

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

水中甲醇和丙酮的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of methanol and acetone—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 方法原理.....	1
3 干扰和消除.....	1
4 试剂和材料.....	2
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	5
10 质量控制和质量保证.....	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》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水和废水中甲醇和丙酮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水和废水中甲醇和丙酮的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：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、上海市环境监测中心。

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。

水中甲醇和丙酮的测定 气相色谱法

警告：本方法所使用的化学药品对人体健康有害，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服。所有标准样品、试剂等均应完全密封独立储放，并放置于低温阴凉处，以免外漏污染。

1 适用范围

本标准规定了测定水中甲醇和丙酮的气相色谱法。

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物的测定。

当用顶空进样方式，顶空瓶为 22ml，取样体积为 10ml 时，甲醇的方法检出限为 0.26mg/L，测定下限为 1.03mg/L，丙酮的方法检出限为 0.03mg/L 测定下限为 0.12mg/L。

2 方法原理

将水样置于有一定液上空间的密闭容器中，水中的甲醇和丙酮就会向容器的液上空间挥发，产生蒸气压。在一定条件下，组分在气液两相达成热力学动态平衡（组分分压服从拉乌尔定律）。取气相样品用带有氢火焰离子检测器（FID）的气相色谱仪进行分析，以色谱保留时间定性，外标法定量，可得组分中在水样的含量。

3 干扰和消除

3.1 实验室溶剂、试剂、玻璃器具和其他用于前处理的部件对甲醇和丙酮分析产生的干扰物，可以通过实验室空白进行检验。当发现实验室分析过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，至实验室空白检验分析合格后，才能继续进行样品分析。

3.2 采样、装运和储存的过程中，甲醇和丙酮会通过采样瓶的密封垫扩散造成污染，可以通过全程序空白进行检验。当发现采样、装运或储存过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，如果确实存在影响分析结果的干扰，需重新进行采样分析。

3.3 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以检验是否出现交叉污染。

3.4 甲醇和丙酮本身作为实验室的常用溶剂在实验室无处不在，要注意本实验的前处理房间的本底干扰。

3.5 当用聚乙二醇填料的色谱柱分析时，5000mg/L 以下的四氢呋喃、500mg/L 以下丙烯醛和 1000mg/L 以下二氯甲烷对 3.9mg/L 低浓度目标物无干扰。25mg/L 以下乙酸乙酯对甲醇没有干扰，乙酸甲酯浓度达到 2.0mg/L 以下时，对丙酮基本无干扰。

4 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和蒸馏水。

4.1 空白试剂水

纯净水加热煮沸 15 分钟后加盖冷却使用，或者通入惰性气体进行吹扫以去除水中的甲醇和丙酮干扰。空白水通过检验无高于方法检出限的目标化合物检出方能使用。

4.2 甲醇（CH₃OH）标准样品贮备溶液 $\rho=7910 \mu\text{g/ml}$ 。

农残级或色谱纯，配制标准样品用。在一干净的 2ml 进样小瓶中预先加入 990 μl 蒸馏水再用微量注射器加入 10.00 μl 甲醇，配置成 7910 $\mu\text{g/ml}$ 的贮备液，密封保存，0-4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏，正常可保存 6 个月。使用时恢复室温，并摇匀。或购买市售有证标准物质。

4.3 丙酮（CH₃COCH₃）标准样品贮备溶液： $\rho=7880 \mu\text{g/ml}$ 。

农残级或色谱纯，配制标准样品用。在一干净的 2ml 进样小瓶中预先加入 990 μl 蒸馏水再用微量注射器加入 10.00 μl 丙酮，配置成 7880 $\mu\text{g/ml}$ 的贮备液，密封保存，0-4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏，正常可保存 6 个月。使用时恢复室温，并摇匀。或购买市售有证标准物质。

4.4 甲醇和丙酮标准混合溶贮备液。

农残级或色谱纯，配制标准样品用。在一干净的 2ml 进样小瓶中预先加入 990 μl 蒸馏水，再用微量注射器分别加入 10.00 μl 甲醇和 1.00 μl 丙酮，配置成 7910 $\mu\text{g/ml}$ 的甲醇备液和 788 $\mu\text{g/ml}$ 的丙酮储备液，密封保存，0-4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏，正常可保存 6 个月。使用时恢复室温，并摇匀。或购买市售有证标准物质。

4.5 气相色谱分析用标准中间溶液。

根据仪器的灵敏度和线性要求，取适量标准储备液甲醇（4.2）用纯净水（4.1）稀释配制到适当浓度，一般为 791.0 $\mu\text{g/ml}$ ，当天配置。取适量标准储备液丙酮（4.3）用纯净水（4.1）稀释配制到适当浓度，一般为 78.8 $\mu\text{g/ml}$ ，或者配置成甲醇和丙酮的混合标准，取适量标准储备液甲醇（4.4）用纯净水（4.1）稀释配制到适当浓度，一般甲醇浓度为 791.0 $\mu\text{g/ml}$ 、丙酮为 78.8 $\mu\text{g/ml}$ 。当天配置。

4.6 气体

氮气（高纯），纯度 $\geq 99.999\%$ ；或氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ ；氢气，纯度 $\geq 99.999\%$ ；空气，普通压缩空气或高纯空气。

4.7 氯化钠（NaCl）：优级纯。

在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 小时，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。

4.8 抗坏血酸（C₆H₈O₆）。

4.9 盐酸溶液：1+1。

5 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。

5.1 气相色谱仪：配置氢火焰检测器（FID）。

5.2 自动顶空装置。

顶空进样器：加热温度范围控制在室温至 250℃之间，温度控制精度：±1℃。其他参数按制造商用法说明设置。

5.3 色谱柱类型：

色谱柱 1：石英毛细管色谱柱，30m（长）×530μm（内径）×1.0μm（膜厚），固定相为聚乙二醇。或其它等效毛细管柱。

色谱柱 2：石英毛细管色谱柱，30m（长）×530μm（内径）×3.0μm（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。

5.4 恒温烘箱或恒温水浴锅（用于手动进样）。控温精度±0.5℃。

5.5 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（螺旋盖或一次性的压盖）。

5.6 1ml 气密性注射器。

5.7 1μl, 10μl, 25μl, 100μl, 250μl 的注射针。

5.8 采样瓶：40ml 棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯内衬螺旋盖。

6 样品

6.1 样品采集

采样前，向采样瓶（5.8）中加 25mg 抗坏血酸（4.8）。地表水和污水样品采集按照 HJ/T 91 的相关规定执行；地下水样品采集按照 HJ/T164 的相关规定执行；海水样品按照 GB 17378.3 的相关规定执行。采样时样品沿瓶壁注入，防止气泡产生，水样充满后不留液上空间，所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程序空白。

6.2 样品保存

样品采集后，加入适量盐酸溶液（4.9），使样品调制 pH 小于 2，拧紧瓶塞，贴上标签，立即放入冷藏箱中冷藏运输。样品运回实验室后，应立即在 4℃以下保存，14d 内完成分析。样品存放区域应无有机物干扰。

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，可按照仪器使用说明进行操作。本标准仪器参考条件如下：

7.1.1 气相色谱分析条件

程序升温：50℃（保持 6min） $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 100℃（保持 2 min） $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃；进样口温度：200℃；检测器温度：280℃；载气流量：5.0 ml/min；分流比：3：1

7.1.2 自动顶空进样器条件

加热平衡温度：80℃；加热平衡时间：30 min；取样针温度：100℃；传输线温度：110℃；进样体积：1.0 ml（或根据仪器参数设置进样时间）；

7.1.3 手动顶空进样参考条件

80℃水浴中平衡 30 分钟。进样体积：1.0 ml；注射器（5.6）与样品同步加热。

7.2 校准曲线

取六个顶空瓶，分别称取 3.5g 氯化钠（4.6）于各项空瓶中，缓慢加入 10ml 蒸馏水，再分别加入 0μl、10μl、50μl、100μl 标准混合中间液（4.5）和 25.0μl、50μl 标准混合中间液（4.4），配置成甲醇的标准系列浓度为得到 0.00mg/L、0.79mg/L、3.9mg/L、7.9mg/L、19.6mg/L 和 39.0mg/L 使用液，配置成丙酮的标准系列浓度为得到 0.00mg/L、0.079mg/L、0.39mg/L、0.79mg/L、1.96mg/L 和 3.9mg/L 使用液。（此为参考浓度序列），现配现用。

用气相色谱仪测量系列浓度的目标物标准溶液的峰高或峰面积，以目标物含量对应其峰高或峰面积绘制校准曲线。校准曲线的线性相关系数至少为 0.995 以上。标准样品的色谱图见图 1。

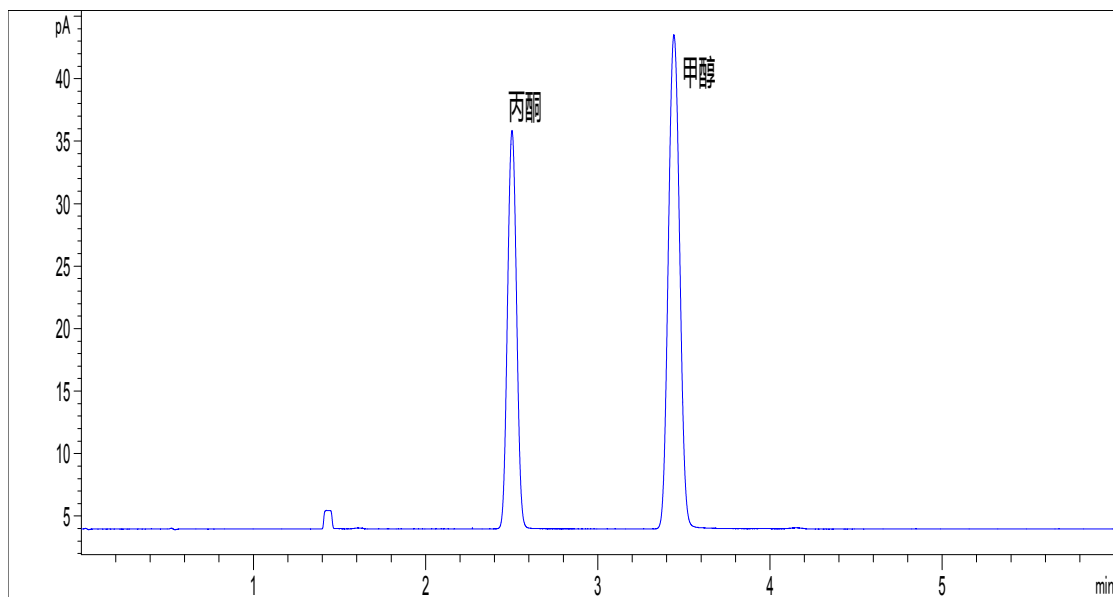


图 1 甲醇和丙酮的气相色谱图

7.3 样品测定

7.3.1 自动顶空进样器进样

取 10 ml 水样于预先加入 3.5g 氯化钠（4.7）的 22 ml 顶空瓶中，用衬有聚四氟乙烯薄膜的气密性橡皮塞封口。置于顶空进样器的样品盘中，按 7.1.1 和 7.2.2 设置好的自动顶空进样器和气相色谱（GC）的分析条件，启动顶空进样器和 GC 系统。

7.3.2 手动顶空装置进样

取 10 ml 水样于预先加入 3.5g 氯化钠 (4.7) 的 22 ml 顶空瓶中, 用衬有聚四氟乙烯薄膜的气密性橡皮塞封口, 加固后, 翻转摇动数次, 待均匀后放置 $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴 (5.4) 中平衡 30min, 用在同一恒温水浴中预热的气密性注射器 (5.6) 穿透橡皮塞, 抽取液上气体 1.0ml 进行色谱分析。

注 1: 实际样品浓度超出校准曲线范围时, 将样品稀释至校准曲线线性范围内再测定。

7.4 空白实验

取 10.0ml 实验用水 (4.1), 按步骤 (7.3) 和仪器参考条件 (7.1.1) 测定。

8 结果计算与表示

8.1 目标化合物定性

根据样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间, 对目标化合物进行定性

样品分析前, 建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。t 为初次校准时, 各浓度级别目标化合物的保留时间均值, S 为初次校准时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。样品分析时, 目标化合物应在保留时间窗内出峰。

8.2 定量结果计算

采用外标法定量, 根据下面 (1) 式来计算出样品中各组分的浓度, 单位为 mg/L。计算结果当测定值小于 1.00mg/L 时保留两位小数, 大于 1.00mg/L 时保留 3 位有效数字。

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

式中: ρ_i ——样品中甲醇或丙酮质量浓度 (mg/L);

ρ_{xi} ——从标准曲线上查得甲醇或丙酮质量浓度 (mg/L);

K ——样品稀释倍数。

8.3 结果表示

当测定结果小于 1.00mg/L 时, 保留小数点后 2 位; 当计算结果大于等于 1.00 mg/L 时, 保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六个实验室对含甲醇浓度为 0.79mg/L、7.9mg/L、39.0mg/L 和 丙酮浓度为 0.079mg/L、0.79mg/L、3.90mg/L 的统一样品进行了测定,

甲醇实验室内相对标准偏差分别为: 1.17%~7.30%、2.18%~4.36%和 1.46%~5.10%;

甲醇实验室间相对标准偏差分别为: 1.80%、0.77%和 1.00%;

甲醇重复性限范围分别为: 0.11mg/L、0.65mg/L 和 2.80mg/L;

甲醇再现性限范围分别为: 0.11mg/L、0.69mg/L 和 2.85mg/L。

丙酮实验室内相对标准偏差分别为：3.05%~8.62%、1.38%~5.35%和 0.91%~2.09%；

丙酮实验室间相对标准偏差分别为：4.76%、1.27%和 0.63%；

丙酮重复性限范围分别为：0.01mg/L、0.09mg/L 和 0.20mg/L；

丙酮再现性限范围分别为：0.02mg/L、0.10mg/L 和 0.20mg/L。

9.2 准确度

六个实验室对地表水、工业废水和海水三种水体进行加标量为0.79~39.0mg/L甲醇丙酮的加标回收实验，平均加标回收率为77.2%~110%之间，其加标回收率最终值为92.7%±8.2%~ 97.1%±3.2%。结果参见附录A。

10 质量控制和质量保证

10.1 空白分析

10.1.1 实验室空白

要求实验室空白分析结果中，所有待测目标化合物浓度均应低于方法检出限。当发现空白中某个或者某些目标化合物组分测定浓度高于方法检出限时，应检查所有可能对实验室空白产生影响的环节，如所用试剂、溶剂、标准样品、玻璃器具和其他用于前处理的部件、实验室分析过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，至实验室空白检验分析合格后，才能继续进行样品分析。

10.1.2 全程序空白

如全程序空白中目标化合物高于检出限时，不能从样品结果中扣除空白值。应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源。如果确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

10.2 平行样品的测定

虽然每个样品均采集平行双样，一般每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个平行样，平行样品相对偏差在 30%以内。

注 2：鉴于挥发性有机物的特殊性，不作室内平行分析，每个样品瓶中的样品只允许分析一次。

10.3 样品加标的测定

样品加标的测定，一般要求每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个加标样。实际样品加标回收率在 60~130%之间。

如果样品加标的回收不能满足实验室的质量控制要求，则应再进行一次样品加标平行样的测定，如测定结果与前一次样品加标测定结果吻合，则表明是因为存在样品的基体干扰，需要分析样品加标重复，样品加标和样品加标重复的相对偏差在 30%以内，此时分析一个空白加标，空白加标回收率应在 80%~120%之间，上述分析数据可正常使用。如样品加标平行的测定结果与前一次样品加标测定结果不吻合，

则表明可能是分析过程中存在问题而导致，应重新进行样品加标分析，直至样品加标的回收满足实验室的质量控制要求。

10.4 校准

10.4.1 初始校准

在初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。即建立标准曲线。

10.4.2 连续校准

连续校准用某个浓度的标准样品（推荐用初始校准曲线的中间浓度点或次高浓度点）按样品测定完全相同的仪器分析条件进行定量测定，如果偏差在允许范围内，则初始校准曲线可沿用。其目的是评价仪器的灵敏度和线性。

10.4.3 连续校准的频率

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析 1 次连续校准验证标准。如果连续校准验证标准符合校准曲线的允许标准，其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于等于 20%；方可继续分析样品。如果连续几次均不能达到允许标准，需重新绘制标准曲线。

11 废物处理

11.1 实验室应由专人负责危险废弃物的收集、处理工作和管理工作。

11.2 实验室应按废弃物类别备有相应的收集容器，容器必须合格，不能有破损、盖子损坏或其他可能导致废弃物泄漏的隐患。在废弃物收集容器上应明显标示其中废弃物的种类与性质，并保持清晰可见。

11.3 对已收集的废弃物应建立相应的防护设施，以避免遭他人取用或意外泄漏而造成危害，必须及时安排有资质的公司对危险废弃物进行处理，并详细记录每次处理的时间、废弃物的种类和数量、处理公司及处理方式等。

12 注意事项

12.1 样品采集时要溢满采样瓶，要求不留空隙，采样后严禁开瓶，并尽快分析。

12.2 本方法所使用的化学药品对人体健康有害，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

12.3 目标化合物具有高挥发性，不应在通风柜中配制溶液。所有标准样品、试剂等均应完全密封独立存放，并放置于低、温阴凉处，以免外漏污染。

12.4 顶空瓶可重复使用。洗涤方法为：用洗涤剂洗净，再依次用自来水和蒸馏水多次冲洗，最后在 105℃ 烘干 1 小时，取出放冷，置于无有机试剂的区域存放备用。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 A.1 六家实验室测定的精密度

化合物名称	测定次数	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)
甲醇	6	0.78	1.17-7.30	1.80	0.11	0.11
	6	7.79	2.18-4.36	0.77	0.65	0.69
	6	36.9	1.46-5.10	1.00	2.8	2.85
丙酮	6	0.08	3.05-8.62	4.76	0.01	0.02
	6	0.78	1.38-5.35	1.27	0.09	0.10
	6	3.83	0.91-2.09	0.63	0.20	0.20

表 A.2 六家实验室测定的准确度

化合物名称	样品类型	测定次数	$\overline{P\%}$	S_P	$\overline{P\%} \pm 2S_P$
甲醇	地表水	6	93.7	3.4	93.7±6.8
		6	95.4	0.8	95.4±1.6
	海水	6	94.7	3.0	94.7±6.0
		6	96.4	2.0	96.4±4.0
	废水	6	94.2	12.2	94.2±24.4
		6	94.7	7.4	94.7±14.8
丙酮	地表水	6	93.6	2.9	93.6±5.8
		6	94.3	2.2	94.3±4.4
	海水	6	94.6	2.2	94.6±4.4
		6	97.1	1.6	97.1±3.2
	废水	6	92.8	6.2	92.8±12.4
		6	92.7	4.1	92.7±8.2