

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 893-2017

水质 挥发性石油烃(C₆-C₉)的测定 吹扫捕集/气相色谱法

Water quality—Determination of volatile petroleum hydrocarbons

(C₆-C₉)—Purge and trap / 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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	5
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.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	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，保障人体健康，规范水中挥发性石油烃（C₆-C₉）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（C₆-C₉）的吹扫捕集/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：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、上海市化工环境保护监测站和上海市青浦区环境监测站。

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 挥发性石油烃（C₆-C₉）的测定

吹扫捕集/气相色谱法

警告：实验中所使用的甲醇溶剂及标准样品等均为有毒有害化合物，其溶液配制应在通风橱中进行，操作时应按规定佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中挥发性石油烃（C₆-C₉）的吹扫捕集/气相色谱法。

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

当取样量为 10.0 ml 时，本标准测定的挥发性石油烃（C₆-C₉）方法检出限为 0.02 mg/L，测定下限为 0.08 mg/L。

当取样量为 20.0 ml 时，本标准测定的挥发性石油烃（C₆-C₉）方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准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

挥发性石油烃（C₆-C₉） volatile petroleum hydrocarbons

在本标准规定的条件下，在气相色谱图上保留时间介于 2-甲基戊烷（包含）与 n-C₁₀H₂₂（不包含）之间的物质。

注：该定义下的挥发性石油烃（C₆-C₉）包括脂肪烃，脂环烃，芳香烃或烷基化的芳香烃等。

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，根据保留时间窗定性，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（ CH_3OH ）：优级纯。

5.2 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.87 \text{ g/ml}$ 。

5.3 磷酸溶液：1+9。

5.4 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）。

5.5 挥发性石油烃标准贮备液： $\rho(\text{C}_6\text{-C}_9) = 5000 \text{ mg/L}$ 。

可直接购买有证汽油标准溶液。

5.6 挥发性石油烃标准使用液： $\rho(\text{C}_6\text{-C}_9) = 1250 \text{ mg/L}$ 。

在 4 ml 棕色瓶中加入 3.00 ml 甲醇（5.1），再加入 1.00 ml 标准贮备液（5.5），混匀。密封冷冻保存，保存时间为三个月。

5.7 替代物标准溶液： $\rho = 500 \text{ mg/L}$ 。

选用 4-溴氟苯（BFB）作替代物，可直接购买有证标准溶液，也可用高浓度标准物质配制。

5.8 2-甲基戊烷标准溶液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 5000 \text{ mg/L}$ 。

可直接购买有证标准溶液。

5.9 正癸烷标准溶液： $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{22}) = 5000 \text{ mg/L}$ 。

可直接购买有证标准溶液。

5.10 氮气：纯度 99.999%。

5.11 氢气：纯度 99.99%。

5.12 空气：经变色硅胶除水和除烃管除烃的空气，或经 5Å 分子筛净化的无油空气。

注：以上所有有机标准溶液，溶剂为甲醇。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

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），工作站能实现一定时间范围内峰面积加和功能。

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 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m × 0.53 mm，膜厚 3.0 μm（固定相为 6% 氰丙基苯基 - 94% 二甲基硅氧烷）。

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

样品的采集按照 HJ/T 91、HJ/T 164 和 GB 17378.3 的相关规定执行。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，再加入数滴磷酸溶液（5.3），使样品 $\text{pH} \leq 2$ ，拧紧瓶盖，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。

7.2 样品保存

将采集好的样品立即置于 4℃ 避光冷藏保存，于 3 d 内完成分析。样品存放区域应无有机物干扰。

7.3 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，在现场用同批次实验用水装满样品瓶，加入数滴磷酸溶液（5.3），使其 $\text{pH} \leq 2$ ，拧紧瓶盖，与样品一起带回实验室。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集参考条件

吹扫温度：35℃；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℃。其余参数参照仪器使用说明书。

8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：200℃；进样方式：不分流进样。

柱温：初始温度 38℃（保持 1 min），以每分钟 3.8℃ 的速率升至 80℃ 保持 1 min，以每分钟 10℃ 的速率升至 105℃ 保持 5 min，再以每分钟 10℃ 的速率升至 150℃ 保持 1 min，最后以每分钟 10℃ 的速率升至 180℃ 保持 5 min；柱流量：氮气（5.10）：8.0 ml/min。

检测器：温度 250℃；氢气（5.11）：30 ml/min；空气（5.12）：300 ml/min。

8.2 校准

8.2.1 挥发性石油烃（C₆-C₉）保留时间窗的确定

用微量注射器（6.5）分别移取 4 μl 2-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 40 ml 实验用水的样品瓶（6.4）中，拧紧瓶盖，摇匀。

取 10.0 ml 上述配制的标准溶液到吹扫管，按照仪器参考条件（8.1）进行保留时间窗的确定。根据 2-甲基戊烷的出峰时间确定挥发性石油烃（C₆-C₉）的出峰开始时间，正癸烷的出峰开始时间确定为挥发性石油烃（C₆-C₉）的结束时间。

在本标准规定的色谱条件下，2-甲基戊烷和正癸烷的标准色谱图见图 1。

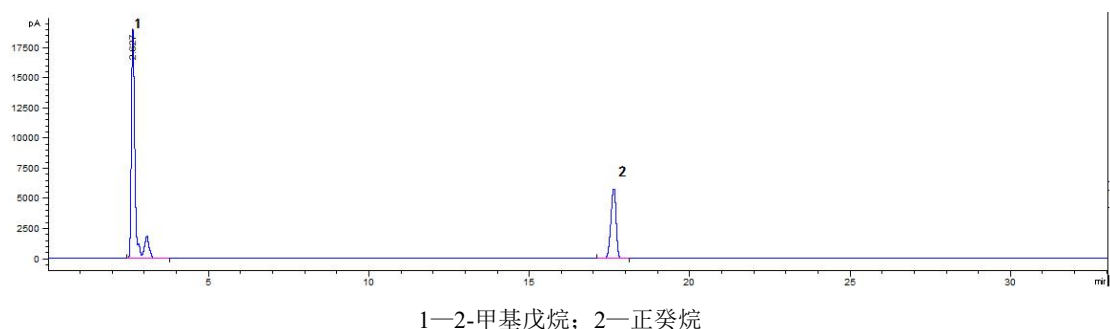


图 1 2-甲基戊烷和正癸烷的标准色谱图

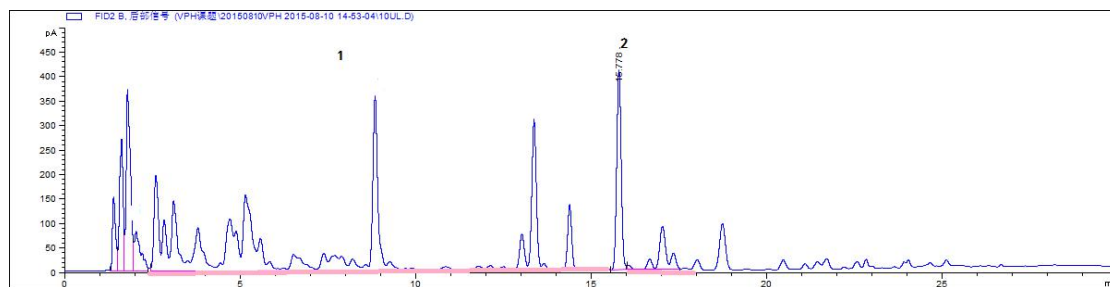
8.2.2 工作曲线的建立

用微量注射器（6.5）分别移取适量的挥发性石油烃（C₆-C₉）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，拧紧瓶盖，摇匀。配制挥发性石油烃（C₆-C₉）的浓度系列为 0.00 mg/L、0.06 mg/L、0.31 mg/L、1.57 mg/L、3.13 mg/L、6.25 mg/L。

取 10.0 ml 上述配制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。以浓度为横坐标，以确定的保留时间窗（8.2.1）以内所有色谱峰的峰面积和为纵坐标，建立工作曲线。

8.2.3 挥发性石油烃（C₆-C₉）标准色谱图

在本标准规定的色谱条件下，挥发性石油烃（C₆-C₉）的标准色谱图见图 2。



1—挥发性石油烃（2.47 min~17.38 min）；2—4-溴氟苯（16.78 min）。

图 2 挥发性石油烃（C₆-C₉）标准色谱图

注 1：实验用水配制的标准溶液不稳定，需用现配。

注 2：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）直接加入装有 10.0 ml 实验用水的气密性注射器（6.6）中。

8.3 样品的测定

取 10.0 ml 样品，按工作曲线（8.2.2）相同条件分析。

8.4 空白试验

取 10.0 ml 实验用水，按工作曲线（8.2.2）相同条件分析。

注 1：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书进行操作。

注2: 建议在每个样品(包括空白样品)测定时加入1 μl 替代物(5.7)。

注3: 若测定地表水等低浓度样品时, 取样体积可增加至20 ml。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中挥发性石油烃(C₆-C₉)的浓度按照公式(1)进行计算:

$$\rho = \frac{(A - a)}{b} \times f \quad (1)$$

式中: ρ ——水样中挥发性石油烃(C₆-C₉)的浓度, mg/L;

A——目标化合物峰面积和;

a——工作曲线方程的截距;

b——工作曲线方程的斜率;

f——为稀释倍数。

9.2 结果表示

当测定结果小于1 mg/L时, 保留小数点后二位; 当测定结果大于或等于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

六家实验室分别对含挥发性石油烃(C₆-C₉)浓度为0.09 mg/L、1.57 mg/L、6.25 mg/L的空白加标样品进行测定, 实验室内相对标准偏差为: 1.5%~10.4%; 实验室间相对标准偏差为: 3.9%~9.4%; 六家实验室分别对含挥发性石油烃(C₆-C₉)浓度为0.31 mg/L、1.49 mg/L、2.79 mg/L的实际样品加标进行测定, 实验室内相对标准偏差: 3.5%~14.0%; 实验室间相对标准偏差: 6.1%~6.7%。具体见附录A。

10.2 准确度

六家实验室分别对空白加标样品进行测定, 挥发性石油烃(C₆-C₉)的加标浓度分别为0.09 mg/L、1.57 mg/L、6.25 mg/L, 加标回收率为82.9%~120%; 六家实验室分别对地表水、地下水、海水及废水样品加标测定, 挥发性石油烃(C₆-C₉)的加标浓度分别为0.31 mg/L、1.57 mg/L、3.13 mg/L, 加标回收率为66.8%~127%, 具体见附录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

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应做一个实验室空白。实验室空白中目标化合物测定结果应低于方法检出限。

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。

11.2 校准

用线性拟合曲线进行校准，相关系数应 ≥ 0.999 ，否则需重新绘制校准曲线。每批次分析样品前配制校准曲线中间点浓度做常规校准试验，标准使用液必须现配。校准点测定值的相对误差应 $\leq 15\%$ 。

11.3 平行样

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品，平行样品测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.4 基体加标

11.4.1 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的加标回收率应在 80%~120%范围内。

11.4.2 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%。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 在本方法分析过程中，若发生仪器气路泄露、吹扫针的堵塞等常见问题，都会影响分析结果准确性。为避免以上情况影响实际样品分析数据的准确，建议分析样品时加入替代物，以替代物的回收率追踪样品分析过程有无异常。由于在标准系列中加入了替代物，所以在挥发性石油烃（C₆-C₉）的峰面积加和中应扣除替代物的面积。

13.2 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；应保证周边环境的清洁，防止外界污染干扰测定。

13.3 分析高浓度样品后，需分析空白样品，如空白样品的测定结果大于方法检出限，必须用水清洗干净，必要时可用 10%的甲醇水溶液进行整个管路清洗。直至空白样品的测定结果低于方法检出限。

13.4 所有玻璃器皿必须严格清洗，并在 130℃的烘箱中烘干 2 h，存放在清洁的环境中。

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	3.9~10.4	9.4	0.02	0.04
		1.54	2.4~6.4	8.5	0.19	0.41
		6.25	1.5~7.4	3.9	1.02	1.15
	实际样品	0.31	3.5~14.0	6.7	0.08	0.09
		1.49	3.9~10.0	6.1	0.29	0.37
		2.79	3.8~13.8	6.1	0.57	0.70
4-溴氟 苯	空白加标	0.05	0.8~11.7	9.6	0.01	0.02
	地下水加标	0.05	1.3~7.1	3.4	0.01	0.01
	海水加标	0.05	1.1~12.8	6.3	0.01	0.01
	废水加标	0.05	1.4~12.0	7.9	0.01	0.01
2,5-二 溴甲苯	空白加标	0.50	2.2~19.8	8.7	0.11	0.73
	地下水加标	0.48	3.5~14.0	13.9	0.11	0.63
	海水加标	0.47	3.9~10.0	5.0	0.08	0.66
	废水加标	0.46	3.8~13.8	13.3	0.06	0.65

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} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
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
	地表水加标	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
	地下水加标	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

	海水加标	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
	废水加标	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
	地表水加标	0.05	84.0~124	102	8.1	102±16.2
	地下水加标	0.05	82.0~124	101	8.4	101±16.8
	海水加标	0.05	80.0~130	99.7	10.8	99.7±21.6
	废水加标	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
	地表水加标	0.50	64.8~140	104	15.1	104±30.2
	地下水加标	0.50	75.0~134	102	10.7	102±21.4
	海水加标	0.50	80.8~132	99.8	10.0	99.8±20.0
	废水加标	0.50	79.2~111	98.7	6.7	98.7±13.4