

**HZ-HJ-SZ-0077**

**水质—梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定—气相色谱法**

**1 范围**

本方法适用于弹药装药工业废水中梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)和地恩梯(DNT)的测定。水中其他类炸药、油类等污染物,均不干扰测定。

本方法测定范围:梯恩梯 0.02~0.40mg/L;黑索今 0.20~4.00mg/L;地恩梯 0.01~0.15mg/L。

本方法最低检出限:梯恩梯 0.02mg/L;黑索今 0.10mg/L;地恩梯 0.01mg/L。

**2 试剂和材料**

2.1 载气:氮气,高纯(99.99%),用 5Å 分子筛净化管净化。

2.2 配制标准溶液和试样预处理时使用的试剂和材料。

2.2.1 梯恩梯:学名三硝基甲苯  $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]$ ,工业品经乙醇二次重结晶。

2.2.2 黑索今:学名环三亚甲基三硝铵  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3(\text{NO}_2)_3]$ ,工业品经丙酮二次重结晶。

2.2.3 地恩梯:学名二硝基甲苯  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)$ ,色谱纯。

2.2.4 1, 5-二硝基萘(1, 5-DNN);色谱纯。

2.2.5 苯:分析纯。

2.2.6 丙酮:分析纯。

**3 仪器**

3.1 气相色谱仪:备有放射源  $^{63}\text{Ni}$  电子捕获检测器。

3.2 进样器:10μL 微量注射器。

3.3 色谱柱:

3.3.1 色谱柱类型:石英玻璃填充柱,长 1.5m,内径 2~3mm。

3.3.2 填充物:

3.3.2.1 载体:chromosorb GAW—DMCS60~80 目。

3.3.2.2 固定液:QF—1(三氟丙基甲基聚硅氧烷)。

3.3.2.3 液相载荷量:3%/QF—1。

3.3.2.4 涂渍固定液方法:称取 0.3g 固定液(QF—1),置于小烧杯中,用丙酮溶解,其丙酮量需刚好浸没 10g 担体,常温下挥发至干,180℃ 下烘干 2h,备用。

3.3.2.5 填充色谱柱。

3.3.2.6 色谱柱的老化:将填好的色谱柱安装在色谱仪进样口上,出口不接检测器,用较小载气流通气,柱箱维持 230℃,老化 48h,接检测器继续老化至基线走直为止。

3.4 检测器:电子捕获检测器,具有  $^{63}\text{Ni}$  放射源。

3.5 记录器:能与气相色谱仪匹配的记录器。

3.6 分液漏斗:60mL。

**4 试样制备**

4.1 采样方法和贮存方法

4.1.1 采样地点为工厂废水总排放口。采样容器为硬质棕色玻璃容器。使用连续采样器取 24h 平均值,间歇采样时,事先摸清待测物浓度随时间变化的规律,合理安排采样周期,然后将 24h 内所采集水样等量混合,采样体积为 1000mL。

4.1.2 采集的水样于 2~5℃ 避光保存,存放时间不得超过 5 天。

**5 操作步骤**

5.1 色谱测定条件

5.1.1 汽化室温度:210~220℃。

5.1.2 柱烘箱温度:180~190℃。

5.1.3 检测器温度：250~270℃，检测器出口导出室外。

5.1.4 载气流速：110~120mL/min。

5.1.5 补充载气流速：30~50mL/min。

5.1.6 记录器衰减：根据基线和试样中被测物含量调节。

5.1.7 记录器纸速：5mm/min。

## 5.2 校准

### 5.2.1 标准溶液的制备

5.2.1.1 梯恩梯 (100.0mg/L)、黑索今 (20.0 mg/L)、地恩梯 (100.0 mg/L) 标准贮备溶液的配制：分别称取梯恩梯 0.1000g、黑索今 0.0200g、地恩梯 0.1000g，各用少量丙酮(20~50mL)溶解，分别移至盛有约 500mL 蒸馏水的烧杯中，在约 50℃水浴上除去丙酮，冷却至室温后移入 1000mL 棕色容量瓶中，加蒸馏水至刻线，摇匀。

5.2.1.2 1, 5-二硝基萘标准溶液的配制：1.0 mg/L。称取 1, 5-二硝基萘 0.0250g，用丙酮溶液置于 25mL 容量瓶中，并稀释至刻线，摇匀。用 1.0mL 移液管准确吸取 5.0mL，置于盛有约 500mL 水的烧杯中，在约 50℃水浴上除去丙酮，冷却至室温后移入 1000mL 棕色容量瓶中，加蒸馏水至刻线，摇匀。

5.2.1.3 标准溶液的贮存：标准溶液应避光保存于 2~5℃的冰箱中，其有效期为一个月。

### 5.2.2 内标校正曲线的绘制

用梯恩梯、黑索今、地恩梯标准贮备液，分别按各自测定的线性范围内的不同浓度，配制混合的系列标准溶液，定量加入 1, 5-二硝基萘(其量不能超出它的线性范围)于系列标准溶液中，按 5.3.1 萃取，定量注入色谱仪测定。以被测物与内标物峰面积(或峰高)之比为纵坐标，标准溶液浓度为横坐标，分别绘制梯恩梯、黑索今、地恩梯内标校正曲线。

## 5.3 方法校准与计算

采用内标校正曲线法或外标法。

### 5.3.1 内标校正曲线法

5.3.1.1 内标校正曲线法试样的制备：准确吸取普通滤纸过滤后的水样 10.0mL(待测物浓度超出检测器线性范围，应先稀释适当倍数)，置于 60mL 分液漏斗，加入 1.0mg/L 的 1, 5-二硝基萘标准贮备溶液 0.10mL，摇匀。加入苯 5.0mL，在振荡器上振荡 2min，静置 15min，苯相放入 10mL 容量瓶中，另用 5.0mL 苯清洗用过的分液漏斗后，放入盛有水相的分液漏斗中，进行二次萃取，合并两次的苯萃取液，备色谱进样测定。

### 5.3.1.2 计算

$$X_i = K \cdot E_i \dots\dots\dots(1)$$

式中：  $X_i$ —水样中组分 i 的含量；

$E_i$ —由内标校正曲线查出水样中组分 i 的含量，mg/L；

K—水样稀释倍数。

### 5.3.2 外标法

5.3.2.1 外标法试样的制备：按 5.3.1 制备被测物水样(不加入内标物)，同时制备与之浓度相近的标准水样的苯萃取液，定量交替注入色谱仪测定。若超出线性范围，应稀释适当倍数。

### 5.3.2.2 计算：

$$X_i = K \cdot E_i \cdot \frac{A_i}{A_E} \dots\dots\dots(2)$$

式中：  $X_i$ —水样中组分 i 的含量，mg/L；

$E_i$ —标准水样中组分 i 的含量，mg/L；

$A_i$ —水样中组分 i 的峰面积， $\text{cm}^2$ ；

$A_E$ —标准水样中组分  $i$  的峰面积,  $\text{cm}^2$ ;

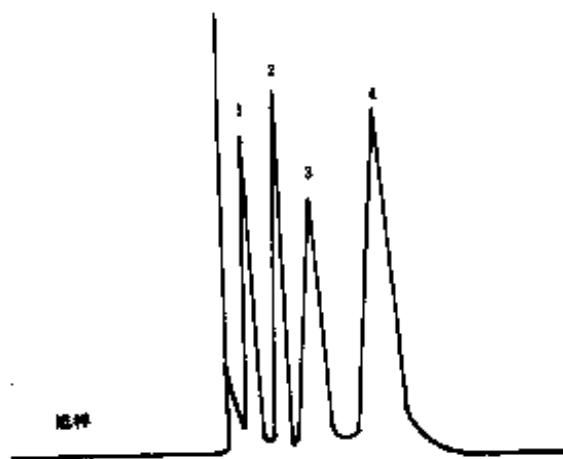
$K$ —水样稀释倍数。

#### 5.4 试验

5.4.1 进样: 按规定的色谱条件, 将经过预处理的水样苯萃取液, 用微量注射器定量进样。

5.4.2 进样量: 1~2  $\mu\text{L}$ 。

#### 5.5 色谱图的考察。



标准溶液色谱图

1—DNT; 2—TNT; 3—1, 5—DNN; 4—RDX

### 6 结果计算

#### 6.1 定性结果

根据标准溶液色谱图保留时间值确定水样中梯恩梯、黑索今和地恩梯。

#### 6.2 定量结果

6.2.1 重复性相对标准偏差不大于: 梯恩梯 2.1%; 黑索今 4.4%; 地恩梯 2.8%。

6.2.2 再现性相对标准偏差不大于: 梯恩梯 3.1%; 黑索今 7.4%; 地恩梯 5.0%。

#### 6.2.3 准确度

加标回收率, 梯恩梯 97.1%~104.0%; 黑索今 90.0%~95.7%; 地恩梯 99.0%~107.0%。

### 7 参考文献

GB/T 13904-1992。