

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

Water quality-Determination of turpentine

-Purge and Trap /Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

(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 样品 | 2 |
| 7 分析步骤 | 2 |
| 8 结果计算与表示 | 4 |
| 9 精密度和准确度 | 5 |
| 10 质量保证和质量控制 | 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，规范水质中松节油的测定，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水和生活污水中松节油的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本标准为首次发布。

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、扬州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心。

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 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

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，配制过程应在通风橱中进行操作；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吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

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。

当取样体积为 5 ml 时，松节油的方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

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。

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

样品中的松节油经高纯氦气（或氮气）吹扫后吸附于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氦气反吹，被热脱附出来的松节油经气相色谱分离后，用质谱仪进行检测。根据保留时间和质谱特征离子定性，内标法定量。

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。

4.1 空白试剂水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水

使用前需经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.2 甲醇：农残级，配制标准样品用。

每批甲醇都要进行空白检验。检验方法是取 20 μl 甲醇加入空白试剂水中，按与实际样品分析完全相同的条件进行分析，分析结果与甲醇批号和日期一同记录在使用标准记录本中。

4.3 松节油标准溶液： $\rho=200\sim 2000 \mu\text{g/ml}$ 。

直接购买包括所有相关分析组分的松节油混合标准溶液。

4.4 松节油标准使用溶液： $\rho=20.0 \mu\text{g/ml}$ 。

根据仪器的灵敏度和线性要求、以及实际样品的浓度，取适量松节油标准溶液（4.3）用甲醇（4.2）配制到适当浓度，一般为 20.0 $\mu\text{g/ml}$ ，保存时间为 1 个月。

4.5 内标标准溶液： $\rho=20.0 \mu\text{g/ml}$ 。

宜选用 1,2-二氯苯-d4 作为内标，可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

4.6 替代物标准溶液： $\rho=20.0 \mu\text{g/ml}$ 。

宜选用甲苯-d8 作为替代物，可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

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

4.8 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ ；氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

注 1：以上所有标准溶液均用甲醇（4.2）作为溶剂，在 4°C 下避光保存或参照制造商的产品说明保存。使用前应恢复至室温，混匀。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具电子轰击（EI）电离源，一秒内能从 35 amu 扫描至 270 amu ；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，应带有 5ml 的吹扫管。捕集管使用 $1/3 \text{ Tenax}$ 、 $1/3 \text{ 硅胶}$ 、 $1/3 \text{ 活性炭混合吸附剂}$ 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， $60 \text{ m} \times 0.20 \text{ mm}$ ，膜厚 $1.12 \mu\text{m}$ ，固定相为 $6\% \text{ 腈丙苯基}/94\% \text{ 二甲基聚硅氧烷}$ ，或其它等效毛细管柱。

5.4 样品瓶： 40 ml 棕色玻璃瓶，螺旋盖（带聚四氟乙烯涂层密封垫）。

5.5 气密性注射器： 5 ml 。

5.6 吹扫管： 5 ml 。

5.7 微量注射器： 10 、 25 、 50 和 $250 \mu\text{l}$ 。

5.8 棕色玻璃瓶： 2 ml ，用聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。

5.9 容量瓶：A 级， 100 ml 。

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集：

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白。

采集样品时，倾斜采样器和样品瓶，将样品缓慢地从采样器导入样品瓶（5.4）中，直至满瓶，应尽量减少由于搅动引起的松节油逸出，并避免将空气气泡引入采样瓶。

注 2：样品瓶应在采样前用甲醇（4.2）清洗，采样时不需用样品进行荡洗。

6.2 样品的保存

样品采集后冷藏运输。运回实验室后立即放入冰箱中，于 4°C 以下冷藏保存， 2 d 内分析完毕。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 吹扫捕集参考条件：

吹扫温度： 40°C ；吹扫流量： 40 ml/min ；吹扫时间： 11 min ；脱附温度： 180°C ；脱附时

间：1 min；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。

7.1.2 气相色谱分析参考条件：

程序升温：38 °C (1 min) → 5 °C/min → 150 °C → 25 °C/min → 230 °C (3 min)；
进样口温度：230 °C；载气流量：1.0 ml/min；进样方式：分流进样（分流比 25:1）。

7.1.3 质谱分析参考条件：

离子源：EI 源；离子源温度：230 °C；离子化能量：70eV；扫描方式：全扫描；扫描范围：35-300 amu；溶剂延迟时间：7.5 min；接口温度：250 °C。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

7.2 校准

7.2.1 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 2 μl 的校准溶液（4.7）通过 GC 进样口直接进样或加入到 5 ml 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，分析条件参考 7.1。GC/MS 系统得到的 4-溴氟苯（BFB）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% | | |

7.2.2 校准曲线的绘制

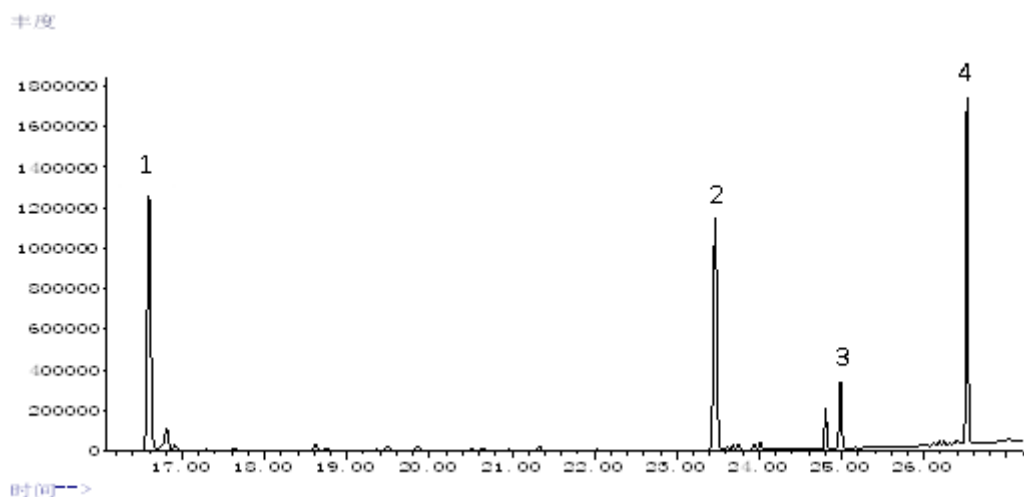
分别移取一定量的松节油标准使用溶液（4.4）和替代物标准溶液（4.6）快速加到装有空白试剂水（4.1）的容量瓶（5.9）中，定容至刻度，将容量瓶垂直振摇三次，混合均匀，配制目标化合物的替代物的浓度分别为 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 μg/L 的标准系列，然后用 5 ml 的气密性注射器吸取标准溶液 5.0 ml，加入 5.0 μl 的内标标准溶液（4.5），按照 7.1 的参考条件，从低浓度到高浓度依次测定。以松节油浓度与内标物浓度的比值为横坐标，α-蒎烯和 β-蒎烯定量离子的响应值之和与内标物定量离子响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线。实际工作中，若样品中松节油浓度较低，可选择配制 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L 的标准系列测定。

注 3：若使用带自动进样器的吹扫捕集仪，则上述过程可按仪器说明进行操作。

注 4：用空白试剂水配制的标准溶液不稳定，因此需用现配。

注 5：吹扫捕集装置在每次开机后和关机前应进行烘烤，确保系统无污染。

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。



1—甲苯-d8 (替代物); 2— α -蒎烯; 3— β -蒎烯; 4—1,2-二氯苯-d4 (内标)

图 1 浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的总离子流图

7.3 测定

所有样品（包括全程序空白）都要达到室温时才能分析，用气密注射器吸取 5.0 ml 样品，向样品中加入 5.0 μl 的内标标准溶液（4.5）和 5.0 μl 的替代物标准溶液（4.6），使样品中内标和替代物浓度均为 20.0 $\mu\text{g/L}$ ，将样品快速注入吹扫管中，按仪器参考条件（7.1），使用 7.2.2 的校准曲线进行测定。有自动进样器的吹扫捕集仪可参照仪器说明进行操作。

注 6：若样品中的待测物浓度超过曲线最高点时，则需取适量样品在容量瓶中稀释后立即测定。

注 7：当分析一个高浓度样品后，应分析一个或多个空白样品检查交叉污染。

7.4 空白试验

用气密注射器吸取 5.0 ml 空白试剂水，向空白试剂水中加入 5.0 μl 的内标标准溶液（4.5）和 5.0 μl 的替代物标准溶液（4.6），使空白试剂水中内标和替代物浓度均为 20.0 $\mu\text{g/L}$ ，将空白试剂水快速注入吹扫管中，按仪器参考条件（7.1）进行测定，使用 7.2.2 的校准曲线进行测定。有自动进样器的吹扫捕集仪可参照仪器说明进行操作。

8 结果计算与表示

8.1 目标化合物的定性

根据样品中目标化合物的保留时间、样品和标准质谱图比较进行定性。样品中目标物的保留时间与标准样品保留时间的差值应在 $\pm 0.03\text{s}$ 以内；样品和标准谱图之间辅助定性离子相对丰度的绝对值偏差应小于 20%。

8.2 目标化合物的定量

用内标法定量，根据 α -蒎烯和 β -蒎烯的定量离子响应值之和，与内标物的定量离子响应比值，从校准曲线上得到松节油的质量浓度值。

目标物的定量离子和辅助离子见表 2。

表 2 化合物的定量离子和辅助离子一览表

| 序号 | 目标物 | 类型 | 定量离子 | 辅助离子 |
|----|--------------|-------|------|---------|
| 1 | 甲苯-d8 | 替代物 | 98 | 100 |
| 2 | α -蒎烯 | 目标化合物 | 93 | 92,91 |
| 3 | β -蒎烯 | 目标化合物 | 93 | 41,69 |
| 4 | 1,2-二氯苯-d4 | 内标物 | 152 | 115,150 |

8.3 结果表示

当测定结果小于 100 $\mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后 1 位；当测定结果大于等于 100 $\mu\text{g/L}$ 时，保留 3 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 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 400 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行 6 次测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.12 %~8.91 %、2.36 %~6.46 %、3.26 %~7.89 %；实验室间相对标准偏差分别为 12.32 %、5.42 %、6.70 %；重复性限分别为 0.63 $\mu\text{g/L}$ 、12.62 $\mu\text{g/L}$ 、49.52 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 1.48 $\mu\text{g/L}$ 、18.17 $\mu\text{g/L}$ 、82.56 $\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

6 家实验室分别对松节油浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样进行测定，实验室内相对误差分别为：4.74 %~8.95 %、1.49 %~8.50 %；实验室间相对误差分别为 6.33 \pm 1.70 %、4.50 \pm 2.58 %。

6 家实验室分别对地表水样品加标 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 时，平均加标回收率范围分别为 76.0 %~96.0 %、77.9 %~112 %；生活污水加标 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 时，平均加标回收率范围分别为 88.5 %~110 %、77.3 %~95.0 %；工业废水加标 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 时，平均加标回收率范围分别为 75.9 %~106 %、71.1 %~109 %。

10 质量保证和质量控制

10.1 仪器性能检查

每批样品分析前或每 24h 之内，需进行仪器性能检查，得到的 4-溴氟苯（BFB）质谱图离子丰度必须全部符合表 1 中的标准。

10.2 初始校准

在仪器维修、换柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。校准曲线至少需要 5 个浓度系列，初始校准曲线相关系数 \geq 0.990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

10.3 连续校准

每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 \leq 20 %。连续校准分析一定要在空白和样品分析之前。如果连续分析几个连续校准都不能达到允许标准，应重新制作标准曲线。

10.4 内标

连续校准时，内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过 10 s，定量离子响应值变化在 50 %~200 %之间。

10.5 替代物回收率

所有样品和空白中都需加入替代物，按与样品相同的步骤分析，替代物的回收率应在 70 %~130 %以内。

如果替代物回收率超过允许标准，同批样品应重新分析。如果重新分析样品的替代物回收率合格，则报告重新分析的样品结果。如果重新分析样品的回收率和第一个样品一样，则两个结果都需报出，说明是基体效应。

10.6 空白实验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个实验室空白样品和一个全程序空白样品。

10.6.1 实验室空白

实验室空白中目标物测定浓度应小于方法检出限。否则应查找干扰源，及时消除，直至实验室空白检验合格后，才能继续分析样品。

10.6.2 全程序空白

全程序空白中目标物测定浓度应小于方法检出限。否则应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源。若确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

10.7 平行样和基体加标的测定

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）应分析一个平行样和基体加标，平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30 %，基体加标回收率应在 70.0 %~120 %之间。