



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 592-2010

代替GB 4919-85

水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of nitrobenzene-compounds

by Gas chromatography

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2010-10-21发布

2011-01-01实施

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 样品	2
6 分析步骤	3
7 结果计算与表示	4
8 精密度和准确度	5
9 质量保证和质量控制.....	6
附录A（规范性附录）样品的净化.....	7
附录B（资料性附录）方法的精密度和准确度	9

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，规范工业废水和生活污水中硝基苯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定工业废水和生活污水中硝基苯类化合物的气相色谱法。

本标准是对《工业废水 总硝基化合物的测定 气相色谱法》(GB 4919-85)的修订。

本标准首次发布于 1985 年，原标准起草单位为兵器工业部第五设计院和国营庆阳化工厂。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 将标准名称修改为《水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法》；
- 用毛细管柱替代了填充柱；
- 改变了萃取溶剂和用量；
- 修改了硝基苯类化合物的定量方法；
- 修改了 2,4,6-三硝基苯甲酸的测定方法；
- 增加了质量保证和质量控制条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1985 年 8 月 1 日批准、发布的国家环境保护标准《工业废水 总硝基化合物的测定 气相色谱法》(GB 4919-85)废止。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

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：青岛市环境监测中心站。

本标准验证单位：济南市环境保护监测站，淄博市环境监测站，潍坊市环境监测中心站，青岛理工大学环境与市政工程学院，农业部农产品监督检验中心（青岛）。

本标准环境保护部 2010 年 10 月 21 日批准。

本标准自 2011 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了水中硝基苯类化合物的气相色谱法。

本标准适用于工业废水和生活污水中硝基苯类化合物的测定。

当样品体积为 500ml 时，本方法的检出限、测定下限和测定上限，见表 1。

表 1 方法检出限及测定下限 单位：mg/L

化合物名称	检出限	测定下限	测定上限
硝基苯	0.002	0.008	2.8
邻-硝基甲苯	0.002	0.008	2.4
间-硝基甲苯	0.002	0.008	2.4
对-硝基甲苯	0.002	0.008	2.0
2,4-二硝基甲苯	0.002	0.008	2.8
2,6-二硝基甲苯	0.002	0.008	2.0
2,4,6-三硝基甲苯	0.003	0.012	2.0
1,3,5-三硝基苯	0.003	0.012	2.4
2,4,6-三硝基苯甲酸	0.003	0.012	2.0

2 方法原理

用二氯甲烷萃取水中的硝基苯类化合物，萃取液经脱水 and 浓缩后，用气相色谱氢火焰离子化检测器进行测定。

2,4,6-三硝基苯甲酸水溶性强，在加热时脱羧基转化为 1,3,5-三硝基苯。因此，将二氯甲烷萃取后的水相进行加热，再用二氯甲烷萃取单独测定 2,4,6-三硝基苯甲酸。

3 试剂和材料

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蒸馏水。

3.1 浓硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84g/ml$ 。

3.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 液相色谱纯。

3.3 乙酸乙酯 ($C_4H_8O_2$): 液相色谱纯。

3.4 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)

使用前在 350°C 马弗炉中灼烧 4h, 冷却至室温, 装入玻璃瓶中备用。

3.5 硝基苯类化合物标准溶液: $\rho=1.00\text{mg/ml}$

于 4°C 密闭避光保存。可以使用市售有证标准物质。

3.6 2,4,6-三硝基苯甲酸: 粉末状固体颗粒, 纯度 $>98.5\%$ 。

3.7 2,4,6-三硝基苯甲酸标准溶液, $\rho=1.00\text{mg/ml}$

使用时用乙酸乙酯 (3.3) 溶解, 配制成 $\rho=1.00\text{mg/ml}$ 的标准溶液, 于 4°C 密闭避光保存, 一周内有效。

3.8 载气: 氮气, 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

3.9 燃烧气: 氢气, 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

3.10 助燃气: 空气。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪: 具氢火焰离子化检测器。

4.2 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, $30\text{m}\times 0.32\text{mm}$ (内径) $\times 0.25\mu\text{m}$ (膜厚), 固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷。或其他等效毛细管柱。

4.3 旋转蒸发仪。

4.4 氮吹仪。

4.5 可调温电炉或电热板。

4.6 分液漏斗: 500ml。

4.7 锥形瓶: 1000ml。

4.8 微量注射器: $10\mu\text{l}$ 。

4.9 采样瓶: 1000ml 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

4.10 一般实验室常用仪器和设备。

5 样品

5.1 样品采集与保存

采集 1000ml 样品于采样瓶中, 若水样不能在 24h 内测定, 需加入浓硫酸 (3.1) 调节 $\text{pH} \leq 3$ 。样品必须在 7d 内萃取, 萃取液 4°C 下避光保存, 应在 30d 内进行分析。

5.2 试样的制备

5.2.1 硝基苯类化合物（除 2,4,6-三硝基苯甲酸外）的萃取

量取 500ml 样品（含量高时，酌情少取）于分液漏斗中，加入 25ml 二氯甲烷（3.2），振荡 3min（排气 2~3 次），放置 3min 后，收集下层萃取液于三角瓶中；重复萃取一次，合并萃取液。萃取液经无水硫酸钠（3.4）脱水后，用旋转蒸发仪、氮吹仪定容至 1ml，待分析。将经二氯甲烷萃取两次后的水相，转移至 1000 ml 锥形瓶中。

5.2.2 2,4,6-三硝基苯甲酸的萃取

将上述 1000ml 锥形瓶放置在电炉或电热板上加热微沸腾 20min，取下冷却至室温。重复

5.2.1 的操作步骤，待测定 2,4,6-三硝基苯甲酸。

注 1：实验过程应在通风橱中操作。

注 2：步骤 5.2.2 沸腾过程中，加热温度不应过高，避免剧烈沸腾；当水样量少于 500ml 时，应保持加热过程中水量不少于 100ml。

注 3：对于高浓度污水和废水样品，应少取水样或不经浓缩直接进样。对色谱分析测定有影响的样品，水样萃取后应进行净化，操作步骤见附录 A。

6 分析步骤

6.1 色谱分析参考条件

色谱柱温度：60℃保持 4min，以 20℃/min 升温至 220℃，保持 3min；检测器温度：250℃；汽化室温度：230℃；载气流量：1ml/min；氢气流量：30ml/min；空气流量：400ml/min；尾吹气流量：20ml/min；进样方式：不分流进样，进样后 0.5min 分流，分流比为 30:1；进样量：1.0μl。

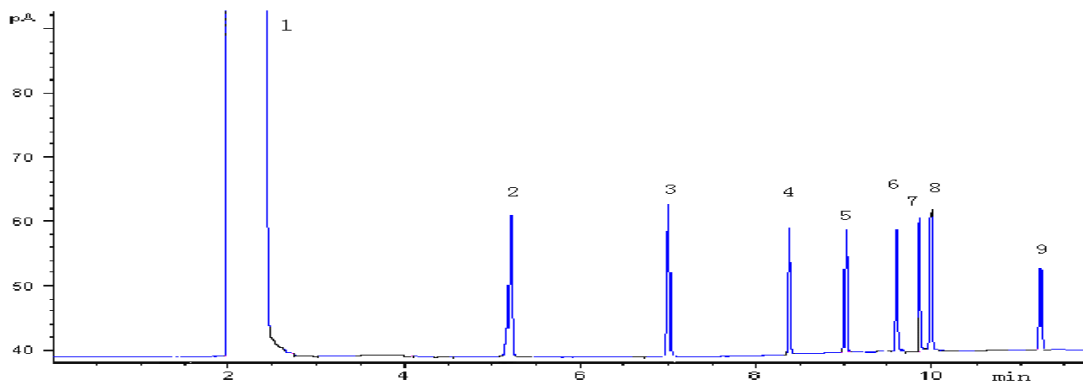
6.2 校准

6.2.1 标准曲线的绘制

用二氯甲烷（3.2）将各硝基苯类化合物标准溶液（3.5）稀释成浓度为 5、10、20、40、60 和 120μg/ml 的混合标准系列，分别取标准系列溶液 1.0μl 注射到气相色谱仪进样口，根据各组分浓度和峰面积（或峰高）绘制标准曲线。

6.2.2 标准色谱图

各硝基苯类化合物的参考色谱图，见图 1。



1—二氯甲烷； 2—硝基苯； 3—邻-硝基甲苯； 4—间-硝基甲苯； 5—对-硝基甲苯； 6—2,6-二硝基甲苯；
7—2,4-二硝基甲苯； 8—1,3,5-三硝基苯； 9—2,4,6-三硝基甲苯

图1 硝基苯类化合物的标准色谱图

6.3 测定

用微量注射器取 1.0 μ l 试样 (5.2) 注入气相色谱仪中, 在与标准曲线相同的色谱条件下进行测定。记录色谱峰的保留时间和峰面积 (或峰高)。

6.4 空白试验

在分析样品的同时, 应做空白试验。即用实验用水代替水样, 按与样品测定相同的步骤进行分析。

7 结果计算与表示

7.1 结果计算

7.1.1 硝基苯类化合物 (除 2,4,6-三硝基苯甲酸外) 的结果计算

样品中硝基苯类化合物的各组分 (除 2,4,6-三硝基苯甲酸外) 含量 ρ_i (mg/L), 按照公式

(1) 进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{\text{标}} \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中:

ρ_i ——样品中某硝基苯类化合物含量, mg/L;

$\rho_{\text{标}}$ ——由标准曲线计算所得的浓度值, mg/L;

V_1 ——萃取液浓缩后的定容体积, ml;

V ——水样体积, ml。

7.1.2 2,4,6-三硝基苯甲酸的结果计算

样品中 2,4,6-三硝基苯甲酸的含量 ρ (mg/L), 按照公式 (2) 进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_{\text{标}} \times V_1 \times 1.21}{V} \quad (2)$$

式中:

ρ ——样品中 2,4,6-三硝基苯甲酸含量, mg/L;

$\rho_{\text{标}}$ ——由标准曲线计算所得 1, 3, 5-三硝基苯的浓度值, mg/L;

V_1 ——萃取液浓缩后的定容体积, ml;

V ——水样体积, ml;

1.21 ——2,4,6-三硝基苯甲酸与 1,3,5-三硝基苯分子量的比值。

7.2 结果表示

当样品含量小于 1 mg/L 时, 结果保留到小数点后第三位; 当样品含量大于等于 1 mg/L 时, 结果保留三位有效数字。

8 精密度和准确度

8.1 精密度

5 家实验室对含硝基苯类化合物浓度为 0.020 mg/L 和 0.100 mg/L 的统一样品进行了测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 2.1%~9.4%, 0.55%~6.2%;

实验室间相对标准偏差分别为: 2.5%~9.8%, 4.0%~8.8%;

重复性限 r 分别为: 0.002mg/L~0.003mg/L, 0.007mg/L~0.011mg/L;

再现性限 R 分别为: 0.002mg/L~0.006mg/L, 0.015mg/L~0.026mg/L。

具体的目标组分的精密度汇总数据, 见附录 B。

8.2 准确度

5 家实验室对含硝基苯类化合物浓度为 0.035mg/L 的统一生活污水样品进行了加标分析测定 (加标量为 50.0 μ g):

加标回收率: 81.2%~94.0%;

加标回收率最终值: 81.2% \pm 16.8%~94.0% \pm 17.6%。

具体的目标组分的准确度汇总数据, 见附录 B。

9 质量保证和质量控制

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 空白实验

每批样品至少做一个空白样品和空白加标样品。空白样品与实际样品使用相同方法分析测定，目标化合物浓度应低于检出限。空白样品加标回收率应控制在 80%~120%。

9.3 标准曲线相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制标准曲线。

9.4 中间浓度检验

样品分析时应进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的标准曲线。

9.5 基体加标

每批样品应至少做一个基体加标样品，基体加标样品与实际样品使用相同方法分析测定，基体加标回收率应控制在 70%~130%。

附录 A

(规范性附录)

样品的净化

A.1 仪器和设备

A.1.1 层析柱：300mm（柱长）×10mm（内径）玻璃柱，底部带粗孔玻璃砂芯和聚四氟乙烯活塞。

A.1.2 马弗炉。

A.1.3 烘箱。

A.1.4 干燥器。

A.2 试剂和材料

A.2.1 正己烷（ C_6H_{14} ）：液相色谱纯。

A.2.2 丙酮（ C_3H_6O ）：液相色谱纯。

A.2.3 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：使用前在 350℃马弗炉中灼烧 4h，冷却至室温，装入玻璃瓶中备用。

A.2.4 硅镁型吸附剂：层析用（60~100 目），购买 677℃活化的产品，贮存于带有磨口玻璃塞或带内衬聚四氟乙烯垫的螺旋盖玻璃容器中。

硅镁型吸附剂的活化：将硅镁型吸附剂放入大的瓷坩埚中并摊开，瓷坩埚上部覆盖铝箔，将坩埚放入烘箱中，130℃恒温干燥 16h，然后将硅镁型吸附剂放置在干燥器中冷却至室温后，装入密封的玻璃瓶中待用。

A.3 净化步骤

A.3.1 装柱

将 10g 活化后的硅镁型吸附剂（A.2.4）放入 50ml 的烧杯中，加入适量的二氯甲烷-正己烷（1+9），将硅镁型吸附剂制备成悬浮液。然后将悬浮液倒入层析柱（A.1.1）中，轻敲层析柱以填实吸附剂，然后在上部加入 1cm 高的无水硫酸钠（A.2.3），调整洗脱速度至大约 2ml/min。

A.3.2 溶剂置换

将二氯甲烷萃取液（5.2）在浓缩瓶中浓缩至 1ml，向浓缩瓶中加入 4ml 正己烷，再浓缩至 1ml，将溶剂置换为正己烷。

A.3.3 净化

将层析柱中溶剂放出至刚露出硫酸钠层时，将置换溶剂后的萃取液（A. 3. 2）转移至层析柱上，然后用 30ml 二氯甲烷-正己烷（1+9）冲洗浓缩瓶，并将溶液转移至层析柱上，收集洗脱液至刚露出硫酸钠层。该部分洗脱液为洗脱液 I，含有的化合物为间-硝基甲苯、对-硝基甲苯。

然后，用 30ml 丙酮-二氯甲烷（1+9）洗脱层析柱，收集洗脱液。该部分洗脱液为洗脱液 II，含有的化合物为硝基苯、邻-硝基甲苯、2, 6-二硝基甲苯、2, 4-二硝基甲苯、1, 3, 5-三硝基苯、2, 4, 6-三硝基甲苯。

A. 3. 4 如果需同时测定洗脱液 I 和洗脱液 II 的成分，则合并洗脱液 I 和洗脱液 II，浓缩至 1ml，待分析。否则，应分别浓缩洗脱液 I 和洗脱液 II 至 1ml，待分析。

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

附表 1 五家实验室测定的精密度

组分名称	平均值 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
硝基苯	0.018	2.6~9.4	9.0	0.003	0.005
	0.101	1.9~5.0	6.7	0.011	0.021
邻-硝基甲苯	0.019	2.9~9.2	9.5	0.003	0.006
	0.102	1.2~5.4	8.4	0.010	0.026
间-硝基甲苯	0.019	2.1~9.2	8.3	0.003	0.005
	0.100	0.75~3.9	6.2	0.008	0.019
对-硝基甲苯	0.019	2.2~7.7	4.8	0.003	0.004
	0.101	1.9~4.4	7.9	0.009	0.024
2,4-二硝基甲苯	0.019	2.8~5.6	7.2	0.002	0.004
	0.100	0.55~4.4	8.8	0.007	0.026
2,6-二硝基甲苯	0.019	2.5~8.3	9.0	0.003	0.006
	0.101	0.97~5.1	7.8	0.010	0.024
2,4,6-三硝基甲苯	0.019	2.8~7.7	5.3	0.003	0.004
	0.098	0.55~3.8	8.5	0.007	0.024
1,3,5-三硝基苯	0.019	3.0~7.5	9.8	0.003	0.006
	0.101	1.9~4.2	6.0	0.010	0.019
三硝基苯甲酸	0.018	2.9~6.2	2.5	0.002	0.002
	0.098	1.5~6.2	4.0	0.011	0.015

附表2 五家实验室测定的准确度

组分名称	加标量 (μg)	平均回收量 (μg)	平均加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
硝基苯	50.0	44.4	88.8	88.8 ± 6.1
邻-硝基甲苯	50.0	47.0	94.0	94.0 ± 17.6
间-硝基甲苯	50.0	45.0	90.0	90.0 ± 3.9
对-硝基甲苯	50.0	46.4	92.8	92.8 ± 6.0
2,4-二硝基甲苯	50.0	46.7	93.4	93.4 ± 5.7
2,6-二硝基甲苯	50.0	44.2	88.4	88.4 ± 11.0
2,4,6-三硝基甲苯	50.0	45.2	90.4	90.4 ± 14.7
1,3,5-三硝基苯	50.0	42.2	84.4	84.4 ± 16.4
三硝基苯甲酸	50.0	40.6	81.2	81.2 ± 16.8