

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 74—2001

水质 氯苯的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of
chlorobenzene—Gas chromatography

2001-09-29 发布

2002-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

为了配合《污水综合排放标准》等有关标准的贯彻实施,制定本标准。

本标准适用于地表水、地下水及废水中氯苯的测定。

本标准为首次制订。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准委托国家环境监测总站负责解释。

水质 氯苯的测定 气相色谱法

1 范围

本标准适用于地表水、地下水及废水中氯苯的测定。

本标准用二硫化碳萃取水中氯苯,萃取液直接或者经浓缩后注入附有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分析测定。

当水样为 100 mL 时,方法最低检出浓度 0.01 mg/L。

采用二硫化碳溶剂萃取水中氯苯进行气相色谱仪分析,苯系物,氯苯类化合物为常见的干扰物质。

本方法可将苯系物,氯苯类化合物有效地分离,而不干扰氯苯的定量测定。

2 试剂和材料

2.1 载气和辅助气体

2.1.1 载气:氮气,纯度 99.99%。

2.1.2 燃烧气:氢气,纯度 99.99%。

2.1.3 助燃气:空气。

2.2 配制标准样品和试样预处理的试剂和材料

2.2.1 氯苯(C_6H_5Cl):色谱纯。

2.2.2 二硫化碳(CS_2):分析纯,经色谱测定无干扰峰,如有干扰峰存在,使用前做提纯处理。

2.2.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4):在 300℃烘箱中烘烤 4 h,放入干燥器,冷至室温,装入玻璃瓶备用。

2.2.4 氯化钠($NaCl$):分析纯。

2.2.5 氯仿($CHCl_3$):分析纯。

2.2.6 丙酮(CH_3COCH_3):分析纯。

2.2.7 甲醇(CH_3OH):优级纯。

2.2.8 乙醇(C_2H_5OH):优级纯。

2.2.9 玻璃棉(过滤用):在索氏提取器上用丙酮提取 4 h,晾干后备用。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物参考(3.3)有关的内容。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂,氯仿(2.2.5)。

3 仪器

3.1 气相色谱仪,配有氢火焰离子化检测器。

3.2 记录器:与仪器相匹配的记录仪。

3.3 色谱柱

3.3.1 色谱柱类型及特征:不锈钢(玻璃)色谱柱,长 3 m,内径 3 mm。

3.3.2 填充物

3.3.2.1 载体 chromosorb W (AW-DMCS)60~80 目。

3.3.2.2 固定液:SE-30(甲基硅酮),最高使用温度 280℃。

3.3.2.3 液相载荷量:SE-30 为 10%。

3.3.2.4 涂渍固定液的方法:在天平上称量占涂渍好担体重量 10%的 SE-30 置于小烧杯中,用氯仿溶

解,其量需足够浸没担体,将溶液转移到圆底烧瓶中,加入称量好的欲涂渍的担体,安装上冷凝管,在电热套上加热回流 1 h,然后拔下冷凝管,将其氯仿挥发掉。最后将担体放在培养皿中,用红外灯烤干备用。

3.3.3 色谱柱的填充方法:将色谱柱的尾端(接检测器一端),用硅烷化玻璃棉塞住,接通真空泵。另一端通过软管接一漏斗,将固定相徐徐倾入色谱柱内。在装填固定相的同时开动真空泵抽气,并振动色谱柱,使固定相在色谱柱内填充紧密。装填完毕后,用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱的另一端。

3.3.4 柱子的老化:将填充好的色谱柱接在仪器进样口上,另一端不接,用较低流速通入氮气。温度维持 250℃,老化 24 h。接上检测器后设置使用条件,如基线稳定即可使用。

3.4 试样预处理时使用的仪器

3.4.1 样品瓶:1 L 玻璃细口瓶,具磨口瓶塞。

3.4.2 蒸发浓缩器:K-D 式,具有 1 mL 刻度的底瓶的浓缩瓶。

3.4.3 分液漏斗:250 mL。

3.4.4 量筒:100 mL,10 mL,5 mL。

3.4.5 微量注射器:1 μ L,5 μ L。

4 样品

4.1 样品性质:液体水样。

4.2 水样采集及贮存方法:采集的样品要求在到达实验室之前,不使其变质或受到污染。水样用玻璃瓶(3.4.1)采集。在采集前用水样将取样瓶洗涤 2~3 次,样品应充满瓶子,加盖密封,不得有气泡。采集后应尽快分析,如不能及时分析,可在 2~5℃ 冰箱中保存,不得多于 7 d。

4.3 试样的预处理:取均匀水样 100 mL 置于 250 mL 分液漏斗中,加入 3 g 氯化钠,用 12 mL 二硫化碳作两次(8 mL,4 mL)萃取,充分振摇 5 min,并注意放气,合并萃取液经无水硫酸钠干燥,收集到 1.0 mL 刻度浓缩瓶中,再用少量溶剂洗涤分液漏斗和无水硫酸钠层。在 40℃ 以下用 K-D 浓缩器浓缩至 0.5 mL。

当水样中的氯苯含量较高时,可以不用 K-D 浓缩器。萃取液经无水硫酸钠干燥后定容至刻度,供测定用。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件

5.1.1 汽化室温度:200℃。

5.1.2 柱温:100℃。

5.1.3 检测器温度:200℃。

5.1.4 载气流速:40 mL/min。

5.1.5 氢气流速:50 mL/min。

5.1.6 空气流速:500 mL/min。

5.1.7 记录仪纸速:5 mm/min。

5.1.8 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:采样标准工作液单点外标的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

a) 用于测定校正因子的标准工作溶液,仅用一次。

b) 每次分析时使用的标准样品,按 4.3 制备。

5.2.2.2 标准工作溶液制备方法

- a) 储备溶液:称取 100 mg 氯苯(2.2.1),于 100 mL 容量瓶中,用甲醇(2.2.7)溶解,定容并混匀,该储备溶液的浓度为 1 000 mg/L。
- b) 中间溶液:用 10 mL 单标线吸管取储备液 10 mL,置于 100 mL 容量瓶中,用乙醇(2.2.8)定容,该中间溶液的浓度为 100.0 mg/L。
- c) 气相色谱分析用标准工作溶液:根据 GC 检测器的灵敏度和及线性要求,用乙醇(2.2.8)稀释中间溶液,配制成几种不同浓度的标准工作溶液,现用现配制。

5.2.2.3 气相色谱分析时使用标准样品的条件

- a) 标准样品进样体积与试样进样体积相同,并在同一次分析中进行。
- b) 标准样品的响应值应接近试样的响应值。
- c) 仪器的重复性条件:一个样品连续注射进样两次,其峰高或峰面积相对偏差不大于 5%,即可认为仪器处于稳定状态。

5.3 试验

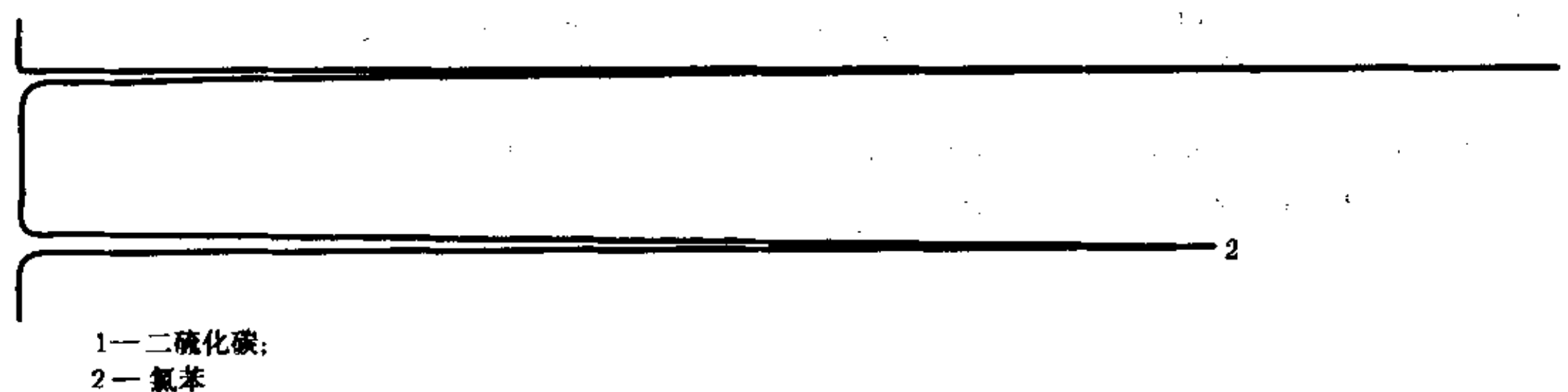
5.3.1 进样:微量注射器进样。

5.3.2 进样量:1~2 μ L。

5.4 色谱图的考查

5.4.1 标准色谱图

在最佳操作条件下的标准色谱图见下图。



5.4.2 定性分析

5.4.2.1 组分的出峰顺序:二硫化碳,氯苯。

5.4.2.2 保留值:以试样的相对保留时间和标样的相对保留时间比较来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当于测定标样的实际保留时间变化为基准。

5.4.2.3 鉴定的辅助方法:用另一根极性不同的色谱柱进行分离鉴定,如 10% PEG-20M。

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。

水样中氯苯的浓度按以下公式计算:

$$X = AE/A_E K$$

式中:

X ——试样中氯苯的浓度,mg/L;

E ——标样中氯苯的浓度,mg/L;

A_E ——标样测得氯苯的峰高(mm)或峰面积;

A ——萃取液中氯苯的峰高(mm)或峰面积;

K ——浓缩系数:

$$K = V_2/V_1$$

式中:

V_2 ——被萃取水样体积,mL;

V_1 ——萃取液二硫化碳的体积,mL。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准溶液色谱图中氯苯的相对保留时间,确定被测试样中的氯苯。

6.2 定量结果

6.2.1 根据计算公式,计算出水样中氯苯的含量,结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密度:四个实验室测定浓度为 0.40 mg/L 的水样,再现性相对标准差为 4.1%;重复性相对标准差为 3.9%。

6.2.3 准确度:四个实验室分别对工业废水进行加标回收率测定,对浓度范围为 0.02~0.50 mg/L 的废水进行加标测定,其回收率为 83%~105%。

附 录 A

二硫化碳的提纯处理

在 500 mL 分液漏斗中加 200 mL 二硫化碳,加入 1 : 100 的甲醛-硫酸溶液 20 mL,多次萃取直至硫酸层无色为止。向净化后的二硫化碳中加 20 mL 2% 硫酸钠水溶液洗至中性。二硫化碳用无水硫酸钠干燥,重蒸后备用。
