

ICS
Z



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××-××××

代替 GB/T 13904-1992

水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法

Water quality-Determination of TNT、RDX、DNT

-Gas chromatography

(征求意见稿)

200X-XX-XX 发布

200X-XX-XX 实施

国家质量监督检验检疫总局
环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	2
5 干扰及消除.....	3
6 样 品.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算.....	5
9 精密度和准确度.....	6

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，规范弹药装药工业废水中梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)和地恩梯(DNT)的监测方法，制定本标准。

本标准规定了弹药装药工业废水中梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)和地恩梯(DNT)的气相色谱测定方法。

本标准首次发布于1992年，本次为第一次修订。本次修订的主要内容：

- 修订了适用范围。
- 增加了方法原理。
- 修订了试剂和材料中的部分内容。
- 增加了方法的干扰与消除。
- 增加了试样的预处理。
- 修订了分析步骤。

自本标准实施之日起，《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》(GB/T 13904-92)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订。

本标准主要起草单位：北京中兵北方环境科技发展有限责任公司、中国兵器工业集团公司、南京理工大学。

本标准自200□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了水中梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)和地恩梯(DNT)的气相色谱测定方法。

本标准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。

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。

本方法测定范围为：梯恩梯 0.02~0.40mg / L；黑索今 0.20~1.00mg / L；地恩梯 0.01~0.1mg / L。

2 方法原理

利用物质在不同的两相中具有不同的分配系数，当两相作相对运动时，这些物质在两相中的分配反复进行多次，这样使得那些分配系数只有微小差异的组分产生很大的分离效果，从而使不同的组分得到分离。

电子捕获检测器对具有电负性的火炸药等硝基化合物有很高的灵敏度，最小检出量可达 10^{-13} ，线性范围约为 10^4 。

样品经过化学法提纯后，用备有电子捕获检测器的气相色谱仪进行测定。

3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

3.1 乙醇 (C_2H_5OH)。

3.2 丙酮 (C_3H_6O)。

3.3 苯。

3.4 1,5-二硝基萘(1,5-DNN)：色谱纯。

3.5 1,5-二硝基萘标准贮备液：准确称取 0.0250g 1,5-二硝基萘 (3.4)，用丙酮(3.2)溶解置于 25mL 容量瓶中，并稀释至刻线，摇匀。用移液管准确吸取 1.0mL，置于盛有约 500mL 水的烧杯中，在约 50℃ 水浴 (4.2) 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。避光保存于 2℃~5℃的冰箱中，其有效期为一个月。该溶液浓度相当于含 1,5-DNN 1.0mg / L。

3.6 梯恩梯[三硝基甲苯, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, TNT]: 工业品经乙醇二次重结晶。量取 10mL 乙醇 (3.1) 和称取 1.0g 梯恩梯 (工业品) 置于小烧杯中搅拌溶解, 放入通风厨中避光自然干燥, 二次重结晶备用。

3.7 黑索今[环三亚甲基三硝铵, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$, RDX]: 工业品经丙酮二次重结晶。量取 10mL 丙酮 (3.2) 和称取 1.0g 黑索今置于小烧杯中搅拌溶解, 放入通风厨中避光自然干燥, 二次重结晶备用。

3.8 地恩梯[二硝基甲苯, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2$, DNT]: 色谱纯。

3.9 梯恩梯、黑索今、地恩梯标准贮备液: 分别称取梯恩梯 0.1000g、黑索今 0.0200g、地恩梯 0.1000g, 各用 20mL~50mL 丙酮(3.2) 溶解, 分别移至盛有约 500mL 蒸馏水的烧杯中, 在约 50℃水浴 (4.2) 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。该溶液浓度相当于含 TNT 100.0mg / L, RDX 20.0mg / L, DNT 100.0mg / L。避光保存于 2℃~5℃的冰箱中, 可保存一个月。

4 仪器和设备

4.1 分液漏斗: 60mL。

4.2 恒温水浴。

4.3 振荡器。

4.4 气相色谱仪: 备有放射源 ^{63}Ni 电子捕获检测器。

4.5 色谱柱:

4.5.1 色谱柱类型: 石英玻璃填充柱, 长 1.5m, 内径 2mm~3mm。

4.5.2 填充物:

4.5.2.1 载体: chromosorb G AW-DMCS 60~80 目。

4.5.2.2 固定液: 三氟丙基甲基聚硅氧烷 (QF-1)。

4.5.2.3 液相载荷量: 3%QF-1。

4.5.2.4 涂渍固定液方法: 称取 0.3g 固定液 QF-1 (4.5.2.2), 置于小烧杯中, 用丙酮 (3.2) 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。

4.5.2.5 填充色谱柱。

4.5.2.6 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。

4.6 载气：高纯氮气（纯度≥99.99%），用 5Å 分子筛净化管净化，以去除水份。

4.7 进样器：10 μL 微量注射器。

5 干扰及消除

所使用的溶剂、试剂、玻璃器皿、采样器等不洁将会污染样品，出现的杂峰有可能干扰测定，这些干扰可通过实验空白确定。必要时，可通过提纯试剂和清洗玻璃器皿消除干扰。载气不纯也可能干扰测定。

6 样品

6.1 采样与保存

由于梯恩梯在阳光直接照射下易成红色，采样时应使用棕色玻璃容器。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。

采集的水样于 2℃~5℃ 避光保存，存放时间不得超过 5d。

6.2 试样的预处理

采集的水样温度要在达到实验室温度后取样，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 1 号 60mL 分液漏斗（4.1）中，加入 0.10mL 浓度为 1.0mg/L 的 1,5-二硝基萘标准溶液（3.5），摇匀。加入苯（3.3）5.0mL，在振荡器（4.3）上振荡 2min，静置 15min，苯相放入 10mL 容量瓶中。水相放入 2 号 60mL 分液漏斗（4.1）中，另用 5.0mL 苯（3.3）清洗用过的 1 号分液漏斗后，放入盛有水相的 2 号分液漏斗中，进行二次萃取，合并两次的苯萃取液，备色谱进样测定。

色谱进样样品应避光低温 2℃~5℃ 保存，可保存一个月。

7 分析步骤

7.1 色谱条件：

汽化室温度：210℃~220℃。

柱烘箱温度：180℃~190℃。

检测器温度：250℃~270℃，检测器出口导出室外。

载气流速：100mL/min~120mL/min。

补充载气流速：30 mL/min~50mL/min。

记录器衰减：根据基线和试样中被测物含量调节。

记录器纸速：5mm/min。

7.2 内标校正曲线的绘制

将配置的梯恩梯、黑索今、地恩梯标准贮备液(3.9)，分别测定出各自的线性范围。按线性范围内的浓度配置出梯恩梯、黑索今、地恩梯混合系列标准溶液。将配置的1,5—二硝基萘标准贮备液(3.5)作内标物，测定出线性范围。按线性范围内的浓度定量加入梯恩梯、黑索今、地恩梯混合系列标准溶液中。按照6.2步骤萃取获得苯萃取液。

7.3 方法校准

7.3.1 内标校正曲线法

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1号60mL分液漏斗(4.1)中。加入0.10mL浓度为1.0mg/L的1,5—二硝基萘标准溶液(3.5)，摇匀。加入苯(3.3)5.0mL，在振荡器(4.3)上振荡2min，静置15min，苯相放入10mL容量瓶中，水相放入2号60mL分液漏斗(4.1)中，另用5.0mL苯(3.3)清洗用过的1号分液漏斗后，放入盛有水相的2号分液漏斗中，进行二次萃取，合并两次的苯萃取液，备色谱进样测定。

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。

7.3.2 外标法

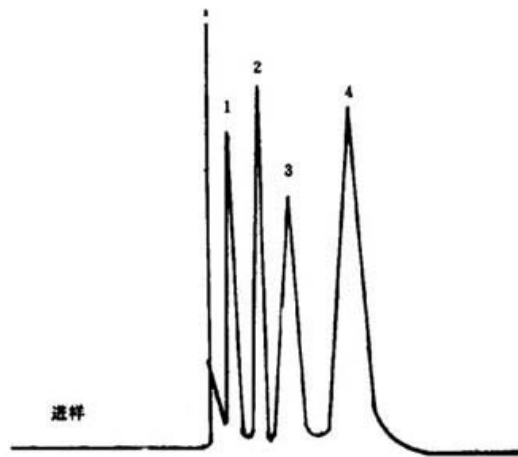
按6.2制备外标法使用的试样(不加入内标物3.5)。按上述方法同时制备与之浓度相近的标准水样的苯萃取液，备色谱进样测定。将被测物水样的苯萃取液和标准水样的苯萃取液，定量交替注入色谱仪测定。超出线性范围，应稀释适当倍数。

7.4 测定

7.4.1 进样，按规定的色谱条件，将经过预处理的，被测水样苯萃取液、标准水样苯萃取液、含内标物的苯萃取液，用微量注射器定量进样。

7.4.2 进样量，1μL~2μL。

7.5 色谱图考察。



1、DNT, 保留时间: 1' 05 " ; 2、TNT, 保留时间: 2' 30 " ;
 3、1,5-DNN, 保留时间: 3' 20 " ; 4、RDX, 保留时间: 4' 35 "

8 结果计算

8.1 内标校正曲线法的计算:

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

式中:

X_i ——水样中组分 i 的含量, mg / L;

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。

8.2 外标法的计算:

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

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, cm^2 ;

A_E ——标准水样中组分 i 的峰面积, cm^2 ;

K ——水样稀释倍数。

9 精密度和准确度

9.2 精密度

9.2.1 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%。

9.2.2 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%。

9.3 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%。
