

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 600-2011

代替 GB/T 13904-92

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

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。

2011-02-10 发布

2011-06-01 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	5
10 废物处理	5
11 注意事项	5
附录 A（资料性附录）测定目标物的精密度和准确度数据	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，规范水中梯恩梯、黑索今和地恩梯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中梯恩梯、黑索今和地恩梯的气相色谱法。

本标准是对《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》(GB/T13904-92)的修订。

本标准首次发布于 1992 年，原标准起草单位为中国兵器工业第六设计研究院。本次为第一次修订。主要修订内容如下：

- 增加了方法原理；
- 增加了毛细管柱内容；
- 增加了空白试验内容；
- 增加了质量保证和质量控制规定；
- 增加了废物处理和注意事项规定。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1992 年 12 月 2 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法》(GB/T 13904-92)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：北京中兵北方环境科技发展有限责任公司、南京理工大学化工学院和中国兵器工业集团公司。

本标准验证单位：南京理工大学泰州科技学院、常州市环境监测中心站、江苏科技大学、泰州市环境监测中心站、国家民用爆破器材质量监督检测中心和公安部南京警犬研究所。

本标准环境保护部 2011 年 2 月 10 日批准。

本标准自 2011 年 6 月 1 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

本标准规定了测定水中梯恩梯、黑索今和地恩梯的气相色谱法。

本标准适用于弹药装药工业废水中梯恩梯、黑索今和地恩梯的测定。

当取样体积为 10.0 ml 时，使用填充柱，方法检出限为：梯恩梯 0.02 mg/L，黑索今 0.1 mg/L，地恩梯 0.01 mg/L；测定下限为：梯恩梯 0.08 mg/L，黑索今 0.4 mg/L，地恩梯 0.04 mg/L。

当取样体积为 10.0 ml 时，使用毛细管柱，方法检出限为：梯恩梯 0.02 mg/L，黑索今 0.05 mg/L，地恩梯 0.01 mg/L；测定下限为：梯恩梯 0.08 mg/L，黑索今 0.2 mg/L，地恩梯 0.04 mg/L。

2 方法原理

用苯萃取样品中的梯恩梯、黑索今和地恩梯，然后取一定体积的苯萃取液，在选定的色谱条件下，经色谱柱分离，用电子捕获检测器检测，采用保留时间定性，峰面积（或峰高）内标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的色谱纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

3.1 丙酮（ CH_3COCH_3 ）。

3.2 无水乙醇（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）。

3.3 苯（ C_6H_6 ）：经色谱检测在目标物位置无干扰峰，否则应经全玻璃蒸馏器进行重蒸馏。

3.4 内标：1,5-二硝基萘（1,5-DNN）， $\rho[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2]=10.0 \text{ mg/L}$

准确称取 0.0250g 1,5-二硝基萘溶于丙酮（3.1）中，待溶解后移至 25 ml 容量瓶中，用丙酮（3.1）稀释至标线，摇匀。用移液管准确吸取 10.0 ml，置于盛有 500 ml 水的烧杯中，在 50℃ 水浴上除去丙酮，冷却至室温后移入 1000 ml 棕色容量瓶中，加水至刻线，摇匀。避光保存于 0℃~4℃ 的冰箱中，其有效期为 30 d。

3.5 内标：1,5-二硝基萘（1,5-DNN）， $\rho[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2]=1.0 \text{ mg/L}$

量取 10.0 ml 内标（3.4）置于 100 ml 棕色容量瓶中，加水至刻线，摇匀。避光保存于 0℃~4℃ 的冰箱中，其有效期为 30 d。

3.6 梯恩梯（TNT）：2,4,6-三硝基甲苯[$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$]

称取 1.0 g 梯恩梯（工业品）置于小烧杯中，用 10ml 无水乙醇（3.2）溶解，用中速定量滤纸过滤，将滤液放入通风厨中避光自然干燥。二次重结晶，备用。

3.7 黑索今（RDX）：1,3,5-三硝基六氢-对称三氮杂苯或 1,3,5-三硝基-1,3,5-三硝杂环己烷（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$ ）

称取 1.0 g 黑索今（工业品）置于小烧杯中，用 10ml 丙酮（3.1）溶解，用中速定量滤纸过滤，将滤液放入通风厨中避光自然干燥。二次重结晶，备用。

3.8 地恩梯（DNT）：2,4-二硝基甲苯[$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2$]，或购买市售有证标准物质。

3.9 梯恩梯标准贮备液： $\rho(\text{TNT})=100.0 \text{ mg/L}$

称取 0.1000 g TNT（3.6）置于小烧杯中，用 20 ml~50 ml 丙酮（3.1）溶解，移至盛有 500ml

水的烧杯中，在 50℃水浴上除去丙酮，冷却至室温后，移入 1000 ml 棕色容量瓶中，加水至刻线，摇匀。该溶液避光保存于 0℃~4℃的冰箱中，有效期 30d。

3.10 黑索今标准贮备液： $\rho(\text{RDX})=20.0\text{ mg/L}$

称取 0.0200g RDX (3.7) 置于小烧杯中，用 20 ml~50 ml 丙酮 (3.1) 溶解，移至盛有 500ml 水的烧杯中，在 50℃水浴上除去丙酮，冷却至室温后，移入 1000 ml 棕色容量瓶中，加水至刻线，摇匀。该溶液避光保存于 0℃~4℃的冰箱中，有效期 30d。

3.11 地恩梯标准贮备液： $\rho(\text{DNT})=100.0\text{ mg/L}$

称取 0.1000g DNT (3.8) 置于小烧杯中，用 20 ml~50 ml 丙酮 (3.1) 溶解，移至盛有 500ml 水的烧杯中，在 50℃水浴上除去丙酮，冷却至室温后，移入 1000 ml 棕色容量瓶中，加水至刻线，摇匀。该溶液避光保存于 0℃~4℃的冰箱中，有效期 30d。

3.12 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 优级纯

使用前在 350℃下烘烤 4h，置于干燥器中冷却至室温，贮存在密封玻璃瓶中。

3.13 有机相滤膜：0.45 μm 。

3.14 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

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

4.2.1 填充柱：材质为石英玻璃，长 1.5m，内径 2mm~3mm；载体：chromosorb G AW-DMCS 60~80 目；固定液：三氟丙基甲基聚硅氧烷 (QF-1)；液相载容量：3%QF-1。

涂渍固定液方法：称取 0.3g 固定液 QF-1 置于小烧杯中，用丙酮 (3.1) 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。

填充柱的老化：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。

4.2.2 毛细管柱：30m \times 0.25mm (内径) \times 0.25 μm (膜厚)，固定相：三氟丙基甲基聚硅氧烷 (QF-1)，载容量：50%QF-1。或其他等效毛细管色谱柱。

4.3 微量注射器：1 μl 、5 μl 。

4.4 恒温水浴。

4.5 分液漏斗：60ml。

4.6 往复振荡器。

4.7 一般实验室常用仪器和设备。

5 样品

5.1 采样与保存

采集 500 ml 样品于棕色玻璃瓶中，避光低温 (0℃~4℃) 保存，水样应在 7d 内萃取。萃取液应在 4℃下避光保存，在 30d 内进行分析。

5.2 试样的制备

量取 10.0ml 样品置于分液漏斗中，加入适量内标，摇匀，再加入 5ml 苯 (3.3)，在振荡器上振荡 2min，静置 15min。将水相放入另一分液漏斗中，有机相放入 10ml 容量瓶中。重复萃取一次，合并萃取液，用 1g 无水硫酸钠 (3.12) 脱水后，用苯 (3.3) 定容至 10ml，待测。

注 1: 当使用毛细管柱时, 加入 0.1ml 内标 (3.4); 当使用填充柱时, 加入 0.1ml 内标 (3.5)。

注 2: 若样品中存在颗粒物, 上述待测试样应经有机相滤膜 (3.13) 过滤。

5.3 空白试样的制备

量取 10.0ml 水代替样品, 按照与试样的制备 (5.2) 相同步骤制备空白试样。

6 分析步骤

6.1 参考色谱条件

6.1.1 填充柱

汽化室温度: 210℃~220℃; 柱箱温度: 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: 30ml/min~50ml/min; 记录器衰减: 根据基线和试样中被测物含量调节; 进样量: 1μl~2μl。

6.1.2 毛细管柱

汽化室温度: 220℃; 柱箱温度: 200℃; 检测器温度: 300℃ (检测器出口导出室外); 载气流速 2ml/min; 分流比: 20:1~50:1 (可根据出峰情况和进样量调节); 进样量: 0.5μl~1μl。

6.2 校准

6.2.1 绘制校准曲线

分别量取一定体积的梯恩梯标准贮备液 (3.9)、黑索今标准贮备液 (3.10) 和地恩梯标准贮备液 (3.11) 至 6 个 100ml 容量瓶中, 加水至刻度, 配制不同浓度水平的标准系列 (具体浓度水平见表 1)。再分别移取 10.0ml 标准系列于 6 个分液漏斗中, 按照 5.2 相同步骤进行操作。从低浓度到高浓度依次注入色谱仪分析测定, 以目标物峰面积与内标峰面积之比 (或目标物峰高与内标峰高之比) 为纵坐标, 以质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 绘制校准曲线。

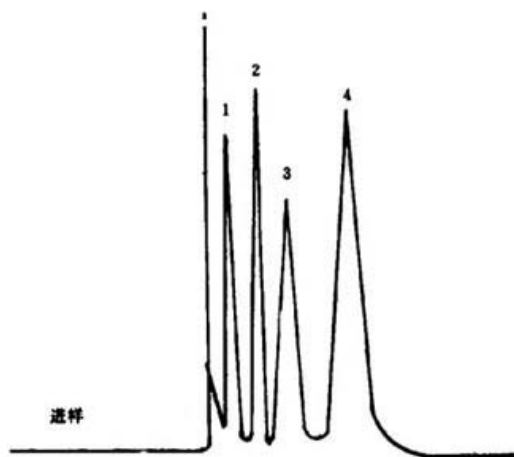
表 1 校准系列浓度

单位: mg/L

目标物	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6
梯恩梯	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	20.0
黑索今	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	5.0
地恩梯	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	20.0

6.2.2 标准色谱图

在本标准参考色谱条件下, 梯恩梯、黑索今和地恩梯的标准色谱图, 见图 1 和图 2。



1、DNT, 2、TNT, 3、内标, 4、RDX

图 1 填充柱的标准色谱图

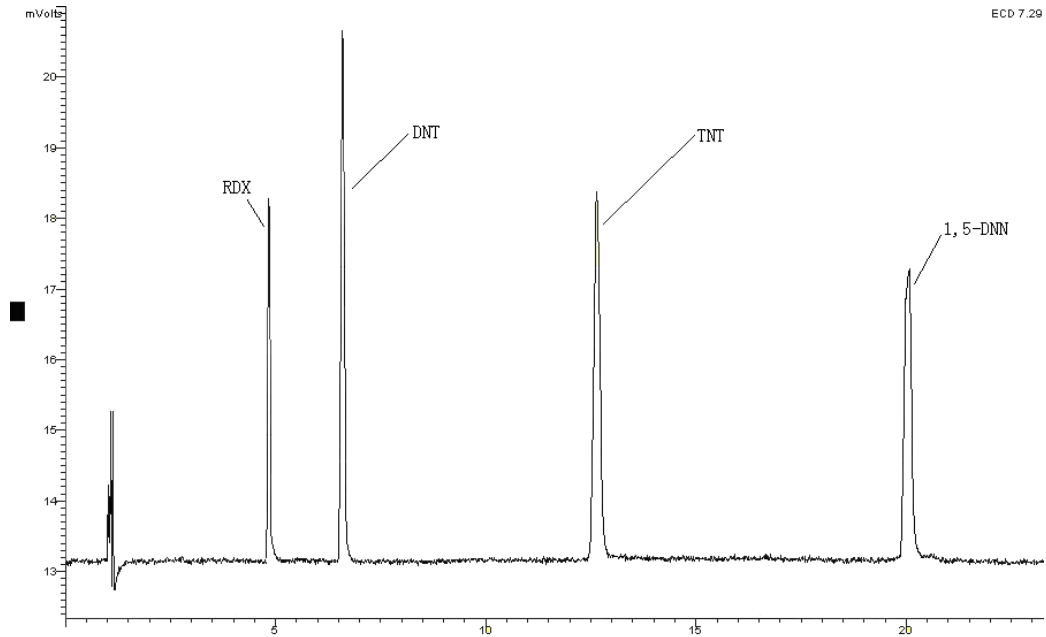


图 2 毛细管柱的标准色谱图

6.3 测定

用微量注射器量取适量待测试样 (5.2), 按照参考色谱条件 (6.1) 进行分析, 记录峰面积 (或峰高)。

6.4 空白试验

用微量注射器量取适量待测空白试样 (5.3), 按照与测定 (6.3) 相同步骤进行分析, 记录峰面积 (或峰高)。

7 结果计算与表示

7.1 结果计算

样品中待测组分 (TNT、RDX 或 DNT) 的质量浓度 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 ——样品中待测组分 i 的质量浓度, mg/L;

$\rho_{\text{标}}$ ——由校准曲线计算所得组分 i 的质量浓度, mg/L;

V_1 ——萃取液定容体积, ml;

V ——水样体积, ml。

7.2 结果表示

当测定结果小于 1mg/L 时, 结果保留小数点后两位。当测定结果大于或等于 1mg/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

8.1.1 填充柱

重复性相对标准偏差分别不大于：梯恩梯 2.1%、黑索今 4.4%、地恩梯 2.8%；再现性相对标准偏差分别不大于：梯恩梯 3.1%、黑索今 7.4%、地恩梯 5.0%。

8.1.2 毛细管柱

6 家实验室分别对含梯恩梯、黑索今和地恩梯的统一标准样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围为：1.06%~8.70%，实验室间相对标准偏差范围为：0.51%~7.80%，重复性限范围为：0.001 mg/L~0.39 mg/L，再现性限范围为：0.01 mg/L~0.57 mg/L。

8.2 准确度

8.2.1 填充柱

分别对梯恩梯浓度为 2.71mg/L、黑索今浓度为 1.26mg/L、地恩梯浓度为 0.72mg/L 的水样进行了加标分析测定，其加标回收率范围为：梯恩梯 97.1%~104.0%、黑索今 90.0%~95.7%、地恩梯 99.0%~107.0%。

8.2.2 毛细管柱

6 家实验室分别对含梯恩梯、黑索今和地恩梯的统一标准样品进行了测定，相对误差范围为：-13.3%~10.9%。

毛细管柱测定的精密度和准确度数据汇总，详见附录 A。

9 质量保证和质量控制

9.1 每个检测器之间存在结构与性能的差异，线性范围也各不相同，进行定量时应在其线性范围之内。样品分析前，应建立保留时间窗口 $\pm 3S$ 。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 每批试剂做一次试剂空白试验，试剂空白试验结果应低于方法检出限。每批样品至少做一个全程序空白试验，目标化合物浓度应低于检出限。

9.3 校准曲线的相关系数应大于等于 0.995。

9.4 每个工作日应进行一次连续校准分析。连续校准应在空白和样品分析之前。连续校准的浓度为校准曲线的一个浓度点，连续校准目标化合物的浓度与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差不得大于 20%。如果连续几个连续校准都超出允许范围，应重新绘制校准曲线。

9.5 每批样品应至少做 10% 的平行样品测定，平行样品分析结果相对偏差应小于 20%。

9.6 每批样品应至少做一个加标回收分析测定，实际样品加标回收率应控制在 80%~120%。

10 废物处理

试验过程中产生的废液、废水应集中收集，妥处理和处置。

11 注意事项

11.1 实验所用玻璃器皿均应清洗干净，干燥。必要时，应用重铬酸钾洗液浸泡后用自来水、蒸馏水反复冲洗，干燥。

11.2 电子捕获检测器灵敏度高，线性范围窄，易污染，应注意保持检测器的清洁。

附录 A

(资料性附录)

测定目标物的精密度和准确度数据

附表 A.1 梯恩梯、黑索今和地恩梯的精密度数据汇总

目标物	梯恩梯 (TNT)			黑索今 (RDX)			地恩梯 (DNT)		
	0.08	0.5	10	0.8	3.0	10.0	0.1	0.5	10.0
样品浓度 (mg/L)									
实验室内相对标准偏差 (%)	1.06~4.72	2.69~5.10	2.33~3.57	1.27~2.15	3.99~5.46	2.87~4.73	2.06~4.85	3.65~8.70	2.42~5.11
实验室间相对标准偏差 (%)	7.80	0.94	0.51	0.76	1.52	0.77	2.24	2.13	2.07
重复性限 (mg/L)	0.001	0.02	0.28	0.02	0.15	0.39	0.002	0.02	0.28
再现性限 (mg/L)	0.02	0.02	0.29	0.03	0.19	0.42	0.01	0.04	0.57

附表 A.2 梯恩梯、黑索今和地恩梯的准确度数据汇总

目标物	梯恩梯 (TNT)			黑索今 (RDX)			地恩梯 (DNT)		
	0.08	0.5	10.0	0.8	3.5	10.0	0.1	0.5	10.0
样品浓度 (mg/L)									
相对误差 (%)	-12~10.9	0.6~3.6	-0.5~1.0	-0.75~1.25	-1.67~2.17	-1.9~0	3.75~10.0	-2.8~3.8	-13.3~-8.3
相对误差最终值 (%)	3.96±17.9	2.23±4.87	0.05±1.02	0.73±2.48	-0.81±3.94	-1.02±2.34	7.52±17.2	0.17±4.17	-11.5±23.7