

HZ-HJ-SZ-0096

水质—1, 2—二氯苯、1, 4—二氯苯、1, 2, 4—三氯苯的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于水和废水中1, 2—二氯苯、1, 4—二氯苯、1, 2, 4—三氯苯的测定。

本方法最低检出浓度：1, 2—二氯苯为 $2\text{ }\mu\text{g/L}$ ；1, 4—二氯苯为 $5\text{ }\mu\text{g/L}$ ；1, 2, 4—三氯苯为 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

2 试剂和材料

2.1 载气：高纯氮，纯度 99.99%。

2.2 配制标准样品和试样预处理的试剂和材料。

2.2.1 石油醚：沸程 $30\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，分析纯。在色谱分析条件下无干扰峰出现，否则应经全玻璃蒸馏器进行重蒸馏。

2.2.2 硫酸： $\rho=1.84\text{g/mL}$ ，分析纯。

2.2.3 无水硫酸钠：分析纯。在 300°C 烘箱中烘烤 4h，置于干燥器中冷却至室温，装入玻璃瓶。

2.2.4 氯化钠：分析纯。

2.2.5 实验用水：二次蒸馏水。

2.2.6 异辛烷：分析纯。

2.2.7 苯：优级纯。

2.2.8 色谱标准物。

2.2.8.1 1, 2—二氯苯：色谱纯。

2.2.8.2 1, 4—二氯苯：色谱纯。

2.2.8.3 1, 2, 4—三氯苯：色谱纯。

2.2.9 储备溶液：

称取色谱标准物(2.2.8)各 100mg，分别置于 100mL 容量瓶中，用异辛烷(2.2.6)和苯(2.2.7)溶解，定容至 100 mL，储备溶液浓度为 1.00mg/mL 。

2.2.10 中间溶液：用 1mL 单标线吸管取储备溶液(2.2.9)各 1mL，置于 100mL 容量瓶中，用石油醚(2.2.1)稀释至刻度。

2.2.11 气相色谱分析用标准工作溶液：

根据 GC 检测器的灵敏度及线性要求，用石油醚(2.2.1)分别稀释中间溶液(2.2.10)，配制成几种不同浓度的标准工作溶液，在 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 避光储存，两个月内有效。

2.2.12 硫酸钠的溶液 2%(m/V)：20g 硫酸钠溶于纯水中，稀释至 1000mL。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料。

2.3.1 填充物：见 3.4 条。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂：甲苯，优级纯。

3 仪器

3.1 带电子捕获检测器的气相色谱仪。

3.2 检测器类型：ECD，采用 ^{63}Ni 放射源。

3.3 色谱柱：硬质玻璃柱，长 2m；内径 $2\sim 3\text{mm}$ 。

3.3.1 色谱柱类型：填充柱。

3.3.1.1 载体：101 白色硅烷化担体，80~100 目。

3.3.1.2 固定液：

a. 有机皂土，最高使用温度为 180°C 。

b. DC-200，最高使用温度为 200°C 。

3.3.2 涂渍固定液的方法：静态法。

3.3.3 色谱固定相：3%有机皂土+3% DC—200/101 白色硅烷化担体，80~100 目。

3.3.4 色谱柱的老化：用较低的载气流速通入氮气，在 1h 内升至 120℃，在此温度老化 8h，在老化过程中注入较浓的混合标准样品。

3.3.5 色谱柱的柱效能和分离度：在给定的条件下，色谱柱总的分离大于 0.9。

3.4 试样预处理时使用的仪器和试剂。

3.4.1 样品瓶：1000mL 具塞磨口玻璃瓶。

3.4.2 分液漏斗：500mL。

3.4.3 电动振荡器。

3.4.4 微量注射器：5 μ L。

4 试样制备

4.1 水样采集和保存方法

4.1.1 水样采集：用玻璃采集样品，样品应充满瓶子，并加盖瓶塞，不得有气泡。

4.1.2 水样保存：采集水样后应尽快分析。如不能及时分析，可在 2~5℃冰箱中保存，不得多于 7 天。

4.2 试样的预处理

4.2.1 水样处理：缓慢地摇匀水样，准确量取 250mL (或视水样浓度而定)，置于 500mL 分液漏斗中，加入 5~7g 氯化钠，使其溶解，再加入 20mL 石油醚，摇 1min 左右，注意放气，然后置于电动振荡器上振荡 10min，取下静置分层后，放出水层，萃取液供净化用。

4.2.2 萃取液净化：在萃取液中加入 2~2.5mL 硫酸(2.2.2)，开始轻轻振摇，并不断放气。静置分层后，放出硫酸层。如上反复净化，直至硫酸液清澈为止。放出硫酸层后，加入 25mL 硫酸钠溶液(2.2.12)，振摇洗涤萃取液中残存硫酸，洗涤后静止分层，放出下部水层。如上反复洗涤至溶液为中性为止。石油醚萃取液通过盛有 5g 左右无水硫酸钠的漏斗脱水(漏斗下部用玻璃棉支托无水硫酸钠)，最后用 5mL 左右石油醚洗涤漏斗。脱水后的萃取液收集于容量瓶内，定容至 25mL，供色谱分析。

注意：如萃取液发生乳化时，可加入 3~5 滴浓硫酸破乳，然后放出水层，再净化。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件

5.1.1 载气流速：60mL/min。

5.1.2 色谱柱温度：110℃。

5.1.3 汽化室及检测室温度：160℃。

5.1.4 记录仪

5.1.4.1 纸速：5mm/min。

5.1.4.2 衰减：根据样品中被测组分的响应值大小，调节记录仪的衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法：采用标准工作液单点外标峰高或峰面积计算法。

5.2.2 标准工作溶液

5.2.2.1 使用次数：使用标准样品(2.2.11)周期性的重复校准，视色谱仪的稳定性决定重复校准周期的长短。

5.2.2.2 标准工作溶液(标样)的制备：见 2.2.11。

5.2.2.3 气相色谱分析时使用校准标样的条件：

a. 校准标样的进样体积与试样进样体积相同；响应值应接近试样的响应值。

b. 调节仪器的重复性条件，一个样品连续注射进样测定两次，其峰高或峰面积相对偏差不大于 7%，即可认为仪器处于稳定状态。

c. 校准标样与试样尽可能同时进行分析，直接与单项标准比较而测定某氯苯类化合物的浓度。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式(1)校准:

$$X_i = (A_i/A_E) E_i \dots\dots\dots (1)$$

式中: X_i —试样中组分 i 的含量, mg/L;

E_i —标准溶液中组分 i 的含量, mg/L;

A_i —试样中组分 i 的色谱峰高(mm)或峰面积,

A_E —标准溶液中组分 i 的色谱峰高(mm)或峰面积。

5.3 试验

5.3.1 进样: 微量注射器进样, 进样量为 5.0 μ L。

5.3.2 纸速: 5mm/min。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图: 色谱条件见 5.1。

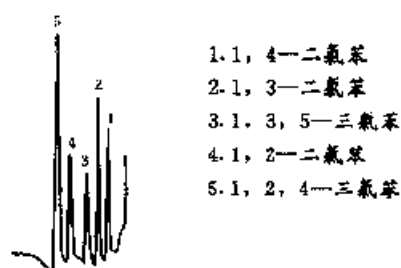


图 1 氯苯类化合物的气相色谱图

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 各组分的洗脱次序: 1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、1, 2, 4-三氯苯。

5.4.2.2 保留值: 以试样的保留时间和标样的保留时间相比较来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标样的实际保留时间变化为基准。

5.4.2.3 检验可能存在的干扰: 可采用另外极性不同的色谱柱进行分离鉴定。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰测量: 峰高或峰面积。

5.4.3.2 计算: 外标法。

水样中各组分的浓度按下式计算:

$$X_i = (E_i A_i Q_E) / (A_E Q_i K) \dots\dots\dots (2)$$

式中: X_i —水样中组分 i 的浓度, mg/L;

E_i —标样中组分 i 的浓度, mg/L;

A_E —标样测得组分 i 的峰高(mm)或峰面积;

A_i —萃取液中组分 i 的峰高(mm)或峰面积;

Q_E —标样进样体积, μ L;

Q_i —萃取液进样体积, μ L

K —浓缩系数。

$$K = V_2/V_1 \dots\dots\dots (3)$$

式中: V_2 —被萃取水样体积, mL;

V_1 —萃取液石油醚的体积, mL。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分数目及组分名称。

6.2 定量结果

根据计算公式，计算出组分的含量，结果以两位有效数字表示。

7 精密度和准确度

三个实验室在工业废水加入氯苯标准混合物，测定并计算出精密度，列于表 1 中。

表 1

化合物	测定均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
1, 4—二氯苯	0.064~0.011	0.004~0.007	3.6~10.3
1, 2—二氯苯	0.030~0.013	0.003~0.008	5.9~9.7
1, 2, 4—三氯苯	0.015~0.016	0.001~0.002	6.5~11.1

三个实验室分别对工业废水进行加标回收率测定，加标回收率 1, 4—二氯苯 0.064~0.16mg/L 为 85~98%；1, 2—二氯苯 0.032~0.064mg/L 为 87~99%；1, 2, 4—三氯苯 0.016~0.040mg/L 为 77~99%。

注：其它二氯苯、三氯苯和四氯苯的测定也可以采用本方法。

8 参考文献

GB/T 17131-1997。