

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 72—2001

水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛) 酯的测定 液相色谱法

Water quality—Determination of phthalate
(dimethyl dibutyl dioctyl)—Liquid chromatography

2001-09-29 发布

2002-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

为了配合《污水综合排放标准》等有关标准的贯彻实施,制定本标准。
本标准适用于水和废水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的测定。
本标准为首次制订。
本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。
本标准由中国环境监测总站负责起草。
本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)
酯的测定 液相色谱法

HJ/T 72—2001

Water quality—Determination of phthalate
(dimethyl dibutyl dioctyl)—Liquid chromatography

1 范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水和废水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯的液相色谱法。

1.2 适用范围

本标准适用于水和废水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯的测定。

本方法的最低检出限为：

邻苯二甲酸二甲酯：0.1 $\mu\text{g/L}$

邻苯二甲酸二丁酯：0.1 $\mu\text{g/L}$

邻苯二甲酸二辛酯：0.2 $\mu\text{g/L}$

2 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明外均为分析纯，所用水为二次蒸馏水，所用玻璃仪器和器皿在使用前用二次蒸馏水、丙酮和正己烷依次冲洗。本实验杜绝使用塑料器具。

2.1 正己烷：优级纯。

2.2 异丙醇：分析纯。

2.3 丙酮。

2.4 无水硫酸钠：用前在马福炉中 350℃ 烘 4 h。

2.5 盐酸：1 mol/L。

2.6 氢氧化钠：1 mol/L。

2.7 甲醇：优级纯。

2.8 邻苯二甲酸二甲酯 国家环保总局环境标准样品

2.9 邻苯二甲酸二丁酯 国家环保总局环境标准样品

2.10 邻苯二甲酸二辛酯 国家环保总局环境标准样品

2.11 石油醚：分析纯。

2.12 标准储备液：1 000 mg/L 分别称取每种标准物 100 mg，准确至 0.1 mg，溶于(2.7)中，在容量瓶中定容至 100 ml。

2.13 中间溶液：100 mg/L，分别准确移取三种标样的储备液各 10.00 ml 于同一 100 ml 容量瓶中，用优级纯甲醇定容到 100 ml。

2.14 液相色谱用标准工作溶液：准确移取中间溶液 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用(2.7)定容到 100 ml，此溶液即为混合标样使用液。分取七个 250 ml 的分液漏斗，分别放入 100 ml 二次蒸馏水，依次加入混合标样使用液 0 ml、0.5 ml、1.0 ml、1.5 ml、2.0 ml、2.5 ml、3.0 ml 按照 4.3 所述试样预处理方法进行预处理。

2.15 玻璃棉或脱脂棉(过滤用)：在索氏提取器上用石油醚提取 4 h 晾干后备用。

3 仪器和设备

3.1 样品瓶：100 ml 带玻璃磨口塞的细口瓶。

- 3.2 分液漏斗:250 ml
- 3.3 装有无水硫酸钠的漏斗:下面塞上玻璃棉(2.15)上面装 2 角勺烘过的无水硫酸钠(2.4)。
- 3.4 K-D 浓缩器:具有 1 ml 刻度的浓缩瓶。
- 3.5 高效液相色谱仪
- 3.6 检测器:紫外可见分光光度计,工作波长 224 nm。
- 3.7 色谱柱:腈基柱或胺基柱均可(如用腈基柱常温即可,胺基柱需要 30℃ 温度)

4 样品采集和样品保存

4.1 样品的采集

用玻璃瓶(3.1)采集样品,在灌瓶前用需采样的水将采样瓶冲洗三次。

4.2 样品的保存

采集水样后用盐酸(2.4)或氢氧化钠(2.5)将 pH 值调整到 7.0 左右,置于 0~4℃ 冰箱内保存待用。水样需在取样后 7 d 内进行萃取,30 d 内完成分析。

4.3 样品的预处理

将 100 ml 水样全部置于 250 ml 分液漏斗中,取 10 ml 正己烷,冲洗采样瓶后,倒入分液漏斗中,手工振摇 5 min(注意放气!)静置 30 min。先将水相放入一干净的烧杯中,再将有机相通过上面装有烘过的无水硫酸钠漏斗(3.3),接至浓缩瓶中。将水相倒回分液漏斗中,以同样步骤再萃取一次。弃去水相,有机相通过原装有无水硫酸钠的漏斗仍接到装有第一次萃取液的浓缩瓶中,再用少量正己烷洗涤分液漏斗和无水硫酸钠,接至原浓缩瓶内,在 70~80℃ 水浴下浓缩至 1 ml 以下,定容至 1 ml,备色谱分析用。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件(供参考,可根据仪器和柱型选用最合适的条件)

- 5.1.1 流动相:99% 正己烷+1% 异丙醇
- 5.1.2 流速:1.5 ml/min 左右(以 10 min 之内三种化合物出完为宜)
- 5.1.3 色谱柱:腈基柱 30 cm×4 mm
- 5.1.4 检测器:紫外检测器,工作波长 224 nm。
- 5.1.5 柱温:室温。
- 5.1.6 进样体积:10 μl

5.2 校准

5.2.1 定量方法:采用标准工作溶液单点外标峰高或峰面积计算法

5.2.2 标准工作溶液:

5.2.2.1 标准工作溶液的制备:见 2.14。

5.2.2.2 校准周期:使用标准样品周期性的重复校准,视仪器的稳定性决定周期长短,一般可在测定三个试样后校准一次。

5.2.2.3 液相色谱中使用标准样品的条件:

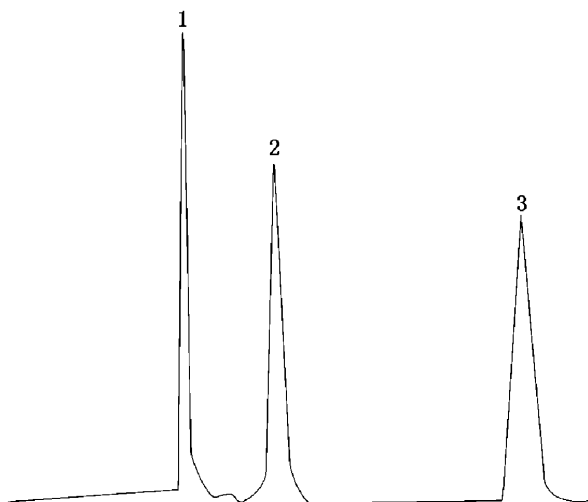
- a. 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。
- b. 调节仪器的重复性条件:一个样品连续进样三次其峰高相对偏差小于 7% 即认为仪器处于稳定状态。
- c. 标准样品与试样尽可能同时分析,直接与单个标准比较以测定邻苯二甲酸酯的浓度。

5.3 色谱图的考察

5.3.1 标准色谱图(见下图),色谱条件见 5.1。

5.3.2 出峰次序:1:邻苯二甲酸二辛酯、2:邻苯二甲酸二丁酯、3:邻苯二甲酸二甲酯。

5.4 工作曲线的绘制:用 2.14 配置的标样,按照 5.1 所述色谱条件进仪器分析,根据峰高或峰面积画出工作曲线,工作曲线要在一天内做完。



5.5 定量分析

5.5.1 色谱峰的测量:以峰的起点和终点的连线作为峰底,从峰高极大值对时间轴做垂线,对应的时间即为保留时间。此线从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.5.2 定量计算:外标法

用 2.14 配制的标样(此标样浓度应尽量接近样品浓度)的峰高或峰面积定量。

$$X = \frac{m \cdot h_1 \cdot v_1}{h_2 \cdot v_2 \cdot v_3}$$

计算

其中: X ——样品中邻苯二甲酸酯的浓度,

mg/L;

m ——标样量,ng;

h_1 ——样品峰高,mm;

v_1 ——提取液体积,ml;

h_2 ——标样的峰高,mm;

v_2 ——提取液进样体积, μ l;

v_3 ——被提取的样品体积,ml。

6 结果的表示

6.1 根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中出现的组分数目和组分名称。

6.2 定量结果

含量的表示方法:根据计算公式计算出的组分含量,结果以两位有效数字表示。

6.3 精密度和准确度

经四个实验室参加的分析方法协作实验结果

6.3.1 实验室内

浓度范围 0.2~0.3 mg/L 的统一样品测定 6 次变异系数:邻苯二甲酸二甲酯为 1.04%~1.55%;邻苯二甲酸二丁酯为 1.11%~3.12%;邻苯二甲酸二辛酯为 0.68%~3.52%。

回收率范围:邻苯二甲酸二甲酯为 72.6%~109.6%;邻苯二甲酸二丁酯为 83.5%~102.8%;邻苯二甲酸二辛酯为 83.1%~123.5%。

6.3.2 实验室间

分析统一标准样品实验室间总相对标准偏差:邻苯二甲酸二甲酯为 2.71%;邻苯二甲酸二丁酯为 2.47%;邻苯二甲酸二辛酯为 4.55%。
