

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 621—2011

代替 GB/T 17131-1997

水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法

Water quality –Determination of chlorobenzenes –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。

2011-09-01 发布

2011-11-01 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 干扰及消除	1
4 试剂和材料	2
5 仪器和设备	2
6 样品	3
7 分析步骤	4
8 结果计算与表示	5
9 精密度和准确度	6
10 质量保证和质量控制	6
附录A（规范性附录）方法的精密度和准确度	8
附录B（资料性附录）二硫化碳提纯方法	10
附录C（资料性附录）氯苯类化合物分析的干扰物	11

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，规范水中氯苯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氯苯类化合物的气相色谱法。

本标准是对《水质 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯的测定 气相色谱法》（GB 17131-1997）的修订。

本标准首次发布于 1997 年，原起草单位为中国环境监测总站。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

——以毛细柱分离替代填充柱分离；

——增加了目标化合物组分。

自本标准实施之日起，《水质 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯的测定 气相色谱法》（GB/T 17131-1997）废止。

附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 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：中国环境监测总站、辽宁省环境监测实验中心。

本标准验证单位：浙江省环境监测中心、吉林省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站和辽阳市环境监测站。

本标准环境保护部 2011 年 9 月 1 日批准。

本标准自 2011 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法

警告：本方法所使用的氯苯类化合物标准样品、二硫化碳、浓硫酸等对人体健康有害，操作时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氯苯类化合物的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、饮用水、海水、工业废水及生活污水中氯苯类化合物的测定。具体组分包括：氯苯、1,4-二氯苯、1,3-二氯苯、1,2-二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯和六氯苯等 12 种。

当水样为 1L、定容至 1.0mL 时，方法检出限、测定下限见表 1。

表 1 氯苯类化合物检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
1.	氯苯	108-90-7	12	48
2.	1,4-二氯苯	106-46-7	0.23	0.92
3.	1,3-二氯苯	541-73-1	0.35	1.4
4.	1,2-二氯苯	95-50-1	0.29	1.2
5.	1,3,5-三氯苯	108-70-3	0.11	0.44
6.	1,2,4-三氯苯	120-82-1	0.08	0.32
7.	1,2,3-三氯苯	87-61-6	0.08	0.32
8.	1,2,4,5-四氯苯	95-94-3	0.01	0.05
9.	1,2,3,5-四氯苯	634-90-2	0.02	0.06
10.	1,2,3,4-四氯苯	634-66-2	0.02	0.07
11.	五氯苯	608-93-5	0.003	0.012
12.	六氯苯	118-74-1	0.003	0.012

2 方法原理

用二硫化碳萃取水样中的氯苯类化合物，萃取液经净化、浓缩、定容后，用带有电子捕获检测器（ECD）的气相色谱仪进行分析，以保留时间定性，外标法定量。

3 干扰及消除

在分析条件下，环境水体中常见的有机氯农药可与氯苯类化合物分离，不干扰测定。六氯丁二烯干扰 1,2-二氯苯的测定，可选择非极性色谱柱分离以排除干扰。当可能存在有机卤化物或有机硝基化合物（见附录 C）干扰时，可采用气相色谱-质谱法确认，或用不同极性色谱柱分离以排除干扰。

4 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为新制备的不含有机物的纯水。

4.1 氯苯类化合物混合标准溶液：

氯苯 $\rho=100000\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，1,4-二氯苯 $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，1,3-二氯苯 $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，1,2-二氯苯 $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，1,3,5-三氯苯 $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，1,2,4-三氯苯 $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，1,2,3-三氯苯 $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，1,2,4,5-四氯苯 $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，1,2,3,5-四氯苯 $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，1,2,3,4-四氯苯 $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，五氯苯 $\rho=20.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ ，六氯苯 $\rho=20.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

根据需要购买不同浓度的有证标准物质或标准溶液。开启后的标准溶液在冷冻、避光条件下密封保存。

4.2 氯化钠

300℃烘 4h，干燥器中冷却至室温，装入磨口玻璃瓶存放。

4.3 无水硫酸钠

300℃烘 4h，干燥器中冷却至室温，装入磨口玻璃瓶存放。

4.4 浓硫酸：优级纯， $\rho_{20}=1.84\text{ g/ml}$ 。

4.5 二硫化碳：色谱纯，100 倍浓缩后经色谱检测无干扰峰。使用分析纯试剂可按附录 B 提纯。

4.6 甲醇：农残级。

4.7 正己烷：农残级。

4.8 硫酸钠溶液： $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_4)=20\text{ g/L}$ 。

称取 20g 无水硫酸钠（4.3）溶于不含有机物的水中并稀释至 1000ml。

4.9 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.10 玻璃棉

存在干扰时可用正己烷索氏提取 4h，保存于密闭容器中。

5 仪器和设备

5.1 带电子捕获检测器（ECD）的气相色谱仪。

5.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30m（长） $\times$ 0.25mm（内径） $\times$ 0.25 μm （膜厚），固定相为硝基对苯二酸改性的聚乙二醇或其他等效固定相。

5.3 分液漏斗：125ml、2000ml，若干。

- 5.4 圆底烧瓶：100ml，若干。
- 5.5 容量瓶：50ml，若干。
- 5.6 旋转蒸发仪。
- 5.7 氮吹仪。
- 5.8 量筒：1000ml。
- 5.9 振荡器，300 次/分钟。
- 5.10 棕色螺纹瓶：1ml，带推按阀盖。
- 5.11 样品瓶：2ml。
- 5.12 微量注射器：10.0 μ l、50.0 μ l。
- 5.13 其他实验室常用仪器设备。

6 样品

6.1 样品采集

用棕色玻璃瓶采集样品，使样品充满采样瓶。用内衬聚四氟乙烯硅胶垫（或铝箔垫）的瓶盖密封，防止有气泡。

6.2 样品保存

采集的样品应尽快分析。如当天不能分析，采样时每升水样中加入 1.0ml 浓硫酸（4.4），于 2~5℃下保存，7 天内完成样品分析。

6.3 试样制备

6.3.1 萃取

用量筒量取 1000ml 水样，置于 2000ml 分液漏斗中，加 30g 氯化钠（4.2），分别用 20ml、10mL 二硫化碳（4.5）萃取两次。开始时手摇轻轻振荡，并注意放气，放气完全后，在振荡器上充分振荡 5min。萃取后静置分层，下层的二硫化碳经无水硫酸钠干燥，收集并入 100ml 圆底烧瓶中，再用少量二硫化碳淋洗无水硫酸钠层，淋洗液也收集于 100ml 圆底烧瓶中。

注 1：经过实验室方法验证，也可使用石油醚等其他溶剂作为萃取溶剂。

注 2：高浓度的样品应适当减少取样量或取消浓缩步骤，直接或净化后用容量瓶定容至 50ml。

6.3.2 净化

污染严重的地表水、工业废水和生活污水萃取后使用浓硫酸净化。用 125ml 分液漏斗收集萃取液，加入 5ml 浓硫酸（4.4）轻轻振摇（防止发热并注意放气），静置分层弃去硫酸层，重复操作，直至硫

酸层无色为止。加 25ml 硫酸钠溶液（4.8），振摇洗去残存硫酸，静置分层，弃去水相。二硫化碳经无水硫酸钠脱水干燥，收集于 100ml 圆底烧瓶中，再用少量二硫化碳淋洗无水硫酸钠层，淋洗液也收集于 100ml 圆底烧瓶中。

6.3.3 浓缩定容

萃取液或净化后的萃取液，用旋转蒸发仪（25℃水浴）和氮吹仪浓缩定容至 1.0ml，再转移至样品瓶中。高浓度样品可用 50ml 容量瓶定容，再转移至样品瓶中。

7 分析步骤

7.1 色谱分析参考条件

进样量：1.0μl

汽化室温度：220℃

检测器温度：300℃

载气流速：1.0ml/min

进样方式：不分流进样，进样 0.5min 后分流，分流比 60:1。

升温程序：40℃（保持4 min） $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220℃（保持5 min）

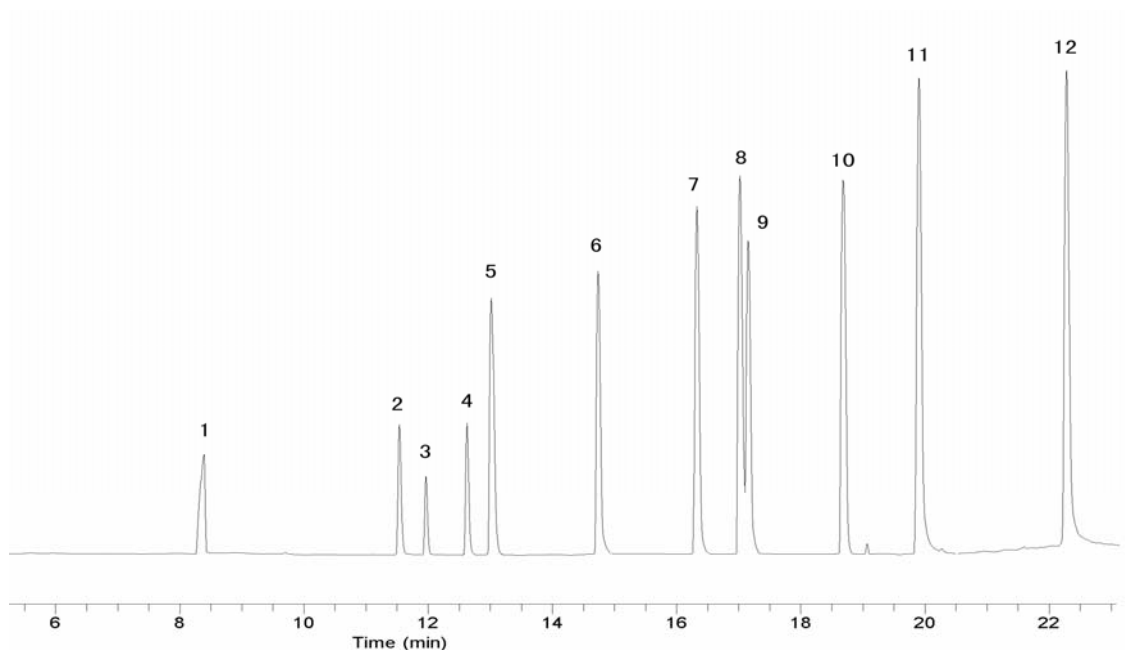
7.2 工作曲线绘制

用量筒在 5 个 2000ml 分液漏斗中各加入 1000ml 纯水，再分别用 10μl、50μl 注射器加入 1.0μl、10.0μl、20.0μl、30.0μl、50.0μl 标准混合溶液（4.1）混匀，水中氯苯类化合物浓度见表 2。按 6.3 制备标准系列。

用气相色谱仪测量系列浓度的氯苯类化合物标准溶液的峰高或峰面积，以各种氯苯类化合物的含量（μg/L）对应其峰高或峰面积绘制校准曲线。

表 2 氯苯类化合物标准系列溶液浓度（水中） 单位：μg/L

化合物	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
氯苯	1.00×10^2	1.00×10^3	2.00×10^3	3.00×10^3	5.00×10^3
二氯苯	1.00	10.0	20.0	30.0	50.0
三氯苯	0.20	2.00	4.00	6.00	10.0
四氯苯	0.05	0.50	1.00	1.50	2.50
五氯苯 六氯苯	0.02	0.20	0.40	0.60	1.0



1—氯苯，2—1,4-二氯苯，3—1,3-二氯苯，4—1,2-二氯苯，5—1,3,5-三氯苯，6—1,2,4-三氯苯，7—1,2,3-三氯苯，8—1,2,3,5-四氯苯，9—1,2,4,5-四氯苯，10—1,2,3,4-四氯苯，11—五氯苯，12—六氯苯

图 1 12 种氯苯类化合物标准色谱图

7.3 样品测定

7.3.1 定性分析

根据标准色谱图各组分的保留时间定性。

7.3.2 定量分析

根据待测物的峰面积，由工作曲线得到样品溶液中待测物的浓度。

7.4 空白试验

以纯水代替水样，按照步骤 6.3 制备测定。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

水样中氯苯类化合物的浓度按以下公式计算：

$$\rho_i = \rho_{si} \times \frac{1000}{V_w} \times \frac{1}{V_o}$$

式中： ρ_i —— 水样中组分 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{si} —— 从工作曲线上得出的组分 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_w —— 取样体积, ml;

V_o —— 定容体积, ml。

8.2 结果表示

当结果大于等于 $1.00 \mu\text{g/L}$ 时, 结果保留三位有效数字; 小于 $1.00 \mu\text{g/L}$ 时, 结果保留至小数点后两位 (五氯苯、六氯苯保留至小数点后三位) 数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室对 3 种不同浓度的实验室空白加标统一样品进行了测定。详见附录 A。

实验室内相对标准偏差范围为: $0.17\sim 12.6\%$;

实验室间相对标准偏差范围为: $1.26\sim 18.4\%$;

重复性限范围为: $0.002\sim 37.2\mu\text{g/L}$;

再现性限范围为: $0.004\sim 38.3\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

六家实验室对添加了不同浓度氯苯类化合物的地表水、工业废水和生活污水样品进行了测定。详见附录 A。

地表水、工业废水和生活污水的加标回收率分别为: $72.2\%\sim 100.7\%$, $72.3\%\sim 96.2\%$, $69.5\%\sim 96.4\%$ 。

地表水、工业废水和生活污水的加标回收率最终值分别为: $79\pm 6.9\%\sim 94\pm 8.3\%$, $78\pm 12.0\%\sim 93\pm 4.7\%$, $78\pm 11.4\%\sim 94\pm 3.9\%$ 。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白样品

每批样品至少分析 1 个全程序空白样, 全程序空白测定值应低于检出限。

10.2 平行样品

每分析一批 (20 个) 样品至少做 10% 的平行样品测定, 平行样品相对偏差在 30% 以内。

10.3 中间浓度检验

每隔 10 个样品加测 1 个中间浓度检验, 中间浓度的测定值与曲线的值的相对偏差应小于 20%, 否则应建立新的工作曲线。

10.4 基体加标

每批样品应至少做一个基体加标样品，加标量与样品中待测物含量相当，回收率应在 65%~120% 之间。

10.5 定性分析

样品分析前，应建立保留时间窗口 $t \pm 3S$ 。t 为曲线各浓度级别标准物质的保留时间平均值，S 为曲线各浓度级别标准物质的保留时间的相对标准偏差。当样品分析时，待测物的保留时间应在保留时间窗口内。

10.6 标准曲线与校准

当仪器线性范围较窄时，可减小浓度点间隔，做不少于 5 个等间隔浓度点曲线；当仪器线性范围较宽时，可增加浓度点间隔，做不少于 5 个等间隔浓度点曲线。曲线的线性回归系数至少为 0.995。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表A.1和表A.2给出了方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度指标。

表A. 1 氯苯类化合物精密度测定结果

化合物名称	实际测定平均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
氯苯	47.8	5.9-9.9	13.0	0.932	1.93
	2.52×10^3	0.80-1.2	3.10	7.13	22.8
	5.00×10^3	1.7-3.4	1.26	37.2	38.3
1,4-二氯苯	0.90	3.3-8.5	7.68	0.152	0.239
	55.3	1.5-4.7	11.9	5.90	19.2
	96.2	1.4-3.3	2.97	7.23	10.4
1,3-二氯苯	0.97	7.3-11.5	6.17	0.253	0.285
	55.0	2.2-4.7	11.8	5.37	18.8
	97.3	3.0-3.6	2.72	9.03	11.1
1,2-二氯苯	1.00	5.2-9.2	7.21	0.217	0.283
	55.4	1.5-4.1	11.9	4.79	19.0
	96.0	2.1-3.7	3.03	7.42	10.6
1,3,5-三氯苯	0.22	7.6-12.6	18.4	0.063	0.127
	5.20	0.17-0.30	12.4	0.033	1.81
	9.61	1.6-3.3	2.34	0.735	0.921
1,2,4-三氯苯	0.23	4.9-10.2	11.7	0.050	0.087
	5.20	0.20-0.39	12.4	0.043	1.80
	9.62	1.8-3.5	3.40	0.683	1.11
1,2,3-三氯苯	0.23	5.6-11.6	14.9	0.055	0.109
	5.20	0.23-0.47	12.5	0.045	1.81
	9.54	1.9-3.0	3.35	0.650	1.08
1,2,4,5-四氯苯	0.04	5.1-12.2	7.32	0.011	0.014
	0.90	0.36-0.57	10.9	0.012	0.274
	2.07	2.8-5.7	7.21	0.255	0.478
1,2,3,5-四氯苯	0.23	5.6-11.6	14.9	0.055	0.109
	0.90	0.36-0.55	10.8	0.011	0.271
	2.05	3.8-4.8	7.79	0.248	0.503
1,2,3,4-四氯苯	0.06	5.1-12.1	13.8	0.013	0.025
	0.90	0.37-0.49	10.9	0.011	0.276
	2.07	3.1-4.5	7.50	0.238	0.486
五氯苯	0.009	4.8-10.7	11.1	0.002	0.004
	0.487	2.7-5.3	12.1	0.060	0.174
	0.978	3.2-5.3	9.51	0.123	0.284
六氯苯	0.010	4.7-10.5	10.0	0.002	0.004
	0.477	2.2-6.4	10.1	0.059	0.144
	0.959	1.3-5.6	11.4	0.115	0.322

表A.2 氯苯类化合物的地表水、工业废水和生活污水加标回收率测定结果

化合物	加标浓度 (μg/L)	基质	加标回收率 (%)						加标回收率 最终值 (%) $\overline{P} \pm 2 S_{\overline{P}}$
			实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	
氯苯	50.0	地表水	75.2	80.4	84.1	78.7	74.8	79.1	79±7
		工业废水	84.0	81.4	72.6	82.3	74.9	76.7	79±9
		生活污水	88.3	85.9	85.3	76.0	84.4	78.5	83±10
1,4-二氯苯	1.00	地表水	78.6	85.5	92.8	72.2	80.5	86.1	83±14
		工业废水	82.4	89.7	77.5	83.2	74.8	85.1	82±11
		生活污水	70.6	94.2	82.5	76.2	80.0	86.5	82±16
地表水		77.4	85.8	81.7	84.6	92.2	78.2	83±11	
工业废水		72.3	90.1	88.7	82.2	82.1	75.9	82±14	
生活污水		77.4	84.1	73.8	69.5	80.1	83.5	78±11	
地表水		90.3	88.7	79.1	90.1	89.0	81.7	86±10	
工业废水		77.8	75.0	73.6	78.4	72.8	89.2	78±12	
生活污水		76.9	86.1	76.3	83.5	87.6	81.3	82±9	
1,3,5-三氯苯	0.10	地表水	77.9	85.0	84.4	81.7	86.9	83.7	83±6
		工业废水	87.7	83.3	79.8	86.2	92.3	88.7	86±9
		生活污水	89.9	84.3	91.9	86.3	87.2	83.4	87±7
地表水		81.4	82.9	87.2	92.7	84.1	85.7	86±8	
工业废水		81.3	86.5	87.4	82.0	83.5	90.5	85±7	
生活污水		85.1	79.8	85.6	90.0	88.2	90.5	86±8	
地表水		82.1	88.4	81.1	81.8	85.0	85.6	84±6	
工业废水		85.9	88.4	85.4	89.7	83.5	90.1	87±5	
生活污水		90.8	88.8	81.4	81.4	83.8	85.5	85±8	
1,2,4,5-四氯苯	0.02	地表水	92.8	94.0	97.4	87.0	89.2	95.3	93±8
		工业废水	93.1	95.1	89.3	93.9	96.2	93.2	93±5
		生活污水	96.4	93.9	95.0	91.2	95.8	93.0	94±4
地表水		99.1	93.7	97.0	96.7	92.3	87.5	94±8	
工业废水		92.9	90.1	90.0	92.8	91.9	89.5	91±3	
生活污水		86.9	93.3	92.8	92.7	90.8	87.4	91±6	
地表水		91.5	95.8	94.3	89.4	93.4	86.2	92±7	
工业废水		91.7	90.7	90.6	92.0	87.3	88.9	90±4	
生活污水		89.0	94.3	87.0	94.8	93.0	89.7	90±6	
五氯苯	0.01	地表水	89.7	89.4	100.7	91.5	92.3	89.2	92±9
		工业废水	90.0	92.1	87.7	89.9	91.9	92.3	91±4
		生活污水	94.3	93.7	89.0	86.4	91.9	89.7	92±5
地表水		92.6	87.8	91.6	89.8	93.1	92.9	92±4	
工业废水		92.1	83.8	95.8	91.1	95.7	85.8	91±10	
生活污水		93.9	94.6	91.2	93.3	88.7	90.5	92±5	

附录 B

(资料性附录)

二硫化碳提纯方法

B.1 方法一

在 500ml 分液漏斗中加 200ml 二硫化碳，加入 1:100 甲醛-硫酸溶液 20ml，多次萃取直至硫酸层无色为止。向净化后的二硫化碳中加 20ml 20%硫酸钠水溶液洗至中性。二硫化碳用无水硫酸钠干燥，重蒸后备用。

B.2 方法二

在 1000ml 抽滤瓶中加入 200ml 欲提纯的二硫化碳，加入 50ml 浓硫酸，将一装有 50ml 浓硝酸的分液漏斗置于抽滤瓶上方，紧密连接上述抽滤瓶置于加热电磁搅拌器上，打开电磁搅拌器抽真空升温，使硝化温度控制在 45.2℃剧烈搅拌 5min，搅拌时滴加硝酸到抽滤瓶中静置 5min。反复进行共反应半小时，将溶液全部转移至 500ml 分液漏斗中，静置半小时左右弃去酸层，水洗加 10%碳酸钾溶液中和 pH 至 6~8，再水洗至中性，弃去水相，二硫化碳用无水硫酸钠干燥除水备用。

附录 C

(资料性附录)

氯苯类化合物分析测定的干扰物

表C 可能干扰测定的卤代化合物和有机硝基化合物

化合物	沸点 (°C)	极性 (辛醇水分配系数 Log Kow)
氯苯	131.7	2.89
1,1,1,2-四氯乙烷	130.5	2.66
1,2-二溴乙烷	131~132	1.96
1,3-二氯-2-丁烯	131	-
1-硝基丙烷	131.6	0.87
2-氯-2-硝基丙烷	134	-
1,2-二氯苯	180.1	3.43
2-溴甲苯 邻溴甲苯	181.7	3.5
二溴甲烷	181	-
氯化苄	179	2.3
氯辛烷	181.5	4.73
1,3-二氯苯	173	3.53
1,4-二氯苯	174	3.44
3,4-二氯三氟甲苯	173~174	-
N-亚硝基二乙胺	175~177	0.48
三溴甲烷	149.5	2.4
1,2,3-三氯苯	218.5	4.05
1,4-二溴苯	220.4	3.79
4-甲基溴苄	218~220	-
α,α,α -三氯甲苯	220.8	2.92
1,2,4-三氯苯	213.5	4.02
间甲溴苄	212~215	-
六氯丁二烯	215	4.78
2-羟甲基-2-硝基-1,3-丙二醇	214	-
硝基苯	210.8	1.85
1,3,5-三氯苯	208	4.19
$\alpha\alpha$ 二氯甲苯	205	3.22
过氯丙烯	209.5	-
4-硝基氯苯	206~207	-
1,2,3,4-四氯苯	254	4.64
2-氯萘	256	3.9
1,2-二甲基-4-硝基苯	254	-
3,4-二氯硝基苯	255~256	3.12
1,2,3,5-四氯苯	246	4.66
1,2,4,5-四氯苯	244.5	4.6
1,1,2,2-四溴乙烷	243.5	-
4-氯三氯甲苯	245	-
α -溴代苄腈	242	-
二氯氯苄	245~252	-
1-氯-2-硝基苯	246	2.52
1-氯-4-硝基苯	242	2.39
五氯苯	277	5.18
2-硝基苯甲醚	277	1.73
六氯苯	325	5.73
六溴苯	326~327	5.18
五氯萘	327~371	-
五氯硝基苯	328	4.22