

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 754—2015

水质 阿特拉津的测定 气相色谱法

Water quality-Determination of atrazine by Gas chromatography

(发布稿)

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。

2015-10-22 发布

2015-12-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	1
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	2
8 结果计算与表示.....	3
9 精密度和准确度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	4
11 废物处理.....	4

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，规范水中阿特拉津的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中阿特拉津的气相色谱法。

本标准首次发布。

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：泰州市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、无锡市环境监测中心站、苏州市环境监测中心、常州市环境监测中心、镇江市环境监测中心站和泰州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2015 年 10 月 22 日批准。

本标准自 2015 年 12 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 阿特拉津的测定 气相色谱法

警告:实验中所使用的溶剂和试剂均有一定的毒性,样品前处理过程应在通风橱中进行,操作时应按规定要求佩戴防护器具,避免溶剂和试剂接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中阿特拉津的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中阿特拉津的测定。

当样品取样量为 100 ml 时,阿特拉津的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件,其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

用二氯甲烷萃取水中的阿特拉津,萃取液经无水硫酸钠脱水干燥、浓缩、转换成丙酮溶剂,定容后,用气相色谱仪-氮磷检测器(NPD)分离和检测,根据保留时间定性,外标法定量。

4 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试剂和实验用水。

4.1 二氯甲烷(CH_2Cl_2):农残级。

4.2 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$):农残级。

4.3 正己烷(C_6H_{14}):农残级。

4.4 乙酸乙酯($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$):农残级。

4.5 氯化钠(NaCl)

在马弗炉中 400 $^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h,冷却后装入磨口玻璃瓶中,置于干燥器中保存。

4.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4)

在马弗炉中 400 $^\circ\text{C}$ 下灼烧 4 h,冷却后装入磨口玻璃瓶中,置于干燥器中保存。

4.7 阿特拉津标准溶液: $\rho=100\text{ mg/L}$,溶剂为丙酮,市售。

4.8 载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.9 燃烧气:氢气,纯度 $\geq 99.95\%$ 。

4.10 助燃气:无油压缩空气,经 5 \AA 分子筛净化。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪:具氮磷检测器(NPD)。

5.2 色谱柱:石英毛细管柱,30 m \times 0.25 mm,内涂 5%苯基甲基聚硅氧烷,膜厚 0.25 μm ,

或其他等效毛细管色谱柱。

- 5.3 辅助定性色谱柱：石英毛细管柱，30 m×0.25 mm，内涂 35%苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 0.25 μm，或其他等效毛细管色谱柱。
- 5.4 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或 K-D 浓缩器等性能相当的设备。
- 5.5 分液漏斗：250 ml。
- 5.6 微量注射器：10 μl，50 μl 和 100 μl。
- 5.7 净化柱：硅胶型吸附柱，500 mg/6 ml，市售。
- 5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

参照HJ/T 91 和HJ/T 164 的相关规定采集样品。用 500 ml硬质磨口玻璃瓶或具有聚四氟乙烯材质盖垫的螺纹口玻璃瓶采集样品，样品应充满样品瓶并加盖密封，置于 4 °C 冰箱内保存。采样后应在 7 d内对样品进行萃取。

6.2 试样的制备

6.2.1 提取

量取 100 ml样品至 250 ml分液漏斗（5.5）中，加入 5 g氯化钠（4.5），溶解后加入 15 ml 二氯甲烷（4.1），振荡萃取 5 min，静置 15 min分层，收集有机相，重复萃取一次，合并萃取液，并用无水硫酸钠（4.6）脱水干燥。

注1：如果萃取过程中出现乳化现象，可采用机械手段完成两相分离，包括搅动、离心、超声等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

6.2.2 净化

对于成分复杂的样品，可采用如下的净化方法：将萃取液（6.2.1）浓缩至近干后加入正己烷约 1 ml，供净化。净化步骤为：用 10 ml正己烷（4.3）活化净化柱（5.7），待柱上的正己烷近干时，将正己烷浓缩液转移至净化柱中，用 5 ml正己烷分 2~3 次洗涤浓缩管，一并上柱，控制淋洗速度约为 2.5 ml/min（约 1 滴/s），弃去淋洗液；再用 10ml体积比为 9:1 的正己烷和乙酸乙酯（4.4）溶液洗脱，控制洗脱速度约为 2.5 ml/min（约 1 滴/s），收集洗脱液。

注2：较为清洁的地下水、地表水、生活污水的萃取液（6.2.1）可以不经净化步骤，直接按（6.2.3）步骤进行处理。

6.2.3 浓缩和更换溶剂

采用浓缩装置（5.4）将萃取液（6.2.1）或净化洗脱液（6.2.2）浓缩并转换溶剂为丙酮（4.2），定容至 1.0 ml。试样保存在 4 °C 冰箱中，在 40 d 内完成分析。

6.3 空白试样的制备

在分析样品的同时，量取 100 ml 实验用水代替样品，按照试样的制备（6.2）相同步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 气相色谱参考条件

进样口温度：240 °C，采用分流进样，分流比 10:1；柱箱温度：初始温度 40 °C，保持 3

min, 以 30 °C/min 的速率升至 190 °C, 保持 5 min, 再以 30 °C/min 的速率升至 250 °C, 保持 5 min; 载气流量: 1.0 ml/min; 检测器温度: 300 °C, 氢气流量: 3.0 ml/min, 空气流量: 60.0 ml/min; 进样体积: 1.0 μl。

7.2 建立校准曲线

取 5 个 5.0 ml 容量瓶, 分别加入适量的丙酮 (4.2), 用微量注射器 (5.6) 分别加入 5.0 μl、10.0 μl、20.0 μl、40.0 μl、100.0 μl 阿特拉津标准溶液 (4.7), 用丙酮 (4.2) 定容, 混匀。配制成阿特拉津质量浓度分别为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、2.00 mg/L 的标准系列。以标准系列的浓度 (mg/L) 为横坐标, 对应的色谱峰峰面积 (或峰高) 为纵坐标, 建立标准曲线。

7.3 样品测定

样品按试样的制备方法 (6.2) 处理后, 按照气相色谱参考条件 (7.1) 进行测定。

注 3: 实际样品浓度超出校准曲线范围时, 将样品稀释至校准曲线线性范围内再进行试样制备 (6.2) 和测定。

7.4 空白试验

取制备好的空白试样 (6.3) 按照建立标准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间, 对目标化合物进行定性。

样品分析前, 建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。t 为初次校准时, 各浓度级别目标化合物的保留时间均值, S 为初次校准时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。样品分析时, 目标化合物应在保留时间窗内出峰。在本标准参考色谱条件下, 阿特拉津的气相色谱图见图 1。

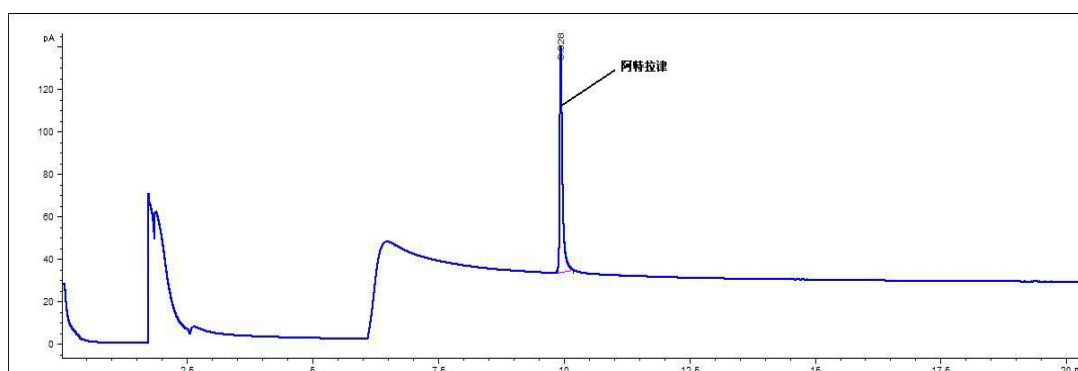


图 1 阿特拉津 (2.0 mg/L) 的气相色谱图

注 4: 如果样品中有阿特拉津检出, 可使用辅助定性色谱柱 (5.3) 或 GC-MS 辅助定性予以确认。

8.2 定量分析

用外标标准曲线法按照公式 (1) 计算样品中阿特拉津的质量浓度 (μg/L):

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times 1000 \quad (1)$$

式中:

ρ ——样品中阿特拉津的质量浓度, μg/L;

ρ_I ——根据标准曲线计算出试样中阿特拉津的质量浓度，mg/L；

V ——样品取样体积，ml

V_I ——萃取液浓缩定容后的体积，ml。

8.3 结果表示

当测定结果大于等于 100 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留三位有效数字；小于 100 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留小数点后一位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对阿特拉津浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、18.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：4.1%~6.7%、3.1%~6.1%、2.0%~3.3%；实验室间相对标准偏差分别为：5.5%、3.3%、1.3%；重复性限分别为：0.30 $\mu\text{g/L}$ 、1.34 $\mu\text{g/L}$ 、1.41 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：0.40 $\mu\text{g/L}$ 、1.53 $\mu\text{g/L}$ 、1.44 $\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

6 家实验室分别对空白样品进行了加标测定，加标量分别为 0.20 μg 、1.00 μg 、1.80 μg ，加标回收率分别为：85.5%~111%、88.5%~108%、88.3%~102%；加标回收率最终值：95.2% \pm 6.6%、96.5% \pm 3.6%、96.3% \pm 1.8%。

6 家实验室分别对地表水、工业废水、生活污水样品进行了加标测定，加标量分别为 0.05 μg 、0.50 μg 、1.80 μg ，加标回收率分别为：81.2%~104%、75.6%~105%、78.9%~105%；加标回收率最终值：92.9% \pm 6.0%、88.3% \pm 8.8%、94.4% \pm 8.0%。

10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品应至少做一个空白试样，空白值应低于方法检出限。否则应查明原因。

10.2 标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制标准曲线。

10.3 连续校准：每测定 20 个样品应测定一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 20\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

10.4 每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定一个平行双样。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ ；当测定结果大于 10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.5 每批样品应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 70%~120% 之间。

11 废物处理

实验中产生的有机废物应集中保管，委托有资质的单位进行处理。