

DB61

陕 西 省 地 方 标 准

DB61/T 971—2015

水质 甲醇的测定 静态顶空/直接进样气相色谱法

Water quality—Determination of methanol

—Static headspace and direct injection followed by gas chromatography method

2015 - 06 - 30 发布

2015 - 08 - 01 实施



陕西省质量技术监督局

发 布

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准附录A为资料性附录。

本标准由陕西省环境监测中心站提出。

本标准由陕西省环境保护厅归口。

本标准起草单位：陕西省环境监测中心站。

本标准验证单位：西安市环境监测站、宝鸡市环境监测中心站、铜川市环境监测站、安康市环境监测站、商洛市环境监测站、杨凌示范区环境监测站。

本标准主要起草人：吴卫东、许锋、张秦铭、和莹、施敏敏。

本标准首次发布。

联系信息如下：

单位：陕西省环境监测中心站；

电话：029-85429136、029-85429131；

地址：西安市西影路106号环保综合办公大楼九层；

邮编：710054。

水质 甲醇的测定 静态顶空/直接进样气相色谱法

1 范围

本标准规定了测定水中甲醇的静态顶空/直接进样气相色谱法的定义和术语、方法原理、干扰及消除、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和保存、分析步骤、结果、精密度和准确度、质量控制及质量保证，以及注意事项等。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中甲醇的测定。

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 分析实验室用水规格和试验方法

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

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

静态顶空 static headspace

静态顶空是指用自动化设备或手工操作从已达到气液平衡的密闭容器的顶部空间抽取一定体积的气态样品引入气相色谱系统的方式。

3.2

直接进样 direct injection

直接进样是指采用微量进样针通过手工或自动进样器将一定体积液体样品引入气相色谱系统的方式。

4 方法原理

用静态顶空或直接进样方式将样品引入色谱系统，经色谱柱分离后氢火焰离子化检测器检测，以保留时间对甲醇定性，采用外标法，以峰高或峰面积对甲醇定量。

5 干扰及消除

由于氢火焰离子化检测器具有较高灵敏度，样品中的杂质易对测定结果及设备产生干扰。直接进样方式，固态杂质可采用0.45 μm水系滤膜以去除；对高沸点化合物的干扰，可采取静态顶空进样方式予

以去除；丙酮、二氯甲烷、乙腈、乙醇、正己烷等低沸点化合物的干扰,可通过选择方法推荐的色谱柱予以排除。

6 试剂和材料

6.1 实验用水 (H_2O)

实验用水应符合GB/T 6682中关于一级水的规定。

6.2 氯化钠 ($NaCl$)

应选用优级纯氯化钠,于450 °C灼烧2h,冷却后装入磨口玻璃瓶中,置于干燥器中保存。

6.3 甲醇 (CH_3OH)

至少应选用色谱纯等级甲醇。

6.4 甲醇 (CH_3OH) 标准储备液 ($\rho=1.0\text{ g/L}$)

在100 mL容量瓶中装入适量实验用水,将其置于万分之一天平上,待天平稳定后读取数值。用滴管加入0.1 g甲醇,待天平稳定后读取数值,记录甲醇加入质量(以g为单位,精确到0.0001 g)。用实验用水定容至刻线,同时计算溶液浓度,4 °C冷藏保存。或购买市售有证标准物质。

6.5 甲醇 (CH_3OH) 标准使用液 ($\rho=100\text{ mg/L}$)

每次分析时应根据需要用甲醇标准储备液进行稀释。稀释方法为:准确移取10.00 mL甲醇标准储备液于100 mL容量瓶中,用实验用水定容至刻线备用(现用现配)。

6.6 氮气 (N_2)

氮气纯度应大于等于99.999%。

6.7 氢气 (H_2)

氢气纯度应大于等于99.999%。

6.8 助燃气

助燃气为压缩空气。

7 仪器和设备

7.1 气相色谱仪

气相色谱仪应具有毛细管分流/不分流进样口,可程序升温,配氢火焰离子化检测器。

7.2 色谱柱 1

色谱柱1应为石英毛细管柱,规格为30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1.0 μ m[聚乙二醇(WAX),或相同极性固定相]。

7.3 色谱柱 2

色谱柱2应为石英毛细管柱，规格为30 m×0.53 mm×40 μm[键合聚苯乙烯-二乙烯基苯（PLOT Q），或相同极性固定相]。

7.4 顶空进样设备

顶空进样设备应具备恒温加热功能，温度控制准确，并能够保证在气态样品转移过程中不发生二次冷凝。

7.5 微量进样针

微量进样针规格为5 μL、10 μL、50 μL、100 μL、500 μL、1000 μL。

8 样品采集和保存

8.1 样品采集

8.1.1 应参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。

8.1.2 样品应采集在棕色玻璃瓶中，采样前用待测水样将样品瓶清洗 2 次～3 次，采集的水样应充满并溢出采样瓶，并加盖密封。

8.1.3 每批样品应采集一个全程序空白，采用与样品相同的装置和方法，用实验用水充满采样瓶。其他步骤与样品采集相同。

8.2 样品保存

样品保存应避光，4℃以下冷藏。样品应于48 h内分析。

9 分析步骤

9.1 进样方式

9.1.1 静态顶空

9.1.1.1 仪器参考条件

- a) 进样口温度为 180℃；
 - b) 毛细管色谱柱为色谱柱 1；
 - c) 检测器温度为 220℃；
 - d) 载气流量为 3.5 mL/min；
 - e) 氢气流量为 47 mL/min；
 - f) 空气流量为 400 mL/min；
 - g) 分流比为 10:1；
 - h) 程序升温：在 60℃ 下保持 1 min，以 8℃/min 升温至 100℃，再以 20℃/min 升温至 200℃ 保持 2 min；
 - i) 顶空条件：加热平衡温度为 85℃，加热平衡 20 min，传输线温度为 180℃，进样体积 1 mL。
- 注1：上述仪器参考条件可以根据自身设备进行调整。

9.1.1.2 校准曲线的绘制

分别准确移取0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL及4.00 mL甲醇标准使用液于22 mL顶空瓶中，再加入一定体积的实验用水使总体积为10.00 mL。配制成浓度分别为0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L及40 mg/L标准系列溶液，每个标准溶液中准确加入2.00 g氯化钠，立即加盖密封。按照9.1.1.1的规定测定标准系列溶液，以保留时间定性，以浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。

9.1.2 直接进样

9.1.2.1 仪器参考条件

- a) 进样口温度为 200 °C;
- b) 毛细管色谱柱为色谱柱 2;
- c) 检测器温度为 220 °C;
- d) 载气流量为 3.0 mL/min;
- e) 氢气流量为 47 mL/min;
- f) 空气流量为 400 mL/min;
- g) 进样量为 1 μ L;
- h) 分流比为 20:1;
- i) 程序升温：在 60°C 下保持 2min，以 15°C/min 升温至 150°C，再以 20°C/min 升温至 200°C 保持 2min。

注2：上述仪器参考条件可以根据自身设备进行调整。

9.1.2.2 校准曲线的绘制

分别准确移取0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL及4.00 mL甲醇标准使用液于10 mL容量瓶中，配制成浓度分别为1.0mg/L、2.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L、20.0mg/L及40.0mg/L标准系列溶液。按照9.1.2.1的规定测定标准系列溶液，以保留时间定性，以浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。

9.2 样品测定

9.2.1 静态顶空

准确移取10.00mL样品于22mL顶空瓶中，准确加入2.00g氯化钠，立即加盖密封。按照标准系列溶液的测试条件（见9.1.1.1），对样品进行测定。

9.2.2 直接进样

样品经过0.45 μ m水系滤膜过滤后，取1.0 μ L样品经手工或自动进样器引入色谱系统。按照标准系列溶液的测试条件（见9.1.2.1），对样品进行测定。

注3：当样品浓度超出校准曲线范围时，将样品稀释至校准曲线范围内再测定。

9.3 空白实验

用实验用水代替样品，按样品测定相同的步骤进行分析。

10 结果

10.1 定性分析

取一定量的甲醇标准溶液，用色谱柱1按照9.1.1.1中规定的方法进行分析，以保留时间定性。甲醇标准色谱图（色谱柱1）如下：

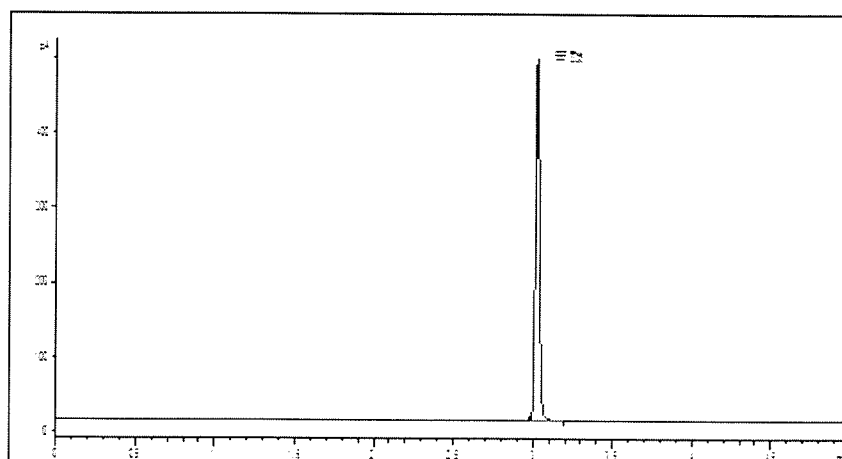


图1 甲醇标准色谱图（色谱柱1）

取一定量的甲醇标准溶液，用色谱柱2按照9.1.2.1中规定的方法进行分析，以保留时间定性。甲醇标准色谱图（色谱柱2）如下：

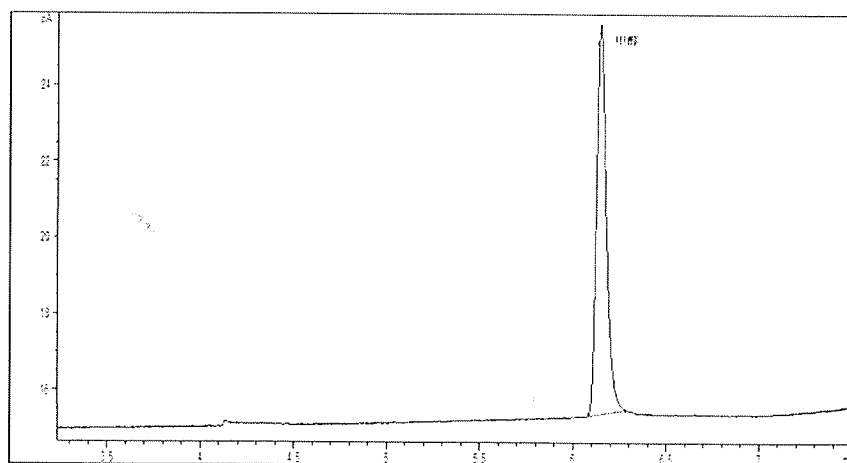


图2 甲醇标准色谱图（色谱柱2）

10.2 定量分析

样品中甲醇的含量按公式（1）计算：

$$\rho = (Y - a) / K \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——样品中甲醇的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

Y ——水样中甲醇的峰高或峰面积；

a ——校准曲线截距；

K ——校准曲线斜率。

10.3 检出限

静态顶空方式，当顶空瓶为 22 mL，取样体积为 10.00 mL 时，检出限为 0.14 mg/L，测定下限为 0.56 mg/L；直接进样方式，进样体积为 1.0 μ L 时，检出限为 0.22 mg/L，测定下限为 0.88 mg/L。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

11.1.1 静态顶空

样品中甲醇浓度为 1.70 mg/L~4.79 mg/L 时，测定结果的相对标准偏差为 1.94 %~6.73 %；样品中甲醇浓度为 7.95 mg/L~10.5 mg/L 时，测定结果的相对标准偏差为 0.63 %~2.88 %；样品中甲醇浓度为 71.0 mg/L~91.0 mg/L 时，测定结果的相对标准偏差为 1.60 %~2.85 %。详见表 A.1。

11.1.2 直接进样

样品中甲醇浓度为 1.70 mg/L~4.79 mg/L 时，测定结果的相对标准偏差为 2.69 %~9.04 %；样品中甲醇浓度为 7.95 mg/L~10.5 mg/L 时，测定结果的相对标准偏差为 0.99 %~2.27 %；样品中甲醇浓度为 71.0 mg/L~91.0 mg/L 时，测定结果的相对标准偏差为 1.11 %~4.26 %。详见表 A.1。

11.2 准确度

11.2.1 静态顶空

样品加标量为 0.85 mg/L~4.11 mg/L，对应的目标物加标回收率范围是 81.8 %~95.6 %；样品加标量为 3.99 mg/L~8.51 mg/L，对应的目标物加标回收率范围是 73.9 %~96.3 %；样品加标量为 35.5 mg/L~79.2 mg/L，对应的目标物加标回收率范围是 82.5 %~103.5 %。详见表 A.2。

11.2.2 直接进样

样品加标含量为 1.70 mg/L~4.55 mg/L，对应的目标物加标回收率范围是 80.5 %~104.6 %；样品加标含量为 7.98 mg/L~14.2 mg/L，对应的目标物加标回收率范围是 80.4 %~97.7 %；样品加标含量为 35.5 mg/L~79.2 mg/L，对应的目标物加标回收率范围是 80.4 %~104.1 %。详见表 A.3。

12 质量控制及质量保证

12.1 全程序空白实验

每分析一批（20 个）样品应有一个全程序空白，全程序空白不得检出待测物。

12.2 加标回收率实验

每分析一批（20 个）样品应做一个样品加标实验，样品加标回收率应在 70%~110% 之间。

12.3 平行样分析

每分析一批（20 个）样品应测定一个平行样品，平行样品测定值的相对偏差应在 15% 以内。

12.4 校准曲线

校准曲线至少应包括5个浓度点（0点除外），线性相关系数应大于0.999。每间隔20个样品或一个批次（该批次小于20个样品）应分析一个校准曲线中间浓度点，其测定值与浓度值偏差应小于15%，否则应重新制作校准曲线。

12.5 结果表示

结果有效数字最多三位，小数点后最多保留两位。

13 注意事项

13.1 顶空进样方式时，氯化钠的加入量对方法的灵敏度影响较大，故每次应准确称量氯化钠。

13.2 样品采集时应溢满采样瓶，不留空隙，采样后不得开瓶，并应尽快分析。

附 录 A
(资料性附录)
六家验证实验室各指标结果汇总表

A.1 六家验证实验室精密度结果汇总表

六家验证实验室精密度结果汇总表见表A.1。

表 A.1 六家比对实验室精密度结果汇总表

进样方式：静态顶空							
比对单位	测定次数 /次	浓度 / (mg/L)	相对标准偏差 /%	浓度 /(mg/L)	相对标准偏差 /%	浓度 / (mg/L)	相对标准偏差 /%
单位 1	7	4.00	1.94	8.00	1.66	80.0	1.60
单位 2	7	1.99	3.84	7.95	2.88	79.8	2.71
单位 3	7	4.79	3.58	7.98	1.08	79.8	2.07
单位 4	7	2.73	6.73	8.25	1.65	91.0	2.07
单位 5	7	1.70	2.67	8.51	0.63	85.1	1.88
单位 6	7	4.26	6.57	10.5	1.61	71.0	2.85
进样方式：直接进样							
比对单位	测定次数 /次	浓度 / (mg/L)	相对标准偏差 /%	浓度 /(mg/L)	相对标准偏差 /%	浓度 / (mg/L)	相对标准偏差 /%
单位 1	7	4.00	2.69	8.00	0.99	80.0	1.40
单位 2	7	1.99	3.62	7.95	1.53	79.8	1.52
单位 3	7	4.79	2.87	7.98	2.12	79.8	1.62
单位 4	7	2.73	9.04	8.25	2.27	91.0	1.55
单位 5	7	1.70	5.61	8.51	1.74	85.1	1.11
单位 6	7	4.26	6.89	10.5	1.96	71.0	4.26

A.2 六家验证实验室加标回收率结果汇总表（静态顶空）

六家验证实验室加标回收率结果汇总表（静态顶空）见表A.2。

表 A.2 六家验证实验室加标回收率结果汇总表（静态顶空）

进样方式：静态顶空										
比对单位 1	加标浓度 /（mg/L）	4.00	4.00	4.00	8.00	8.00	8.00	40.0	40.0	40.0
	加标回收率 /%	92.6	90.1	84.1	91.6	85.0	86.1	91.4	82.5	90.4
比对单位 2	加标浓度 /（mg/L）	2.00	2.00	2.00	3.99	3.99	3.99	79.2	79.2	79.2
	加标回收率 /%	86.2	92.6	83.5	83.4	79.4	83.4	95.3	92.1	91.1
比对单位 3	加标浓度 /（mg/L）	4.11	4.11	4.11	8.22	8.22	8.22	79.2	79.2	79.2
	加标回收率 /%	95.6	94.8	93.3	89.4	91.1	83.4	97.1	93.8	93.0
比对单位 4	加标浓度 /（mg/L）	2.28	2.28	2.28	4.55	4.55	4.55	79.2	79.2	79.2
	加标回收率 /%	91.4	89.5	85.2	85.9	90.5	79.2	87.3	85.9	87.8
比对单位 5	加标浓度 /（mg/L）	0.85	0.85	0.85	8.51	8.51	8.51	79.2	79.2	79.2
	加标回收率 /%	89.5	85.5	90.5	81.9	73.9	79.1	99.3	103.5	100.2
比对单位 6	加标浓度 /（mg/L）	3.55	3.55	3.55	7.10	7.10	7.10	35.5	35.5	35.5
	加标回收率 /%	81.8	86.7	82.5	88.0	96.3	95.0	89.8	92.0	97.7

A.3 六家验证实验室加标回收率结果汇总表（直接进样）

六家验证实验室加标回收率结果汇总表（直接进样）见表A.3。

表 A.3 六家验证实验室加标回收率结果汇总表（直接进样）

进样方式：直接进样										
比对单位 1	加标浓度 /（mg/L）	4.00	4.00	4.00	8.00	8.00	8.00	40.0	40.0	40.0
	加标回收率 /%	97.4	104.6	102.8	90.1	93.1	97.9	99.1	92.8	94.2
比对单位 2	加标浓度 /（mg/L）	3.99	3.99	3.99	7.98	7.98	7.98	39.6	39.6	39.6
	加标回收率 /%	88.9	92.3	87.0	97.8	95.5	91.7	101.6	98.6	99.8
比对单位 3	加标浓度 /（mg/L）	3.99	3.99	3.99	7.98	7.98	7.98	39.6	39.6	39.6
	加标回收率 /%	92.6	96.2	85.3	94.6	88.0	89.6	88.1	88.4	95.9
比对单位 4	加标浓度 /（mg/L）	4.55	4.55	4.55	8.51	8.51	8.51	39.6	39.6	39.6
	加标回收率 /%	89.6	84.7	87.9	91.0	85.9	82.7	91.0	85.5	89.9
比对单位 5	加标浓度 /（mg/L）	1.70	1.70	1.70	8.51	8.51	8.51	79.2	79.2	79.2
	加标回收率 /%	90.9	89.6	96.6	86.3	83.6	88.3	104.1	101.1	101.1
比对单位 6	加标浓度 /（mg/L）	3.55	3.55	3.55	14.2	14.2	14.2	35.5	35.5	35.5
	加标回收率 /%	91.1	89.7	80.5	82.3	80.5	81.4	82.0	80.4	92.2

