



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 591—2010
代替 GB 8972—88

水质 五氯酚的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of pentachlorophenol by gas chromatography

2010-10-21 发布

2011-01-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国国家环境保护标准
水质 五氯酚的测定 气相色谱法
HJ 591—2010

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2010 年 12 月第 1 版 开本 880×1230 1/16

2010 年 12 月第 1 次印刷 印张 1

字数 40 千字

统一书号: 135111·118

定价: 15.00 元

中华人民共和国环境保护部 公告

2010年 第77号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》等六项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、环境空气 臭氧的测定 紫外光度法（HJ 590—2010）；
- 二、水质 五氯酚的测定 气相色谱法（HJ 591—2010）；
- 三、水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法（HJ 592—2010）；
- 四、水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法（暂行）（HJ 593—2010）；
- 五、水质 显影剂及其氧化物总量的测定 碘-淀粉分光光度法（暂行）（HJ 594—2010）；
- 六、水质 彩色显影剂总量的测定 169成色剂分光光度法（暂行）（HJ 595—2010）。

以上标准自2011年1月1日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述三项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、环境空气 臭氧的测定 紫外分光光度法（GB/T 15438—1995）；
- 二、水质 五氯酚的测定 气相色谱法（GB 8972—88）；
- 三、工业废水 总硝基化合物的测定 气相色谱法（GB 4919—85）。

特此公告。

2010年10月21日

目 次

前 言.....	iv
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.....	2
7 结果计算与表示.....	4
8 精密度和准确度.....	4
9 质量保证和质量控制.....	5
附录 A（资料性附录） 填充柱的填充方法.....	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，规范水中五氯酚的测定方法，制定本标准。

本标准规定了水中五氯酚和五氯酚盐的气相色谱测定方法。

本标准是对《水质 五氯酚的测定 气相色谱法》(GB 8972—88)的修订。

本标准首次发布于1988年，原标准起草单位为铁道部劳动卫生研究所。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 扩大了适用范围；
- 增加了毛细管柱分析方法；
- 修改了定量方法；
- 增加了质量控制和质量保证的条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1988年3月26日批准、发布的国家环境保护标准《水质五氯酚的测定 气相色谱法》(GB 8972—88)废止。

本标准的附录A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 五氯酚的测定 气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了水中五氯酚和五氯酚盐的气相色谱测定方法。

本标准适用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中五氯酚和五氯酚盐的测定。

当样品体积为 100 ml 时，毛细管柱气相色谱法检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，测定上限为 5.00 $\mu\text{g/L}$ ；填充柱气相色谱法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 。

2 方法原理

在酸性条件下，将样品中的五氯酚盐转化为五氯酚，用正己烷萃取，再用碳酸钾溶液反萃取，使有机相中五氯酚转化为五氯酚盐进入碱性水溶液中。在碱性水溶液中加入乙酸酐与五氯酚盐进行衍生化反应，生成五氯苯乙酸酯。经正己烷萃取后用具有电子捕获检测器的气相色谱仪进行测定。

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 正己烷 (C_6H_{14})：农残级。

3.2 乙酸酐[(CH_3CO) $_2\text{O}$]。

3.3 甲醇 (CH_3OH)：农残级。

3.4 硫酸铜 (CuSO_4)。

3.5 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

3.6 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。

3.7 硫酸溶液：1+9。

3.8 碳酸钾溶液 (K_2CO_3)： $c=0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 13.8 g 无水碳酸钾溶解于 1 000 ml 水中。

3.9 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

在马弗炉中 400 $^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

3.10 五氯酚标准贮备液： $\rho=1.00 \text{ mg/ml}$ 。

4 $^\circ\text{C}$ 冷藏保存。可以使用市售有证标准物质。

3.11 五氯酚标准中间液： $\rho=100.0 \mu\text{g/ml}$ 。

准确移取 100.0 μl 五氯酚标准贮备液 (3.10) 用甲醇稀释至 1 ml。

3.12 五氯酚标准使用液： $\rho=1.00 \mu\text{g/ml}$ 。

准确移取 10.00 μl 五氯酚标准中间液 (3.11) 用甲醇稀释至 1 ml。

3.13 载气：高纯氮气[纯度 $\geq 99.99\%$ (体积分数)]。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪：具电子捕获检测器。

4.2 色谱柱

填充柱：材质为硬质玻璃或不锈钢，长 1.5~2.5 m，内径 3~4 mm，内填充涂附 1.5% 的含苯基聚甲基硅氧烷（OV-17）和 2% 的聚氟代烷基硅氧烷（QF-1）的 Chromsorb W（80~100 目）。填充柱制备方法参见附录 A。

毛细管柱：固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷，30 m×0.32 mm（内径）×0.25μm（膜厚）。或其他等效毛细管柱。

4.3 微量注射器：10 μl，50 μl 和 500 μl。

4.4 分液漏斗：125 ml 和 250 ml，带聚四氟乙烯塞。

4.5 一般实验室常用仪器和设备。

5 样品

5.1 样品采集与保存

采样时应使用棕色玻璃瓶，每 100 ml 水样中加入 1 ml 硫酸溶液（3.7）和 0.5 g 硫酸铜（3.4），在 4℃ 暗处保存。采样时若有余氯存在，应向每 100 ml 水样中加入约 80 mg 硫代硫酸钠（3.5），摇匀。样品应避免阳光直射。

所有样品必须在 7 d 内萃取，萃取液 4℃ 避光保存，30 d 内进行分析。

5.2 试样的制备

5.2.1 萃取

取 100 ml 水样置于 250 ml 分液漏斗中，加入 1 ml 浓硫酸（3.6），分别用 10 ml 正己烷（3.1）萃取水样两次，合并正己烷相弃去水相。再分别用 0.1 mol/L 碳酸钾溶液（3.8）10 ml 提取正己烷相两次，合并水相弃去正己烷相。

5.2.2 衍生化

向水相中加入 1 ml 乙酸酐（3.2），振摇 5 min 后加入 5 ml 正己烷（3.1），振摇 5 min，静置分层后弃去水相，收集正己烷相。正己烷相经无水硫酸钠（3.9）脱水后氮吹定容至 1 ml，待测。

注：对于高浓度污水和废水样品，应根据样品的浓度，取适量水样加入到分液漏斗中，加水至 100 ml。

6 分析步骤

6.1 色谱分析条件

6.1.1 填充柱气相色谱法参考条件

进样口温度：220℃；检测器温度：220℃；色谱柱温度：180℃；载气流量：40~60 ml/min。

6.1.2 毛细管柱气相色谱法参考条件

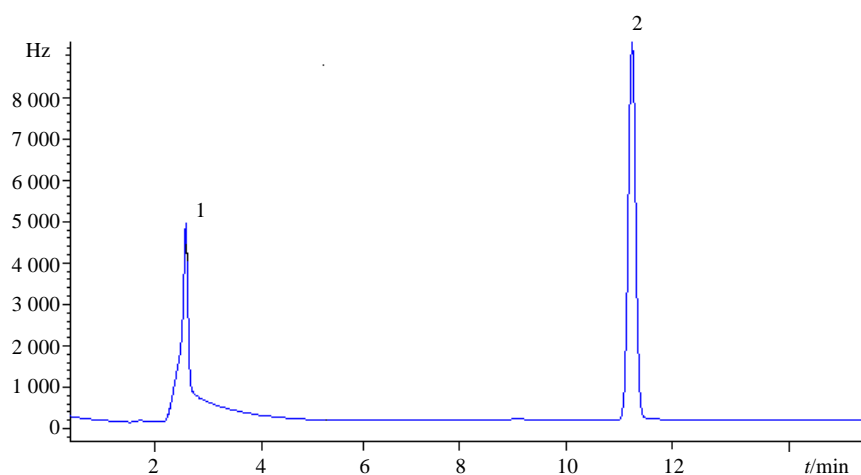
进样口温度：250℃；检测器温度：300℃；色谱柱温度：60℃保持 2 min，以 20℃/min 升至 220℃，以 10℃/min 升至 250℃保持 3 min；载气流量：1.5 ml/min；尾吹气流量：60 ml/min；进样量：1.0 μl；进样方式：不分流进样，进样后 0.75 min 分流，分流比 40 : 1。

6.2 工作曲线的绘制

向装有 20 ml K_2CO_3 溶液 (3.8) 的 7 个 125 ml 分液漏斗中分别加入 0、5、10、50、100、250、500 μl 五氯酚标准使用液 (3.12)，混匀，按照衍生化 (5.2.2) 相同操作步骤得到五氯酚浓度为 0、5、10、50、100、250、500 ng/ml 的标准系列溶液。用微量注射器取 1.0 μl 标准系列溶液分别注入气相色谱仪中，记录不同质量浓度溶液对应的色谱峰的峰面积 (峰高)。以五氯酚标准系列溶液浓度为横坐标，相应的峰面积 (峰高) 为纵坐标，绘制工作曲线。

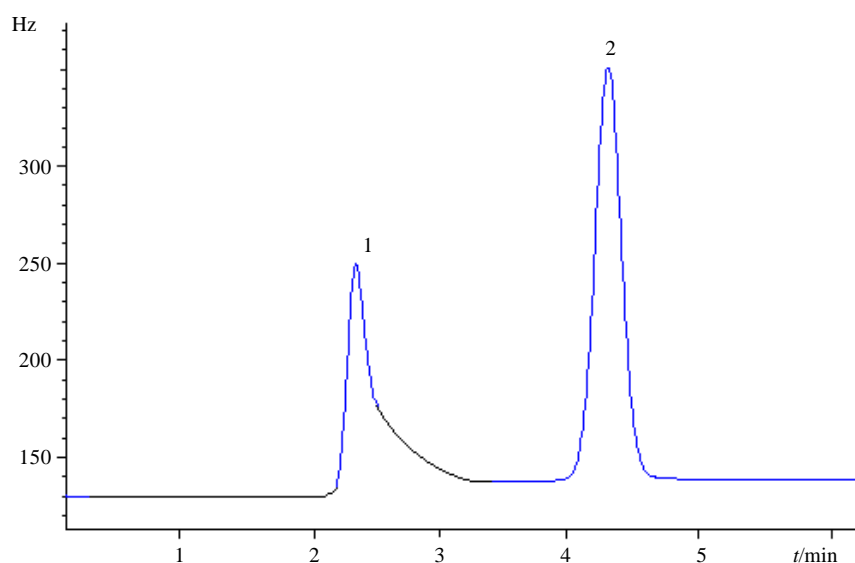
6.3 标准溶液的色谱图

分别使用毛细管柱和填充柱时，五氯苯乙酸酯参考色谱图，见图 1、图 2。



1——正己烷；2——五氯苯乙酸酯。

图 1 毛细管柱中五氯苯乙酸酯色谱图



1——正己烷；2——五氯苯乙酸酯。

图 2 填充柱中五氯苯乙酸酯色谱图

6.4 测定

取 1.0 μl 试料 (5.2.2) 注入气相色谱仪中, 在与工作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 (峰高)。

6.5 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, 按与测定 (6.4) 相同步骤进行分析。

7 结果计算与表示

7.1 结果计算

样品中五氯酚的质量浓度 (ρ) 按照式 (1) 进行计算。

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

式中: ρ ——水样中五氯酚的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\rho_{\text{标}}$ ——由工作曲线计算所得的五氯酚质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 ——萃取液浓缩后的定容体积, ml;

V ——水样体积, ml。

7.2 结果表示

当结果小于 1 $\mu\text{g/L}$ 时, 保留到小数点后两位; 当结果大于等于 1 $\mu\text{g/L}$ 时, 保留三位有效数字。

8 精密度和准确度

8.1 精密度

8.1.1 毛细管柱精密度

5 家实验室分别测定含五氯酚为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.50 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品。

实验室内相对标准偏差分别为: 6.0%~9.7%, 4.4%~8.0%, 3.4%~8.0%;

实验室间相对标准偏差分别为: 7.1%, 6.0%, 1.9%;

重复性限 r 分别为: 0.01 $\mu\text{g/L}$, 0.17 $\mu\text{g/L}$, 0.38 $\mu\text{g/L}$;

再现性限 R 分别为: 0.01 $\mu\text{g/L}$, 0.20 $\mu\text{g/L}$, 0.40 $\mu\text{g/L}$ 。

8.1.2 填充柱精密度

样品中五氯酚浓度小于 2 $\mu\text{g/L}$ 时, 再现性变异系数小于 9%, 重复性变异系数小于 6%。

8.2 准确度

8.2.1 毛细管柱准确度

5 家实验室对含五氯酚为 102 $\mu\text{g/L}$ 的标准物质进行测定。相对误差为 -1.9%~2.2%, 相对误差最终值: 0.22%±3.94%。

5 家实验室对含五氯酚分别为小于 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.27 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、污水统一样品进行加标测定。加标回收率为 81.8%~96.6%和 89.9%~104%; 加标回收率最终值分别为 90.1%±10.8%和 97.0%±12.0%。

8.2.2 填充柱准确度

样品中五氯酚浓度小于 $2\ \mu\text{g/L}$ 时，回收率大于 90%，准确度变异系数小于 12%。

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分析的标准偏差。当样品分析时，待测物保留时间应在保留时间窗口内。

9.2 空白试验

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，空白试样中五氯酚浓度应低于检出限。空白样品加标回收率应控制在 80%~120%。

9.3 工作曲线相关系数应大于等于 0.995，否则应重新绘制工作曲线。

9.4 中间质量浓度检验

样品分析时应进行中间质量浓度检验，中间质量浓度的测定值与曲线的值相对偏差应小于等于 15%，否则应建立新的工作曲线。

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
(资料性附录)
填充柱的填充方法

在千分之一天平上称取占涂渍好担体重量 1.5%的 OV-17 (含苯基的聚甲基硅氧烷) 和占涂渍好担体重量 2%的 QF-1 置于小烧杯中, 用二氯甲烷溶解, 其用量需足够浸没担体。将溶液转移至 250 ml 的圆底烧瓶中, 加入称量好的欲涂渍的担体, 接上冷凝管, 用电热套加热回流 2 h。然后, 将烧瓶置于温水浴上, 用水泵减压, 使溶剂慢慢挥发。最后, 将担体放在培养皿中, 用红外灯烤干备用。

将色谱柱的尾端 (接检测器一端) 用石英棉塞住, 接真空泵, 柱的另一端通过软管接一漏斗, 开动真空泵后, 使固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内, 边装边轻敲色谱柱使填充均匀。填充完毕后, 用石英棉塞住色谱柱另一端。

填充好的色谱柱接在仪器进样口上, 检测器一端不接, 以 20~30 ml/min 流速通载气, 柱温箱维持 240℃下, 连续老化 48 h。使用前检查, 以基线走直为止。
