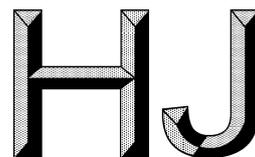


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集/气相色谱法(C₆-C₉)

Water quality – Determination of Volatile Petroleum Hydrocarbons –

Purge and trap / gas chromatography

(征求意见稿)

20□□ - □□ - □□发布

20□□ - □□ - □□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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
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.....	5
12 废弃物处理.....	5
13 注意事项.....	6
附录 A(资料性附录).....	7

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，保障人体安全健康，规范水中挥发性石油烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中挥发性石油烃的吹扫捕集气相色谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、工业和信息化部电子第五研究所、宁波市环境监测中心、常德市环境监测站、上海化工环境保护监测站、上海市青浦区环境监测站。

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 挥发性石油烃的测定

吹扫捕集/气相色谱法 (C₆-C₉)

1 适用范围

本标准规定了测定水中挥发性石油烃的吹扫捕集/气相色谱法 (C₆-C₉)。

本标准适用于地表水、地下水、海水、生活污水及废水中挥发性石油烃 (C₆-C₉) 的测定。

当取样量为 10 ml 时, 挥发性石油烃的检出限为 0.02 mg/L, 测定下限均为 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 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 术语和定义

3.1 挥发性石油烃 Volatile Petroleum Hydrocarbons

在本标准规定的色谱柱下, 从 C₆(二甲基戊烷的出峰时间)至 C₉(正癸烷的出峰开始时间)范围内所有化合物, 其沸点近似于在 60°C-170°C 范围内并在氢火焰离子化检测器上有响应的化合物总量。

3.2 替代物 surrogate standards

指样品中不包含, 但其物理化学性质与待测目标化合物相似的物质。用于监控整个样品处理过程对分析结果的影响。

4 方法原理

样品中的目标化合物经高纯氮气吹扫后吸附于捕集管中, 将捕集管加热并以高纯氮气反吹, 被热脱附出来的组分经气相色谱柱分离后, 用氢火焰离子化检测器 (FID) 检测, 根据保留时间定性, 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分析纯试剂, 实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

5.1 甲醇 (CH₃OH): 优级纯

5.2 磷酸 (H₃PO₄): 磷酸 ρ=1.87 g/ml。

5.3 磷酸溶液: 1+9 (V/V)。用磷酸 (5.2) 配制。

5.4 抗坏血酸。

5.5 挥发性石油烃标准贮备液: ρ=5000 mg/L, 溶剂为甲醇。可直接购买有证标准溶液。

5.6 挥发性石油烃标准使用液: ρ=1250 mg/L。在 4 ml 棕色瓶中加入 3ml 甲醇 (5.1), 再加入 1ml 标准贮备液 (5.5), 混匀。配制成浓度为 1250 mg/L 的标准使用液。

5.7 替代物标准溶液: 4-溴氟苯或 2,5-二溴甲苯。

5.7.1 4-溴氟苯(BFB)标准使用液: ρ=500 mg/L, 溶剂为甲醇。可直接购买有证标准溶液, 也可用高浓度标准物质配制。

5.7.2 2,5-二溴甲苯(C₇H₆Br₂)标准溶液: ρ=5000 mg/L, 溶剂为甲醇。可直接购买有证标准

溶液。

5.8 二甲基戊烷 (C₆H₁₄) 标准溶液: $\rho=5000$ mg/L, 溶剂为甲醇。可直接购买有证标准溶液。

5.9 正癸烷 (C₁₀H₂₂) 标准溶液: $\rho=5000$ mg/L, 溶剂为甲醇。可直接购买有证标准溶液。

5.10 载气: 氮气, 纯度 99.999%。

5.11 燃气: 氢气, 纯度 99.99%。

5.12 助燃气: 无油压缩空气, 经 5Å 分子筛净化。

注1: 以上所有有机标准溶液, 应冷冻保存, 或按证书说明保存。使用前应恢复至室温、混匀。

6 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

6.1 气相色谱仪: 具有分流不分流进样口, 可程序升温, 配有氢火焰离子化检测器 (FID)。

6.2 吹扫捕集仪: 带有 25 ml 的吹扫管, 捕集管选用 100% Tenax 吸附剂。

6.3 毛细管色谱柱: 30 m × 0.53 mm × 3.0 μm, 固定相为 6%-腈丙基 94% 苯基 2-甲基硅氧烷。

6.4 样品瓶: 40 ml 棕色玻璃瓶, 具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

6.5 微量注射器: 10 μl、100 μl、1000 μl。

6.6 气密性注射器: 25 ml (吹扫捕集仪专用, 用于手动进样)。

6.7 一般实验室常用仪器。

7 样品

7.1 样品采集

样品的采集参照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 GB 17378.3 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 (6.4) 采集样品。采样前, 需加入 0.3 g 抗坏血酸 (5.4) 于样品瓶 (6.4) 中; 采集样品时, 使水样在瓶中溢流而不留气泡, 再加入数滴磷酸 (5.3) 固定, 使样品 pH < 2, 拧紧瓶塞, 贴上标签。每份样品应采集平行双样, 每批样品应至少带一个全程序空白。

全程序空白: 将加入 0.3 g 同批次抗坏血酸 (5.4) 的样品瓶 (6.4) 带至采样现场, 用同批次实验用水装满样品瓶, 加入等体积的磷酸溶液 (5.3) 固定, 使其 pH < 2, 拧紧瓶盖, 与样品一起带回实验室。

7.2 样品保存

将采集好的样品立即置于 4 °C 避光冷藏保存, 于 3 天内完成分析。

8 分析步骤

8.1 仪器参考分析条件

8.1.1 吹扫捕集参考条件

吹扫温度: 50 °C; 吹扫时间: 11 min; 吹扫流速: 30 ml/min; 脱附时间: 0.5 min; 脱附温度: 190 °C。其余参数参照仪器使用说明书。

8.1.2 气相色谱参考条件

柱温: 初始温度 38 °C (保持 1 min), 以每分钟 3.8 °C 的速率升至 80 °C 保持 1 min, 以每

分钟 10℃ 的速率升至 105℃ 保持 5min, 再以每分钟 10℃ 的速率升至 150℃ 保持 1min, 最后以每分钟 10℃ 的速率升至 180℃ 保持 5min; 进样口: 不分流进样, 温度 200℃; 气体流量: 高纯 N₂: 8.0 ml/min、H₂: 30 ml/min、空气: 300 ml/min; 检测器: 温度 250℃。

8.2 校准

8.2.1 定性

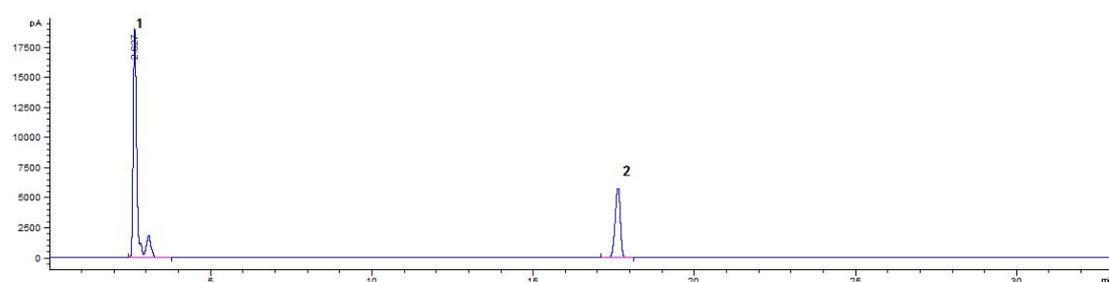
8.2.1.1 定性物质的配制

用微量注射器 (6.5) 分别移取 4μl 二甲基戊烷标准溶液(5.8)和正癸烷标准溶液(5.9), 并加入到事先装有 40ml 实验用水的样品瓶 (6.4) 中, 盖紧瓶盖, 摇匀。

8.2.1.2 定性物质保留时间的确定

准确取 10 ml 上述配制的标准溶液到吹扫管, 按照仪器参考条件 (8.1) 进行保留时间的确定。根据二甲基戊烷的出峰时间确定挥发性石油烃的开始时间, 正癸烷出峰开始时间确定为挥发性石油烃的结束时间。

8.2.1.3 定性物质标准谱图



1—二甲基戊烷(2.627min), 2—正癸烷 (17.620min)

图 1 挥发性石油烃定性物质标准谱图

8.2.2 校准曲线

8.2.2.1 校准曲线的配制

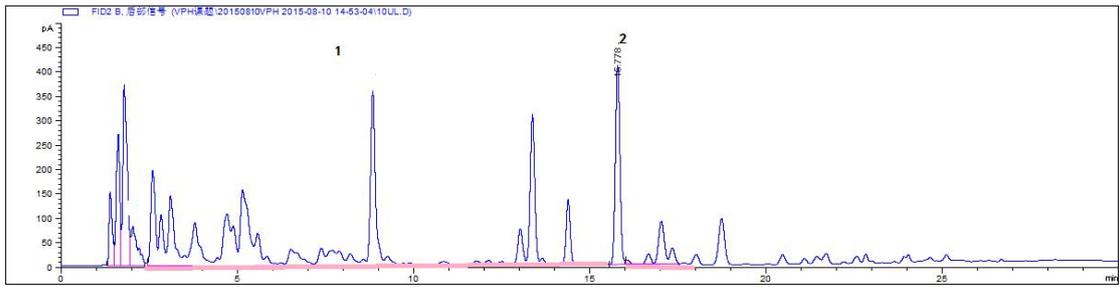
用微量注射器 (6.5) 分别移取适量的挥发性石油烃标准使用液 (5.6) 快速加入到对应装有实验用水的样品瓶 (6.4) 中, 同时, 在上述样品瓶中各加入 4 μl 4-溴氟苯标准使用液 (5.7.1), 盖紧瓶盖, 摇匀。使配制挥发性石油烃的浓度分别为 0.00 mg/L、0.06 mg/L、0.31 mg/L、1.57 mg/L、3.13 mg/L、6.25 mg/L, 4-溴氟苯的浓度为 0.05 mg/L 的标准系列。

8.2.2.2 校准曲线的绘制

准确取 10 ml 上述配置的标准溶液到吹扫管, 按照仪器参考条件 (8.1), 从低浓度到高浓度依次测定。

在确定的保留时间内以峰面积和为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制校准曲线。由于在标准系列中加入了替代物 4-溴氟苯, 所以在挥发性石油烃的峰面积加和中应扣除 4-溴氟苯的面积。

8.2.2.3 挥发性石油烃标准谱图



1—挥发性石油烃（2.480 min~17.851 min），2—4-溴氟苯（16.778 min）

图 2 挥发性石油烃标准谱图

注 2：实验用水配制的标准溶液不稳定，需用现配。除非将标准溶液注满小瓶密闭保存才可超过 1 h 使用，但不能超过 24 h。

注 3：也可用气密性注射器（6.6）配制标准溶液，分别用微量注射器（6.5）移取一定量的标准使用液（5.6）和替代物标准溶液（5.7.1）直接加入装有 10 ml 实验用水的气密性注射器（6.6）中。

8.4 测定

按校正曲线（8.2.2）相同条件，准确取 10 ml 样品并加入 1 μl 4-溴氟苯（5.7.1）到吹扫管，进行样品分析。

注 4：当样品中挥发性石油烃的某组份与 4-溴氟苯的保留时间有重叠或部分重叠时，应重新分析该样品并加入 2,5-二溴甲苯作替代物。

8.5 空白试验

按校正曲线（8.2.2）相同条件，取 10 ml 实验用水并加入 1 μl 4-溴氟苯（5.7.1）到吹扫管，进行空白试验。

注 5：若使用带自动进样器的吹扫捕集仪，则上述过程可按仪器说明进行操作。

9 结果计算与表示

9.1 挥发性石油烃的定性分析

根据样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间，对目标物进行定性。样品分析前，按 8.2.1 建立保留时间窗口，样品分析时，目标物应在保留时间窗内出峰。

9.2 挥发性石油烃的定量分析

9.2.1 结果计算

根据测得总石油烃（C₆-C₉）峰面积和，通过校准曲线直接计算挥发性石油烃（C₆-C₉）的浓度，计算公式如下：

$$\rho = \rho_1 \times f$$

式中：ρ——水样中挥发性石油烃的浓度，mg/L；

ρ₁——由工作曲线得到的挥发性石油烃的浓度，mg/L；

f——样品稀释倍数。

9.2.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/L 时，保留小数点后二位；当测定结果大于 1 mg/L 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对浓度为 0.09 mg/L、1.57 mg/L、6.25 mg/L 挥发性石油烃的空白加标进行精密度测定。

10.2 准确度

六家实验室分别对地表水、地下水、海水进行加标，加标量为 0.31 mg/L、1.57 mg/L；对废水进行加标，加标量为 0.31 mg/L、3.13 mg/L。

精密度和准确度数据详见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白测定

11.1.1 实验室空白：实验室空白中目标化合物测定结果应低于方法检出限。否则，应查明原因直至实验室空白符合要求才能分析样品。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应做一个实验室空白。

11.1.2 全程序空白：全程序空白中目标化合物测定结果应低于方法检出限。否则，应查明原因，对存在干扰的问题批次样品应重新采样。

11.2 平行样品的测定

虽每个样品都采平行双样，一般每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少分析一个平行样，平行样品相对偏差应控制在 20% 以内。

11.3 加标样品的测定

11.3.1 空白加标：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少分析一个空白加标样，空白加标样中挥发性石油烃和 4-溴氟苯的加标回收率应在 80%-120% 范围内。

11.3.2 样品加标：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少分析一个样品加标样。实际样品加标样中挥发性石油烃的回收率应在 65%-130%；和 4-溴氟苯加标回收率应在 70%-130% 范围内。

11.4 校正

用线性拟合曲线进行校准，其相关系数 r 应大于等于 0.999，否则需重新绘制标准曲线。每批次分析样品前用标线中间点浓度的标准使用液做常规校准试验，标准使用液必须现配。校准点测定值的相对误差应控制在 15% 以内，否则应重新绘制校准曲线。

12 废弃物处理

实验中产生的所有废物应按规范集中管理，并做好相应标识，委托相关有资质单位进行处理。

13 注意事项

13.1 必须保证吹扫气体的纯度；吹扫-捕集系统中不得使用聚四氟乙烯以外的塑料或橡胶材料；分析地点及样品存放地点应保证周边环境的清洁，防止外界污染干扰测定。

13.2 高浓度样品易在吸附柱中残留，从而引起污染。一旦分析了高浓度样品，应分析空白样品来检验是否存在交叉污染。如空白样品受污染必须用蒸馏水吹扫干净，直至空白样品不含目标化合物。必要时可用10%的甲醇进行整个管路清洗。

13.3 所有玻璃器皿必须严格清洗。使用后尽快清洁所有玻璃器皿。用热水洗涤剂洗涤，接着分别用自来水和不含有机试剂的水冲洗。放干玻璃器皿，并在 130℃ 的烘箱中烘干 2 个小时，或可用甲醇冲洗吹干。在清洁的环境存放干燥玻璃器皿。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表A.1、表A.2分别给出了方法的精密度和准确度。

表 A.1 方法的精密度

化合物	样品	总均值 (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)
挥发性石油 烃	空白加标	0.09	4.4~10.4	12.6	0.018	0.037
		1.54	2.4~6.4	8.5	0.194	0.408
		6.25	1.5~7.4	3.9	1.02	1.15
4-溴氟苯	空白加标	0.05	0.8~11.7	9.6	0.009	0.016
2,5-二溴甲苯	空白加标	0.50	2.2~19.8	8.7	0.113	0.727

表 A.2 方法的准确度

化合物	样品	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
挥发性石油 烃	空白加标	0.09	83.0~119	99.5	8.6	99.5 ± 17.2
		1.57	83.4~120	97.9	8.4	97.9 ± 16.8
		6.25	82.9~120	101	4.7	101 ± 9.4
	地表水	0.31	76.4~112	94.5	8.9	94.5 ± 17.8
		1.57	71.3~114	94.6	8.8	94.6 ± 17.6
	地下水	0.31	75.4~119	96.3	5.9	96.3 ± 11.8
		1.57	76.4~124	95.6	7.1	95.6 ± 14.2
	海水	0.31	85.3~108	94.9	5.2	94.9 ± 10.4
		1.57	73.1~125	95.4	5.7	95.4 ± 11.4
	废水	0.31	66.8~127	93.5	7.6	93.5 ± 15.2
3.13		76.9~109	86.8	5.3	86.8 ± 10.6	
4-溴氟苯	空白加标	0.05	80.0~120	102	8.5	102 ± 17.0
	地表水	0.05	84.0~124	102	8.1	102 ± 16.2
	地下水	0.05	82.0~124	101	8.4	101 ± 16.8
	海水	0.05	80.0~130	99.7	10.8	99.7 ± 21.6
	废水	0.05	74.2~120	101	10.8	101 ± 21.6

2,5-二溴甲 苯	空白加标	0.50	71.6~124	101	11.6	101 ±23.2
	地表水	0.50	64.8~140	104	15.1	104 ±30.2
	地下水	0.50	75.0~134	102	10.7	102 ±21.4
	海水	0.50	80.8~132	99.8	10.0	99.8 ±20.0
	废水	0.50	79.2~111	98.7	6.7	98.7 ±13.4