

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法

Ambient air-Determination of toxaphene-

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 样品	3
7 分析步骤	3
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	7
11 废物处理	7
附录 A（规范性附录）目标化合物的检出限和测定下限	8
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中毒杀芬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中三种指示性毒杀芬的气相色谱法-质谱测定方法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 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：青岛市环境监测中心站。

本标准验证单位：山东检验检疫技术中心、农业部农产品检测中心（青岛）、中科院青岛生物能源与过程研究所、青岛海洋地质研究所、青岛理工大学、国家环境分析测试中心。

本标准环境保护部 2010年00月00日批准。

本标准自 2010年00月00日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的有机溶剂、内标、替代物及标准样品均为有毒物质，溶液配制应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中毒杀芬的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气中三种指示性毒杀芬（P26、P50、P62）的测定。

本方法的检出限取决于所用分析仪器的灵敏度。当采气量为 300 m³（标准状态）时，三种毒杀芬 P26、P50、P62 的方法检出限分别为：14 pg/m³、15 pg/m³、17 pg/m³，测定下限为 56 pg/m³、60 pg/m³、68 pg/m³。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。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 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

3 方法原理

通过大流量采样器将环境空气中的毒杀芬采集到玻璃纤维滤膜和聚氨酯泡沫上，用乙醚/正己烷混合溶剂提取，提取液浓缩后，经多层酸性硅胶柱和活化硅胶柱净化后，用气相色谱分离负化学源质谱进行检测。通过与待测目标物标准质谱图和保留时间比较进行定性，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试剂和不含有机物的蒸馏水。

4.1 正己烷(C₆H₁₄): 色谱纯。

4.2 丙酮(C₃H₆O): 色谱纯。

4.3 乙醚(C₂H₆O): 色谱纯。

4.4 甲苯(C₇H₈): 色谱纯。

4.5 无水硫酸钠(Na₂SO₄)

使用前在马弗炉中于 450℃烘烤 2h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.6 浓硫酸：优级纯，ρ(H₂SO₄)=1.84g/ml。

4.7 提取液：乙醚/正己烷提取液(5%，v/v)

4.8 洗脱液：将正己烷（4.1）和甲苯（4.4）按 65/35（v/v）的比例配制。

4.9 柱层析硅胶：178-150mm(80-100 目)。

4.9.1 活化硅胶

硅胶（4.9）使用前于 180℃活化 6h 后，取出放在干燥器中冷却后，贮存于干净广口玻璃

瓶中密封保存。

4.9.2 22%酸性硅胶：取活化后的硅胶（4.9.1）78g 逐滴加入浓硫酸（4.6）22g，于旋转蒸发仪中旋转 8h，贮存于干净广口玻璃瓶中密封保存。

4.9.3 44%酸性硅胶：取活化后的硅胶（4.9.1）56g 逐滴加入浓硫酸（4.6）44g，于旋转蒸发仪中旋转 8h，贮存于干净广口玻璃瓶中密封保存。

4.10 石英玻璃纤维滤膜：使用前在马弗炉里 450℃灼烧 4h 以上，冷却后用铝箔包好，保存于滤膜盒，保证滤膜在采样前后不受沾污，并在采样前处于平展状态。

滤膜对0.3μm标准粒子的截留效率不低于99%，在气流速度为0.45m/s时，单张滤膜的阻力不大于3.5kPa，在此气流速度下，抽取经高效过滤器净化的空气5h，每平方米滤膜的失重不大于0.012mg。

4.11 聚氨酯泡沫（PUF）：聚醚型，密度为 0.022g/cm³，切割成长 76mm 的圆柱形（直径根据玻璃采样筒的规格确定）。使用前先用煮沸的热水烫洗，再放入温水中反复搓洗，自然风干后用丙酮(4.2)索氏提取 16h，再用 5%(V/V)乙醚/正己烷索氏提取 16h，用正己烷（4.1）清洗过的铝箔包裹，存放于干燥器中保存。也可购买市售经净化处理的 PUF。

4.12 标准溶液：ρ=5.0μg/ml

含毒杀芬 P26、P50、P62 的标准溶液，直接购买有证标准溶液。

4.13 替代物：ρ=1.0μg/ml

选用 ¹³C₁₀-γ-氯丹作为替代物，可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质配制。

4.14 内标标准贮备溶液：ρ=100μg/ml

选用八氯萘（OCN）作为内标，可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质配制。

4.15 内标使用溶液：ρ=10.0μg/ml

将内标标准贮备溶液（4.14）用正己烷稀释为 10.0μg/ml 备用。

注 1：以上所有标准溶液均以正己烷为溶剂，在 4℃以下避光保存或参照制造商的产品说明保存方法。

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。质谱部分应配有负化学源（NCI）、具有手动/自动调谐，数据采集时可直接设置选择单离子扫描模式（SIM）功能。

5.2 毛细管柱：固定相为5%苯基95%甲基聚硅氧烷石英毛细管色谱柱，柱长30m，内径0.25mm，膜厚0.25μm，或其它等效的色谱柱。

5.3 采样装置

大流量或中流量半挥发性有机物采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。各部分的结构及性能要求应满足 HJ 691。

5.4 旋转蒸发装置。

5.5 氮吹仪。

5.6 层析填充柱：内径 8mm~15mm，长 200mm~300mm，底部具 PTFE 活塞的玻璃柱。

5.6.1 多层酸性硅胶柱：干法装柱，从下到上依次为 12.5g 44% 酸性硅胶（4.9.3）、10.0 g 22% 酸性硅胶（4.9.2）、50g 无水硫酸钠。

5.6.2 活化硅胶柱：干法装柱，从下到上依次为 10g 活化硅胶（4.8）、50g 无水硫酸钠。

5.7 索氏提取器：1000ml，索氏提取器内径应与 PUF 直径相匹配。亦可采用其他性能相当的提取装置。

5.8 载气：氦气，纯度 99.999%。

5.9 甲烷气：纯度 99.999%。

6 样品

6.1 样品采集

样品的采集过程中仪器的安装、校准和采样点位的选择及采样记录按照 HJ 691 和 HJ 664 的要求进行。

6.2 样品的保存

样品采集后应低温保存并尽快送至实验室分析。样品应在 4℃ 以下保存，7 日内提取，提取液在 40 日以内分析。

6.3 样品提取

将采样后的 PUF 和滤膜一起置于 1000ml 索氏提取器中，加入 50.0μl 的替代物 $^{13}\text{C}_{10}$ - γ -氯丹（4.12），圆底烧瓶内加入 400ml 的乙醚/正己烷提取液(5%)，以每小时 4 个循环的速度提取 18h。提取结束后，使用旋转蒸发器（水浴 79℃）和氮吹仪将提取液浓缩至 1.0ml，待净化。

6.4 样品净化

样品净化分为两步，首先用多层酸性硅胶柱净化，然后再经活化硅胶柱净化。

6.4.1 多层酸性硅胶柱净化

先用 50ml 正己烷淋洗多层酸性硅胶柱（5.6.1），然后将浓缩好的提取液转移至多层酸性硅胶柱上，再用 100ml 正己烷淋洗多层酸性柱，调节淋洗速度约为 2.5ml/min，收集洗脱液，浓缩至 2.0 ml，准备过活化硅胶柱。

6.4.2 活化硅胶柱净化

先用 50ml 正己烷淋洗硅胶柱（5.6.2），将多层酸性硅胶柱淋洗浓缩液转移至活化硅胶柱上，用 35ml 正己烷淋洗，弃去淋洗液，再用 50ml 洗脱液（4.8）洗脱，调节淋洗速度约为 2.5ml/min，收集洗脱液，然后将洗脱液浓缩至 1.0ml 以下，再用正己烷定容至 1.0ml，最后加入 10μl 的八氯萘（4.13）作为进样内标，供气相色谱质谱分析测定。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250℃；进样方式：不分流进样；进样量：1.0μl；载气流速：2.0ml/min；程序升温：初始温度 100℃，保持 1min 后以 15℃/min 的速度升温至 160℃，保持 2min 后再以 5℃/min 的速度升温至 275℃保持 7min。

7.1.2 质谱参考条件

负化学源（NCI），70ev；离子源 150℃；扫描范围：m/z 35~500 amu；扫描方式：选择离子扫描（SIM）。传输线：250℃；溶剂延迟 6.0min。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。反应气为甲烷气，流速：1.5ml/min。

7.2 选择离子模式的特征离子和辅助离子

使用选择离子模式（SIM）测定，目标化合物特征离子和辅助离子的选择根据毒杀芬标准的全扫描质谱图进行确定，也可参考附录 B.3 毒杀芬、内标和替代物的特征离子和辅助离子。

7.3 校准曲线

用微量注射器分别取适量毒杀芬混合标准使用液，配制浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的校准系列，并向校准曲线中各点均添加 10 μl 的内标使用溶液（4.14），按照仪器的参考条件从低浓度到高浓度依次进行测定。记录标准系列中目标化合物和内标的保留时间、定量离子的响应值，建立校准曲线的回归方程或平均相对响应因子。

7.3.1 平均相对响应因子的计算

标准系列第 i 点中目标化合物的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中：

RRF_i —标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i —标准系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

A_{ISi} —内标定量离子的响应值；

ρ_{ISi} —内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_i —标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式（2）进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中：

\overline{RRF} —目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i —标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n —标准系列点数。

用平均相对响应因子计算时，标准系列目标化合物相对响应因子（ RRF ）的相对标准偏差（ RSD ）应小于等于 20%。

RRF 的相对标准偏差（ RSD ），按照公式（3）进行计算。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (3)$$

RRF 的标准偏差（ SD ），按照公式（4）进行计算。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (4)$$

7.3.2 使用回归方程的计算

以目标化合物和内标响应值的比值为纵坐标，浓度比值为横坐标，用最少二乘法建立校准曲线，校准曲线的相关系数应大于 0.995 以上。

当目标物采用线性或非线性校准曲线进行校准时，试料中毒杀芬的绝对量(m_x)通过相应的校准曲线计算。

7.4 样品测定

样品按试样的制备方法处理后，上机前加入 10 μ l 的内标使用溶液 (4.14)，按与校准曲线相同的条件进行测定。

7.5 空白的测定

将处理后未采样的滤膜和 PUF 按与样品的处理方法一样进行处理，上机前加入 10 μ l 的内标使用溶液 (4.13.2)，按与校准曲线相同的条件进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 标准参考色谱图

在本标准给出的色谱条件 (7.1) 下，毒杀芬 P26、P50、P62、内标、替代物的标准色谱图见图 1。

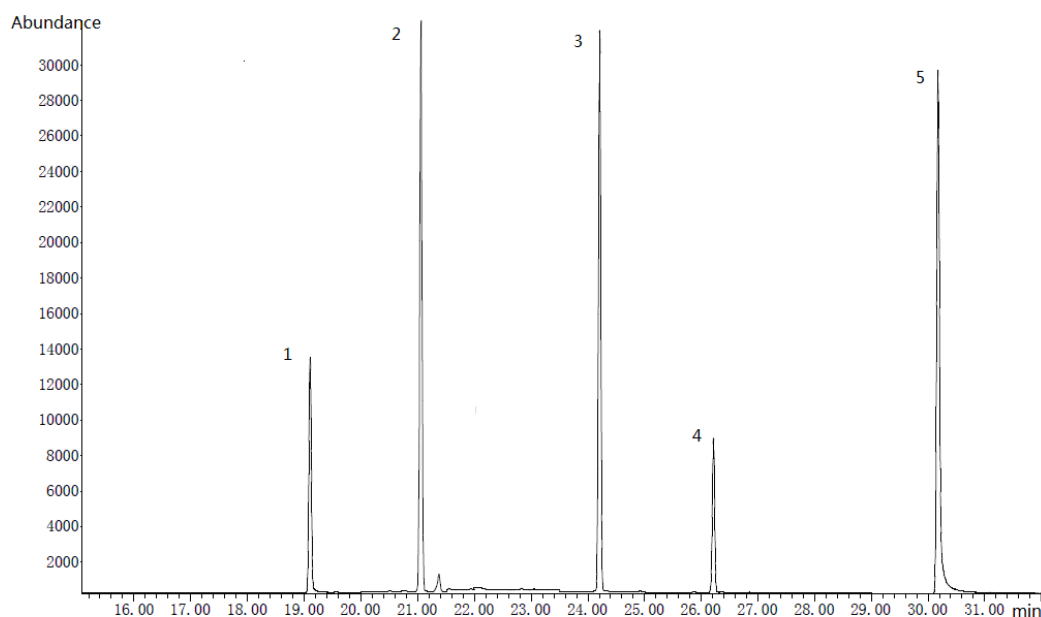


图 1 3 种毒杀芬类化合物、内标、替代物标准色谱图

1- $^{13}\text{C}_{10}$ - γ -氯丹, 2-P26, 3-P50, 4-P62, 5-八氯萘

8.2 目标化合物的定性分析

目标化合物的定性分析采用相对保留时间和质谱图比较两种方式。样品中目标化合物的相对保留时间与校准曲线该化合物的相对保留时间的差值应在 $\pm 0.03\text{min}$ 以内。

8.3 目标化合物的定量分析

8.3.1 试样中毒杀芬的绝对量 (m_x) 的计算:

使用平均相对响应因子法用公式(5)进行计算。

$$m_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_t}{A_{IS} \times RRF} \quad (5)$$

使用回归曲线法用公式（6）进行计算。

$$m_x = \frac{(\frac{A_x}{A_{IS}} - a) \times \rho_{IS} \times V_t}{b} \quad (6)$$

式中： m_x —试样中目标化合物的量，ng；

A_x —目标物定量离子的响应值；

A_{IS} —内标定量离子的响应值；

ρ_{IS} —试样中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_t —净化浓缩后试样的定容体积，ml；

RRF —目标物的平均相对响应因子；

a—标准曲线的截距；

b—标准曲线的斜率。

8.3.2 环境空气中毒杀芬的浓度 ρ_x 用（7）式进行计算。

$$\rho_x = \frac{m_x}{V_{nd}} \times 10^3 \quad (7)$$

式中：

ρ_x —环境空气中毒杀芬的浓度， pg/m^3 ；

m_x —试样中目标化合物的含量，ng，由公式（5）或（6）计算得出；

V_{nd} —标准状况下的采样体积， m^3 。

8.4 结果表示

本方法毒杀芬的测定结果应分别报出 P26、P50、P62 三种单体的浓度值。当测定结果小于 100 pg/m^3 时，保留小数点后一位；当测定结果大于等于 100 pg/m^3 时，保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家验证实验室分别对浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 的三种毒杀芬化合物的统一样品进行了平行 6 次的精密度测试，实验室内相对标准偏差为：3.5%~12%、2.3%~22%、4.2%~19%；实验室间相对标准偏差分别为：18%~25%、12%~16%、9.0%~16%；重复性限 r 分别为： $4.7 \mu\text{g/L}$ ~ $14.2 \mu\text{g/L}$ 、 $12.4 \mu\text{g/L}$ ~ $15.4 \mu\text{g/L}$ 、 $27.1 \mu\text{g/L}$ ~ $32.3 \mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为： $7.0 \mu\text{g/L}$ ~ $14.2 \mu\text{g/L}$ 、 $20.2 \mu\text{g/L}$ ~ $24.9 \mu\text{g/L}$ 、 $34.0 \mu\text{g/L}$ ~ $50.7 \mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

6 家验证实验室对空白样品分别加标 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 时，三种毒杀芬化合物的平均加标回收率范围分别为：99.9%~112%、88.0%~89.7%、88.7%~92.3%。

精密度和准确度结果详见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 初始校准

校准曲线需至少 5 个浓度系列，标准系列目标化合物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应小于等于 20%。否则需更换色谱柱或采取其它措施，然后重新制备校准曲线。

10.2 连续校准

连续校准的浓度为曲线中间点，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，内标峰面积应不低于初始校准时内标峰面积的 $\pm 50\%$ ，否则应重新校准。

10.3 采样效率

采样效率一般应在 65~125%之间，当采样效率低于 50%或高于 150%均为无效。动态保留效率一般要求 75%以上。

10.4 全程序空白和实验空白

每批样品应做一个全程序空白和一个实验空白，空白中目标化合物的测定值应低于目标化合物的检出限。

10.5 平行样

每批样品（ $n \leq 20$ ）至少应做一个平行样分析，平行样相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.6 基体加标回收

每批样品应做至少一个基体加标分析，样品中三种毒杀芬的加标回收率应在 65%~125%范围内，否则应查找原因，重新分析。

10.7 替代物回收率

所有空白和样品中都需加入替代物，替代物的回收率要在 70~130%以内。

11 废物处理

实验室应遵守废物管理法律、规定的要求，含毒杀芬的废液统一收集，送交有资质单位进行处理。

附录 A

(规范性附录)

目标化合物的检出限和测定下限

附表 A 中给出了三种毒杀芬单体的中英文名称、英文缩写、检出限及检测下限等测定参考参数。

附表 A 方法检出限和测定下限

出峰顺序	Parlar 编号	化合物英文名称	CAS	检出限 (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)
1	P26	2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,10,10	142534-71-2	14	56
2	P50	2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,9,10,10	66860-80-8	15	60
3	P62	2,2,5,5,8,9,9,10,10	154159-06-5	17	68

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

附表 B.1 方法的精密度

序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	P26	10.0	3.5~12	18.3	14.2	14.2
		44.0	2.3~17	13.8	12.4	20.4
		88.7	4.0~16	9.4	27.1	34.0
2	P50	10.6	3.7~9.6	19	4.7	7.0
		44.7	2.8~20	12	14.4	20.2
		92.2	4.2~18	9.0	28.4	34.8
3	P62	11.1	4.4~9.2	25	8.9	11.3
		44.9	2.6~23	16	15.4	24.9
		89.1	5.2~19	16	32.3	50.7

附表 B.2 方法的准确度

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围	$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$
1	P26	10.0	71.3~120	99.9	18.3	99.9 \pm 36.5
		50.0	73.2~109	88.0	12.1	88.0 \pm 24.2
		100	71.8~93.7	88.7	8.35	88.7 \pm 16.7
2	P50	10.0	76.9~125	106	19.6	106 \pm 39.2
		50.0	76.5~106	89.4	11.1	89.4 \pm 22.1
		100	80.9~103	92.3	8.29	92.3 \pm 16.6
3	P62	10.0	78.4~132	112	25.8	112 \pm 51.5
		50.0	67.6~106	89.7	14.6	89.7 \pm 29.2
		100	70.1~113	89.2	14.8	89.2 \pm 29.6

附表 B.3 毒杀芬单体、内标和替代物的特征离子和辅助离子

定量离子	确认离子	扫描化合物
377	381, 343	P26
413	411, 341	P50
377	375, 412	P62
404	402, 368	OCN (八氯萘)
420	276, 418	$^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$