分别加入 0 μl 、25 μl 、50 μl 、100 μl 标准使用液 II（5.9）和 5 μl 、10 μl 、15 μl

标准使用液 I (5.8), 配制成甲醇的标准系列浓度分别为 0 mg/L、0.75 mg/L、1.5 mg/L、3.0 mg/L、15.0 mg/L、30.0 mg/L 和 45.0 mg/L, 丙酮的标准系列浓度分别为 0 mg/L、0.075 mg/L、0.15 mg/L、0.30 mg/L、1.50 mg/L、3.00 mg/L 和 4.50 mg/L (此为参考浓度), 压盖摇匀。按照仪器参考条件 (8.1), 由低浓度到高浓度依次进行测定。以目标物的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 峰面积或峰高为纵坐标, 建立工作曲线。

8.3 试样测定

按照与工作曲线的建立 (8.2) 相同的条件进行试样的测定。

注: 高浓度样品与低浓度样品交替分析可能会造成干扰, 当分析一个高浓度样品后应分析一个空白样品 (7.4) 以检验是否出现交叉污染。

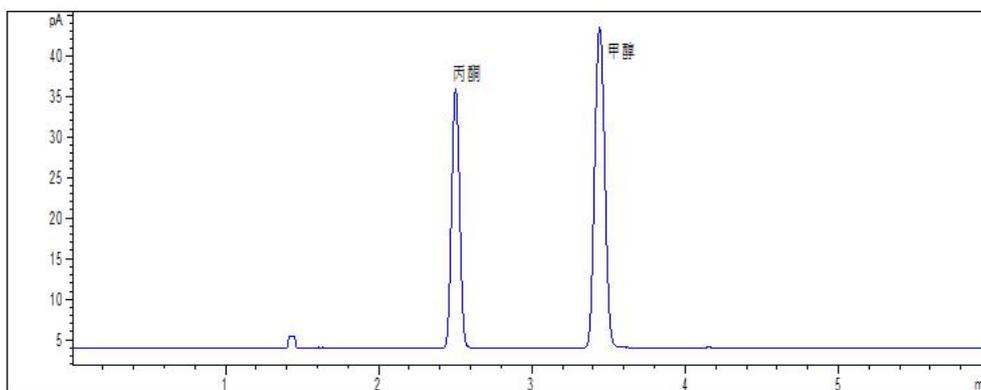
8.4 空白实验

按与试样测定 (8.3) 相同的操作步骤进行实验室空白试样 (7.4) 的测定。

9 结果计算与表示

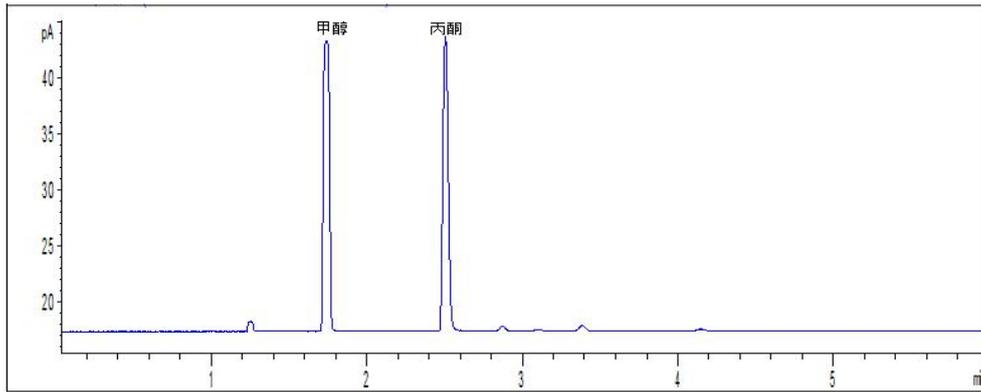
9.1 目标化合物定性

根据组分保留时间对目标化合物进行定性。在本标准参考的色谱条件下, 甲醇和丙酮的标准色谱图见图 1。当存在干扰峰时, 可用色谱柱 II (6.4) 做辅助定性, 色谱柱 II 中甲醇和丙酮的标准色谱图见图 2。必要时, 应采用气相色谱-质谱法进行定性结果的确认。



注: 甲醇 $t_R=3.4$ min, 浓度 39.5 mg/L; 丙酮 $t_R=2.5$ min, 浓度 3.94 mg/L

图 1 甲醇和丙酮在色谱柱 I 上的气相色谱图



注：甲醇 $t_R=1.7$ min，浓度 39.5mg/L；丙酮 $t_R=2.5$ min，浓度 3.94 mg/L

图 2 甲醇和丙酮在色谱柱 II 上的气相色谱图

9.2 定量结果计算

采用外标法定量，样品中甲醇或丙酮的质量浓度（mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho_i = \rho_{xi} \times f \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中甲醇或丙酮的质量浓度，mg/L；

ρ_{xi} ——从工作曲线上得到的甲醇或丙酮质量浓度，mg/L；

f ——样品稀释倍数。

9.3 结果表示

测定水中甲醇的结果小于10.0 mg/L时，保留小数点后1位；结果大于等于10.0 mg/L时，保留3位有效数字。

测定水中丙酮的结果小于1.00 mg/L时，保留小数点后2位；结果大于等于1.00 mg/L时，保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对含甲醇浓度为0.8 mg/L、7.9 mg/L、39.5 mg/L和丙酮浓度为0.08 mg/L、0.79 mg/L、3.94 mg/L的统一样品进行了6次重复测定：甲醇实验室内相对标准偏差分别为1.2%~7.3%、2.2%~4.4%和1.5%~5.1%；实验室间相对标准偏差分别为1.8%、0.8%和1.0%；重复性限分别为0.1 mg/L、0.7 mg/L和2.8 mg/L；再现性限分别为0.1 mg/L、0.7 mg/L和2.9 mg/L。丙酮实验室内相对标准偏差分别为3.1%~8.6%、1.4%~5.4%和0.9%~2.1%；实验室间相对标准偏差分别为4.8%、1.3%和0.6%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.09 mg/L和0.20 mg/L；再现性限分别为0.02 mg/L、0.10 mg/L和0.20 mg/L。

六家实验室对地表水和海水加标样品（甲醇加标浓度为7.9 mg/L、39.5 mg/L，丙酮加标浓度为0.79 mg/L、3.94 mg/L）进行了6次重复测定：地表水样品甲醇的实验室内相对标准偏差分别为2.2%~11%和1.4%~5.1%；实验室间相对标准偏差分别为3.6%和0.9%；重复性限分别为1.1 mg/L和3.1 mg/L；再现性限分别为1.3 mg/L和3.2 mg/L。海水样品甲醇的实验室内

相对标准偏差分别为1.3%~3.0%和1.5%~3.0%；实验室间相对标准偏差分别为3.1%和2.1%；重复性限分别为0.5 mg/L和2.4 mg/L；再现性限分别为0.8 mg/L和3.2 mg/L。地表水样品丙酮的实验室内相对标准偏差分别为1.4%~5.9%和1.8%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为3.1%和2.3%；重复性限分别为0.08 mg/L和0.54 mg/L；再现性限分别为0.10 mg/L和0.55 mg/L。海水样品丙酮的实验室内相对标准偏差分别为1.5%~3.7%和1.6%~5.2%；实验室间相对标准偏差分别为2.4%和1.7%；重复性限分别为0.06 mg/L和0.41 mg/L；再现性限分别为0.07 mg/L和0.42 mg/L。

方法精密度汇总数据参见附录A。

10.2 准确度

六家实验室对地表水、工业废水和海水样品进行了加标测试（甲醇加标浓度为7.9 mg/L、39.5 mg/L，丙酮加标浓度为0.79 mg/L、3.94 mg/L）。地表水加标样品甲醇的回收率范围分别为87.3%~97.1%、94.1%~96.3%，加标回收率最终值分别为93.7%±6.8%、95.4%±1.6%，丙酮的回收率范围分别为89.7%~98.5%、90.4%~97.0%，加标回收率最终值分别为93.6%±5.8%、94.3%±4.4%；工业废水样品甲醇的回收率范围分别为77.2%~110%、81.2%~102%，加标回收率最终值分别为94.2%±24.4%、94.7%±14.8%，丙酮的回收率范围分别为85.0%~101%、88.1%~98.4%，加标回收率最终值分别为92.8%±12.4%、92.7%±8.2%；海水样品甲醇的回收率范围分别为92.3%~101%、94.5%~100%，加标回收率最终值分别为94.7%±6.0%、96.4%±4.0%，丙酮的回收率分别为93.1%~99.0%、95.7%~100%，加标回收率最终值分别为94.6%±4.4%、97.1%±3.2%。

方法准确度汇总数据参见附录A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白分析

每批样品至少做一个实验室空白试验和全程序空白试验，其测定结果不得超过方法检出限。

注：甲醇和丙酮为实验室常用溶剂，要注意控制实验室环境交叉干扰。

11.2 工作曲线

每批样品应绘制工作曲线，相关系数应 ≥ 0.995 ，否则须重新建立工作曲线。

每20个样品或每批次样品（少于20个样品）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则须重新建立工作曲线。

11.3 平行样品的测定

每个样品均应采集平行双样，每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应至少测定一个平行样品，平行样品相对偏差 $\leq 20\%$ 。

11.4 基体加标的测定

样品加标的测定，每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应至少测定一个加标样品。

实际样品加标回收率在70%~120%之间。

12 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 A.1 六家实验室空白加标测定精密度汇总表

化合物名称	平均值 (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 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
甲醇	0.8	1.2~7.3	1.8	0.1	0.1
	7.8	2.2~4.4	0.8	0.7	0.7
	36.9	1.5~5.1	1.0	2.8	2.9
丙酮	0.08	3.1~8.6	4.8	0.01	0.02
	0.78	1.4~5.4	1.3	0.09	0.10
	3.83	0.9~2.1	0.6	0.20	0.20

表 A.2 六家实验室实际样品加标测定精密度汇总表

化合物	基体类型	加标浓度 (mg/L)	平均值 (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 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
甲醇	地表水	7.9	7.4	2.2~11	3.6	1.1	1.3
		39.5	37.7	1.4~5.1	0.9	3.1	3.2
	海水	7.9	7.5	1.3~3.0	3.1	0.5	0.8
		39.5	38.1	1.5~3.0	2.1	2.4	3.2
	工业废水	7.9	—	0.7~3.8	—	—	—
		39.5	—	0.5~2.1	—	—	—
丙酮	地表水	0.79	0.74	1.4~5.9	3.1	0.08	0.10
		3.94	3.71	1.8~9.7	2.3	0.54	0.55
	海水	0.79	0.75	1.5~3.7	2.4	0.06	0.07
		3.94	3.83	1.6~5.2	1.7	0.41	0.42
	工业废水	0.79	—	0.4~12	—	—	—
		3.94	—	0.3~2.0	—	—	—

表 A.3 六家实验室实际样品加标测定的准确度

化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}(\%)$
甲醇	地表水	7.9	87.3~97.1	93.7 \pm 6.8
		39.5	94.1~96.3	95.4 \pm 1.6
	废水	7.9	77.2~110	94.2 \pm 24.4
		39.5	81.2~102	94.7 \pm 14.8
	海水	7.9	92.3~101	94.7 \pm 6.0
		39.5	94.5~100	96.4 \pm 4.0
丙酮	地表水	0.79	89.7~98.5	93.6 \pm 5.8
		3.94	90.4~97.0	94.3 \pm 4.4
	废水	0.79	85.0~101	92.8 \pm 12.4
		3.94	88.1~98.4	92.7 \pm 8.2
	海水	0.79	93.1~99.0	94.6 \pm 4.4
		3.94	95.7~100	97.1 \pm 3.2