

HZ-HJ-SZ-0063

水质—硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于地表水、工业废水和地下水中硝基苯、硝基甲苯(o-MNT、m-MNT、p-MNT)、硝基氯苯(m-硝基氯苯、p-硝基氯苯、o-硝基氯苯)、二硝基甲苯(2, 6-DNT、2, 5-DNT、2, 4-DNT)、2, 4—二硝基氯苯的测定。

本方法是将水样用硫酸酸化(或酸化、蒸馏)、苯萃取后用带电子捕获检测器的气相色谱法测定。

本方法最低检出浓度($\mu\text{g/L}$): 一硝基苯类为 0.2; DNT 类为 0.3。

样品中的有机氯农药(六六六、滴滴涕)、卤代烃(如三氯甲烷等)在电子捕获检测器上也有响应, 因保留时间不同, 对方法无干扰; 利用一硝基苯类化合物(1.1)能随水蒸气同时蒸发的特点, 采用“蒸馏—苯萃取法”(见 4.3.1.2), 可使干扰物质(不易随水蒸气同时蒸发的)被除掉或大量减少。

2 试剂和材料

2.1 载气: 氮气, 纯度 99.99%, 含氧量小于 5ppm。

2.2 配制标准样品和试样预处理时的试剂和材料:

2.2.1 苯: 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 实验用水: 蒸馏水再经苯(2.2.1)洗涤。

2.2.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4): 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 色谱标准物:

2.2.4.1 硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯七种一硝基苯类化合物, 纯度均 $>99\%$ 。

2.2.4.2 二硝基甲苯类: 2, 4—DNT、2, 6—DNT、2, 5—DNT、3, 5—DNT、2, 4—二硝基氯苯, 纯度均为 99%。

2.2.5 储备溶液:

称取标准物(2.2.4)各 100mg, 准确至 1mg, 分别置于 100mL 容量瓶中, 用苯(2.2.1)溶解, 定容至 100 mL, 在 4°C 下避光储存, 可保存半年。

2.2.6 中间溶液:

2.2.6.1 一硝基苯类: 用 1mL 无分度移液管取一硝基苯类七种储备溶液(2.2.5)各 1mL, 置于 100 mL 容量瓶中, 用苯(2.2.1)稀释至刻度。

2.2.6.2 二硝基甲苯类: 用 1mL 无分度移液管取二硝基甲苯储备溶液(2.2.5)(2, 6—DNT、2, 5—DNT、2, 4—DNT、3, 5—DNT、2, 4—二硝基氯苯)各 1mL, 置于 100 mL 容量瓶中, 用苯(2.2.1)稀释至刻度。

2.2.7 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, 用苯(2.2.1)分别稀释中间溶液(2.2.6.1)和(2.2.6.2), 各配制成几种不同浓度的标准工作溶液, 在 4°C 避光储存, 两个月内有效。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料:

2.3.1 色谱柱和填充物: 见 3.5 条。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂: 三氯甲烷或二氯甲烷, 均为分析纯。

3 仪器

3.1 仪器主件和主要部件: 带电子捕获检查器气相色谱仪; 与仪器匹配的记录仪或专用数字微处理机等。

3.2 控制载气流量的压力表及流量计。

3.3 全玻璃系统进样器。

3.4 检测器类型：ECD，采用 ^{63}Ni 放射源或高温 ^3H 放射源。

3.5 色谱柱：硬质玻璃柱，长 1.8~2.0m；内径 2.5~3.5mm。

3.5.1 色谱柱类型：填充柱。

3.5.1.1 载体：Chromosorb WHP80~100 目（或 60~80 目）。

3.5.1.2 固定液：

a. PEGA(己二酸乙二醇聚酯)，最高使用温度为 220℃。

b. FFAP，最高使用温度为 270℃。

3.5.2 涂渍固定液的方法：静态法。

3.5.3 色谱固定相：

3.5.3.1 柱 a: 5%PEGA Chromosorb WHP80~100 目。

3.5.3.2 柱 b: 5%FFAP Chromosorb WHP80~100 目。

3.5.4 色谱柱的老化：

3.5.4.1 柱 a (3.5.5.1)：在不通氮气流下加温 100℃，6h；在氮气流(20~30mL/min)下，分别连续在 120℃老化 4h、170℃老化 8h 和 210℃老化 8h。

3.5.4.2 柱 b (3.5.5.2)：在不通氮气流下加温 100℃老化 24h，然后在 230℃通氮气(20~30mL/min)老化 24h。

3.5.5 色谱柱的柱效能和分离度：

在给定条件下，色谱柱总的分离效能大于 0.9。

3.6 试样预处理时使用的仪器和试剂：

3.6.1 样品瓶：1000mL 具塞磨口玻璃瓶。

3.6.2 分液漏斗：100mL、500mL。

3.6.3 全玻璃蒸馏装置：500mL 蒸馏瓶和与之配套的冷凝管及磨口弯管接口。

3.6.4 微量注射器：10 μL 、5 μL 。

3.6.5 具塞磨口离心管，5mL。

3.6.6 无水硫酸钠干燥柱：内径 0.6~0.8cm，带活塞玻璃柱，内装填 2g 无水硫酸钠(2.2.3)，柱下端用玻璃棉固定。

3.6.7 玻璃棉：经硅烷化。

3.6.8 硫酸(1+3)：所用水为(2.2.2)。

4 试样制备

4.1 样品性质

4.1.1 样品名称和状态：水样品，液体。

4.1.2 样品的稳定性：水中硝基苯类化合物不够稳定，一硝基苯类(2.2.4.1)易挥发；硝基氯苯、2, 4—DNT、2, 6—DNT、2, 5—DNT 等化学性质不稳定，见光易起变化，应避光低温保存。

4.2 水样采集和储存方法

4.2.1 水样收集在样品瓶(3.6.1)中，7 天内完成萃取，从采集到萃取前，在 4℃下避光保存，萃取后 40 天内完成分析。

4.3 试样的预处理

4.3.1 水样的萃取和净化：视水样的不同情况，分别按如下处理。

4.3.1.1 苯直接萃取法：

适用对象：含硝基苯类化合物(1.1)浓度较高(1.0 $\mu\text{g/L}$ 以上)，所含干扰杂质的成分不复杂的工业废水的分析。

操作步骤：摇匀水样，准确量取一定量(10~250mL)置入 500mL 分液漏斗，加入 25.0mL 苯(2.2.1)，摇动，放出气体，再振荡萃取 3~5min，静置 5~10min，两相分层，弃去水相，将苯液通过无水硫酸钠柱(3.6.6)干燥后，移取 2~3mL，置入事先盛有少许无水硫酸钠(2.2.3)的具塞离心管(3.6.5)中，备色谱分析用。

4.3.1.2 蒸馏—苯萃取法：

适用对象：含杂质成分复杂的工业废水和地面水中一硝基类化合物(1.1)或 2, 6—DNT、2, 5—DNT 的分析。

操作步骤：摇匀水样，用 250mL 量筒量取 250 mL，置入于 500 mL 蒸馏瓶(3.6.3)中，加水(2.2.2)至 300 mL、玻璃珠数粒，装上冷凝管，在电炉上加热蒸馏，收集馏出液 160 mL 于 250 mL 容量瓶中，加入苯(2.2.1) 5.0 mL，振摇 3~5min，静置 5min，从瓶口加入实验用水至液面距离瓶口面 1~1.5cm 处，静置分层，然后从瓶口缓缓加入无水硫酸钠(2.2.3)1~2g，待其通过苯层沉入水层后，移出苯萃取液 1~2 mL，置于事先盛有少许无水硫酸钠(2.2.3)的具塞离心管(5 mL)(3.6.5)中，备色谱分析用。

注：①如水样浓度很大时，可稀释后测定，或用苯萃取后稀释测定。

②水样预处理时使用的苯有毒，且易挥发着火，操作时应注意在通风橱中进行。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件

见表 1。

表 1 气相色谱条件

柱 号	柱 a: PEGA 柱		柱 b: FFAP 柱	
	160℃	190℃	160℃	190℃
分析对象	硝基苯		硝基苯	
	o-MNT	2, 6-DNT	o-MNT	2, 6-DNT
	m-MNT	2, 5-DNT	m-MNT	2, 5-DNT
	p-MNT	2, 4-DNT	p-MNT	2, 4-DNT
	m-硝基氯苯	3, 5-DNT	m-硝基氯苯	3, 5-DNT
	p-硝基氯苯	2, 4-二硝基氯苯	p-硝基氯苯	2, 4-二硝基氯苯
	o-硝基氯苯	3, 4-DNT	o-硝基氯苯	3, 4-DNT
检测器	ECD ^{63}Ni (或 ^3H)		ECD ^{63}Ni (或 ^3H)	
温 度	240℃ (220℃)		240℃ (220℃)	
载气流速	30mL/min	50mL/min	30mL/min	50mL/min
色谱图	见图 1	见图 2		

5.2 校准

5.2.1 方法

采用标准工作液单点外标峰高计算法。

5.2.2 标准工作溶液

5.2.2.1 使用次数：使用标准样品(2.2.7)周期性的重复校准，视色谱柱的稳定性能状况，决定重复校准周期的长短。一般测定一批试样后，带标样平行测定两次，进行校准。

5.2.2.2 标准工作溶液(标样)的制备：见 2.2.7。

5.2.2.3 气相色谱分析时使用标准标样的条件：

a. 校准标样的进样体积与试样的进样体积相同；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硝基苯类化合物的浓度。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式(1)校准：

$$X_i = E_i \frac{h_i}{h_E} \dots\dots\dots (1)$$

式中: X_i —试样中组分 i 的含量, $\mu\text{g/L}$;
 E_i —标准样品中组分 i 的含量, $\mu\text{g/L}$;
 h_i —试样中组分 i 的色谱峰高, mm ;
 h_E —标准样品中组分 i 的色谱峰高, mm 。

5.3 试验

5.3.1 进样: 注射器进样, 一次进样时为 $5\mu\text{L}$ 。

5.3.2 记录: 记录仪量程为 5mV ; 纸速, 5mm/min 。
 (亦可采用专用微处理机代替记录仪。)

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图



图1 七种一硝基苯类化合物气相色谱图
 1—硝基苯; 2—o—硝基甲苯; 3—m—硝基甲苯;
 4—p—硝基甲苯; 5—m—硝基氯苯
 6—p—硝基氯苯; 7—o—硝基氯苯

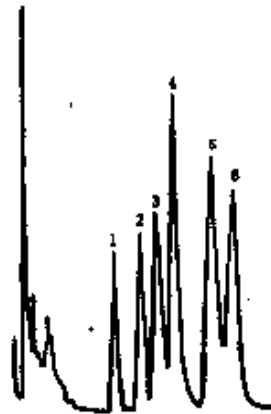


图2 二硝基苯类化合物气相色谱图
 1—2, 6—二硝基甲苯; 2—2, 5—二硝基甲苯;
 3—2, 4—二硝基甲苯; 4—2, 3—二硝基甲苯
 5—3, 5—二硝基甲苯; 6—2, 4—二硝基氯苯

5.4.1 气相色谱条件: 见表 1。

5.4.1.2 标准色谱图: 见图 1 和图 2。

5.4.1.3 组分出峰次序: PEGA 柱和 FFAP 柱相同。

硝基苯、o—硝基甲苯、m—硝基甲苯、p—硝基甲苯、m—硝基氯苯、p—硝基氯苯、o—硝基氯苯、2, 6—DNT、2, 5—DNT、2, 4—DNT、3, 5—DNT、2, 4—二硝基氯苯和 3, 4—DNT。

5.4.2 定性分析

水样中可能共存的有机氯农药(六六六、DDT)卤代烃类、氯苯等有机化合物在电子捕获检测器上虽有响应, 但因保留时间的不同, 对方法无干扰。定性分析亦可用另外的色谱柱进行分离鉴定。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰高的测量

以峰的起点和终点的连线作峰底, 以峰高极大值点对时间轴作垂线, 对应的时间即保留时间, 线段的长(mm)即为峰高。

5.4.3.2 计算：外标法

水样中各组分浓度按式(2)计算：

$$X(\text{mg/L}) = \frac{E_i h_i Q_E}{h_E Q_i K} \dots\dots\dots (2)$$

式中： E_i —标样中组分 i 的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 h_E —标样测得组分 i 的峰高，mm；
 h_i —水样测得组分 i 的峰高，mm；
 Q_E —标样进样体积， μL ；
 Q_i —水样萃取液进样体积， μL ；
 K —浓缩系数。

$$K = \frac{V_2(\text{被萃取水样的体积, mL})}{V_1(\text{萃取液苯的体积, mL})} \dots\dots\dots (3)$$

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图中各组分的保留时间，确定被测试样中出现的组分的数目和组分名称。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法

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。

6.2.2 精密度

对七种一硝基苯类化合物(2.2.4.1)，五个实验室分别六次重复测定的结果：含量 $\leq 1 \mu\text{g/L}$ 时，标准差(S)为 0~0.084 $\mu\text{g/L}$ ；含量为 1~15 $\mu\text{g/L}$ 时，标准差为 0.05~0.5 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 $\leq 6\%$ ；含量为 15~60 $\mu\text{g/L}$ 时，标准差 $\leq 0.3 \mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 $\leq 4\%$ 。

对四种二硝基苯类化合物，三个实验室分别进行六次重复测定的结果：含量为 0.1~20 $\mu\text{g/L}$ 时；相对标准偏差 $\leq 5\%$ ；含量为 20~200 $\mu\text{g/L}$ 时；相对标准偏差 $\leq 1.5\%$ 。

6.2.3 准确度

本方法对十一种硝基苯类化合物的准确度为：硝基苯、硝基甲苯(o-, m- 或 p-MNT)、m-, p- 或 o-硝基氯苯、二硝基甲苯(2, 6-DNT, 2, 5-DNT, 2, 4-DNT)和 2, 4-二硝基氯苯等，浓度在 0.15~300 $\mu\text{g/L}$ 时，回收率均在 84%~118%的范围内(采用蒸馏—苯萃取法前处理时，2, 4-二硝基氯苯回收率为 64%)。

7 参考文献

GB 13194-1991。

附录 A

实施本方法的几点说明 (参考件)

A1 本方法采用苯为萃取溶剂，若采用苯—乙醚(98: 2, V/V)为萃取剂，效果更好；采用超声波均化，更快速有效。

A2 本方法使用的固定液 PEGA，被认为是“通用型气相色谱优选固定液”，对所选定的分析对象，有较好的分离效果；采用 FFAP 柱代替 PEGA 柱使用，效果很好(见表 A1)。采用 DEGA 柱，除对本方法中拟定的七种一硝基苯类化合物有较好的分离外，当 o-, m- 或 p-硝基乙苯同时存在时，可同时得到较好的分离。但 DEGA 固定液最高使用温度较低(150℃)，对分析 DNT 类化合物不理想，采用 OV—225 柱时，对 DNT 和 TNT 类化合物的分离测定，效果较

表 A1 七种硝基苯类化合物在色谱柱上的保留时间 (min)

化 合 物	PEGA 柱 (3.5.9.1)	FFAP 柱 (3.5.9.2)
硝基苯	3.05	3.09
o-硝基甲苯	3.56	3.50
m-硝基甲苯	4.41	4.15
p-硝基甲苯	4.98	4.70
m-硝基氯苯	5.48	5.16
p-硝基氯苯	6.23	5.88
o-硝基氯苯	7.08	7.26

好。

A3 本方法灵敏度高。采用简便的“先定容的苯萃取法”或“蒸馏—苯萃取法”前处理，即可满足我国现行地面水中最高允许浓度(50 μ g/L 硝基氯苯)监测分析的要求。

蒸馏—苯萃取法的回收率：硝基苯、o-、m-或 p-MNT、m-、p-或 o-硝基氯苯和 2, 6-DNT、2, 5-DNT、2, 4-DNT、3, 5-DNT 的回收率为 84%~102%，而 2, 4—二硝基氯苯为 64%。

鉴于硝基苯类化合物(1.1)除 2, 4-二硝基氯苯外能随水蒸汽蒸馏的特性，可借助待测水样在蒸馏前、后所测出的色谱峰的变化情况，来充实方法的定性分析(见图 A1)。

A4 本方法测定水中一硝基苯类(1.1)和 DNT 类化合物的色谱分析条件，仅柱温有所不同；前者选定为 160℃(或 150℃)；后者选定为 190℃，在实际色谱分析时，应注意先测定后者(DNT)再测定一硝基苯类。色谱分析亦可采用程序升温进行，其色谱条件和色谱图见图 A2。

A5 鉴于色谱法日益飞跃进展，允许分析人员作某些变更(如柱温的选择等)以改善分离效果，但要求分析人员必须进行准确度和精密实验，取得可接受的准确度后方可应用。

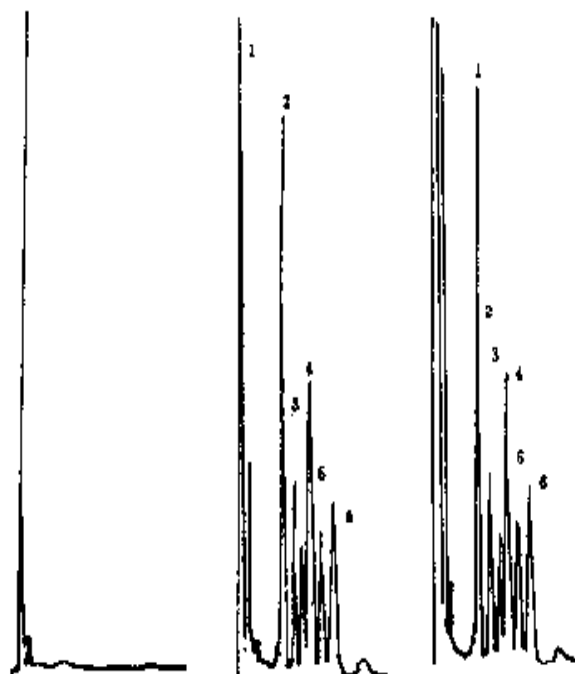


图 A1 硝基苯类化合物标准水样分别经苯直接萃取法和蒸馏萃取法分析色谱图

- a. 水标样蒸馏扣残剩液中分析色谱图；
b. “蒸馏—苯萃取法”分析色谱图；
c. “苯直接萃取法”分析色谱图

色谱条件:

柱: 5%FFAP Chromosorb WHP80~100 目。

柱温: 初温 160℃保留 8min, 以 40℃/min 速率上升至 210℃保持 10min。

检测器: ECD⁶³Ni 温度为 250℃。

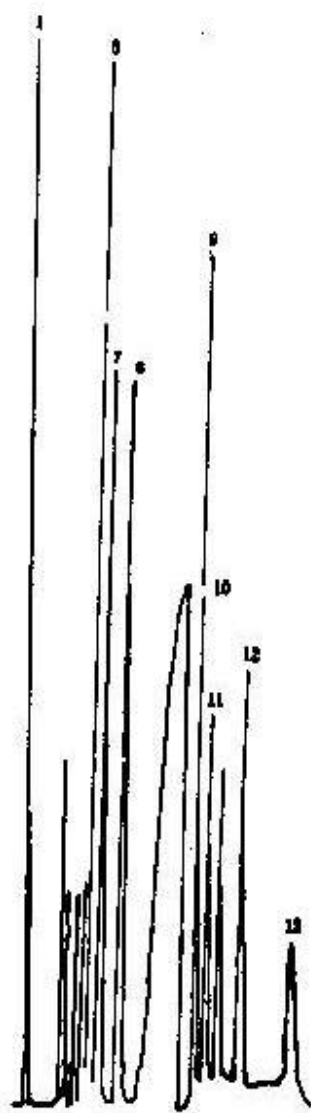


图 A2 硝基苯类化合物气相色谱图

1—苯; 2—硝基苯; 3—o-MNT; 4—m-MNT;
5—p-MNT; 6—m-硝基氯苯; 7—p-硝基氯苯;
8—o-硝基氯苯; 9—2, 6-DNT; 10—2, 5-DNT;
11—2, 4-DNT; 12—2, 4-二硝基氯苯; 13—3, 4-DNT