

附件 4

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 丙烯酰胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of Acrylamide—High performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 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 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.....	5
10 准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处置.....	7
附录 A（资料性附录） 方法准确度.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中丙烯酰胺的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中丙烯酰胺的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、浙江省生态环境监测中心。

本标准验证单位：湖北省生态环境监测中心站、江苏省环境监测中心、浙江省杭州生态环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心、浙江省温州生态环境监测中心和浙江环境监测工程有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 丙烯酰胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准溶液对人体健康有害，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中丙烯酰胺的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中丙烯酰胺的测定。

进样体积为 10.0 μl 时，丙烯酰胺方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

样品经过滤后，经高效液相色谱-三重四极杆质谱仪检测，根据保留时间、特征离子对其丰度定性，内标法定量。

4 干扰和消除

具有相近保留时间及相同质荷比的物质对测定会产生干扰，可通过改变流动相或特征离子对等消除干扰。样品中可能存在显著的基体抑制效应（如信号响应抑制 60%以上），需通过稀释样品或过氢型阳离子交换小柱等方法降低干扰。

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，实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

5.1 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

5.2 甲酸（ HCOOH ）： $\rho=1.22\text{ g/ml}$ ， $w\geq 98\%$ ，色谱纯。

5.3 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) : $\rho=0.90 \text{ g/ml}$, $w \in [25\%, 28\%]$ 。

5.4 甲酸水溶液。

准确移取 1.00 ml 甲酸 (5.2) 于预先加入适量水的 1 L 容量瓶中, 用水定容。

5.5 丙烯酰胺标准贮备液: $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})=100 \text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液, 溶剂为甲醇, 按产品说明书要求保存。

5.6 丙烯酰胺标准中间液: $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})=1.00 \text{ mg/L}$ 。

取 100 μl 标准贮备液 (5.5) 于 10 ml 容量瓶中, 用甲醇 (5.1) 定容, 混匀。标准使用液于 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存, 保存期为 60 d。

5.7 丙烯酰胺标准使用液: $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})=100 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

取 1.0 ml 标准使用液 (5.6) 于 10 ml 容量瓶中, 用纯水定容, 混匀。临用现配。

5.8 丙烯酰胺内标 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}-d_3$) 标准贮备液: $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}-d_3)=100 \text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液, 溶剂为甲醇, 按产品说明书要求保存。

5.9 丙烯酰胺内标标准使用液: $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}-d_3)=1.00 \text{ mg/L}$ 。

取 100 μl 内标标准贮备液 (5.8) 于 10 ml 容量瓶中, 用甲醇 (5.1) 定容, 混匀。标准使用液于 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存, 保存期为 60 d。

5.10 针式过滤器: 0.22 μm , 滤膜材质为亲水聚四氟乙烯。

5.11 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.12 氢型阳离子交换柱: 1.0 ml, 填料为磺化交联的苯乙烯二乙烯基苯共聚物。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶: 100 ml 具聚四氟乙烯衬垫瓶盖的螺口棕色玻璃瓶或棕色具塞磨口瓶。

6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪: 配有电喷雾离子源, 具备流动相梯度洗脱和质谱多反应监测功能。

6.3 色谱柱: 填料粒径为 1.7 μm , 柱长为 100 mm, 内径为 2.1 mm 的 C_{18} 色谱柱, 或其他性能相近色谱柱。

6.4 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。用采样瓶 (6.1) 采集样品, 样品应满瓶采集。用甲酸 (5.2) 或氨水 (5.3) 调节 pH 值至 2~7, $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、避光运输和保存, 15 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

用针式过滤器 (5.10) 过滤样品, 并收集至玻璃瓶中。准确移取 2.0 ml 过滤后样品至样品瓶中, 加入 10.0 μl 丙烯酰胺内标标准使用液 (5.9), 混匀待测。

7.3 空白试样的制备

用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的操作步骤，制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 色谱参考条件

流动相 A：甲酸水溶液（5.4）；流动相 B：甲醇（5.1）；流速：0.3 ml/min；梯度洗脱程序见表 1；进样体积：10.0 μ l；柱温：40 $^{\circ}$ C。

表 1 流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A 体积分数 (%)	流动相 B 体积分数 (%)
0	98	2
1.5	98	2
2.0	5	95
3.0	5	95
4.0	98	2
6.0	98	2

8.1.2 质谱参考条件

电喷雾离子源，正离子模式，检测方式为多反应监测（MRM），多反应监测参考条件见表2。使用前应经优化确定各项参考条件。

表 2 多反应监测参考条件

编号	化合物	CAS No.	监测离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)
1	丙烯酰胺	79-06-1	72.0>55.1*	30	15
			72.0>44.0	30	18
2	丙烯酰胺- d_3	122775-19-3	75.1>58.0*	40	17
			75.1>44.0	40	30

注：带*为定量离子对

8.1.3 质谱仪调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内校正质谱仪质量数和分辨率，以确保仪器处于最佳测试状态。

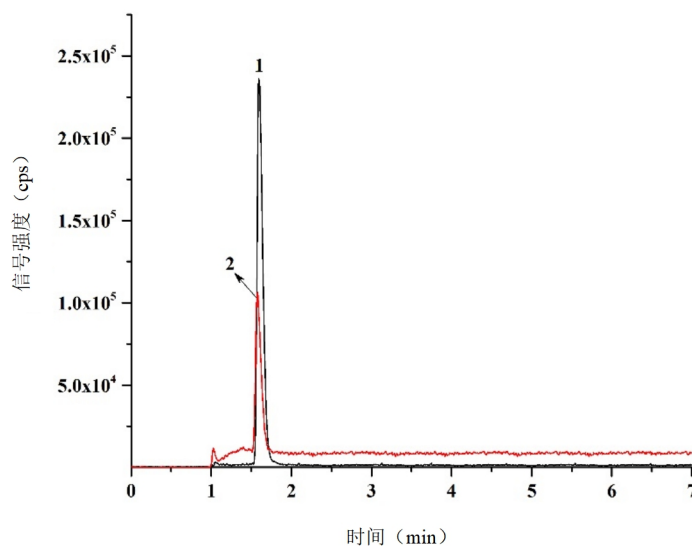
8.2 校准

8.2.1 标准曲线的建立

移取适量的丙烯酰胺标准使用液（5.7）于 10 ml 容量瓶，用水配制不少于 5 个非零浓度点的标准系列，标准系列浓度分别为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、7.50 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。取 2.0 ml 溶液置于样品瓶中，加入 10.0 μl 丙烯酰胺内标标准使用液（5.9），混匀。由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，按照仪器参考条件（8.1）分析，以目标化合物浓度为横坐标，目标化合物的峰面积和对应内标浓度乘积与内标峰面积的比值为纵坐标，建立标准曲线。

8.2.2 标准参考谱图

在仪器参考条件（8.1）下，丙烯酰胺及内标的总离子色谱图见图 1。



1——丙烯酰胺，2——丙烯酰胺-*d*₃。

图 1 丙烯酰胺及内标的总离子色谱图

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2.1）相同的步骤测定试样（7.2）。如试样中丙烯酰胺浓度超出标准曲线的线性范围，则用水稀释样品后，重新制备试样。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤测定空白试样（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

选择丙烯酰胺 2 个子离子定性分析。在相同的实验条件下，试样中丙烯酰胺的保留时间与标准样品中的保留时间比较，偏差应小于等于 0.2 min。样品中丙烯酰胺定性离子的相对丰度 K_{sam} 与浓度接近的标准溶液中定性离子相对丰度 K_{std} 比较，偏差符合表 3 规定，即可判定为样品中存在丙烯酰胺。

样品中丙烯酰胺定性离子的相对丰度 K_{sam} 按照公式 (1) 计算：

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： K_{sam} ——样品中丙烯酰胺定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中丙烯酰胺定性离子对的峰面积（或峰高）；

A_1 ——样品中丙烯酰胺定量离子对的峰面积（或峰高）。

标准溶液中丙烯酰胺定性离子的相对丰度 K_{std} 按照公式 (2) 计算：

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准溶液中丙烯酰胺定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2}$ ——标准溶液中丙烯酰胺定性离子对的峰面积（或峰高）；

$A_{\text{std}1}$ ——标准溶液中丙烯酰胺定量离子对的峰面积（或峰高）。

表 3 定性确认时相对离子丰度的最大允许偏差

指标	评价标准			
	$K_{\text{std}} > 50$	$20 < K_{\text{std}} \leq 50$	$10 < K_{\text{std}} \leq 20$	$K_{\text{std}} \leq 10$
K_{sam} 的最大允许偏差 (%)	± 20	± 25	± 30	± 50

9.2 结果计算

样品中丙烯酰胺的质量浓度按照公式 (3) 计算。

$$\rho = \rho_1 \times D \quad (3)$$

式中： ρ ——样品中丙烯酰胺的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中丙烯酰胺的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对丙烯酰胺加标浓度为0.10 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L的空白样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为4.5%~7.9%、0.2%~8.2%、0.2%~3.7%、0.6%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为8.5%、1.1%、1.1%、2.1%；重复性限分别为0.02 μg/L、0.52 μg/L、0.55 μg/L、0.73 μg/L；再现性限分别为0.03 μg/L、0.52 μg/L、0.59 μg/L、1.39 μg/L。

6家实验室分别对丙烯酰胺加标浓度为0.10 μg/L、0.50 μg/L、5.00 μg/L、20.0 μg/L、10.0 μg/L的地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.9%~19%、0.4%~4.5%、0.6%~3.6%、0.3%~2.6%、0.6%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为2.3%、6.8%、8.0%、10%、12%；重复性限分别为0.03 μg/L、0.04 μg/L、0.27 μg/L、1.01 μg/L、0.98 μg/L；再现性限分别为0.03 μg/L、0.11 μg/L、1.04 μg/L、5.64 μg/L、5.20 μg/L。

精密度结果参见附录A中表A.1。

10.2 正确度

6家实验室对丙烯酰胺加标浓度为0.10 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L的空白样品重复测定6次：加标回收率分别为88.0%~112%、98.8%~101%、98.2%~102%、99.5%~105%；加标回收率最终值分别为99.5%±17%、99.8%±2.0%、99.9%±3.0%、102%±5.0%。

6家实验室对丙烯酰胺加标浓度为0.10 μg/L、0.50 μg/L、5.00 μg/L、20.0 μg/L、10.0 μg/L的地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水重复测定6次：加标回收率分别为96.0%~105%、100%~117%、81.0%~100%、83.0%~107%、88.5%~121%；加标回收率最终值分别为103%±7.0%、107%±15%、90.1%±14%、94.8%±20%、100%±24%。

正确度结果参见附录A中表A.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每20个样品或每批次（少于20个）应至少分析1个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。每分析10个样品或每批次（少于10个）应测定1个标准曲线的中间点标准溶液，测定结果相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。内标响应值与初始校准时内标响应平均值比较，相对误差应在 $\pm 50\%$ 以内，否则应维护质谱。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次(少于 20 个)至少分析 1 个平行样,平行样的相对偏差应在 $\pm 25\%$ 以内。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次(少于 20 个)至少分析 1 个基体加标样,加标回收率应在 70%~130%之间。

12 废物处置

实验中产生的废液和废物应分类收集,集中保管,并做好相应标识,依法处置。

附 录 A
(资料性附录)
方法准确度

表 A.1 方法的精密度

样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重现性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
空白样品	ND	0.10	0.10	4.5~7.9	8.5	0.02	0.03
	ND	5.00	4.99	0.2~8.2	1.1	0.52	0.52
	ND	10.0	9.96	0.2~3.7	1.1	0.55	0.59
	ND	20.0	20.4	0.6~2.7	2.1	0.73	1.39
地下水	ND	0.10	0.10	1.9~19	2.3	0.03	0.03
地表水	ND	0.50	0.53	0.4~4.5	6.8	0.04	0.11
海 水	ND	5.00	4.51	0.6~3.6	8.0	0.27	1.04
生活污水	ND	20.0	18.9	0.3~2.6	10	1.01	5.64
工业废水	4.74	10.0	14.9	0.6~4.2	12	0.98	5.20
注：ND 表示未检出。							

表 A.2 方法的正确度

样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	P (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
空白样品	ND	0.10	88.0~112	99.5	8.5	99.5 \pm 17
	ND	5.00	98.8~101	99.8	1.0	99.8 \pm 1.8
	ND	10.0	98.2~102	99.9	1.5	99.5 \pm 3.0
	ND	20.0	99.5~105	102	2.5	102 \pm 5.0
地下水	ND	0.10	96.0~105	103	3.5	103 \pm 7.0
地表水	ND	0.50	100~117	107	7.6	107 \pm 15
海 水	ND	5.00	81.0~100	90.1	7.2	90.1 \pm 14
生活污水	ND	20.0	83.0~107	94.8	9.9	94.8 \pm 20
工业废水	4.74	10.0	88.5~121	100	12	100 \pm 24
注：ND 表示未检出。						