

水质 总硝基化合物的测定 气相色谱法

编制说明

(征求意见稿)

青岛市环境监测中心站

2008年3月

目 次

| | |
|------------------------|---|
| 1、目的及意义 | 2 |
| 2、任务来源..... | 2 |
| 3. 修订的原则、依据和技术路线 | 2 |
| 4、新、旧标准的异同 | 3 |
| 5. 修订的主要技术内容及说明 | 4 |

1、目的及意义

总硝基化合物是硝基芳香族化合物的总称，它是一类毒性较大的有机污染物，在梯恩梯炸药的生产废水中常含有此类化合物。目前现行的气相色谱法测定工业废水中的总硝基化合物方法（GB 4919-85），颁布实施时间已有二十多年，该方法操作复杂，在测定中使用大量的有毒有机溶剂，在严重危害分析监测人员的同时，也严重污染环境。该标准在实施过程中也发现许多错误，已不能满足实际工作的需要。因此，建立快速、灵敏、简单的废水中总硝基化合物的监测分析方法，对于控制工业废水总硝基化合物的污染，保护环境具有重要的意义。

2、任务来源

2006年6月国家环境保护总局发布了《关于下达2006年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2006]371号），本站承担了“工业废水 总硝基化合物的测定 气相色谱法”（GB 4919-85）修订计划，项目统一编号为1007号。

3. 修订的原则、依据和技术路线

3.1 原则

本标准的编制原则是既参考国外最新的方法技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

3.2 编制依据

该标准主要依据现行“水质 采样技术指导” (GB 12998)、“工业废水 总硝基化合物的测定 气相色谱法” (GB 4919-85) 等环境保护标准为编制依据。本标准格式的编写按照“环境监测分析方法标准制订技术导则” (HJ/T 168-2004) 的要求。

3.3 技术路线

本标准着重于从样品萃取、色谱条件及分析程序三个方面对旧标准进行了修改，使修订后的标准既具有可操作性、通用性，同时也符合当前分析技术的发展趋势。按照标准规范修订后，力求达到条理清晰、文字简洁。

4、新、旧标准的异同

4.1 相同之处

修订后的方法“工业废水 总硝基化合物的测定 气相色谱法” (GB 4919-85) 均是在水样萃取后，用气相色谱 FID 检测。

4.2 不同之处

4.2.1 定义的差别

GB 4919-85 定义的总硝基化合物指一硝基甲苯、二硝基甲苯、三硝基甲苯及其异构体等主要硝基化合物含量之和。尽管定义中没有包括 2,4,6—三硝基苯甲酸，但是在方法中又特意制定出测定 2,4,6—三硝基苯甲酸的方法，因此，在修订的方法中，将 2,4,6—三硝基苯甲酸也定义为总硝基化合物。

4.2.2 萃取方法

GB 4919-85 在测定硝基化合物时使用的萃取剂为 9:1 的二硫化碳+二氯甲烷混合萃取剂,在测定含有三硝基苯甲酸时使用硝基甲烷、苯和乙酸乙酯为萃取剂。修改后的方法只使用二氯甲烷作萃取剂,测定三硝基苯甲酸是通过加热转化的方法,这样大大地省略了萃取的步骤和减少了萃取剂的用量。

5.2.3 色谱柱及色谱条件

GB 4919-85 使用的色谱柱为填充柱,修订后的方法用毛细管柱代替填充柱,并就色谱条件进行了相应的改变。

5.2.4 质量控制和质量保证

修订后的方法增加了质量控制方面的内容,包括对校准曲线相关系数的要求,对精密度和准确度的要求,对中间浓度检验的要求。

5. 修订的主要技术内容及说明

5.1 关于“总硝基化合物”的定义和方法的选择

通常意义上,硝基化合物分为芳香族、脂肪族硝基化合物,国内外文献上并未查到“总硝基化合物”的概念。因此,本次修订依旧沿用 GB 4919-85 中“总硝基化合物”的定义。

国际上测定硝基化合物通常采用气相色谱法和液相色谱法。气相色谱较液相色谱运行成本低。气相色谱法使用电子捕获检测器或氢火焰检测器均能测定总硝基化合物,虽然前者灵敏度很高,但由于本标准是面向梯恩梯企业排放的废水,考虑到水样成分较复杂、污染物的

浓度范围，选用氢火焰检测器测定。

5.2 以毛细管色谱柱取代填充柱

方法 GB 4919-85 使用填充柱，由于填充柱制备过程复杂，重现性差，不同的化合物需要使用不同的色谱柱，通用性差，在国外已被淘汰。目前所有的气相色谱仪均能使用毛细柱，毛细柱由于分离度高、通用性强已成为气相色谱分离测定的首选色谱柱。另外，对于填充柱从买固定相到固定液其成本并不低于毛细管柱，但它的重现性和灵敏度均比毛细柱差。

修订后的方法推荐使用毛细柱固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷（30m×0.32mm(内径)×0.25 μ m（膜厚）），这是目前环境分析最常用的非极性色谱柱，分离硝基化合物的效果非常好。硝基化合物和 2,4,6-三硝基苯甲酸标准色谱图见图 1、图 2。

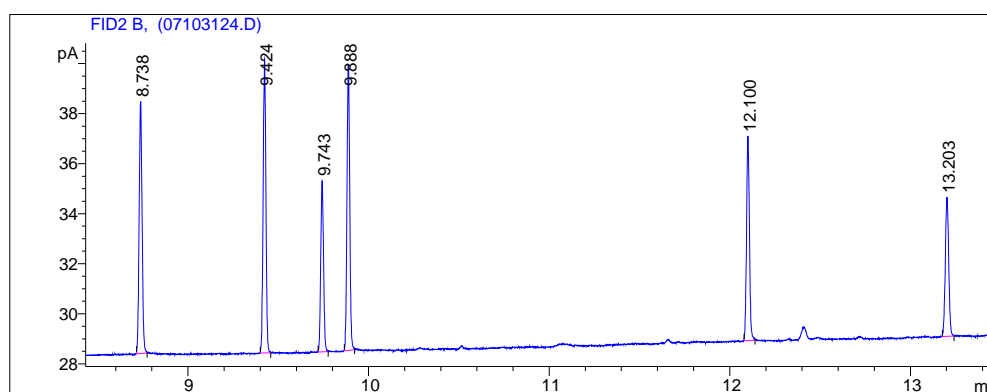


图 1 硝基化合物标准色谱图

8.738min 硝基苯；9.424min 邻-硝基甲苯；9.743min 间-硝基甲苯；
9.888min 对-硝基甲苯；12.100min 2,4-二硝基甲苯；13.203min 2,4,6-三硝基甲苯；

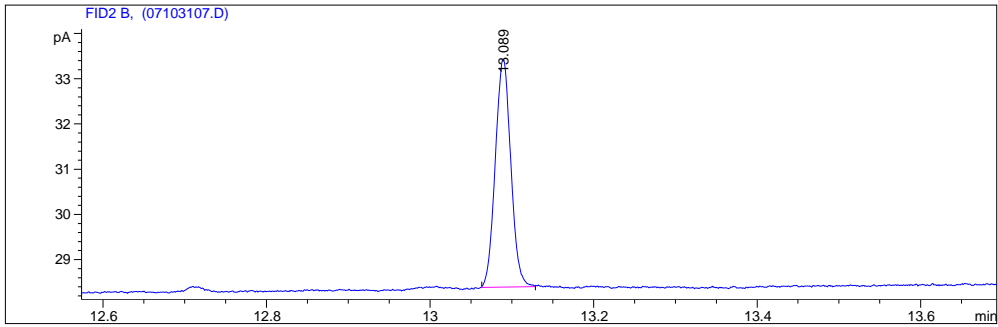


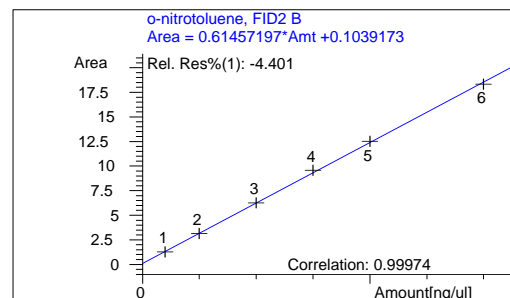
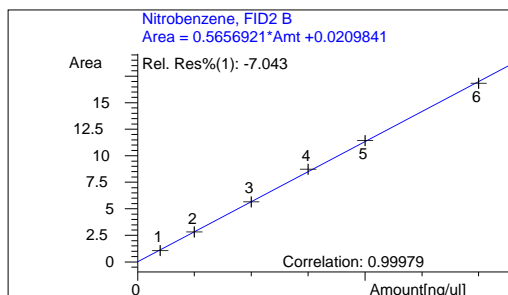
图2 1,3,5-三硝基苯和2,4,6-三硝基苯甲酸标准色谱图

13.089min 1,3,5-三硝基苯、2,4,6-三硝基苯甲酸

5.3 改进定量方法

现行标准 GB 4919-85 在定量方面存在较大误差：是以固定的比例将各硝基化合物配制为混合标准溶液，以此作为总硝基化合物的标准，给出的标准溶液浓度也是大约值；且实际水样中各硝基化合物的比例不是一成不变的，而是瞬时变化的，因此以固定的比例来配制混合标准溶液进行定量明显会带来较大误差。

本次修订通过准确配制各硝基化合物的标准系列，单独绘制标准曲线并准确定量，避免了现行标准在定量方法上带来的误差。在 $2\mu\text{g/mL}$ 、 $5\mu\text{g/mL}$ 、 $10\mu\text{g/mL}$ 、 $20\mu\text{g/mL}$ 、 $30\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内各硝基化合物和在 $5\mu\text{g/mL}$ 、 $10\mu\text{g/mL}$ 、 $20\mu\text{g/mL}$ 、 $30\mu\text{g/mL}$ 、 $40\mu\text{g/mL}$ 范围内三硝基苯甲酸的校准曲线见图3。



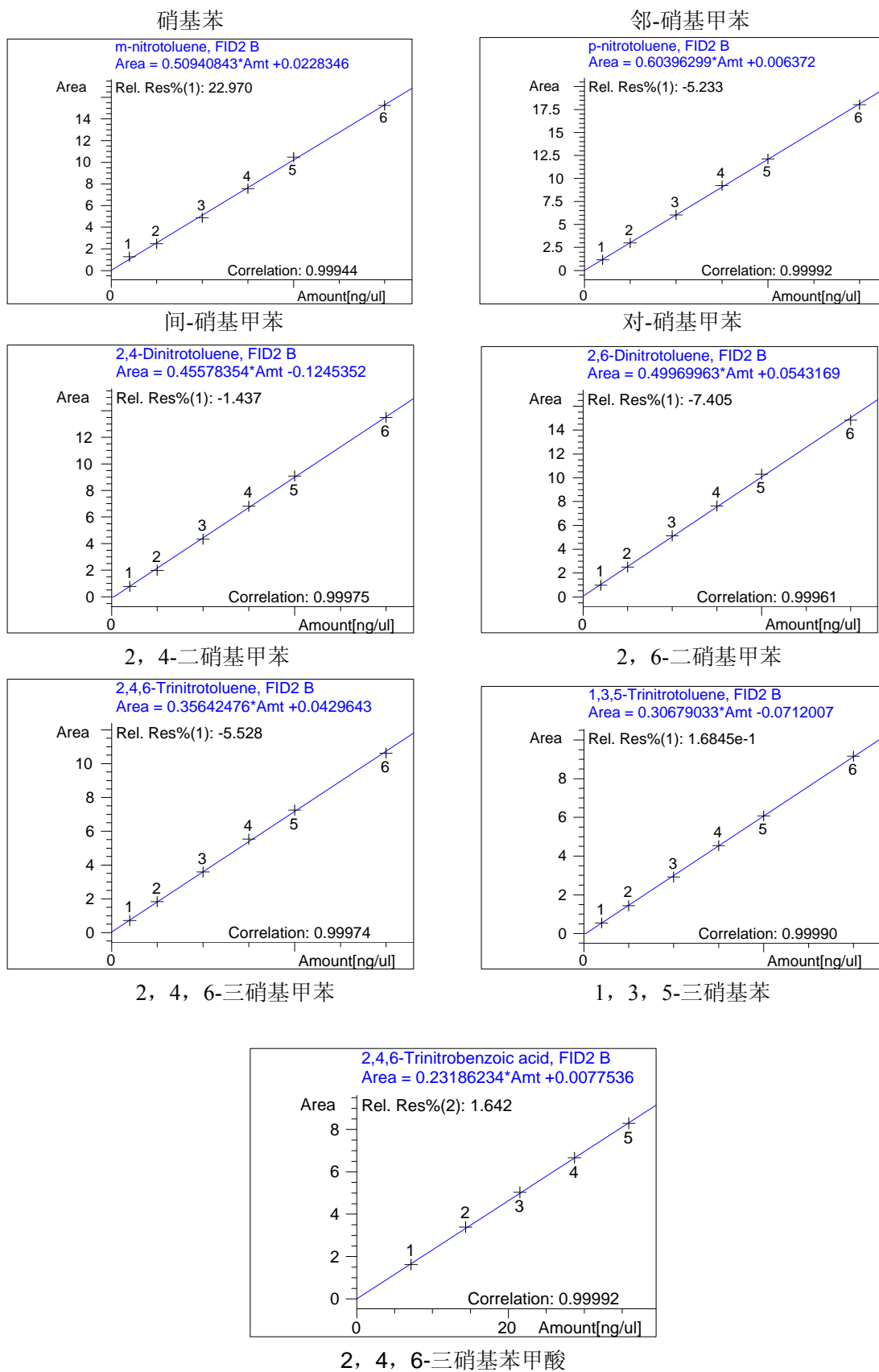


图3 各硝基化合物的标准曲线图

5.4 萃取步骤的变化

GB 4919-85 使用的二硫化碳和二氯甲烷混合萃取剂（比例 9:1）对除三硝基苯甲酸外的硝基化合物进行萃取。二硫化碳是损害神经和血管的有毒试剂，有较强的气味和刺激性，且容易受污染，不易提纯。

本次修订后的方法，只用毒性较小的二氯甲烷作为萃取剂，对除三硝基苯甲酸外的硝基化合物有较好的萃取效率，见表 1，且二氯甲烷容易提纯、价格低。

表 1 二氯甲烷萃取各硝基化合物的回收率

| 化合物名称 | 加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$) | 萃取后实测浓度 ($\mu\text{g/mL}$) | 回收率 (%) |
|----------------|------------------------------|---------------------------------|------------|
| 硝基苯 | 0.100 | 0.109 | 109 |
| 邻-硝基甲苯 | 0.100 | 0.0854 | 85.4 |
| 间-硝基甲苯 | 0.100 | 0.0885 | 88.5 |
| 对-硝基甲苯 | 0.100 | 0.105 | 105 |
| 2, 4-二硝基甲苯 | 0.100 | 0.106 | 106 |
| 2, 6-二硝基甲苯 | 0.050 | 0.054 | 108 |
| 2, 4, 6-三硝基甲苯 | 0.100 | 0.0920 | 92.0 |
| 1, 3, 5-三硝基苯 | 0.100 | 0.0931 | 93.1 |
| 2, 4, 6-三硝基苯甲酸 | 0.184 | 0.177 | 96.2 |

注：将标准溶液加入到 500ml 纯净水中，按与样品相同的前处理步骤操作后，进色谱分析。

5.5 修改三硝基苯甲酸萃取方法

三硝基苯甲酸是水溶性强的化合物，不易被有机溶剂萃取，在进行气相色谱分析时，在汽化室加热时转化为 2,4,6-三硝基苯，因此它的色谱峰与 2,4,6-三硝基苯重叠。GB 4919-85 萃取三硝基苯甲酸时，以与水样体积比分别为 2:1、5:1、5:1 的乙酸乙酯进行三次萃取后，

再用 10:1 的苯萃取，然后将大量的萃取液进行浓缩、定容，操作步骤复杂，有机溶剂用量很大，测定时间长（乙酸乙酯和苯均是高沸点有机溶剂，有极强的刺激性气味，并且苯对人体伤害很大）。在实验过程中发现，配制好的三硝基苯甲酸标准即使低温保存，也能逐步转化为三硝基苯。按照 GB 4919-85 的萃取方法，并不能萃取出三硝基苯甲酸。具推测 GB 4919-85 能做出萃取效率，可能是使用的三硝基苯甲酸溶液转化了的三硝基苯，而并不是三硝基苯甲酸。

我们在实验中发现，三硝基苯甲酸在水溶液中受热就能较快脱羧基转化为三硝基苯，为此改变了 GB 4919-85 的操作步骤，首先将二氯甲烷萃取后的水样加热，然后再用二氯甲烷萃取测定。

为了确定最佳的实验条件，进行了三硝基苯甲酸加热时间与转化率的实验。将三硝基苯甲酸标准溶液加入到纯净水中，摇匀后放电炉上煮沸，冷却后，经二氯甲烷萃取浓缩后进色谱分析。实验数据显示，水样受热沸腾大约 20 分钟，三硝基苯甲酸有 97%能完全转化为三硝基苯，见图 4。

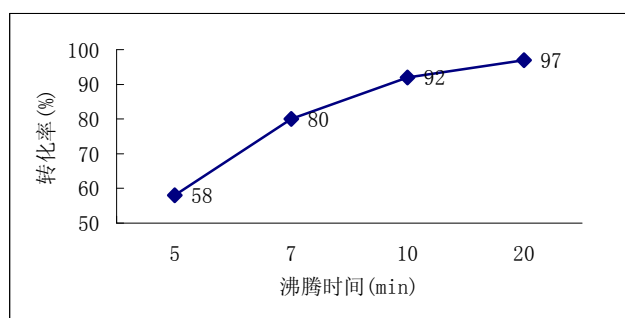


图 4 三硝基苯甲酸受热沸腾时间与转化率关系图

修订后的方法大大提高了工作效率，由于不使用大量的有毒有害有机溶剂，避免了对操作人员的危害和保护了环境。

5.6 检出限和测定下限

本次修订的方法检出限的确定，参照通用的气相色谱分析检出限计算方法：连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 s 。

$$\text{检出限 MDL} = s t(n-1, 0.99)$$

其中： $t(n-1,0.99)$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值。对连续 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品的分析，在 99%的置信区间，此时 $t_{(6,0.99)}=3.143$ 。

n 为重复分析的样品数，测定下限 $RQL=4MDL$ ，各化合物的检出限及测定下限见表 2。

表 2 各硝基化合物检出限和测定下限

| 化合物名称 | 检出限 (mg/L) | 测定下限 (mg/L) | GB 4919-85 检出限 (mg/L) |
|----------------|---------------|----------------|--------------------------|
| 硝基苯 | 0.002 | 0.008 | 0.005 |
| 邻-硝基甲苯 | 0.002 | 0.008 | 0.006 |
| 间-硝基甲苯 | 0.002 | 0.008 | — |
| 对-硝基甲苯 | 0.001 | 0.006 | 0.012 |
| 2, 4-二硝基甲苯 | 0.001 | 0.006 | 0.050 |
| 2, 6-二硝基甲苯 | 0.002 | 0.006 | 0.015 |
| 2, 4, 6-三硝基甲苯 | 0.001 | 0.004 | 0.020 |
| 1, 3, 5-三硝基苯 | 0.002 | 0.009 | — |
| 2, 4, 6-三硝基苯甲酸 | 0.004 | 0.014 | — |

5.7 质量控制和质量保证 (QA/QC)

原方法没有将质量控制和质量保证单独列出，但为了准确地进行

总硝基化合物的监测，修订后的标准将QA/QC单独列为方法的一个主要内容。

质量保证内容列出了精密度、准确度、中间浓度检验三个方面的要求，精密度和准确度是通过实验进行统计后计算的，中间浓度检验将中间浓度的测定值与真实值偏差定为 $\leq 15\%$ 是根据EPA的有关方法确定的。

修订后的方法同时增加了定性分析有关时间窗口的概念，为定性判定色谱峰提供了理论依据。