

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 3120—2020

水质 硝基苯类化合物的测定 针阱微萃取 气相色谱法

Water quality—Determination of nitroaromatics—Needle trap microextraction—Gas chromatography

2020 - 05 - 28 发布

2020 - 06 - 15 实施

吉林省市场监督管理厅

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2015 给出的规则起草。

本标准由吉林省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：吉林大学、吉研科技（长春）有限公司。

本标准主要起草人：高松、吕春欣、蒋惠忠、王刚。

水质 硝基苯类化合物的测定 针阱微萃取 气相色谱法

1 范围

本标准规定了用针阱微萃取-气相色谱法测定水中硝基苯、对硝基甲苯、对硝基氯苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基甲苯。

本标准适用于生活饮用水、地表水和地下水硝基苯类化合物的测定。

当取样量为 1.0 mL 时,方法检出限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ~0.24 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 0.32 $\mu\text{g/L}$ ~0.97 $\mu\text{g/L}$ 。硝基苯类化合物方法检出限和测定下限见表 1。

表1 方法检出限及测定下限

单位: 微克每升

化合物名称	检出限	测定下限
硝基苯	0.15	0.60
对硝基甲苯	0.08	0.32
对硝基氯苯	0.08	0.32
2,4-二硝基甲苯	0.13	0.52
2,4-二硝基氯苯	0.14	0.56
2,4,6-三硝基甲苯	0.24	0.97

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水国家标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

针阱微萃取 needle trap microextraction

将固体吸附剂填充固定于不锈钢管内,制成针状萃取阱,当样品通过针阱时,目标待测物被针阱萃取富集。

4 原理

用针阱内固相吸附剂吸附萃取水中硝基苯类化合物,用带电子捕获检测器的气相色谱仪热解吸并测定。

5 试剂和材料

- 5.1 空白试剂水：符合 GB/T 6682 规定的二级水。
- 5.2 甲醇(CH₃OH)：色谱纯。
- 5.3 浓硫酸(H₂SO₄)：ρ=1.84 g/mL。
- 5.4 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)。
- 5.5 硝基苯类化合物标准溶液：ρ=0.10 mg/mL，于 4 °C 密闭避光保存，市售有证标准物质。含硝基苯、对硝基甲苯、对硝基氯苯、2,4-二硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基甲苯。
- 5.6 氮气，纯度 ≥ 99.99%(体积分数)。

6 仪器和设备

- 6.1 针阱微萃取器：不锈钢针头，外径 70 mm×0.74 mm，圆锥形针尖，带侧孔，内置吸附剂床层高度 30 mm (Tenax\Carboxen 组合)，见图 1。

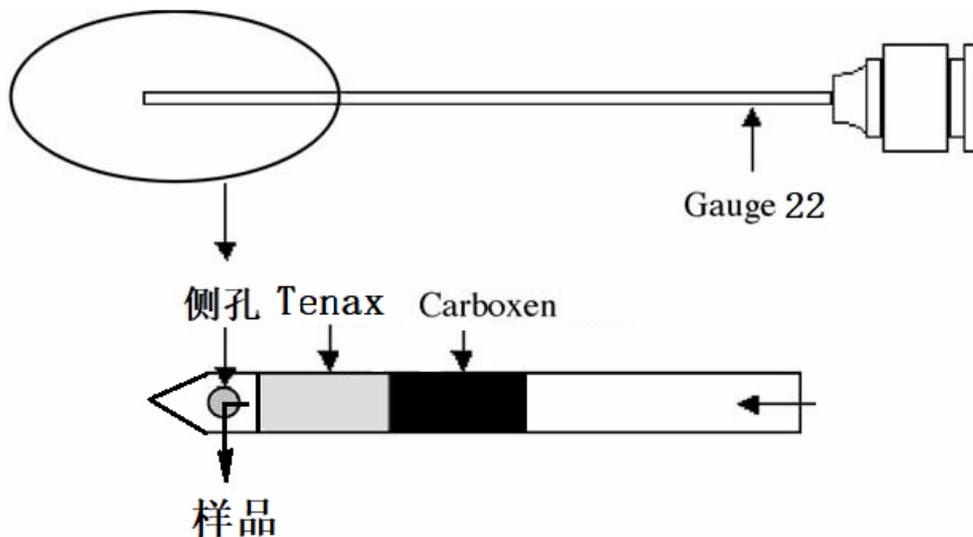


图1 针阱微萃取器简图

- 6.2 气相色谱仪：带分流/不分流进样口，具电子捕获检测器。
- 6.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)，固定相为 5%二苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。
- 6.4 注射器：1 mL。
- 6.5 微量注射器：10 μL、25 μL、100 μL。
- 6.6 采样瓶：40 mL 或 20 mL 具螺纹盖棕色玻璃瓶。
- 6.7 尼龙 66(有机系)滤头，0.45 μm。

7 样品

7.1 采样瓶采样与保存

采集 40 mL 样品于采样瓶(6.6)中，避免使用塑料管采样，将水样缓缓盛入瓶内并装满，装样品过程中，瓶内气泡不得上下翻滚。样品采集后立即加入浓硫酸溶液(5.3)，调节 pH ≤ 3，4 °C 冷藏保存，7 d 内完成分析。如水样中有余氯，加入 4 mg 硫代硫酸钠(5.4)。

7.2 针阱微萃取器采样与保存

用医用 1.0 mL 注射器(6.4)准确抽取1.0 mL 样品(如样品中有肉眼可见悬浮颗粒,需过 0.45 μm 有机滤头(6.7)),将针阱微萃取器与注射器紧密连接,推动注射器活塞,使样品通过针阱微萃取器从针尖侧孔流出,样品流速每滴 3 s,然后封堵针阱微萃取器两端,4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,1 d 内完成分析。

8 分析步骤

8.1 气相色谱参考条件

8.1.1 进样口温度:270 $^{\circ}\text{C}$ 。

8.1.2 进样方式:脉冲不分流。

8.1.3 色谱柱温度:初始 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。

8.1.4 载气流速:25 ml/min,恒流模式,柱流量 1.0 ml/min。

8.1.5 检测器温度:300 $^{\circ}\text{C}$ 。

8.2 校准

8.2.1 标准溶液的制备

分别向 5 个装满 40 mL 空白试剂水(5.1)的样品瓶中,定量加入硝基苯类化合物标准溶液(5.5),配制成浓度分别为 0.25 $\mu\text{g}/\text{L}$, 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 2.5 $\mu\text{g}/\text{L}$, 10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 25.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准系列。

8.2.2 标准曲线的绘制

用 1.0 mL 注射器(6.4)分别准确抽取 1.0 mL 标准系列样品(8.2.1),将微萃取针阱与注射器紧密连接,推动注射器活塞,使样品通过针阱微萃取并从针尖流出,样品流速控制在每滴 3 s;用低流速氮气吹扫脱除针阱微萃取内残留微量水份,封堵针座端,即刻插入色谱进样口进样热解吸,待 3 min 后,拔出针阱。根据各组分质量浓度和峰面积绘制标准曲线,并进行定性定量分析。

8.2.3 标准色谱图

标准色谱图见附录 A。

8.3 样品测定

实际样品的测定按 8.2.2 步骤进行。在分析样品的同时,应做空白试验,即用空白试剂水(5.1)代替水样,按与样品测定相同的步骤进行。

9 结果计算和表示

9.1 定性分析

样品分析前,应建立保留时间窗口 $t \pm 3S$ 。 t 为初次校准时各浓度级别标准物质的保留时间的平均值, S 为初次校准时各标准物质保留时间的标准偏差。当样品分析时,目标化合物保留时间应在保留时间窗口内。

9.2 定量分析

采用外标法定量。由校准曲线计算即得目标化合物的质量浓度,单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

9.3 结果表示

当样品含量小于 1.00 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留小数点后二位；当样品含量大于或等于 1.00 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 重复性条件下，当浓度为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 时，相对标准偏差不大于 25.2%；当浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 时，相对标准偏差不大于 19.9%。

10.1.2 再现性条件下，当浓度为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 时，相对标准偏差不大于 18.4%；当浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 时，相对标准偏差不大于 26.3%。

10.1.3 不同硝基苯类化合物的精密度结果应符合表 B.1。

10.2 准确度

不同硝基苯类化合物的准确度结果应符合表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 初始校准

校准曲线至少需 5 个浓度系列，目标化合物峰面积的相对标准偏差 $\leq 20\%$ ，相关系数 ≥ 0.995 。

11.2 连续校准

每 24 h 或每测定 20 个样品，分析 1 次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.3 样品质控

11.3.1 采用有证标准样品对分析结果准确性进行质量控制。

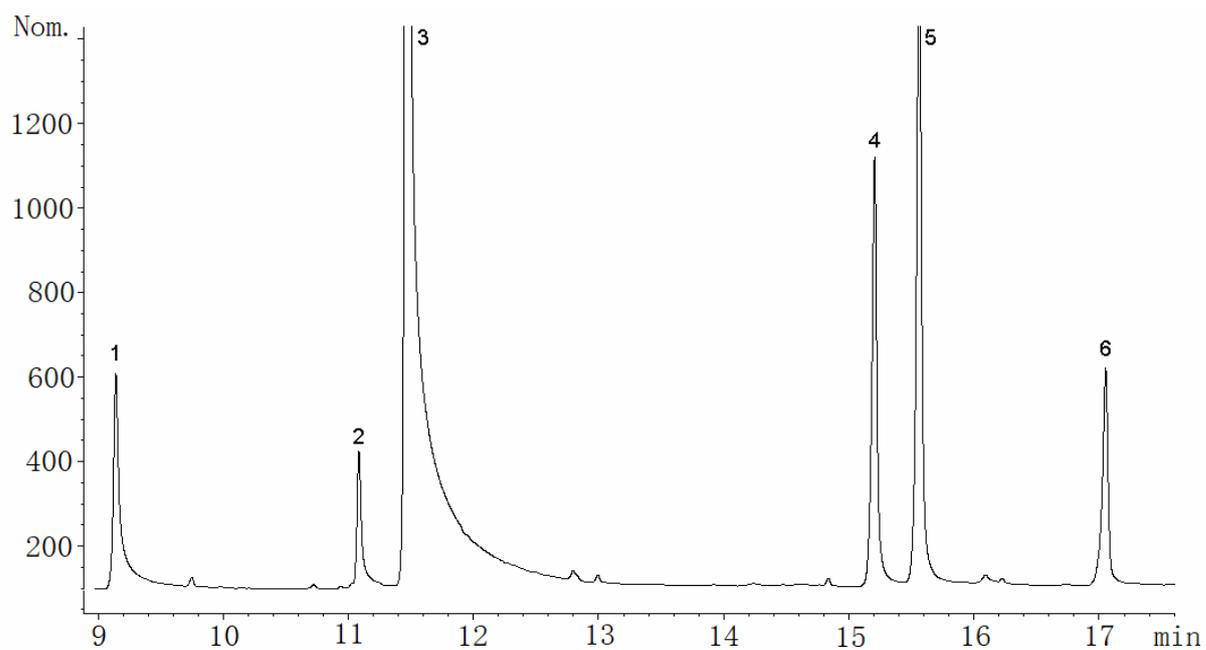
11.3.2 每分析一批样品至少有一个试剂空白和空白加标。空白加标中目标化合物回收率在 70%~130% 之间。

11.3.3 每分析一批样品应有不少于 5% 平行样，平行样品相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.3.4 每分析一批样品应有样品加标，加标频次不少于样品量的 5%，目标化合物回收率应在 70%~130% 以内。

附录 A
(规范性附录)
标准色谱图

标准色谱图见图 A.1。



说明：

- 1——硝基苯；
- 2——对硝基甲苯；
- 3——对硝基氯苯；
- 4——2,4-二硝基甲苯；
- 5——2,4-二硝基氯苯；
- 6——2,4,6-三硝基甲苯。

图A.1 针砵微萃取水中6种硝基苯类化合物的气相色谱图

附 录 B
(规范性附录)。
方法精密度和准确度

方法精密度汇总见表 B.1。

表B.1 方法精密度汇总表

序号	目标化合物	测定浓度值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)
1	硝基苯	0.25	5.94~12.86	16.0
		1.0	3.25~11.15	7.3
2	对硝基甲苯	0.25	2.77~11.72	11.7
		1.0	1.06~12.0	7.3
3	对硝基氯苯	0.25	2.57~11.34	10.6
		1.0	0.77~9.0	8.5
4	2,4-二硝基甲苯	0.25	2.48~18.0	9.9
		1.0	6.28~16.35	26.3
5	2,4-二硝基氯苯	0.25	2.40~18.67	12.8
		1.0	7.77~19.90	17.6
6	2,4,6-三硝基甲苯	0.25	12.12~20.19	18.4
		1.0	9.69~18.25	21.9

方法准确度汇总见表 B. 2。

表B. 2 方法准确度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 \bar{P} (%)	加标回收率最终值 (%) $\bar{p} \pm 2S_p$
1	硝基苯	空白试剂水	ND	0.25	83~119	99	99±24
				1.0	102~107	105	105±4
2	对硝基甲苯	空白试剂水	ND	0.25	83~112	97	97±23
				1.0	103~116	108	108±11
3	对硝基氯苯	空白试剂水	ND	0.25	83~110	99	99±20
				1.0	102~117	109	109±13
4	2,4-二硝基 甲苯	空白试剂水	ND	0.25	85~112	96	96±20
				1.0	100~126	108	108±19
5	2,4-二硝基 氯苯	空白试剂水	ND	0.25	85~117	102	102±25
				1.0	98~121	110	110±18
6	2,4,6-三硝 基甲苯	空白试剂水	ND	0.25	88~138	106	106±40
				1.0	99~125	112	112±21