



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

---

## 固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法

Solid waste — Determination of acrolein, acrylonitrile and acetonitrile —

Headspace-gas chromatography method

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 试剂和材料 .....	1
5 仪器和设备 .....	2
6 样品 .....	2
7 分析步骤 .....	4
8 结果计算与表示 .....	5
9 准确度和精密度 .....	6
10 质量保证和质量控制 .....	7
11 废物处理 .....	7
12 注意事项 .....	8
附录 A （资料性附录）方法的精密度和准确度 .....	9
附录 B （资料性附录）辅助定性参考色谱图 .....	11

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物及其浸出液中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的顶空-气相色谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 和附录 B 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：扬州市环境监测中心站。

本标准验证单位：镇江市环境监测中心站、江苏新锐环境监测有限公司、常州市环境监测中心、江阴市环境监测中心站、无锡市环境监测中心站和泰州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法

警告：试验中所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制过程应在通风柜中进行操作；应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的顶空-气相色谱法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定。

固体废物样品量为 2.0 g 时，丙烯醛的方法检出限为 0.26 mg/kg，测定下限为 1.04 mg/kg；丙烯腈的方法检出限为 0.29 mg/kg，测定下限为 1.16 mg/kg；乙腈的方法检出限为 0.34 mg/kg，测定下限为 1.36 mg/kg。固体废物浸出液体积为 10 ml 时，丙烯醛、丙烯腈和乙腈的方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 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。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

## 3 方法原理

在一定的温度下，顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液固三相（或气液两相）达到热力学动态平衡后，气相中的挥发性组分经气相色谱分离，用火焰离子化检测器检测。以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

## 4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的不含有机物的去离子水。

4.1 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：色谱级纯。使用前需经过空白检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.2 氯化钠（NaCl）：优级纯。在 400 °C 下烘 4 h，以除去可能的干扰物质，冷却后于磨口玻璃瓶内密封保存。

4.3 磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): 优级纯。

4.4 基体改性剂: 量取 500 ml 实验用水, 滴加几滴磷酸 (4.3) 调节  $\text{pH} \leq 2$ , 加入 180 g 氯化钠 (4.2), 溶解并混匀, 在无有机物干扰的环境中  $4\text{ }^\circ\text{C}$  下密封保存, 保存期为 6 个月。

4.5 丙烯醛、丙烯腈和乙腈混合标准溶液:  $\rho=2\ 000\ \text{mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液, 也可用标准物质制备。标准溶液在  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  下避光保存。使用前将该溶液恢复至室温, 并摇匀。开封后用密实瓶避光保存, 在 1 个月内使用有效。

4.6 石英砂 ( $\text{SiO}_2$ ): 20~50 目。使用前需经过空白检验, 确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.7 载气: 高纯氮气 ( $\geq 99.999\%$ ), 经脱氧剂脱氧、分子筛脱水。

4.8 燃气: 高纯氢气 ( $\geq 99.99\%$ ), 经分子筛脱水。

4.9 助燃气: 空气, 经硅胶脱水、活性炭脱有机物。

## 5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪: 具毛细柱分流/不分流进样口, 可程序升温, 具氢火焰离子化检测器 (FID)。

5.2 毛细管色谱柱:  $30\ \text{m} \times 0.32\ \text{mm} \times 0.50\ \mu\text{m}$ , 100% 聚乙二醇固定液; 或  $30\ \text{m} \times 0.32\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$ , 50% 二苯基 50% 二甲基硅氧烷固定液; 或其他等效毛细管柱。

5.3 顶空进样器: 带顶空瓶 (22 ml)、密封垫 (聚四氟乙烯/硅氧烷或聚四氟乙烯/丁基橡胶)、密封瓶盖 (螺旋盖或一次使用的压盖)。

5.4 往复式振荡器: 振荡频率 150 次/min, 可固定顶空瓶。

5.5 天平: 精度为 0.01 g。

5.6 微量注射器: 10  $\mu\text{l}$ 、100  $\mu\text{l}$ 。

5.7 采样器材: 铁铲和不锈钢药勺。

5.8 样品瓶: 60 ml 或 250 ml, 带聚四氟乙烯材质隔垫的螺纹棕色玻璃瓶。

5.9 棕色玻璃瓶: 2 ml, 具聚四氟乙烯衬垫和实心螺旋盖。

5.10 便携式冷藏箱: 容积 20 L, 温度  $4\text{ }^\circ\text{C}$  以下。

5.11 一次性巴斯德玻璃吸液管。

5.12 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。采集样品的工具应用金属

制品，使用前应经过净化处理。可在采样现场使用便携式挥发性有机物测定仪器对样品进行浓度高低的初筛。所有样品应至少采集 3 份平行样品。用采样器材（5.7）将样品尽快采集到样品瓶（5.8）中，并尽量填满。快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封样品瓶，置于便携式冷藏箱（5.10）内，带回实验室。

注 1：当固体废物样品为固态且样品中目标化合物浓度大于 20.0 mg/kg，或者固体废物样品为液态且样品中目标化合物浓度大于 4.00 mg/L 时，视该样品为高含量样品。

注 2：样品采集时勿搅动固体废物，以免造成固体废物中目标化合物的挥发。

样品送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析，应将样品低于 4 °C 下密封保存，保存期限为 14 d。样品存放区域应无有机物干扰。

## 6.2 试样的制备

### 6.2.1 固体废物低含量试样的制备

取出装有样品的瓶（5.8），待恢复到室温后称重，计算样品的重量。在往复式振荡器（5.4）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min，待测。

### 6.2.2 固体废物高含量试样的制备

取出装有样品的样品瓶（5.8），待恢复至室温后，称取 2 g（精确至 0.01 g）样品置于顶空瓶（22 ml）中，迅速向顶空瓶中加入 10 ml 甲醇（4.1），立即密封，在往复式振荡器（5.4）上以 150 次/min 的频率振荡 10 min。静置沉降后，用一次性巴斯德玻璃吸液管（5.11）移取约 1 ml 甲醇提取液至 2 ml 棕色玻璃瓶（5.9）中，必要时，提取液可进行离心分离。该提取液可在 4 °C 暗处保存，保存期为 14 d。

在分析前将甲醇提取液恢复到室温后，向空的顶空瓶（22 ml）中依次加入 2 g（精确至 0.01 g）石英砂（4.6）、10 ml 基体改性剂（4.4）和 10 μl~100 μl 甲醇提取液，立即密封，振荡混匀，待测。

注 3：若甲醇提取液中目标化合物浓度较高，可通过加入甲醇进行适当稀释。

注 4：若用高含量方法分析浓度值过低或未检出，应采用低含量方法重新分析样品。

### 6.2.3 浸出液试样的制备

按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的方法制备固体废物浸出液试样。取 10 ml 浸出液移入顶空瓶中，立即密封，待测。

## 6.3 空白试样的制备

### 6.3.1 固体废物低含量样品空白试样的制备

称取 2 g（精确至 0.01 g）石英砂（4.6）代替低含量固体废物样品，按照 6.2.1 步骤制备低含量空白试样。

### 6.3.2 固体废物高含量样品空白试样的制备

称取 2 g (精确至 0.01 g) 石英砂 (4.6) 代替高含量固体废物样品, 按照 6.2.2 步骤制备高含量空白试样。

### 6.3.3 固体废物浸出液空白试样的制备

按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的浸提方法, 移取 10 ml 浸提剂置于顶空瓶中, 立即密封, 待测。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

不同型号顶空进样器和气相色谱仪的最佳工作条件不同, 应按照仪器使用说明书进行操作。本标准推荐仪器参考条件如下:

#### 7.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度 85 °C; 加热平衡时间 20 min; 取样针温度 95 °C; 传输线温度 100 °C; 传输线为经过去活处理, 内径 0.32 mm 的石英毛细管柱; 压力化平衡时间 2 min; 进样时间 0.1 min; 顶空瓶压力 40 psi。

#### 7.1.2 气相色谱仪参考条件

进样口温度: 150 °C; 压力: 4 psi; 进样体积: 1.0 µl; 进样方式: 分流进样; 分流比: 1:1。柱箱升温程序: 40 °C 保持 5.0 min, 以 5 °C/min 的升温速率升至 60 °C, 再以 30 °C/min 的升温速率升至 150 °C, 保持 5 min。FID 检测器温度: 250 °C; 载气: 氮气; 氢气流量: 40 ml/min; 空气流量: 450 ml/min。

### 7.2 校准

#### 7.2.1 固体废物的校准曲线的绘制

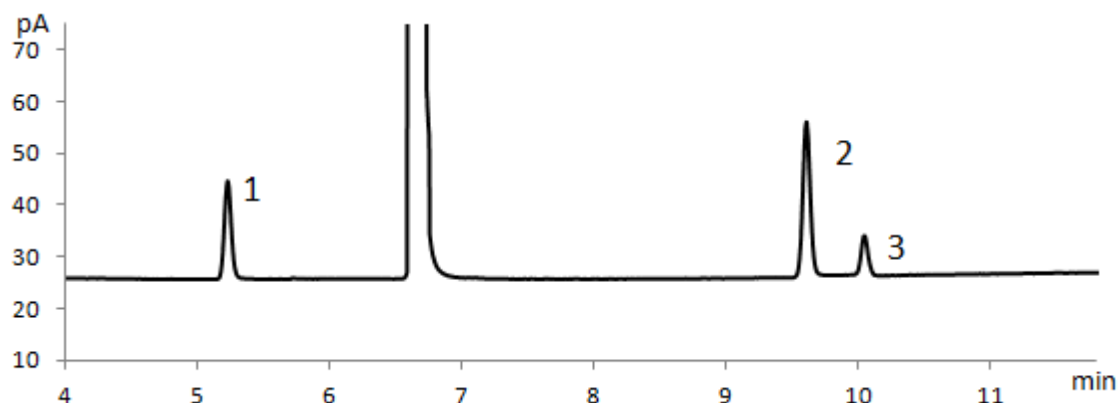
取 6 支顶空瓶 (22 ml) 中依次加入 2 g (精确至 0.01 g) 石英砂 (4.6), 10 ml 基体改性剂 (4.4), 再分别加入 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0 和 20.0 µl 的丙烯醛、丙烯腈和乙腈混合标准溶液 (4.5), 配置 6 点不同浓度系列, 目标化合物的校准曲线浓度分别为 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 mg/kg。按照仪器参考条件 (7.1), 由低浓度到高浓度依次进行分析, 以浓度 (mg/kg) 为横坐标, 峰面积或峰高为纵坐标, 绘制校准曲线。

#### 7.2.2 固体废物浸出液标准曲线的绘制

取 6 支顶空瓶 (22 ml) 中加入 10 ml 实验用水, 再分别加入 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0 和 20.0 µl 的丙烯醛、丙烯腈和乙腈混合标准溶液 (4.5), 配置 6 点不同浓度系列, 目标化合物的校准曲线浓度分别为 0.00、0.20、0.40、1.00、2.00 和 4.00 mg/L。按照仪器参考条件 (7.1), 由低浓度到高浓度依次进行分析, 以浓度 (mg/L) 为横坐标, 峰面积或峰高为纵坐标, 绘制校准曲线。

### 7.3 参考色谱图

按照仪器参考条件（7.1）分析，丙烯醛、丙烯腈和乙腈在 100% 聚乙二醇固定液色谱柱上的参考色谱图见图 1。



1-丙烯醛；2-丙烯腈；3-乙腈。

图 1 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的参考色谱图

#### 7.4 样品定性分析

样品以保留时间定性。

必要时可用 30 m×0.32 mm×0.25 μm，50% 二苯基 50% 二甲基硅氧烷固定液毛细管柱做辅助定性确认，也可用质谱做进一步确认。辅助定性色谱柱的色谱参考条件见 7.1，色谱图见附录 B。

样品分析前，应建立保留时间窗  $t \pm 3S$ 。 $t$  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的保留时间的标准偏差。样品分析时，待测物应在保留时间窗内出峰。

#### 7.5 测定

将制备好的试样（6.2）置于顶空进样器（5.3）上，按照仪器参考条件（7.1）进行测定。

#### 7.6 空白试验

将制备好的空白试样（6.3）置于顶空进样器（5.3）上，按照仪器参考条件（7.1）进行测定。

### 8 结果计算与表示

#### 8.1 结果计算

##### 8.1.1 固体废物低含量样品的结果计算

低含量固体废物中的丙烯醛、丙烯腈和乙腈的含量（mg/kg），按照公式（1）进行计算。

$$w = \frac{\rho_{ex} \times 10}{m} \quad (1)$$



式中： $\omega$ ——目标化合物的含量，mg/kg；

$\rho_{ex}$ ——根据校准曲线计算出的目标化合物的浓度，mg/L；

10——基体改性剂体积，ml；

$m$ ——样品量(湿重)，g。

#### 8.1.2 固体废物高含量样品的结果计算

高含量固体废物中的丙烯醛、丙烯腈和乙腈的含量（mg/kg），按照公式（2）进行。

$$w = \frac{\rho_{ex} \times 10 \times V_c \times K}{m \times V_s} \quad (2)$$

式中： $\omega$ ——目标化合物的含量，mg/kg；

$\rho_{ex}$ ——根据校准曲线计算出的目标化合物的浓度，mg/L；

10——基体改性剂体积，ml；

$V_c$ ——提取液体积，ml；

$m$ ——样品量（湿重），g；

$V_s$ ——用于顶空测定的甲醇提取液体积，ml；

$K$ ——萃取液的稀释比。

#### 8.1.3 固体废物浸出液样品的结果计算

固体废物浸出液中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的含量直接由校准曲线查得，以 mg/L 表示。

### 8.2 结果表示

8.2.1 测定固体废物，当测定结果小于 1.00 mg/kg 时，保留小数点后 2 位；当测定结果大于等于 1.00 mg/kg 时，保留 3 位有效数字。

8.2.2 测定固体废物浸出液，当测定结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后 2 位；当测定结果大于等于 1.00 mg/L 时，保留 3 位有效数字。

## 9 准确度和精密度

### 9.1 精密度

六家实验室分别对加标量为 5.00 mg/kg 和 10.0 mg/kg 的三种固体废物实际样品进行了测定。固体废物基体加标低浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.3 %~9.4 % 之间，实验室间相对标准偏差在 4.1 %~8.1 % 之间，重复性限在 0.61 mg/kg~0.95 mg/kg 之间，再现性限在 0.82 mg/kg~1.36 mg/kg 之间。固体废物基体加标高浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.1 %~7.0 % 之间，实验室间相对标准偏差在 2.7 %~7.0 % 之间，重复性限在 0.91 mg/kg~1.30 mg/kg 之间，再现性限在 1.24 mg/kg~

2.20 mg/kg 之间。

六家实验室分别对加标量为 1.00 mg/L 和 2.00 mg/L 的三种固体废物实际样品进行了测定。固体废物浸出液基体加标低浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 1.6 %~9.9 %之间, 实验室间相对标准偏差在 5.8%~13%之间, 重复性限在 0.12 mg/L~0.20 mg/L 之间, 再现性限在 0.24 mg/L~0.37 mg/L 之间。固体废物浸出液基体加标高浓度样品测定的实验室内相对标准偏差在 0.7 %~9.7 %之间, 实验室间相对标准偏差在 4.6 %~12 %之间, 重复性限在 0.25 mg/L~0.37 mg/L 之间, 再现性限在 0.34 mg/L~0.74 mg/L 之间。

## 9.2 准确度

6 家实验室对固体废物基体加标样品进行了测定。样品加标含量为 5.00 mg/kg 时, 基体加标回收率在 80.0 %~108%之间; 样品加标含量为 10.0 mg/kg 时, 基体加标回收率在 88.4 %~106 %之间。

固体废物浸出液加标浓度为 1.00 mg/L 时, 基体加标回收率在 82.5 %~106 %之间; 固体废物浸出液加标浓度为 2.00 mg/L 时, 基体加标回收率在 89.7 %~113 %之间。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 校准

样品测试前需绘制含不少于 5 个浓度点的校准曲线, 相关系数应 $\geq 0.995$ , 若不能满足要求, 需重新绘制校准曲线。

### 10.2 空白试验

每批样品应至少测定一个运输空白和一个全程序空白样品。若怀疑样品受到污染, 则需分析该空白样品, 其测定结果不应有目标化合物的检出, 否则需查找原因, 采取措施排除污染后重新采集样品分析。样品分析时应同步测定一个实验室空白, 也不得有目标化合物检出。

### 10.3 平行样测定

每批样品(最多 20 个)应选择一个样品进行平行分析。若样品中含有目标化合物, 则平行样品测定值的相对偏差应在 25%以内。

### 10.4 加标回收率

每批样品(最多 20 个)至少分析 1 个实际样品加标, 加标样品中目标化合物的回收率应在 70 % ~ 130 %之间。

## 11 废物处理

实验产生的含有机试剂的废物应集中保管, 委托有资质的相关单位进行处理。

## 12 注意事项

12.1 在样品的保存和运输过程中，要避免沾污，样品应放在密闭、避光的冷藏箱中冷藏贮存。

12.2 在分析过程中必要的器具、材料、药品等事先分析确认其是否含有对分析测定有干扰目标物。器具、材料可采用甲醇清洗，尽可能在空白中除去干扰物质。

附录 A  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

附表 A.1 给出了固体废物方法的精密度、准确度指标。附表 A.2 给出了固体废物浸出液方法的精密度、准确度指标。

附表 A.1 固体废物方法的精密度和准确度

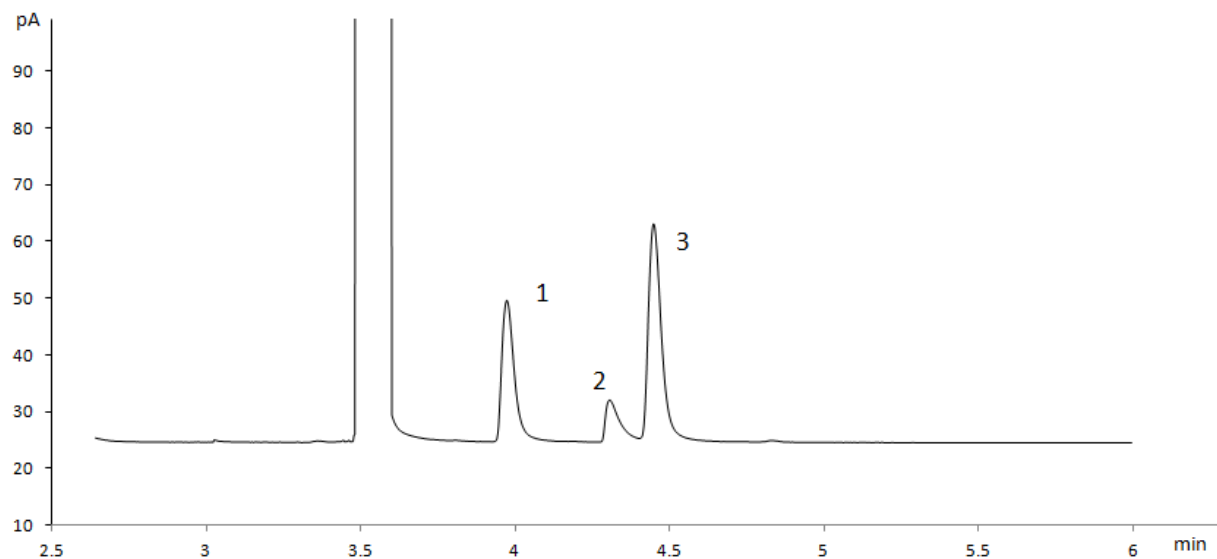
化合物名称		丙烯醛		丙烯腈		乙腈	
含量水平 (mg/kg)		5.00	10.0	5.00	10.0	5.00	10.0
实验室内相 对标准偏差 (%)	化工污泥	5.1~8.4	1.1~5.8	5.8~9.1	1.2~7.0	1.8~8.9	1.3~5.3
	污染土壤	4.5~9.4	1.4~5.7	4.0~8.3	1.2~5.3	2.7~6.9	1.3~4.1
	化工废渣	0.9~9.4	0.2~7.0	0.4~6.5	1.2~5.6	0.3~8.4	0.1~4.9
实验室间相 对标准偏差 (%)	化工污泥	4.1	3.7	6.0	4.2	8.1	5.9
	污染土壤	4.0	3.6	5.3	4.0	4.5	5.6
	化工废渣	5.9	2.7	4.4	7.0	4.4	3.1
重复性限 (mg/kg)	化工污泥	0.91	1.10	0.95	1.30	0.84	1.08
	污染土壤	0.90	1.04	0.76	0.97	0.74	0.91
	化工废渣	0.85	1.19	0.61	1.09	0.78	0.96
再现性限 (mg/kg)	化工污泥	0.99	1.41	1.19	1.66	1.36	1.91
	污染土壤	0.99	1.37	1.00	1.42	0.93	1.77
	化工废渣	1.12	1.32	0.82	2.20	0.94	1.24
加标回收率 最终值 (%)	化工污泥	92.7±13	95.6±1.8	95.0±12	97.7±6.0	95.9±16	98.2±11
	污染土壤	96.9±15	96.6±2.0	94.0±17	97.7±6.6	98.4±20	98.6±10
	化工废渣	94.1±18	97.5±9.0	95.9±18	98.7±14	96.8±18	98.0±10

附表 A.2 固体废物浸出液方法的精密度和准确度

化合物名称		丙烯醛		丙烯腈		乙腈	
含量水平 (mg/L)		1.00	2.00	1.00	2.00	1.00	2.00
实验室内相	化工污泥	1.8~5.8	3.6~7.2	2.6~7.6	2.0~7.5	2.6~5.3	1.8~7.7
对标准偏差	污染土壤	3.3~9.0	0.7~9.7	1.6~7.1	1.7~6.5	2.8~8.2	3.1~6.2
(%)	化工废渣	2.8~7.7	1.6~9.1	3.3~7.6	4.1~9.3	2.6~9.9	3.4~6.8
实验室内相	化工污泥	13	8.1	11	5.3	11	4.8
对标准偏差	污染土壤	9.9	5.5	11	6.0	9.9	4.6
(%)	化工废渣	8.8	12	9.5	11	5.8	11
重复性限	化工污泥	0.12	0.26	0.14	0.25	0.13	0.28
(mg/L)	污染土壤	0.18	0.29	0.14	0.25	0.18	0.25
	化工废渣	0.17	0.35	0.16	0.37	0.20	0.28
再现性限	化工污泥	0.37	0.50	0.33	0.37	0.34	0.37
(mg/L)	污染土壤	0.33	0.41	0.33	0.40	0.32	0.34
	化工废渣	0.28	0.74	0.31	0.71	0.24	0.69
加标回收率	化工污泥	93.6±9.2	95.0±7.0	94.1±11	96.8±9.6	96.4±11	98.7±11
最终值	污染土壤	95.9±8.6	94.2±8.4	94.3±11	96.1±11	95.2±14	95.8±9.0
	化工废渣	93.6±8.2	101±14	96.0±9.8	102±10	97.8±16	102±12

附录 B  
(资料性附录)  
辅助定性参考色谱图

按照气相色谱参考条件 (7.1), 使用 50% 二苯基 50% 二甲基硅氧烷固定液毛细管柱分离丙烯醛、丙烯腈和乙腈的参考色谱图如下图。



1-丙烯醛; 2-乙腈; 3- 丙烯腈。

图 B.1 丙烯醛、丙烯腈和乙腈参考色谱图 (辅助定性)