



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

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 （资料性附录） 填充柱的填充方法	7

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 100ml 时，毛细管柱气相色谱法检出限为 0.01μg/L，测定下限为 0.04μg/L，测定上限为 5.00μg/L；填充柱气相色谱法检出限为 0.02μg/L，测定下限为 0.08μg/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 (C₆H₁₄)：农残级。

3.2 乙酸酐 ((CH₃CO)₂O)。

3.3 甲醇 (CH₃OH)：农残级。

3.4 硫酸铜 (CuSO₄)。

3.5 硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃ · 5H₂O)。

3.6 硫酸，ρ (H₂SO₄)=1.84g/ml。

3.7 硫酸溶液，1+9。

3.8 碳酸钾溶液，C(K₂CO₃)=0.1mol/L

称取 13.8g 无水碳酸钾溶解于 1000ml 水中。

3.9 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)

在马弗炉中 400℃灼烧 2h，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，ρ=1.00mg/ml

4℃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 1ml。

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 1ml。

3.13 载气: 高纯氮气 (纯度 $\geq 99.99\%$)。

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 1.5~2.5m, 内径 3~4mm, 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, 30m $\times$ 0.32mm (内径) $\times$ 0.25 μm (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 250ml, 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 100ml 水样中加入 1ml 硫酸溶液 (3.7) 和 0.5g 硫酸铜 (3.4), 在 4℃ 暗处保存。采样时若有余氯存在, 应向每 100ml 水样中加入约 80mg 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 7d 内萃取, 萃取液 4℃ 避光保存, 30d 内进行分析。

5.2 试样的制备

5.2.1 萃取

取 100ml 水样置于 250ml 分液漏斗中, 加入 1ml 浓硫酸 (3.6), 分别用 10ml 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 0.1mol/L 碳酸钾溶液 (3.8) 10ml 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 1ml 乙酸酐（3.2），振摇 5 min 后加入 5ml 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 1ml，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 100ml。

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

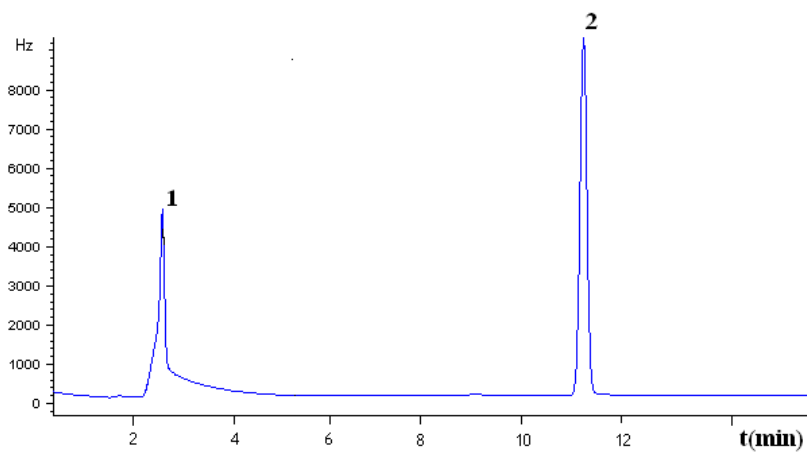
进样口温度：250℃；检测器温度：300℃；色谱柱温度：60℃保持 2min，以 20℃/min 升至 220℃，以 10℃/min 升至 250℃保持 3min；载气流量：1.5ml/min；尾吹气流量：60ml/min；进样量：1.0μl；进样方式：不分流进样，进样后 0.75min 分流，分流比 40:1。

6.2 工作曲线的绘制

向装有 20mlK₂CO₃ 溶液（3.8）的 7 个 125ml 分液漏斗中分别加入 0、5、10、50、100、250、500μl 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、500ng/ml 的标准系列溶液。用微量注射器取 1.0μl 标准系列溶液分别注入气相色谱仪中，记录不同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。

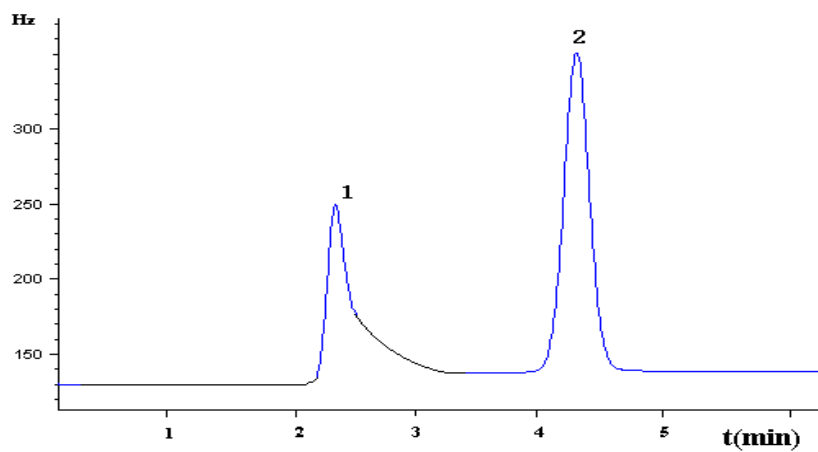
6.3 标准溶液的色谱图

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 μ l 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，应作空白试验。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

样品中五氯酚的含量 ρ 按照公式 (1) 进行计算。

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

式中：

ρ ——水样中五氯酚含量， $\mu\text{g/L}$ ；

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

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浓度为 $0.05\mu\text{g/L}$ 、 $1.00\mu\text{g/L}$ 、 $2.50\mu\text{g/L}$ 的统一样品。

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

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浓度为 $102\mu\text{g/L}$ 的标准物质进行测定。相对误差为 $-1.9\%\sim 2.2\%$ ，相对误差最终值： $0.22\%\pm 3.94\%$ 。

5 家实验室对含五氯酚浓度分别为小于 $0.01\mu\text{g/L}$ 、 $0.27\mu\text{g/L}$ 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%, 97.0%±12.0%。

8.2.2 填充柱准确度

样品中五氯酚浓度小于 2μg/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 ≥ 0.995 , 否则应重新绘制工作曲线。

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 250ml 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 2h。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 ml/min ~ 30 ml/min 流速通载气，柱温箱维持 240℃下，连续老化 48h。使用前检查，以基线走直为止。
