

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 696—2014

水质 松节油的测定 气相色谱法

Water quality-Determination of turpentine -Gas chromatography method

(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。

2014-03-31发布

2014-07-01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，规范水中松节油的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中松节油的气相色谱法。

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站、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 2014 年 03 月 31 日批准。

本标准自 2014 年 07 月 01 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 松节油的测定 气相色谱法

警告：本方法所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制过程应在通风柜中进行；应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定水中松节油的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中松节油的测定。

当样品量为 100ml 时，本标准的方法检出限为 0.03mg/L，测定下限为 0.12mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，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

用二氯甲烷萃取样品中的松节油，萃取液脱水干燥后，用带氢火焰离子化检测器的气相色谱仪检测，根据松节油中的主要成分 α -蒎烯和 β -蒎烯的保留时间定性，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的分析纯化学试剂，实验用水为新制备去离子水或蒸馏水。

4.1 二氯甲烷：农残级。

4.2 松节油标准溶液： $\rho=20$ mg/ml，溶剂为甲醇。

4.3 松节油标准使用溶液：准确移取一定量的松节油标准溶液（4.2）用二氯甲烷（4.1）稀释成质量浓度为 1000.0mg/L 的标准使用溶液。

4.4 氯化钠（NaCl）

于 400℃ 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.5 无水硫酸钠（Na₂SO₄）

于 400℃ 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.6 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.7 氢气：纯度 $\geq 99.95\%$ 。

4.8 助燃气：压缩空气。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器。

5.2 色谱柱 1：石英毛细管柱，30m \times 0.25mm，内涂 5%苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 0.25 μ m，或其他等效毛细管柱。

- 5.3 色谱柱 2: 石英毛细管柱, 30m×0.25mm, 内涂 35%苯基甲基聚硅氧烷, 膜厚 0.25μm, 或其他等效毛细管柱。
- 5.4 振荡器。
- 5.5 分液漏斗: 250ml。
- 5.6 微量注射器: 10μl、100μl、250μl。
- 5.7 干燥柱: 长 250mm, 内径 20mm, 玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。在柱的下端, 放入少量玻璃毛或玻璃纤维滤纸, 加入 10g 无水硫酸钠 (4.5)。
- 5.8 箱式电炉。
- 5.9 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。

使用 250ml 硬质磨口玻璃瓶或具特氟龙材质隔垫的棕色螺纹口玻璃瓶采集样品。于 4℃ 下保存, 48h 内完成萃取, 萃取液可保存 7d。

6.2 试样的制备

量取 100.0ml 样品至 250ml 分液漏斗中, 加入 2.5g 氯化钠 (4.4), 溶解后加入 10.0ml 二氯甲烷 (4.1), 振荡放气后置于振荡器上剧烈振荡 5min, 静置 10min 分层后, 收集二氯甲烷萃取液, 并用干燥柱或其他类型的干燥设备脱水, 取 1.0ml 待测。

注: 对于成分比较复杂的样品, 如果萃取过程中乳化现象严重, 宜采用机械手段完成两相分离, 包括搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳, 也可采用冷冻的方法破乳。

6.3 空白试样的制备

量取 100.0ml 蒸馏水代替样品, 按照试样的制备 (6.2) 相同操作步骤, 制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 推荐的色谱分析条件

进样口温度: 180℃; 不分流进样; 色谱柱流速: 1.0ml/min; 柱箱温度: 60℃ (10min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 110℃ (1min) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 230℃ (5min); 检测器温度: 260℃; 进样体积: 1.0μl。

7.2 绘制校准曲线

取 6 个 10ml 容量瓶, 分别加入适量的二氯甲烷 (4.1), 用微量注射器分别加入 0.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, 250.0μl 松节油标准使用溶液 (4.3), 用二氯甲烷定容, 混匀。配制成松节油质量浓度分别为 0.0, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0, 25.0mg/L 的标准系列。以标准溶液系列的浓度 (mg/L) 为横坐标, 对应的色谱峰响应值 (α -蒎烯和 β -蒎烯的峰高或峰面积之和) 为纵坐标, 绘制校准曲线。

7.3 样品的测定

取 1.0μl 待测试样 (6.2) 注入气相色谱仪中, 在与校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)。

7.4 空白试验

在分析样品的同时，应做空白试验。取 1.0 μ l 空白试样（6.3）注入气相色谱仪中，按与 7.3 测定相同步骤进行分析。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

取一定量的松节油标准溶液（4.2），用二氯甲烷（4.1）稀释至 25.0mg/L，取 1.0 μ l 进样，以松节油色谱峰的保留时间定性，见图 1。

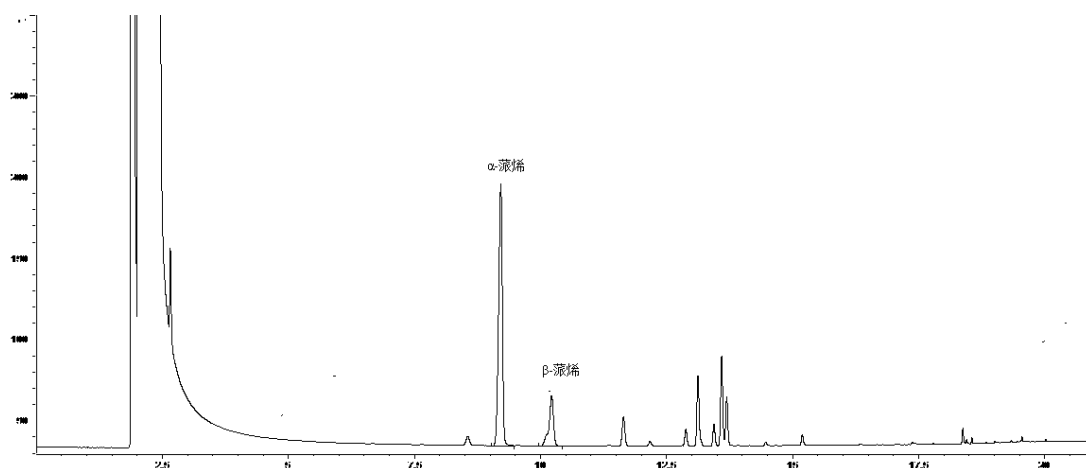


图 1 松节油标准色谱图（色谱柱 1）

如果目标化合物有检出，应用色谱柱 2 辅助定性予以确认，见图 2。

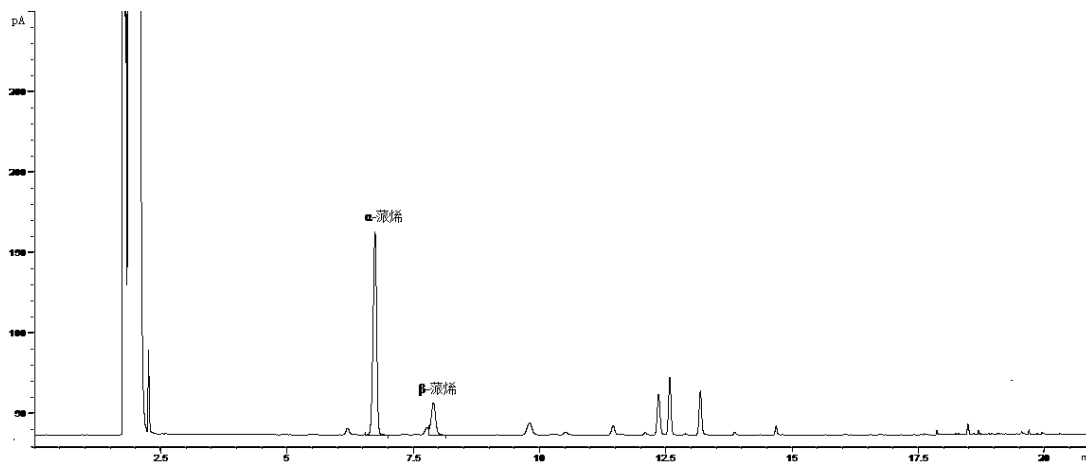


图 2 松节油辅助定性色谱图（色谱柱 2）

8.2 定量分析

样品中松节油的质量浓度（mg/L）按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{\rho_1}{V_1} \times V_2 \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中松节油的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——根据 α -蒎烯和 β -蒎烯的峰面积（或峰高）之和，由校准曲线计算出待测样品中松节油的质量浓度，mg/L；

V_1 ——样品体积, ml;

V_2 ——萃取液体积, ml。

8.3 结果表示

当测定结果小于 1.00mg/L 时, 保留至小数点后两位; 当测定结果大于等于 1.00mg/L 时, 保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对松节油浓度为 0.10mg/L、0.50mg/L、1.50mg/L 的统一样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为: 6.0%~8.1%、3.8%~10.1%、2.8%~5.9%; 实验室间相对标准偏差分别为: 5.7%、6.6%、3.9%; 重复性限分别为: 0.02mg/L、0.09mg/L、0.18mg/L; 再现性限分别为: 0.03mg/L、0.12mg/L、0.23mg/L。

9.2 准确度

6 家实验室分别对松节油浓度为 0.10mg/L、0.50mg/L、1.50mg/L 的有证标准物质进行了测定, 相对误差分别为: -5.6%~7.9%、-8.4%~5.5%、-4.7%~5.8%; 相对误差最终值分别为: -0.58%±12.4%、-2.40%±11.2%、1.37%±7.3%。

6 家实验室分别对地表水、生活污水、工业废水样品进行了加标分析测定, 加标量分别为 0.010mg、0.050mg、0.150mg, 加标回收率分别为 83.2%~93.0%、84.6%~103%、91.3%~103%; 加标回收率最终值分别为 87.6%±6.9%、90.6%±13.4%、95.0%±8.8%。

10 质量保证和质量控制

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

10.2 校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 , 否则应重新绘制校准曲线。

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

10.4 每批样品应至少测定 10%的平行双样, 样品数量少于 10 个时, 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 $\leq 50\%$; 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%~130%之间。

11 废物处理

实验产生的有机废物应集中保管, 委托有资质的单位进行处理。