

ICS 13.020.40  
Z 10  
备案号: 73749-2020

# DB21

## 辽 宁 省 地 方 标 准

DB21/ T 3287—2020

水质 丙烯醛的测定 高效液相色谱法



2020 - 08 - 30 发布

2020 - 09 - 30 实施

辽宁省市场监督管理局 发布

辽宁省地方标准全文公开

**DB21**

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 ..... 5

12 废物处理 ..... 6

13 注意事项 ..... 6

附录 A（资料性附录） ..... 7

附录 B（资料性附录） ..... 8



## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准附录A、B为资料性附录。

本标准由大连市市场监督管理局提出。

本标准由辽宁省生态环境厅归口。

本标准主要起草单位：辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准主要起草人：曲翊 刘宏文 刘秀洋

本标准发布实施后，任何单位和个人如有问题和意见建议，均可以通过来电和来函等方式进行反馈，我们将及时答复并认真处理，根据实际情况依法进行评估及复审。

归口管理部门：辽宁省生态环境厅（沈阳市浑南区双园路30号甲），联系电话 024-62788532。

标准起草单位：辽宁省大连生态环境监测中心（大连市沙河口区连山街58号），联系电话 0411-84671900。



# 水质 丙烯醛的测定 高效液相色谱法

警告：实验中所使用的溶剂和标准品对人体健康有害，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行，避免接触皮肤和衣物，

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中丙烯醛的高效液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、海水、工业废水及生活污水中丙烯醛的测定。

当样品体积为100 ml，浓缩定容至1.0 ml，进样体积为10  $\mu$ l时，方法检出限均为0.002 mg/L，测定下限均为0.008 mg/L，测定上限均为0.5 mg/L。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验用水规格和试验方法

GB/T 14581 水质 湖泊和水库采样技术指导

HJ 91.1 污水监测技术规范（部分代替HJ/T 91 污水监测规范）

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

HJ 442 近岸海域环境监测规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

## 3 方法原理

水中的丙烯醛在一定温度和 pH 条件下，与 2,4-二硝基苯肼（DNPH）发生衍生化反应，生成稳定的腙类化合物，经萃取浓缩后，用高效液相色谱仪分离，紫外检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

## 4 干扰和消除

当样品中存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、稀释样品、减少进样体积以及对样品进行预处理等方式降低或消除。

## 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和国家标准 A 级玻璃量器，实验用水符合 GB/T 6682，一级。

### 5.1 氯化钠（NaCl）。

在 400℃烘烤 4h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，干燥保存。

## 5.2 无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

在 400℃ 烘烤 4h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至磨口玻璃瓶中, 干燥保存。

## 5.3 柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ): 优级纯。

## 5.4 柠檬酸钠 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): 优级纯。

## 5.5 2,4-二硝基苯肼 (DNPH, 2,4-( $\text{O}_2\text{N}$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2$ ): 优级纯。

## 5.6 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 农残级。

## 5.7 乙腈 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 液相色谱纯。

## 5.8 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液。

准确称取 84.0 g 柠檬酸 (5.3) 和 29.4 g 柠檬酸钠 (5.4), 用超纯水溶解定容至 500 ml。0~4℃ 冷藏避光保存 3 个月。

## 5.9 衍生化溶液 $\rho$ (DNPH) = 3.0 mg/ml。

准确称取 3.0 g 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) (5.5), 用乙腈 (5.7) 溶解定容至 1 L。0~4℃ 冷藏避光保存 3 个月。

## 5.10 标准物质

丙烯醛-DNPH 标准溶液:  $\rho$  ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ -DNPH) = 100.0  $\mu\text{g/ml}$ 。可购买市售有证标准溶液。

## 5.11 标准溶液

### 5.11.1 丙烯醛标准储备液: $\rho$ ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ) = 1000 $\mu\text{g/ml}$ 。

可购买市售有证标准溶液。

### 5.11.2 丙烯醛标准使用溶液: $\rho$ ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ) = 100.0 $\mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00 ml 丙烯醛标准储备液 (5.11.1) 于 10 ml 容量瓶中, 用乙腈 (5.7) 稀释定容。

## 5.12 氮气: 纯度 $\geq 99.9\%$ 。

# 6 仪器和设备

## 6.1 高效液相色谱仪: 配备紫外检测器。

## 6.2 色谱柱: 十八烷基硅烷键合硅胶 (C18), 填料粒径 5.0 $\mu\text{m}$ , 柱长 250 mm, 内径 4.6 mm, 或其他等效色谱柱。

## 6.3 萃取设备: 液液萃取装置 (100 ml 棕色玻璃分液漏斗) 或固相萃取装置。

## 6.4 浓缩设备: 旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、氮吹仪等性能相当的设备。

## 6.5 固相萃取柱: 填料为十八烷基硅烷键合硅胶 (C18) 或等效的萃取柱, 规格为 6ml/1000mg。

## 6.6 采样瓶: 250 ml 具塞棕色细口玻璃瓶。

## 6.7 滤膜: 针式有机相过滤器, 孔径 0.22 $\mu\text{m}$ 。

## 6.8 棕色样品瓶: 2.0 ml。

## 6.9 一般实验室常用仪器和设备。

# 7 样品

## 7.1 样品采集与保存

按照 GB/T 14581、HJ 91.1、HJ/T 91、HJ/T 164、HJ 442 和 HJ 493 的相关规定进行样品的采集。样品采集后密闭储存于预先洗净烘干的采样瓶 (6.6) 中, 避光保存。如不能及时分析, 于 0~4℃ 冷藏避光保存, 3 d 内完成衍生及萃取, 衍生化提取物在 7 d 内分析完毕。

## 7.2 试样制备

### 7.2.1 衍生

取 100 ml 水样，加入 5 ml 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液（5.8），加入 5 ml DNPH 衍生剂（5.9），室温下反应 1 h。衍生后的水样待进行液液萃取或固相萃取。

### 7.2.2 液液萃取

将衍生后的水样（7.2.1）转移至分液漏斗中，加入 4.0 g NaCl（5.1），分别用 15 ml、5 ml 和 5 ml 二氯甲烷（5.6）分三次萃取，合并萃取液，萃取液经无水硫酸钠（5.2）脱水，用浓缩设备（6.4）浓缩近干，加入 5 ml 乙腈（5.7），浓缩至 1 ml，待测。

### 7.2.3 固相萃取

活化：将固相萃取柱安装在固相萃取装置（5.3）上，分别用 10 ml 乙腈（5.7）和 10 ml 水活化萃取柱，保证固相萃取柱柱头浸润。

上样：向衍生后的水样（7.2.1）加入 4.0 g NaCl（5.1），并转移至萃取柱，控制上样速度为 3~5 ml/min。

淋洗：用 10 ml 水冲洗固相萃取柱、容器和管路，完成后继续抽吸 1 min，弃去淋洗液。

洗脱及浓缩：用 9 ml 乙腈（5.7）以 3~5 ml/min 的流速洗脱萃取柱，收集洗脱液，浓缩至 1 ml，待测。

## 7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品按照试样制备（7.2）相同操作步骤，制备空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 色谱参考条件

流动相：乙腈:水=50:50 (V:V)。

柱温：30 ℃。

进样量：10 μl。

流速：1.0 ml/min。

检测波长：360 nm。

### 8.2 校准曲线的绘制

移取适量丙烯醛-DNPH标准溶液(5.10),用乙腈(5.7)配制成质量浓度分别为0.0 μg/ml、0.1 μg/ml、0.5 μg/ml、1.0 μg/ml、5.0 μg/ml、10.0 μg/ml、50.0 μg/ml的标准系列。按照色谱参考条件(8.1)进行测定,以标准系列中丙烯醛质量浓度为横坐标,以峰面积或峰高为纵坐标,绘制校准曲线。

### 8.3 标准色谱图

图1为丙烯醛-DNPH的标准色谱图

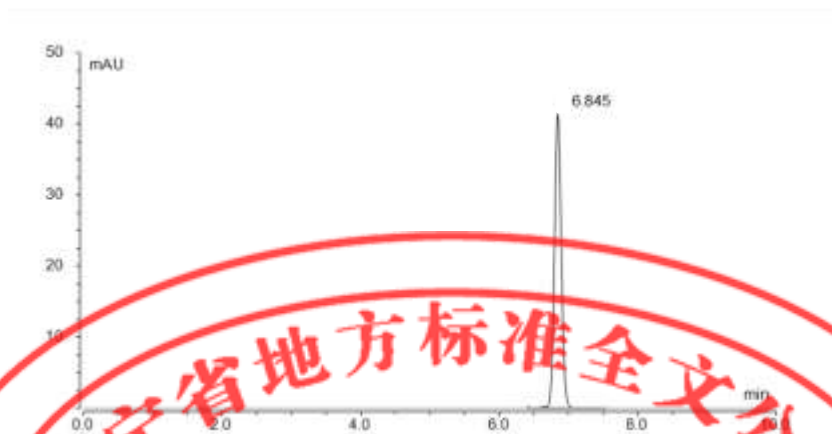


图1 丙烯醛-DNPH标准色谱图

### 8.4 试样测定

取制备好的试样(7.2),按色谱参考条件(8.1)进行测定。

注:若样品中丙烯醛浓度过高,超出校准曲线范围,应稀释后测定,采用乙腈(5.7)进行稀释。

### 8.5 空白测定

取制备好的空白试样(7.3),按色谱参考条件(8.1)进行测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

样品中的丙烯醛浓度(mg/L),按照公式(1)计算:

$$\rho_x = \frac{\rho_1 \times V_i \times D}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\rho_x$ ——样品中丙烯醛的质量浓度, mg/L;

$\rho_1$ ——由校准曲线（8.2）所得试样中丙烯醛的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$V_1$ ——萃取液浓缩后的体积， $\text{ml}$ ；

$D$ ——样品稀释倍数；

$V$ ——水样体积， $\text{ml}$ 。

## 9.2 结果表示

当测定结果小于  $1 \text{ mg/L}$  时，保留至小数点后三位；当测定结果大于或等于  $1 \text{ mg/L}$  时，保留三位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

3家实验室对加标浓度为  $0.01 \text{ mg/L}$ 、 $0.1 \text{ mg/L}$  和  $1 \text{ mg/L}$  的地表水、废水和海水样品进行了6次重复测定。

地表水实验室内相对标准偏差分别在  $2.4\% \sim 6.9\%$ 、 $3.8\% \sim 5.4\%$ 、 $1.6\% \sim 6.3\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为  $4.4\%$ 、 $4.4\%$  和  $3.2\%$ ，重复性限分别为  $0.001 \text{ mg/L}$ 、 $0.011 \text{ mg/L}$  和  $0.096 \text{ mg/L}$ ，再现性限分别为  $0.002 \text{ mg/L}$ 、 $0.016 \text{ mg/L}$  和  $0.139 \text{ mg/L}$ 。

废水实验室内相对标准偏差分别在  $4.2\% \sim 7.4\%$ 、 $2.8\% \sim 7.7\%$ 、 $3.5\% \sim 4.4\%$  之间，实验室间相对标准偏差分别为  $6.1\%$ 、 $5.0\%$  和  $4.0\%$ ，重复性限分别为  $0.002 \text{ mg/L}$ 、 $0.014 \text{ mg/L}$  和  $0.106 \text{ mg/L}$ ，再现性限分别为  $0.003 \text{ mg/L}$ 、 $0.024 \text{ mg/L}$  和  $0.204 \text{ mg/L}$ 。

海水实验室内相对标准偏差分别在  $2.4\% \sim 5.2\%$ 、 $1.4\% \sim 2.1\%$ 、 $2.7\% \sim 6.4\%$  之间；实验室间相对标准偏差分别为  $4.2\%$ 、 $1.8\%$  和  $4.9\%$ ，重复性限分别为  $0.001 \text{ mg/L}$ 、 $0.005 \text{ mg/L}$  和  $0.131 \text{ mg/L}$ ；再现性限分别为  $0.001 \text{ mg/L}$ 、 $0.009 \text{ mg/L}$  和  $0.147 \text{ mg/L}$ 。具体参见附录A中表A.1。

### 10.2 准确度

3家实验室分别对加标浓度为  $0.01 \text{ mg/L}$ 、 $0.1 \text{ mg/L}$  和  $1 \text{ mg/L}$  的地表水、废水和海水样品进行了6次重复测定。地表水加标回收率范围在  $81.7\% \sim 92.9\%$ 、 $84.9\% \sim 93.3\%$ 、 $87.4\% \sim 95.1\%$  之间；废水加标回收率范围在  $87.6\% \sim 107.3\%$ 、 $86.5\% \sim 101.1\%$ 、 $89.0\% \sim 100.9\%$  之间；海水加标回收率范围在  $81.8\% \sim 84.8\%$ 、 $84.5\% \sim 104.0\%$ 、 $87.4\% \sim 93.5\%$  之间。

具体结果参见附录A中表A.2。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每批样品（≤20 个/批）至少做一个实验室空白和一个全程序空白，空白测定结果都应小于方法检出限。

### 11.2 校准

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ ，否则应重新绘制校准曲线。每批样品（≤20）应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差应在±20%以内。否则应查找原因，或重新绘制校准曲线。

### 11.3 精密度控制

每批样品（≤20个/批）需分析一个平行双样，平行样测定结果的相对偏差应不大于20%。

### 11.4 准确度控制

每批样品应至少测定5%的基体加标样品，样品数量少于20个时，应至少测定一个基体加标样品，加标回收率在80%~110%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，委托有资质的单位进行处理。

## 13 注意事项

13.1 清洗后的玻璃器皿，在使用前应于130℃烘2 h~3 h。

13.2 不得用丙酮、甲醇或乙醇清洗玻璃器皿，以免对测定造成干扰。

13.3 当DNPH经空白试验含有被测目标化合物时，需进行纯化处理。纯化方法参考附录B

## 附录 A

## (资料性附录)

## 方法的精密度和准确度

三家实验室分别对三种不同浓度的样品进行了测定。精密度和准确度结果见表 A.1 和表 A.2。

表A.1 方法的精密度

| 样品类型 | 加标浓度<br>(mg/L) | 总均值<br>(mg/L) | 实验室内相对标准<br>偏差 (%) | 实验室间相对标准<br>偏差 (%) | 重复性限 $r$<br>(mg/L) | 再现性限 $R$<br>(mg/L) |
|------|----------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 地表水  | 0.01           | 0.009         | 2.4~6.9            | 4.4                | 0.001              | 0.002              |
|      | 0.1            | 0.090         | 3.8~5.4            | 4.4                | 0.011              | 0.016              |
|      | 1              | 0.912         | 1.6~6.3            | 3.2                | 0.096              | 0.139              |
| 工业废水 | 0.01           | 0.009         | 4.2~7.4            | 6.1                | 0.002              | 0.003              |
|      | 0.1            | 0.095         | 2.8~7.7            | 5.0                | 0.014              | 0.024              |
|      | 1              | 0.936         | 3.5~4.4            | 4.0                | 0.106              | 0.204              |
| 海水   | 0.01           | 0.008         | 2.4~5.2            | 4.2                | 0.001              | 0.001              |
|      | 0.1            | 0.096         | 1.4~2.1            | 1.8                | 0.005              | 0.009              |
|      | 1              | 0.904         | 2.7~6.4            | 4.9                | 0.131              | 0.147              |

表A.2 方法的准确度

| 样品类型 | 实际样品浓度<br>(mg/L) | 加标浓度<br>(mg/L) | 加标回收率范围 (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ 加标回收率最终值 (%) |
|------|------------------|----------------|-------------|-----------------------------------------|
| 地表水  | ND               | 0.01           | 81.7~92.9   | 87.5±11.8                               |
|      | ND               | 0.1            | 84.9~93.3   | 89.8±8.8                                |
|      | ND               | 1              | 87.4~95.1   | 91.2±7.7                                |
| 工业废水 | 0.020            | 0.01           | 87.6~107.3  | 92.9±16.4                               |
|      | 0.009            | 0.1            | 86.5~101.1  | 94.5±14.7                               |
|      | 0.008            | 1              | 89.0~108.3  | 93.6±12.8                               |
| 海水   | ND               | 0.01           | 81.8~84.8   | 84.3±4.4                                |
|      | ND               | 0.1            | 84.5~104.0  | 91.3±5.8                                |
|      | ND               | 1              | 87.4~93.5   | 90.4±6.1                                |

## 附录 B

(资料性附录)

### 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的纯化及空白检验

#### B.1 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的纯化

B.1.1 在通风橱中,向盛有 200 ml 乙腈的烧杯中加入 100 g DNPH,煮沸 1h 后,将上清液转移至干净的烧杯中,盖上表面皿后,把烧杯放在 40℃~60℃ 电热板上,使溶液逐步冷却,温度保持在 40℃~60℃,直至 95%的溶剂蒸发为止。

B.1.2 将烧杯中剩余的溶液倒入废液缸中,再用多于上清液三倍以上体积的乙腈洗涤晶体二次。

B.1.3 将晶体转移至另一个干净的烧杯中,加入 200 ml 乙腈,加热沸腾,然后放在 40℃~60℃ 电热板上冷却,直至 95%的溶剂蒸发。

B.1.4 重复洗涤过程(B.1.2)和重结晶过程(B.1.3)一次。将纯化后的 DNPH 晶体放入 100 ml 棕色玻璃瓶中,用密封胶带密封后,4℃冷藏保存。

#### B.2 纯化后 2,4-二硝基苯肼空白检验

取最后一次洗涤液(B.1.4),用乙腈稀释 10 倍,再加入 3.8 mol/L 高氯酸(优级纯)酸化后,HPLC 分析。

辽宁省地方标准全文公开  
**DB21**