

ICS 13.060

CCS C 51

团 体 标 准

T/NAIA XXX—2024

精细化工污水中特征有机污染物的测定

全二维气相色谱质谱法

2024-XX-XX 发布

2024-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前　　言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件负责起草单位：宁夏瑞科新源化工有限公司、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：张政学、王征、邓宁、王亮、章伟、李晋萍、海玉福、闫龙、马兴川、田海玉、阴玉彦、张彬彬、张小飞。

本文件为首次发布。

精细化工污水中特征有机污染物的测定 全二维气相色谱质谱法

警告：本标准的使用可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备，但并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。用户在使用本标准之前有责任制定相应的安全和保护措施，并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准规定了采用全二维气相色谱结合飞行时间质谱（GC \times GC-TOFMS）测定精细化工污水中特征有机污染物的试验方法。

本标准适用于固体酸催化合成烷基化油工艺中污水的测定。

2 方法概要

将前处理后的污水样品直接导入全二维气相色谱仪，全二维系统配有一维非极性色谱柱和二维极性色谱柱，用质谱检测器检测馏出的组分。对照定性数据库中的两维保留时间和质谱图进行定性，采用面积归一化法测定各烃类组分的质量分数。

3 设备与材料

全二维气相色谱仪：配有质谱检测器的全二维气相色谱系统。

色谱柱：一根色谱柱为非极性或弱极性固定相的弹性石英毛细管柱，另一根色谱柱固定相为中等极性或者极性的弹性石英毛细管柱。

氦气：纯度大于 99.99%。净化载气使用分子筛或其他的吸附剂去除水分、氧气和烃类杂质。

4 准备工作

仪器准备

按照仪器厂家说明安装并老化色谱柱，可采用在 200°C 下老化若干小时至基线稳定。色谱柱老化完成后，将色谱柱出口与检测器相连接，对系统检漏，并采取措施消除发现的漏点。在开始试验前，重新对系统进行检漏。

色谱条件

4.2.1 GC \times GC 条件

柱温：一维柱温初始温度 40°C，保持 5min，以 5°C/min 的速率升至 320°C，保持 10min；二维柱温初始温度 45°C，以 5°C/min 的速率升至 280°C，保持 10min。调制周期为 8s，进样器温度 280°C，恒流操作，流速为 1.0mL/min。进样量为 0.5μL，分流比为 10:1。

4.2.2 MS条件

离子源：TOFMS，温度230°C；接口温度：240°C；溶剂延迟：2.0min；电子能量：-70V；检测器电压：-1650V；采集范围：35amu~350amu。

色谱质谱仪达到上述分析条件并稳定后，即可进行分析测试。

标准谱库，采用 NIST 2020 谱库。

4.5 废水样品的前处理

移取 500mL 废水样品于 1000mL 分液漏斗中，加入 15mL 二氯甲烷，振摇提取，静置、分层，收集有机相；水相再加入 15mL 二氯甲烷，振摇提取，静置、分层，收集有机相；两次收集的有机相无水硫酸钠除水，合并有机相，于 40°C 氮吹，中间用二氯甲烷清洗氮吹管壁，最后有机相浓缩至 1ml，二氯甲烷定容，备用。

5 试验步骤

5.1 开机，待仪器稳定后，设定样品分析条件。

5.2 空白、内部管理样品测试，合格后进行样品测试，得到全二维色谱图和面积积分报告，样品的典型色谱图见图 1。

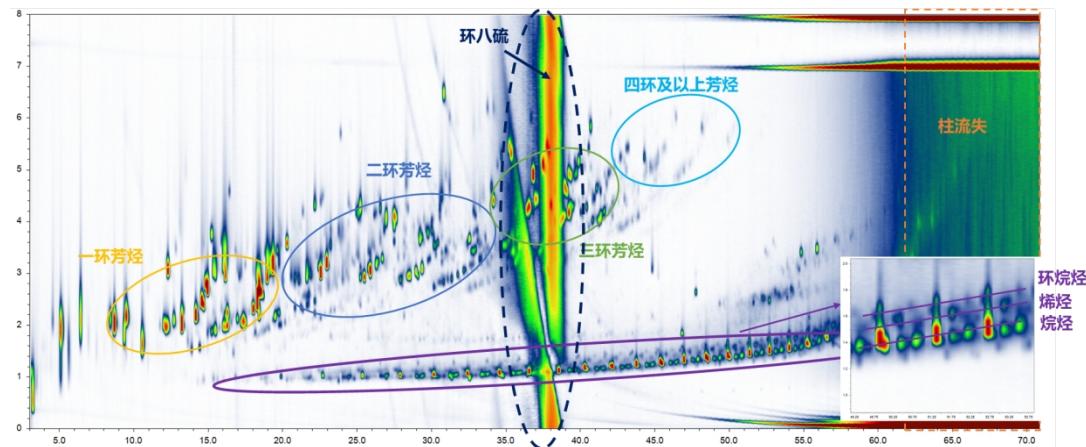


图1 典型色谱图

6 计算和报告

定性

根据样品的二维保留时间和质谱图，将每个峰与合适的标准谱图中相应的部分相对照，对样品中的各烃类化合物进行详细定性。允许不同样品的有关峰的大小不同。

定量

在对色谱峰定性后，按照公式（1）计算样品中的单体化合物和组分化合物的质量分数：

$$\omega_i = \frac{Ai}{\sum Ai} \times 100\% \dots \quad (1)$$

式中: ω_i —试样中某单体或某组分的质量分数, % (m/m) ;

A_i —试样中某单体或某组分的峰面积值;

$\sum A_i$ —试样中所有组分的峰面积值之和。

报告

报告精细化工污水中有机污染物各个组分的定性结果及质量分数，精确至0.001%。

7 质量要求

按照样品总数的3%~5%进行平行测试，平行测试结果的相对误差应小于5%。

按照公式 (2) 计算相对误差:

$$\text{Re} = \frac{|A_1 - A_2|}{(A_1 + A_2)/2} \times 100\% \dots \quad (2)$$

式中: Re —两次实验结果的相对误差, %;

A_1 —第一次测试结果;

A_2 —第二次测试结果。

