



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-201□

水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

Water quality determination of butyl xanthate

-Purge and trap technique/gas chromatography - mass spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	2
6 干扰及消除.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量控制和质量保证.....	5
12 注意事项.....	5

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，规范水中丁基黄原酸的监测方法，制定本标准。

本标准规定了水中丁基黄原酸的吹扫捕集气相色谱质谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和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。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、浙江省环境监测中心、重庆市环境监测中心站、宁波市环境监测中心、扬州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

警告：本方法使用的丁基黄原酸是有刺激性气味且易挥发的有毒化合物，盐酸具有强烈的化学腐蚀性和刺激性，操作时应按规定要求佩戴防护器具，并且在通风橱中进行操作，避免接触皮肤、衣服和吸入呼吸道。

1 适用范围

本标准规定了测定水中黄原酸的吹扫捕集气相色谱质谱法。

本标准适用于地表水、地下水和工业废水中黄原酸的测定，以丁基黄原酸计。

当取样量为 5 ml 时，目标化合物的检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

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

GB/T 5750.8 生活饮用水标准检验方法有机物指标

GB/T 6682 分析实验室用水规范和试验方法

HJ 639 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法

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

黄原酸不稳定，在酸性条件下易分解成二硫化碳和醇，通过测定 CS_2 间接测定黄原酸含量。样品加酸后生成的 CS_2 经惰性气体吹扫后吸附于捕集管中，经热脱附后进气相色谱分离，用质谱检测。根据保留时间和标准质谱图或特征离子相比较进行定性，内标法定量。

4 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明，分析时均适用符合国家标准的分析纯化学试剂。

4.1 空白试剂水：无二硫化碳干扰的二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水，电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ，其余指标符合GB/T 6682 中的一级标准。

4.2 甲醇：农残级。

4.3 盐酸溶液：1+1。

4.4 氢氧化钠溶液： $\rho=400 \text{ g/L}$ 。

4.5 丁基黄原酸标准储备溶液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.0132 g 丁基黄原酸钾($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSK}$ ，纯度 $\geq 95\%$)，加 1 滴 400 g/L 的氢氧化钠溶液(4.4)，用空白试剂水(4.1)准确定容至 100 ml。于 4 $^\circ\text{C}$ 以下冷藏可稳定保存两周。

4.6 氟苯内标标准溶液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

4.7 丁基黄原酸使用液 1： $\rho=10 \text{ mg/L}$ 。

用空白试剂水(4.1)稀释丁基黄原酸储备液(4.5)，临用现配。

4.8 丁基黄原酸使用液 2： $\rho=1.0 \text{ mg/L}$ 。

用空白试剂水(4.1)稀释丁基黄原酸使用液 1(4.7)，临用现配。

4.9 内标溶液：氟苯， $\rho=10\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

用甲醇（4.2）稀释氟苯内标标准溶液（4.6）。

4.10 五水合硫代硫酸钠：分析纯。

4.11 校准溶液：4-溴氟苯（BFB）， $\rho=25\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

4.12 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪

色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温，质谱带 EI 源。具有 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

5.2 吹扫捕集装置

吹扫装置能直接连接到色谱部分，并能自动启动色谱。带自动进样器。捕集管使用 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂，但必须满足相关的质量控制要求。

5.3 色谱柱：石英毛细管柱， $60\text{ m}\times 0.20\text{ mm}$ ，填料为 6% 腈丙苯基/94% 二甲基聚硅氧烷，膜厚 $1.12\text{ }\mu\text{m}$ 毛细管柱。或选用其它等效毛细管柱。

5.4 样品瓶：40 ml 棕色玻璃瓶，螺旋盖（带具聚四氟乙烯涂层密封垫）。用纯净水洗净后于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 3 h，置于干燥器中备用。

5.5 容量瓶：A 级，50ml 和 100ml。

5.6 进样针：10 μl 和 50 μl 具耐强酸聚四氟乙烯活塞。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 干扰及消除

CS_2 属于常见挥发性有机物的一种，为避免样品本体中 CS_2 的干扰，在每一份样品测定时均需要扣除未加酸的实际样品空白。

样品电导率高于 5 ms/cm 后负干扰严重，应选用其它方法标准。

水样中含氧化性物质会使测定结果偏低，可适量添加 $5\text{ mg}\sim 20\text{ mg}$ 硫代硫酸钠去除干扰。

7 样品

7.1 样品的采集

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样采集。

在 40 ml 样品瓶（5.4）中预先加入 $10\text{ }\mu\text{l}\sim 100\text{ }\mu\text{l}$ 氢氧化钠溶液（4.4），采样后使水样 $\text{pH}>10$ 。水样过满，用进样针添加内标和盐酸时容易喷出，故样品采满后带回实验室需先用进样针（5.6）取出 $200\text{ }\mu\text{l}$ ，再添加内标和盐酸。

所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程序空白。

7.2 样品的保存

样品存放区域应无二硫化碳干扰。样品采集后 $2\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 避光密封保存，1d 内分析完毕。如需保存，应加 $5\sim 20\text{ mg}$ 五水合硫代硫酸钠， $2\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下可保存 15 天。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集参考条件

取样体积 5 ml, 吹扫时间 11 min, 吹扫流量 40 ml/min, 脱附温度: 180 °C; 脱附时间: 1 min; 吹扫时间: 11min; 烘烤温度: 190 °C; 烘烤时间: 10 min; 其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

8.1.2 气相色谱参考条件

色谱柱 HP-VOC(60 m×0.20 mm×1.12 μm); 色谱柱温度: 40°C 保持 1.0min, 以 5°C/min 升至 120°C, 保持 1.0min, 再以 20°C/min 升至 250°C, 保持 2.0min; 载气: He(>99.999%), 流量 1.0 ml/min。进样口温度 230°C; 分流比 10: 1。

8.1.3 质谱参考条件

传输线温度 280 °C, 离子源EI, 离子源温度 230 °C, 四级杆温度 150 °C, 全扫描模式, 扫描范围: 30-300amu; 选用内标法定量, 内标选用 5μg/L 氟苯, 溶剂延迟 6min。CS₂ 相对离子丰度高于 10% 的特征离子包括 76、32、44、78、38、77、64, 氟苯相对离子丰度高于 10% 的特征离子包括 96、70、50、95、97、75、51、39、48、57。

8.1.4 仪器性能检查

在每天分析前, GC/MS 系统必须进行仪器性能检查。吸取 2μl 的校准溶液 (4.11) 通过 GC 进样口直接进样或加入到 5ml 空白试剂水 (4.1) 中, 然后通过吹扫捕集装置进样, 用 GC/MS 进行分析。GC/MS 系统得到的 4-溴氟苯关键离子丰度应满足表 1 中规定的标准, 否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

表 1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
95	基峰, 100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%
174	大于质量 95 的 50%		

8.2 校准曲线的绘制

取 6 个 50 ml 棕色容量瓶 (5.5), 分别移取一定量的丁基黄原酸标准溶液 (4.7 或 4.8), 加到装有碱性稀释水 (pH >10, 1L 水中添加 200 μl 400g/L 的氢氧化钠溶液) 的容量瓶 (5.5) 中, 定容至刻度, 配制成低、高两种浓度系列。低浓度系列为 0.20μg /L、0.40μg /L、1.00μg /L、2.00μg /L、10.0μg /L、20.0 μg /L, 量取丁基黄原酸标准溶液 (4.8) 为 0.01ml、0.02ml、0.05ml、0.10ml、0.50ml、1.00ml; 高浓度系列为 10.0μg /L、20.0μg /L、50.0μg /L、100μg /L、200μg /L、500 μg /L, 量取丁基黄原酸标准溶液 (4.7) 为 0.05ml、0.10ml、0.25ml、0.50ml、1.00ml、2.50ml。将标准系列转移至 40ml 样品瓶 (5.4), 加满密封后用进样针 (5.6) 加入 20 μl 内标溶液 (4.9), 使内标浓度为 5 μg/L, 再迅速加入 100.0 μl 盐酸溶液 (4.3)。按照仪器参考条件 (8.1), 从低浓度到高浓度依次测定, 记录 CS₂ 和氟苯的保留时间、定量离子的响应值。

地表水和地下水测试时选用 0.2~20μg/L 的标准系列范围, 工业废水测试时选用 10~500μg/L 的曲线范围。

在本标准规定的色谱条件下, 目标化合物的总离子流色谱图见图 1。

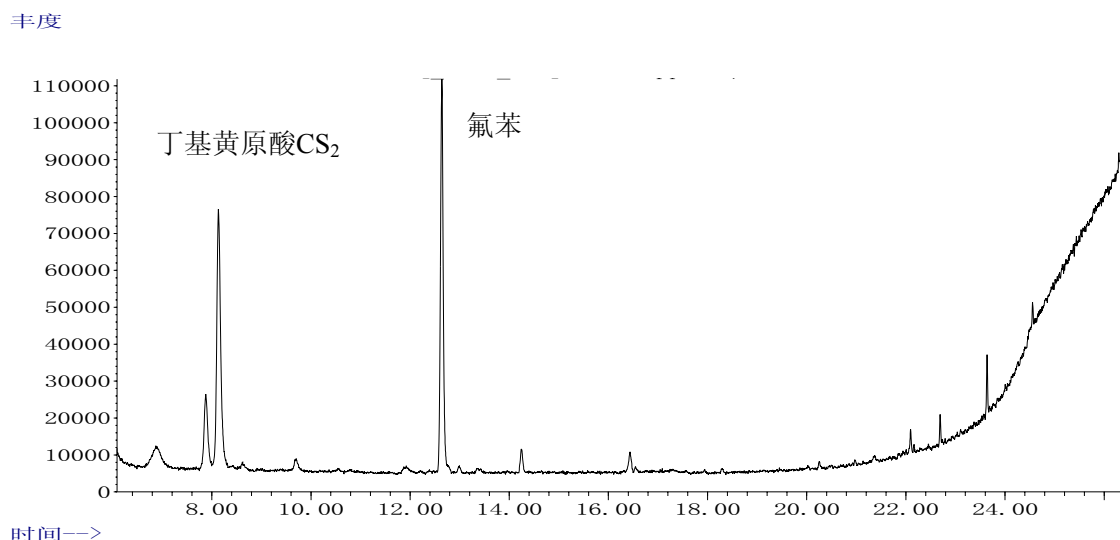


图 1 丁基黄原酸 (CS₂) 总离子流图

8.3 样品测定

所有样品（包括全程序空白）都要达到室温时才能分析。平行双样中均加入 20 μ l 的内标溶液（4.9），使样品中内标浓度为 5 μ g/L，再向其中一份样品中加入 100 μ l 盐酸溶液（4.3），按仪器参考条件（8.1），使用 8.2 的校准曲线进行测定。

8.4 空白试验

准备一加满空白试剂水（4.1）的样品瓶，加入 20 μ l 的内标溶液（4.9），使样品中内标浓度为 5 μ g/L，再加入 100 μ l 盐酸溶液（4.3），按照仪器条件（8.1）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

水中丁基黄原酸的浓度（ μ g/L）按下式计算：

$$\rho(C_4H_9OCSSH) = C - C_0$$

式中：

$\rho(C_4H_9OCSSH)$ ——水样中丁基黄原酸的质量浓度， μ g/L；

C——据内标法校准曲线计算得到的水样中丁基黄原酸浓度， μ g/L；

C₀——据内标法校准曲线计算得到的未加酸水样中丁基黄原酸浓度， μ g/L。

9.2 结果表示

当丁基黄原酸测定结果小于 1 μ g/L 时，保留小数点后两位，当测定大于 1 μ g/L 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

6 个实验室用本标准测定丁基黄原酸浓度为 1 μ g/L、20 μ g/L、400 μ g/L 的标准溶液做 6 次平行测定，相对标准偏差分别是：3.3%~8.4%、2.8%~5.6%、0.7%~3.7%。实验室间相对标准偏差分别为 5.59%、3.94%、1.93%；重复性限分别为 0.169 μ g/L、2.201 μ g/L、17.55 μ g/L；再现性限分别为 0.291 μ g/L、

4.266 $\mu\text{g/L}$ 、49.67 $\mu\text{g/L}$ 。

6个实验室用本标准测定丁基黄原酸浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 和100 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样做6次平行测定，相对误差分别是0.3%-8.3%、0.9%-8.9%。实验室间相对误差分别为4.58 \pm 3.5%、4.57 \pm 3.2%。

6个实验室用本标准测定丁基黄原酸浓度1 $\mu\text{g/L}$ 和5 $\mu\text{g/L}$ 的加标饮用水源水样、地表水样，平均回收率为81.4%-122%。测定丁基黄原酸浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 和100 $\mu\text{g/L}$ 的加标工业废水样品，平均回收率为78.9%-104%。

11 质量控制和质量保证

11.1 仪器性能检查

每批样品分析之前需进行仪器性能检查，得到的4-溴氟苯质谱图离子丰度必须全部符合表1中的标准。

11.2 初始校准

校准曲线至少需5个浓度系列，校准曲线相关系数大于等于0.9990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

11.3 空白样品

每批样品至少应采集一个运输空白和全程序空白样品。空白中目标化合物浓度应小于方法检出限。若空白试验未达到要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

每批样品应进行一次试剂空白和试剂空白加标分析，样品量多于20个时，每20个样品应分析一个试剂空白，空白加标回收率应在80-120%之间。

11.4 平行样品和样品加标回收率测定

每批样品应进行一次平行样分析和基体加标分析，样品量多于20个时，每20个样品应进行一个平行样分析和基体加标分析，平行样分析时二硫化碳的相对偏差应小于10%，基体加标回收率应在70-130%之间。

12 注意事项

12.1 在实验操作过程中，由于反应的体系为酸体系，长期处于酸体系条件下会腐蚀吹扫捕集的进样针等设备，故每测定10个加酸样品需用纯水清洗。

12.2 实际样品测试中，样品中可能含有CS₂，因此在样品测定时需要扣除未加酸的实际样品测定浓度。

12.3 使用进样针添加内标溶液和盐酸溶液，可避免样品瓶盖打开后反应产物CS₂的损失。

12.4 吹扫进样瓶在实际样品的测定过程中影响较大，故需要选用密封性良好的进样瓶。

12.5 每批样品测定时需要带标准曲线。

12.6 鉴于该方法所测定的物质为所有含黄原酸根的有机物，若水质中有检出，必要时可选用其他分析方法进行验证。