

《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》

## 编 制 说 明

（征求意见稿）

北京中兵北方环境科技发展有限公司

中国兵器工业集团公司环境保护办公室

南京理工大学

二〇〇八年三月

## 目 次

一、任务来源.....	2
二、工作依据.....	2
三、修订工作原则、程序与方法.....	3
四、本标准的主要技术内容与编制方法.....	4
五、原标准存在的问题和本次修订所作的技术性补充.....	9
六、标准实施后产生的效果分析.....	11

## 一、任务来源

国家污染物监测方法标准《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》(GB/T 13904-92)是原中国兵器工业总公司组织中国兵器工业第六设计研究院起草编制,原国家环境保护局和国家技术质量监督检验局 1992 年 12 月批准,1993 年 9 月实施。本标准自批准实施以来已使用 15 年。

本标准具有分离效能高,分析速度快,定量结果准,重现性好,抗干扰能力强,操作简单等优点,在兵器工业弹药装药废水监测中广泛使用。由于本标准研究和标准编制时,受当时监测技术条件和手段的限制,与目前国家环境监测方法标准规范要求相比,内容需要补充完善,错误需要纠正,标准格式也需要修订,使本标准更具广泛性和适用性。因此,我们积极参考采用国内外先进监测技术与标准,进一步提高监测标准水平,达到国家新标准规范要求,是本标准修订的主要目的和工作内容。

《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》(GB/T 13904-92)已列入国家“十一五”环境保护标准制修订计划,是“十一五”期间国家环境保护标准制修订计划内容之一。2006 年国家质检总局(国质检财函[2006]909 号)和 2007 年国家质检总局(国质检财函[2007]971 号)下达了《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》国家环保标准制修订计划,项目统一编号为 933,北京中兵北方环境科技发展有限责任公司为主编单位,中国兵器工业集团公司环保办公室和南京理工大学参加编制工作。

## 二、工作依据

编制组以国家相关法律法规、规章、政策和规定,以及国家环保总局的标准制修订计划为依据,开展本标准的修订工作:

- 1、《中华人民共和国环境保护法》
- 2、《中华人民共和国水污染防治法》
- 3、《中华人民共和国海洋环境保护法》
- 4、《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》
- 5、国家环境保护总局环科函[2008]7 号《关于开展 2007 年第一批国家标准制

修订工作的通知》(2008年2月1日)

6、国家环境保护总局办公厅环办函[2008]44号《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(2008年1月16日)

7、国家环境保护总局环科函[2008]14号《关于转发国家标准化委员会〈关于加快国家标准制修订工作有关问题的通知〉的函》(2008年3月11日)

8、国家环境保护总局环科函[2008]16号《关于印发〈2008年国家环境保护标准制修订项目工作会议纪要〉的函》(2008年3月11日)

9、国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国家环境保护总局公告2006年第41号)

10、中华人民共和国环境保护行业标准《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ/T 168-2004)

### 三、修订工作原则、程序与方法

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》中“建立监测制度，制订监测规范”的规定，规范环境监测行为，提高环境监测质量，保护环境，保障人体健康，为环境管理提供科学依据，完善国家的环境标准体系，特修订本标准。

#### (一) 修订原则

1、以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以《“十一五”国家环境保护标准规划》要求为指导思想，以国家环境保护和污染防治相关的法律法规、规章、政策为依据，修订《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》。

2、本标准的修订与实施要有利于形成完整、协调的国家环境保护标准体系；有利于规范环境监测行为，提高环境监测质量，推动我国环境监测工作的不断发展与进步；符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》的要求。

3、根据废水中被测物质梯恩梯等火炸药特性和制定本标准的目的，修订的技术内容与分析步骤力求完整、准确、适用，易于理解，便于实施。

4、本标准中规定的各项技术指标要求科学合理。测试中使用的仪器、设备等均应在检定有效期内，标准物质在有效期内使用，使测试结果准确可靠，具有可溯源性。

## （二）工作程序与方法

1、根据国家环保部科技标准司下达的年度标准制修订项目计划，成立课题组，调研、咨询、编制《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》开题论证报告；

2、组织本项目的开题论证，确定本标准的修订技术路线和工作方案；

3、根据确定技术内容的需要，通过查阅资料，获取有关信息，并到使用单位调研，针对本标准中存在或发现的问题进行研究实验和补充完善。在此基础上，重新编制《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》征求意见稿与编制说明，向有关单位征求意见；

4、汇总各种建议，修改和完善标准征求意见稿，编制本标准送审稿及编制说明；

5、对送审稿进行技术审查和相应修改后，编制报批稿，并上报国家环境保护部科技标准司；

6、对工作过程中形成的各种文件、资料进行整理、归档。

## 四、本标准的主要技术内容与编制方法

### （一）标准名称

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168）第 7.4 条的规定，测试方法的标准名称包括三部分内容：即方法所适用的样品类别、所测定的指定成分和测试方法的性质。据此，本标准的名称为：水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法。英文名称为：water quality—Determination of TNT、RDX、DNT—Gas chromatography。

### （二）适用范围

1、说明了标准的主要内容：本标准规定了测定水中梯恩梯、黑索今、地恩梯含量的气相色谱测定方法。

2、说明了本标准适用的具体环境要素名称及被检测对象名称：本标准适用于弹药装药工业废水中梯恩梯、黑索今和地恩梯含量的测定。

3、指明了待测成分的检出限及定量测定范围。

### （三）方法原理

本标准简要叙述了方法的基本原理，即：气相色谱法是利用不同的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。

#### **（四）试剂和材料**

1、本章在开始用了下面一段导语：“本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。”

2、给出了测试方法中使用的所有试剂的基本特征和编号。基本特征包括化学名称、分子式以及它们的主要特性（浓度、密度等）。除了多次使用的试剂，仅在制备某试剂中用到的试剂没有列出。

根据这一通用要求，本标准列出了 9 种试剂和材料。对所列试剂和材料按顺序给出了相应编号以便于识别。

#### **（五）仪器和设备**

本方法给出了本标准使用的一般实验室常用仪器及备有电子捕获检测器的气相色谱仪等共 7 种仪器和设备。本标准中所有使用的仪器和设备及器皿，均应符合国家标准和其它适用标准，并必须是在有效检定周期内和必要的校准。

#### **（六）干扰及消除**

本标准色谱分离效能高，检测器选择性好、水中其他类炸药及油类等污染物基本不干扰测定。为了防止测定过程中干扰的发生，对所使用的溶剂、试剂、玻璃器皿、采样器等不洁所造成的干扰与消除进行了叙述，即所使用的溶剂、试剂、玻璃器皿、采样器等将会污染样品，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。

#### **（七）样品**

1、采样与保存：本标准根据待测污染物的性质，规定了采样容器、采样方法、采样量和水样的保存要求等。

2、试样的预处理：本标准对试样的制备，预处理即水样的苯萃取过程和色谱进样样品的保存进行了规范要求。

### （八）分析步骤

#### 1、色谱测定条件

- （1）汽化室温度：210℃~220℃。
- （2）柱烘箱温度：180℃~190℃。
- （3）检测器温度：250℃~270℃，检测器出口导出室外。
- （4）载气流速：100 mL / min~120mL / min。
- （5）补充载气流速：30 mL / min~50mL / min。
- （6）记录器衰减：根据基线和试样中被测物含量调节。
- （7）记录器纸速：5mm / min。

#### 2、校准

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，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（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。按照试样的制备方法萃取获得苯萃取液。定量注入色谱仪测定。

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。

#### 3、方法校准

##### （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 60mL 分液漏斗（1 号）中。加入 1.0mg / L 浓度为 1,5—二硝基萘标准贮备溶液 0.10mL，摇匀。加入苯 5.0mL，在振荡器上振荡 2min，静置 15min，苯相放入 10mL 瓶中。水相放入另一个 60mL 分液漏斗（2 号）中。另用 5.0mL 苯清洗用过的分液漏斗（1 号）后，放入盛有水相的分液漏斗（2 号）中，进行二次萃取，合并两次的苯萃取液，备色谱进样测定。

##### （2）外标法：

制备外表法使用的试样。准确吸取普通滤纸过滤后的被测物水样 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 60mL 分液漏斗 (1 号) 中。加入苯 5.0mL, 在振荡器上振荡 2min, 静置 15min, 苯相放入 10mL 容量瓶中, 水相放入另一个 60mL 分液漏斗 (2 号) 中。另用 5.0mL 苯清洗用过的分液漏斗 (1 号) 后, 放入盛有水相的分液漏斗 (2 号) 中, 进行二次萃取, 合并两次的苯萃取液, 备色谱进样测定。

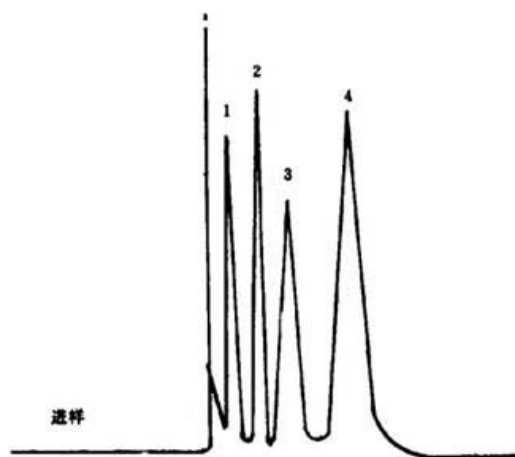
按上述方法同时制备与之浓度相近的标准水样的苯萃取液, 备色谱进样测定。将被测物水样的苯萃取液和标准水样的苯萃取液, 定量交替注入色谱仪测定。若超出线性范围, 应稀释适当倍数。

#### 4、测定

(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。

(2) 进样量,  $1\ \mu\text{L}\sim 2\ \mu\text{L}$ 。

#### 5、色谱图考察



1-DNT; 2-TNT; 3-1,5-DNN; 4-RDX

标准溶液色谱图

### (九) 结果计算

#### 1、内标校正曲线法的计算

$$X_i = K \cdot E_i$$

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。

## 2、外标法的计算

$$X_i = K \cdot E_i \cdot \frac{A_i}{A_E}$$

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,  $\text{cm}^2$ ;

$A_E$ ——标准水样中组分*i*的峰面积,  $\text{cm}^2$ ;

$K$ ——水样稀释倍数。

### (十) 精密度和准确度

#### 1、定性结果

根据标准溶液色谱图保留时间值确定水样中梯恩梯、黑索今和地恩梯。

#### 2、定量结果

##### (1) 精密度

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%。

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%。

##### (2) 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%。

## 五、原标准存在的问题和本次修订所作的技术性补充

由于本标准方法研究和标准编制时，受当时监测技术条件和手段的限制，与目前国家环境监测新标准管理工作要求相比，内容上还需要补充完善，包括原标准中存在的错误需要纠正，标准格式上需要进一步规范，技术要求需不断提高。

针对以上需要修订的内容，编制组做了以下几方面的工作：

1、通过调查了解有关单位对本标准的使用情况和发现问题。

2、组织弹药装药企业单位环境监测人员，按照本标准要求，使用现有仪器设备和药剂、以及分析步骤进行操作，验证其分离度、重复性、再现性等各项技术指标，提出问题和所需修订内容。

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》规定，编制修订《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》征求意见稿和编制说明。

本次修订所做的技术性补充内容如下：

### （一）适用范围

根据导则和标准范本，在适用范围中增加了“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-电子捕获检测器测定方法。”将原标准适用范围中的“水中其他类炸药、油类等污染物，均不干扰测定”调整在“干扰”一章中表述。

### （二）方法原理

原标准中没有此章节，本标准增加了“方法原理”一章。即：“利用不同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。”

### （三）试剂和材料

本次修订在本标准中列出了9种试剂和材料，对所列试剂和材料按顺序给出了相应编号以便于识别。原标准将标准溶液的制备列在“操作步骤”一节，本标准将

其列在“试剂和材料”一章。

原标准“5.2.1.2 配制 1.0mg / L 1,5-二硝基萘标准溶液的步骤中，“用 1.0mL 移液管准确吸取 5.0mL”明显错误，本标准在修订时予以纠正，将其改正为“用移液管准确吸取 1.0mL”

#### （四）干扰及消除

原标准中没有此章节，本标准增加了此章节及如下内容：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。

#### （五）仪器和设备

原标准中的“仪器”章节题目，本次修订为“仪器和设备”。其他内容无更改。

#### （六）样品

1、原标准中的“采样方法和贮存方法”本次修订为“采样与保存”。

2、本次修订增加了“试样的预处理”一节，专述了被测物试样的提取方法。

即：“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，有效期一个月。”

#### （七）分析步骤

1、原标准中的“操作步骤”，本次修订为“分析步骤”。

2、原标准中的“校准”一节中的“标准溶液的制备”，本次修订到“试剂和材料”章节里。

3、原标准中的“方法校准与计算”，本次修订为“方法校准”。将“计算”部分移入本标准的“结果计算”章节中。

4、原标准中的“试验”，本次修订为“测定”。

5、原标准中的“进样”，本次修订为“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”。

#### （八）结果计算

- 1、本次修订新增加了“结果计算”章节。
- 2、原标准中的“计算”，本次修订为“内标校正曲线法的计算”。
- 3、原标准“计算”中的“外标法”，本次修订为“外标法的计算”。

#### （九）精密度和准确度

原标准中的“结果的表示”，本次修订为“精密度和准确度”。

## 六、标准实施后产生的效果分析

环境监测是环境保护工作最为重要的基础性和前沿性工作。当前，我国已进入环境事故多发期，这也对我国的环境预警和应对能力提出了更高的要求。及时、准确的监测数据将为科学决策提供重要依据，也将为有效应对和妥善处置突发事件提供强有力的技术支持。

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)的气相色谱的测定方法。并对环境监测分析方法标准中的方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算、精密度和准确度等内容做出了技术规定。

本标准在梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)和地恩梯(DNT)废水样品采集、保存运输、分析测定等过程中规定了统一规范和有效的要求，可以保障监测数据的可靠性，也丰富和完善了环境监测技术方法体系，提升了环境监测水平，促进了环境监测技术的不断发展和创新。

本标准的应用能够做到方法科学、数据准确；做到全面反映环境梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)和地恩梯(DNT)废水污染状况和变化趋势，及时跟踪废水排放的变化情况，准确预警和及时响应由该废水引发的环境突发事件，满足环境管理需要。

本标准的实施将对规范环境监测行为，提高环境监测质量，保护环境，保障人体健康，为环境管理提供科学依据，完善国家的环境标准体系发挥应有的作用。

本标准主要起草人：张利亚、何平、靳建永、张锡麒、蒋啸林、王连军