CS
CCS

团 体 标 准

T/NAIA 2022

土壤和沉积物 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

Soil and Sediment-Determination of Methyl Tert-Butyl Ether-Purge and Trap Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method

（征求意见稿）

××××-××-××发布 ××××-××-××实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本方法按照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》给出的规则起草。

请注意本方法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。

本方法由宁夏回族自治区生态环境监测中心提出。

本方法由宁夏化学分析测试协会归口。

本方法起草单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心。

本方法参与起草单位：宁夏华正技术检测有限公司、宁夏华鼎环保科技有限公司、宁夏测衡联合实业有限公司、宁夏化学分析测试协会

本方法主要起草人：周瑞娟、柳鑫、韩文静、任学蓉、耿娜瑶、刘佳珊、魏小芳、俞博洋、郑舒丹、马月、张媛媛、张丽媛、于海燕、王君波

本文件于2022年　月　日首次发布。

土壤和沉积物 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

1 范围

本标准中规定了测定土壤和沉积物中甲基叔丁基醚的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中甲基叔丁基醚的测定。

当样品量为5.0 g，用标准四级杆质谱进行全扫描分析时，甲基叔丁基醚的方法检出限为0.6 μg/kg，测定下限为2.4 μg/kg。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

USEPA 8260D 气相色谱质谱法测定土壤和底泥中挥发性有机物

USEPA 5035A 吹扫捕集法测定土壤和底泥中挥发性有机物

3 方法原理

样品中的甲基叔丁基醚经高纯氦气（或氮气）吹扫富集于捕集管中，将补集管加热并以高纯氦气反吹，被热脱附出来的甲基叔丁基醚进入气相色谱并分离后，用质谱仪进行检测。通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间进行定性，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，实验用水为不含目标化合物的纯水。

4.1 甲醇：色谱纯。

4.2 甲基叔丁基醚标准贮备液：ρ=2000 μg/mL。

可直接购买市售有证标准溶液，或用标准物质配置。

4.3 甲基叔丁基醚标准使用液：ρ=20.0 μg/mL。

用甲醇（4.1）稀释甲基叔丁基醚标准贮备液（4.2）配制，转移至带聚四氟乙烯衬垫螺旋瓶盖的棕色试剂瓶中，于0~4 ℃冷藏避光下，可保存一个月。

4.4 内标标准溶液：氟苯，ρ=2000 μg/mL。

4.5 内标标准使用液：ρ=10.0 μg/mL，溶于甲醇。

用甲醇（4.1）稀释内标标准溶液（4.4）配制，转移至带聚四氟乙烯衬垫螺旋瓶盖的棕色试剂瓶中，于0~4 ℃冷藏避光下，可保存一个月。

4.6 替代物标准溶液：二溴氟甲烷，ρ=2000 μg/mL。

4.7 替代物标准使用液：ρ=20.0 μg/mL。

用甲醇（4.1）稀释替代物标准溶液（4.6）配制，转移至带聚四氟乙烯衬垫螺旋瓶盖的棕色试剂瓶中，于0~4 ℃冷藏避光下，可保存一个月。

4.8 4-溴氟苯溶液：ρ=25.0 μg/mL。

可直接购买市售有证标准溶液，或用高质量浓度标准溶液配置。

4.9 氮气：纯度（体积分数）为99.999%以上。

4.10氦气：纯度（体积分数）为99.999%以上。

5 仪器设备

5.1 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。质谱部分具电子轰击（EI）电离源，1 s内能从35 u扫描至270 u；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：带5 ml 吹扫管，吹扫装置能够加热样品至40 ℃，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。若使用无自动进样器的吹扫捕集装置，其配置的吹扫管应至少能够盛放5.0 g样品和10.0 ml的水。

5.3 毛细管柱：30 m×0.25 mm×1.4 μm（6%腈丙苯基94%二甲基聚硅氧烷固定液），或使用其他等效色谱柱。

5.4 样品瓶：带聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的40 ml 棕色宽口玻璃瓶。

5.5 微量注射器：10、25、50、250和500 μl。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

土壤和沉积物样品的采集分别参考 HJ/T166和GB 17378.3的相关要求规定。可在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛。所有样品均应至少采集3份平行样品，并用40 ml样品瓶（或大于40 ml其他规格的样品瓶）另外采集一份样品，用于测定高含量样品中的甲基叔丁基醚和样品含水率。

6.1.1 手工进样方式的采样方法

本采样方法适用于无自动进样器的吹扫捕集装置。

用铁铲或药勺将样品尽快采集至40 ml样品瓶中，并尽量填满。快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上黏附的样品，密封样品瓶。

6.1.2自动进样方式的采样方法

本采样方法适用于带有自动进样器的吹扫捕集装置。

采样前，在每个40 ml棕色样品瓶中放一个清洁的磁力搅拌棒，密封，贴标签并称重（精确至0.01 g），记录其质量并在标签上注明。采样时，用采样器采集适量样品到样品瓶中，快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上黏附的样品，密封样品瓶。

注：若初步判定样品中甲基叔丁基醚含量小于200 μg/kg时，采集约5 g样品；若初步判定样品中目标物大于等于200 μg/kg时，应分别采集约1 g和5 g样品。

6.2 样品保存

样品采集后应冷藏运输。运回实验室后应尽快分析。实验室内样品存放区域应无有机物干扰，在4 ℃以下保存时间为7 d。

7 分析步骤

7.1 仪器参考分析条件

7.1.1 吹扫捕集装置条件

吹扫流量：40 ml/min；吹扫温度：40 ℃；预热时间：2 min；吹扫时间：11 min；干吹时间：2 min；预脱附温度：180 ℃；脱附温度：190 ℃；脱附时间：2 min；烘烤温度：200 ℃；烘烤时间：8 min；传输线温度：200 ℃；

7.1.2 气相色谱分析条件

进样口温度：200 ℃；载气：氦气；分流比：30:1；柱流量：1.5 mL/min；升温程序：38 ℃保持1.8 min以10 ℃/min 速率升温到120 ℃，再以15 ℃/min升温到240 ℃保持2 min。

7.1.3 质谱分析条件

电子轰击源：全扫描；扫描范围：35-270 amu；离子化能量：70 eV；电子倍增器电压：与调谐电压一致；接口温度：280 ℃；

注：为提高灵敏度，也可选用选择离子扫描方式进行分析。甲基叔丁基醚的定量离子（m/z）为73，辅助离子（m/z）为57、41；二溴氟甲烷的定量离子（m/z）为113，辅助离子（m/z）为111；氟苯的定量离子（m/z）为96，辅助离子（m/z）为70。

7.2 仪器性能检查

在分析样品前，气相色谱-质谱仪必须进行仪器性能检查。用微量注射器移取2.0 μl的4-溴氟苯（4.8）通过气相色谱进样口直接进行或加入到5 ml空白试剂水中通过吹扫捕集装置注入气相色谱进行分析，

分析条件参考7.1。用四级杆质谱得到的4-溴氟苯关键离子丰度应符合表1中规定的标准，否则需对质谱仪的参数进行调整或考虑清洗离子源。若仪器软件不能自动判定4-溴氟苯关键离子丰度是否符合表1标准时，可通过取峰顶扫描点及其前后两个扫描点离子丰度的平均值扣除背景值后获得关键离子丰度，并应符合表1标准。背景值的选取可以是4-溴氟苯出峰前20次扫描点中的任意一点，该背景值应是柱流失或仪器背景离子产生的。若使用离子阱或其他类型质谱仪时，4-溴氟苯关键离子丰度标准可参考仪器制造商的说明执行。

表 1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

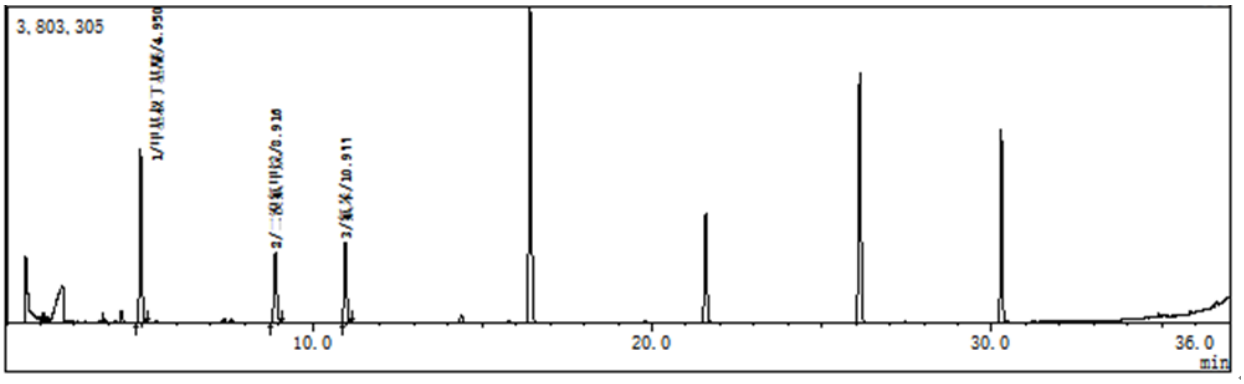
质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量95的8%~40%	174	大于质量95的50%
75	质量95的30%~80%	175	质量174的5%~9%
95	基峰，100%相对丰度	176	质量174的93%~101%
96	质量95的5%~9%	177	质量176的5%~9%
173	小于质量174的2%	---	----

7.3 **校准曲线的建立**

移取一定量的甲基叔丁基醚标准使用溶液（4.3）和替代物标准溶液（4.7）快速加入空白试剂水中，配制甲基叔丁基醚和替代物质量浓度为0.00、10.0、20.0、50.0、100、150、200 μg/L的标准系列。

使用自动进样器吸取5 ml标准溶液（若无自动进样器，则直接加入吹扫管中），分别加入25.0 μl内标标准使用液（4.5），使每个点的内标质量浓度均为50 μg/L。按照仪器（7.1）参考条件，从低浓度到高浓度依次测定，记录标准系列甲基叔丁基醚及内标的保留时间、定量离子的响应值。

图1为在本标准规定的仪器条件下，甲基叔丁基醚的总离子流色谱图。



1-甲基叔丁基醚 2-二溴氟甲烷 3-氟苯

图1 甲基叔丁基醚的总离子流色谱图

7.3.1 用平均相对响应因子建立校准曲线

标准系列第i点甲基叔丁基醚（或替代物）的相对响应因子（RRF_i），按公式（1）进行计算。

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

式中：

RRF_i——标准系列中第i点甲基叔丁基醚（或替代物）的相对响应因子；

A_i——标准系列中第i点甲基叔丁基醚（或替代物）定量离子的响应值；

A_{ISi}——标准系列中第i点内标物定量离子的响应值；

ρ_{ISi}——标准系列中内标物的质量浓度，50 μg/L；

ρ_i——标准系列中第i点甲基叔丁基醚（或替代物）的质量浓度，μg/L。

甲基叔丁基醚的平均相对响应因子$\overline{RRF}$，按照公式（2）进行计算。

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

式中：

$\overline{RRF}$——甲基叔丁基醚（或替代物）的平均相对响应因子；

RRF_i——标准系列中第i 点甲基叔丁基醚（或替代物）的相对响应因子；

n——标准系列点数。

RRF的相对偏差（SD），按照公式（3）进行计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(RRF_i - \overline{RRF}\right)^2}{n-1}} \qquad (3)$$

RRF的相对标准偏差（RSD），按照公式（4）进行计算：

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \qquad (4)$$

标准系列甲基叔丁基醚（或替代物）相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应≤20%。

7.3.2 用最小二乘法建立校准曲线

若标准系列中甲基叔丁基醚相对响应因子的相对标准偏差（RSD）＞20%，可采用最小二乘法或非线性拟合曲线进行校准。最小二乘法是以甲基叔丁基醚浓度与内标物的响应比为纵坐标，浓度比为横坐标，绘制校准曲线。非线性拟合曲线要求相关系数≥0.99。

7.4 试样测定

测定前，先将样品瓶从冷藏设备中取出，使其恢复至室温。

7.4.1 低含量样品的测定

若初步判定样品中甲基叔丁基醚含量小于200 μg/kg时，用5 g样品直接测定；若初步判定甲基叔丁基醚含量介于200与1000 μg/kg时，用1 g样品直接测定。

待样品恢复至室温后，用气密注射器吸取5.0 ml样品，向样品中加入25.0 μl的内标标准使用液（4.5）和25.0 μl替代物使用液（4.7），将样品快速注入吹扫管中，按仪器参考条件（7. 1）进行测定。若有自动进样器的吹扫捕集仪可参照仪器说明进行操作。

注：当用1 g样品分析时，若甲基叔丁基醚未检出，则需重新分析5 g样品；若甲基叔丁基醚的质量浓度超过了标准系列的最高点，则应按照高含量样品测定方法（7.4.2）重新分析样品。

7.4.2 高含量样品的测定

对于初步判定含量大于1000 μg/kg的样品，从用于高含量样品测试的样品瓶中取5 g左右样品于40 ml预先称重的样品瓶中，称重（精确至0.01 g)。迅速加入10.0 ml甲醇，密封并振摇2 min。静置沉降后，用一次性巴斯德玻璃吸液管移取约1.0 ml提取液至2 ml棕色玻璃瓶中，必要时，提取液可进行离心分离。用微量注射器分别量取10.0~100 μl提取液、25.0 μl内标标准使用液和25.0 μl替代物标准使用液至用气密性注射器量取的5.0 ml实验用水中作为试料，放人40 ml样品瓶中（若无自动进样器则直接放人吹扫管中），按照仪器参考条件进行测定。

注：若提取液不能立即分析，可于4 ℃避光保存，保存时间为14 d，分析前应恢复至室温；若提取液中甲基叔丁基醚含量超过标准系列最高点，提取液可用甲醇适当稀释后测定；若采用高含量样品测定方法，当取100 μl提取液进行分析，目标化合物含量低于标准系列最低点时，应采用低含量样品测定方法重新分析样品。

7.4.3 空白样品的测定

用微量注射器分别取25.0 μl的内标标准使用液（4.5）和25.0 μl替代物使用液（4.7）至用亲密性注射器量取的5.0 ml空白试剂水中，作为空白试料。将空白试料快速加入40 ml样品瓶中（若无自动进样器，则直接注入吹扫管中），按仪器参考条件（7.1）进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以相对保留时间（或保留时间）和与标准物质质谱图比较进行定性。

定性离子相对于定量离子的相对丰度与最近获得的标准样品的相对丰度比较，其相对偏差应≤30%。

8.2 定量分析

根据甲基叔丁基醚和内标物定量离子的响应值进行计算。当样品中甲基叔丁基醚的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。

8.2.1 平均相对响应因子计算

当甲基叔丁基醚（或替代物）采用平均相对响应因子进行校准时，样品中甲基叔丁基醚的质量浓度 ρ_x 按公式（5）进行计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times f}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \qquad (5)$$

式中：

ρ_x——甲基叔丁基醚（或替代物）的质量浓度，μg/L；

A_x——甲基叔丁基醚（或替代物）定量离子的响应值；

ρ_{IS}——内标物的质量浓度，50 μg/L；

A_{IS}——内标物定量离子的响应值；

$\overline{RRF}$——甲基叔丁基醚平均相对响应因子；

f——样品稀释倍数。

8.2.2 线性或非线性校准曲线计算

当甲基叔丁基醚采用线性或非线性校准曲线进行校准时，样品中甲基叔丁基醚的质量浓度 ρ_x 通过相应的校准曲线计算。

8.2.3 对于低含量样品，样品中甲基叔丁基醚的含量（μg/kg）按照式（6）进行计算

$$\omega = \frac{\rho_x \times 5 \times 100}{m \times (100 - w)} \qquad (6)$$

式中：

ω——样品中甲基叔丁基醚的含量，μg/kg；

ρ_x——样品中甲基叔丁基醚的质量浓度，μg/L；

w——样品的含水率，%；

5——样品体积，ml；

m——样品的质量，g。

8.2.4 对于高含量样品，样品中甲基叔基醚的含量（μg/kg）按照式（7）进行计算：

$$\omega = \frac{\rho_x \times V_c \times 5 \times K \times 100}{m \times (100 - w) \times V_s} \qquad (7)$$

式中：

ω——样品中甲基叔丁基醚的含量，μg/kg；

5——样品体积，ml；

ρ_x——样品中甲基叔丁基醚的质量浓度，μg/L；

V_c——提取液体积，ml；

m——样品的质量，g；

V_s——用于吹扫的提取液体积，ml；

w——样品的含水率，%；

K——提取液的稀释倍数。

注：若样品含水率＞10%时，提取液体积V_c应为甲醇与样品中水的体积之和；若样品含水率≤10%，提取液体积V_c为10 ml。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

3家实验室分别对10 μg/kg和100 μg/kg的土壤和沉积物样品进行了测定，土壤样品的相对标准偏差为4.2%~9.3%，沉积物样品的相对标准偏差为7.3%~16.1%。

9.2 正确度

3家实验室分别对加标量为50.0 ng、500.0 ng的土壤和沉积物样品进行了加标测定，土壤样品的加标回收率为82.3%~105.9%，沉积物样品的回收率为78.1%~104.1%。

10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品分析之前或 24 h 之内，需进行仪器性能检查，检查结果满足表 1 的要求。

10.2 校准曲线采用平均相对相应因子计算时 *RRF* 的 *RSD* 应≤20%，采用线性、非线性计算时曲线的相关系数≥0.999。否则需更换捕集管、色谱柱或采取其他措施，然后重新绘制校准曲线。当采用最小二乘法绘制线性校准曲线时，将校准曲线最低点的响应值代入曲线计算，甲基叔丁基醚的计算结果应为实际值的 70%~130%。

10.3 每批（不超过 20 个）样品需测定一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与初始标准曲线该点浓度的相对误差应在±20%以内，否则应查找原因或重新建立标准曲线。

10.4 样品测试前需先进行空白试验，测定结果中甲基叔丁基醚的浓度应小于方法检出限。否则应采取措施排除污染。

10.5 每批样品（不超过 20 个）应采集一个运输空白和一个全程序空白样品。其测定结果应低于方法检出限，否则需查找原因，采取措施排除污染。

10.6 每批样品（不超过 20 个）应选择一个样品进行平行样分析或基体加标分析。平行样测定结果的相对偏差应≤30%。所有样品中替代物加标回收率应在 70%~130%，否则应重复分析该样品。若重复测定

替代物回收率仍不合格，说明样品存在基体效应。此时应分析一个空白加标样品，其中甲基叔丁基醚的回收率应在 70%~130%。

11 废物处理

实验中产生的所有废液和废物应分类收集，置于密闭容器中集中保管，粘贴明显标识，委托具有资质的单位处置。