

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 849-2017

水质 乙撑硫脲的测定 液相色谱法

Water quality — Determination of ethylenethiourea —
High performance liquid chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-08-28发布

2017-11-01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 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	1
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和准确度.....	3
11 质量保证和质量控制.....	4
12 废物处理.....	5

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，规范水中乙撑硫脲的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中乙撑硫脲的液相色谱法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：青岛市环境监测中心站和中国海洋大学。

本标准主要验证单位：农业部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）、山东省环境监测中心站、济南市环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、辽宁北方环境检测技术有限公司和青岛中一监测有限公司。

本标准环境保护部 2017 年 8 月 28 日批准。

本标准自 2017 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 乙撑硫脲的测定 液相色谱法

警告：乙撑硫脲属于致癌物，标准溶液的配制应在通风柜内操作，操作时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

本标准规定了测定水中乙撑硫脲的液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中乙撑硫脲的测定。

当进样量为 20 μl 时，方法的检出限为 3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 12 $\mu\text{g/L}$ 。

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。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 方法原理

水中的乙撑硫脲经直接进样后，用具有紫外检测器的液相色谱分离检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰及消除

当水样中共存的有机物干扰乙撑硫脲测定时，可以通过改变色谱条件，使乙撑硫脲与干扰物分离，或将水样先用正己烷萃取去除部分干扰，取水相进行分析。

5 试剂和材料

实验用水为不含有机物的纯水。

5.1 甲醇 (CH_3OH)：液相色谱纯。

5.2 乙撑硫脲：纯度 $\geq 98.5\%$ 。

5.3 乙撑硫脲标准贮备液： $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ 。

称取 0.010 g (精确至 0.1 mg) 乙撑硫脲 (5.2)，用水溶解后定容至 100 ml，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光和密封可保存 3 个月，或直接购买有证标准溶液。

5.4 乙撑硫脲标准使用液： $\rho=10.0 \mu\text{g/ml}$ 。

准确移取 1.00 ml 乙撑硫脲标准贮备液 (5.3)，用水稀释至 10 ml。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：100 ml 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

6.2 液相色谱仪：具紫外检测器或二极管阵列检测器。

6.3 色谱柱：填料为 5 μm ODS，柱长 25 cm，内径 4.6 mm 的反相色谱柱，或其它等效色谱柱。

6.4 微量进样器：10 μl 、50 μl 和 100 μl 。

6.5 滤膜：0.22 μm 尼龙滤膜或醋酸纤维滤膜。

6.6 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 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。采集的水样应于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光和密封保存，在 30 d 内分析完毕。

7.2 试样制备

水样经 0.22 μm 滤膜（6.5）过滤后，置于样品瓶中，待测。

注：对于含有机物干扰的样品，取 10 ml 水样，用 2 ml 正己烷萃取后，取水相进行测定。

7.3 空白试样制备

用水代替样品，按照试样制备步骤（7.2）进行制备。

8 分析步骤

8.1 色谱参考条件

流动相 A：甲醇；流动相 B：水；流速：0.8 ml/min；柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ ；检测波长：233 nm；进样量：20 μl 。洗脱程序见表 1。

表 1 洗脱程序

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	10	90
6	10	90
8	95	5
11	95	5
13	10	90
15	10	90

注：洗脱程序 6 min 后，用于清洗色谱柱，清洗时间可根据实际样品的复杂程度进行调整。

8.2 校准曲线的建立

分别取适量的乙撑硫脲标准使用液（5.4），用水稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，乙撑硫脲的质量浓度分别为 10.0、50.0、250、500、1000 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以乙撑硫脲的浓度为横坐标，对应的色谱峰面积或峰高为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 测定

待测的试样（7.2）按照与校准曲线相同的条件进行测定。

8.4 空白试验

待测的空白试样（7.3）按照与试样相同的条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中乙撑硫脲与标准系列中乙撑硫脲的保留时间进行定性，必要时可采用标准样品添加法、不同波长下的吸收比或扫描紫外吸收光谱等方法辅助定性。

图 1 为在本标准推荐的色谱条件（8.1）下乙撑硫脲的色谱图。

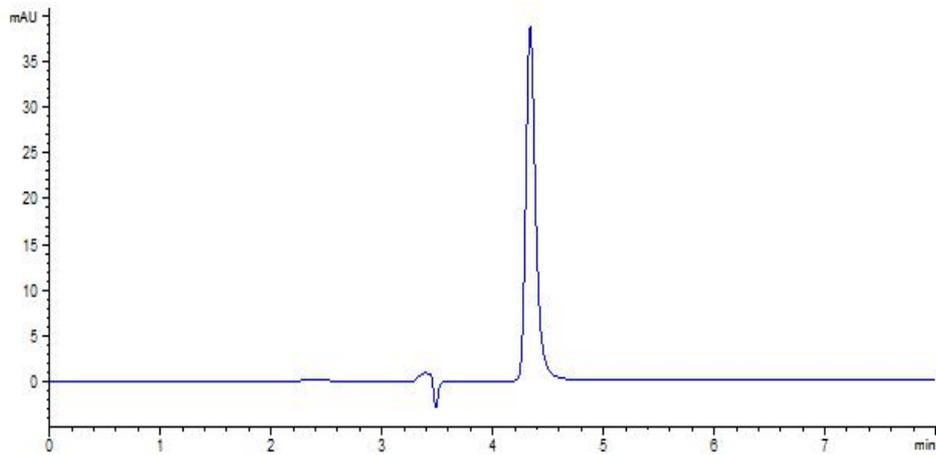


图 1 乙撑硫脲标准色谱图

9.2 定量分析

水样中乙撑硫脲的浓度按照以下公式进行计算。

$$\rho = \frac{A - a}{b} \times f \quad (1)$$

式中： ρ ——水样中乙撑硫脲的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A ——乙撑硫脲的峰面积或峰高；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

f ——水样的稀释倍数。

9.3 结果表示

当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，数据保留三位有效数字；当测定结果小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，保留到整数位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 个实验室对空白水加标乙撑硫脲浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 、 $800 \mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为： $3.0\% \sim 9.0\%$ ， $0.8\% \sim 3.1\%$ ， $0.3\% \sim 1.1\%$ ；实验

室间相对标准偏差分别为：8.0%，5.8%，3.1%；重复性限 r 为：2 $\mu\text{g/L}$ ，6 $\mu\text{g/L}$ ，17 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 为：3 $\mu\text{g/L}$ ，18 $\mu\text{g/L}$ ，72 $\mu\text{g/L}$ 。

6 个实验室对地表水加标乙撑硫脲浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~7.5%，2.7%~9.0%，0.6%~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为：8.4%，10%，4.6%；重复性限 r 为：1 $\mu\text{g/L}$ ，2 $\mu\text{g/L}$ ，4 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 为：1 $\mu\text{g/L}$ ，3 $\mu\text{g/L}$ ，8 $\mu\text{g/L}$ 。

6 个实验室对生活污水加标乙撑硫脲浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：4.0%~9.4%，0.4%~3.8%，0.4%~4.1%；实验室间相对标准偏差分别为：12%，9.5%，12%；重复性限 r 为：2 $\mu\text{g/L}$ ，3 $\mu\text{g/L}$ ，19 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 为：4 $\mu\text{g/L}$ ，13 $\mu\text{g/L}$ ，107 $\mu\text{g/L}$ 。

6 个实验室对含乙撑硫脲浓度为 42 $\mu\text{g/L}$ ~77 $\mu\text{g/L}$ 、241 $\mu\text{g/L}$ ~355 $\mu\text{g/L}$ 、371 $\mu\text{g/L}$ ~589 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：2.6%~11%，0.4%~4.6%，0.9%~3.8%；实验室间相对标准偏差分别为：25%，13%，15%；重复性限 r 为：9 $\mu\text{g/L}$ ，19 $\mu\text{g/L}$ ，30 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 为：41 $\mu\text{g/L}$ ，109 $\mu\text{g/L}$ ，202 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6 个实验室对空白水加标乙撑硫脲浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了分析测定：加标回收率分别为：100%~120%，97.0%~113%，99.0%~108%；加标回收率最终值：105% \pm 16.8%，103% \pm 12.0%，102% \pm 6.4%。

6 个实验室对地表水加标乙撑硫脲浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了分析测定：加标回收率分别为 80.6%~108%，85.2%~115%，93.1%~107%；加标回收率最终值：98.0% \pm 18.4%，102% \pm 19.3%，100% \pm 9.6%。

6 个实验室对生活污水加标乙撑硫脲浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了分析测定：加标回收率分别为：80.9%~112%，87.7%~115%，95.6%~129%；加标回收率最终值：96.6% \pm 23.4%，96.7% \pm 18.8%，104% \pm 25.0%。

6 个实验室对工业废水加标乙撑硫脲浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了测定：加标回收率分别为：83.3%~104%，75.2%~109%，71.1%~112%；加标回收率最终值：93.8% \pm 16.4%，91.9% \pm 21.4%，91.0% \pm 27.0%。

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 个样品）应至少做一个实验室空白，空白中乙撑硫脲的浓度应低于方法检出限。

11.2 初始校准

校准曲线的相关系数 \geq 0.995。

11.3 标准曲线核查

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应测定一个校准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对偏差应 \leq 15%。否则，应建立新的校准曲线。

11.4 平行样

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品）应带一个平行样，平行样的相对偏差应 $\leq 15\%$ 。

11.5 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）需做一个基体加标样，基体加标回收率应控制在 70%~130%。

12 废物处理

实验中产生的有机废液应集中收集和保管，委托有资质的单位进行处理。
