



中华人民共和国国家标准

GB ××××-××××

代替 GB/T 17131-1997

水质 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯的测定
顶空或吹扫捕集/气相色谱法

Water quality—Determination of 1,2-dichlorobenzene, 1,4-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene—HS-GC-ECD/PT-GC-ECD

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

发布

国家质量监督检验检疫总局
环 境 保 护 部

目 次

前 言	II
1 适用范围	2
2 规范性引用文件	2
3 术语和定义	2
4 方法原理	2
5 试剂	2
6 仪器、设备	3
7 样品采集处理	5
8 分析步骤	6
9 干扰及消除	7
10 结果的表示	7
11 精密度和准确度	7
12 注意事项	7

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，规范水和废水中氯苯的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水和废水中 1, 2-二氯苯、1, 4-二氯苯、1, 2, 4-三氯苯的顶空或吹扫捕集/气相色谱法。

本标准改进了水样的预处理方法，用顶空或吹扫捕集代替石油醚萃取，减少待测目标物的损失；减少废液的产生，提高分析灵敏度。

自本标准实施之日起，GB/T 17131-1997 废止。

本标准为指导性标准。

本标准由环境保护部科技标准司组织制定。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、辽宁省环境监测中心站。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯的测定

顶空或吹扫捕集/气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水和废水中 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯的顶空或吹扫捕集/气相色谱法。

本标准适用于水和废水中 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯的测定。

本标准的最低检出限 ($\mu\text{g/L}$)：1,2-二氯苯 0.10、1,4-二氯苯 0.10、1,2,4-三氯苯 0.15 (HS-GC-ECD)；1,2-二氯苯 0.010、1,4-二氯苯 0.010、1,2,4-三氯苯 0.015 (PT-GC-ECD)。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

2.1 运输空白

指用纯水做样品，从实验室到现场再返回到实验室进行检测。

2.2 全程序空白

指用纯水代替试样的测定，其所加试剂和操作步骤与试样测定完全相同，并同时进行。

3 方法原理

采用顶空的前处理方法，在恒温的密闭容器中，水样中的 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯在气、液两相间分配，达到平衡。取液上气相样品进气相色谱分析。

采用吹扫捕集的前处理方法，用惰性气体持续吹扫，样品中 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯随吹扫气逸出，通过装有吸附剂的捕集装置浓缩。一定吹扫时间后，待测组分全部或定量进入捕集器。关闭吹扫气，快速加热捕集器使捕集的样品解析后进入 GC 分析。

4 试剂和材料

4.1 无水甲醇：农残级，配制标准样品用。

4.2 氯化钠：优级纯，在 350℃ 下加热 6 小时，冷却后保存于干净的玻璃试剂瓶中。

4.3 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯标准溶液：甲醇溶剂。

4.4 空白试剂水：超纯水机制备的超纯水或二次蒸馏。

4.5 抗坏血酸：分析纯。

5 仪器和设备

5.1 带电子捕获检测器气相色谱仪。

5.2 检测器类型：ECD，采用⁶³Ni放射源。

5.3 毛细柱：内径 0.10~0.32mm，膜厚 0.10~2 μ m，柱长 25~60m，DB 624 或同等类型的色谱柱。

5.4 自动顶空装置

5.4.1 顶空瓶：22 ml 顶空瓶，密封盖（螺旋盖或一次使用的压盖），密封垫（硅橡胶、丁基橡胶或氟橡胶材料）。顶空瓶最好使用一次，若要重复使用，使用前用清洗剂洗净，用自来水和蒸馏水依次淋洗，在 105℃烘 1h，取出放冷，放在无有机试剂的区域存放。

5.4.2 顶空自动进样器：采用自动平衡顶空进样器，系统必须具备以下性能。

5.4.2.1 系统必须能保持样品在高温状态，确保不同样品类型和顶部空间的平衡重现性。

5.4.2.2 系统必须能将顶空有代表性的样品精确地传输到气相色谱的毛细柱里，而不会影响色谱和检测器。

5.4.2.3 混合样品至少 2min。在室温下将样品瓶放到进样器样品盘上。每个样品加热到 85℃并且平衡 50min。在平衡阶段每个样品振动混合至少 10min。每个样品瓶用氦气加压至 10psi。

5.4.2.4 传输线温度按制造商用法说明设置。

5.5 自制顶空装置

5.5.1 超级恒温器：控温精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

5.5.2 高纯氮，纯度 99.99%。

5.5.3 压力表。

5.5.4 50ml 比色管（总体积为 75ml）：用蒸馏水洗净后在 150℃烘箱中烘 4h，置干燥处备用。

5.5.5 将 0.01mm 厚的聚四氟乙烯薄膜剪成 40mm \times 40mm 小片，于蒸馏水中煮沸 20min，在 120℃烘箱中烘 2h，置干燥器内备用。

5.5.6 气密性反口胶塞和去掉塞头的塞盖：用纯水煮沸 20min，晾干，或于 70℃烘干，置干燥器中备用。

5.5.7 注射器：1ml 气密性注射器。

5.5.8 金属三通。

5.5.9 针头：5 $\frac{1}{2}$ 号长针头；7号短针头。

5.5.10 操作简单装置图如图1所示。

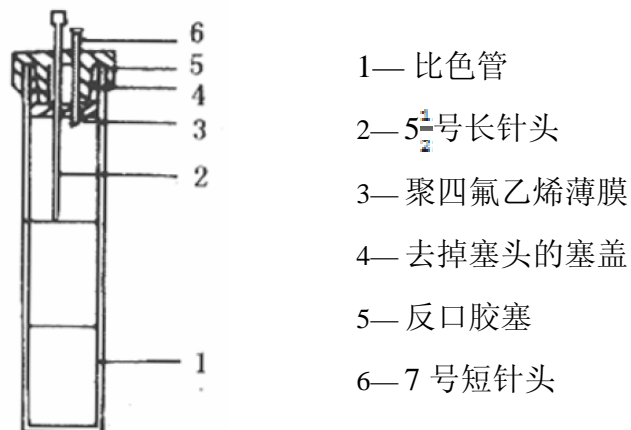


图1 操作简单装置图

5.6 吹扫捕集仪

5.7 高纯氮气：99.99%以上。

5.8 仪器参数

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。通常本标准采用表1中的测量条件，顶空进样器采用表2中的测定条件，吹扫捕集采用表3中的测定条件。

表1 气相色谱测量条件

色谱柱	DB-624 60m×0.25mm×1.4μm
柱箱温度	40℃ (3min) →8℃/min→90℃ (4min) →6℃/min→200℃ (5min);
进样口温度	110℃
载气流速	0.9ml/min
进样方式	分流进样
分流比	1: 20~1: 50
检测器温度	300℃
尾吹气流速	20 ml/min

表 2 顶空进样器测定条件

样品瓶温度	65℃
平衡时间	40min

表 3 吹扫捕集测量条件

吹脱温度	200℃
吹脱时间	11min
解吸温度	180℃
解吸时间	4min
烘烤温度	230℃
烘烤时间	10min
取样体积	25ml

6 干扰及消除

氯苯类分析的主要干扰物来源于实验室。样品会在装运和储存的过程中，空气中的挥发性有机物通过采样瓶的密封垫扩散造成污染，可以通过运输空白进行检验。

溶剂、试剂、玻璃器具和其他应用于前处理的部件易对样品分析产生干扰。在做方法空白的时候将这些干扰消除。

高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰，当分析一个高浓度样品后应分析一个空白水以防止交叉污染。如果前一个样品中含有的目标化合物在下一个样品中也出现，分析人员必须加以证明不是由于残留造成的。

7 样品

7.1 采集与保存

采集样品时，从水源地水体中采集样品到采样器，倾斜采样器和样品瓶，将样品缓慢地从采样器导入样品瓶中，直至满瓶，应尽量减少由于搅动引起的挥发性化合物逸出，并避免将空气气泡引入采样瓶。对于地下水的采集，如从自来水或有抽水设备的出水管处取水时，应先放水 5~10 min，然后将水样收集于瓶中，取样时应尽量避免或减轻样品与大气发生接触。采完后的样品立即放入手提式冰箱中（冰箱内温度可保持 0℃~8℃ 12 小时以上）。样品运回实验室后立即放入冰箱中在 4℃ 下保存。样品一定在采样后 14 天内分析

完。

运输空白样品：采用与水样采集相同的装置及试剂，用实验用水充满管子，其他步骤同水样采集和保存方法。

7.2 试样的制备

7.2.1 顶空法：

7.2.1.1 自动顶空进样器进样

称取 3~4g 氯化钠放入 30mL 的顶空样品瓶（顶空瓶规格视不同厂家而定）中，缓慢加入 10mL 水样，盖上硅胶垫和密封盖，封好。放入顶空进样器中待测定。

7.2.1.2 自制顶空装置进样

a. 进样方式：注射器顶空进样。

b. 进样量：0.5~1mL。

c. 操作：用一长针头（5.5.9）穿透橡皮塞插入管内，使针尖至 50mL 刻度线，另输入一短针头（5.5.9），用金属三通（5.5.8）将短针头与通气系统（5.5.10）连接，向管内通入 0.08MPa（表压）的高纯氮气。将水从长针头排出，液面降至 50mL 刻度时（此时比色管内气液体积比应为 20:50），立即拔出长短针头。将比色管放入 40℃±1℃恒温水浴（5.5.1）中平衡 40min，用在同一恒温水浴中预热的气密性注射器（5.5.7）穿透橡皮塞，抽取液上气体 0.5~1mL 进行色谱分析。

7.2.2 吹扫捕集法：用气密性注射器吸取 25mL 水样，注入吹脱管，待测定。

8 分析步骤

8.1 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态。

8.2 空白试验

分析任何一批样品时，每 10 个样品应执行 1 空白试验，少于 10 个样品时每批至少应执行 1 空白试验。空白试验含仪器空白与试剂空白试验。

本方法须分析全程序空白、仪器空白与运输空白实验，空白实验频率为 10%，如样品基质不同时，则须根据基质性质提高频率。空白值不宜高于各待测物检出限的三倍。

8.3 校准曲线

取 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯混合标准溶液，用高纯水配制 0.1 μg/L、0.5 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10 μg/L 标准水溶液。分别进样，记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积），绘制校准曲线。

9 结果的表示

记录样品每个化合物的峰高（或峰面积），通过校准曲线查得水样中各化合物的浓度。

10 精密度和准确度

用顶空法和吹扫捕集法分别分析 0.5 μg/L 混合标样 7 次，由测定结果计算相对标准偏差和回收率，结果见表 4。

表 4 相对标准偏差和回收率

顶空法			吹扫捕集法		
化合物	RSD (%)	回收率 (%)	化合物	RSD (%)	回收率 (%)
1,2-二氯苯	8.9	95.4	1,2-二氯苯	3.0	101.2
1,4-二氯苯	7.6	93.1	1,4-二氯苯	3.4	105.0
1,2,4-三氯苯	10.1	90.8	1,2,4-三氯苯	4.0	98.7

11 注意事项

- 11.1 采样瓶最好为棕色，采集后即处于密封状态，尽快分析。
- 11.2 样品中含有余氯，在采样时应加入 0.5% 的抗坏血酸。
- 11.3 样品采集、分析过程做好 QA、QC 工作，保证测试数据的准确性。
- 11.4 废水样品采用 5 mL 的吹扫管。